

- 中国科技论文统计源期刊
- 中国科学引文数据库来源期刊
- 《中国期刊网》、《中国学术期刊（光盘版）》全文收录期刊
- 《中国学术期刊综合评价数据库》全文收录期刊
- 《中文科技期刊全文数据库》收录期刊
- 《中国核心期刊（遴选）数据库》收录期刊
- 《美国化学文摘》（CA）固定收录期刊
- 《中国科技论文在线》全文收录期刊

## 陕西科技大学学报（自然科学版）

Shaanxi Keji Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)  
（双月刊 1982年创刊） 第35卷 第1期 2017年2月25日出版

## Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Natural Science Edition Bimonthly Started in 1982)  
Vol. 35 No. 1 Feb. 2017

主管单位：陕西省教育厅  
主办单位：陕西科技大学

Competent Authorities The Education Department of Shaanxi Province  
Sponsor Shaanxi University of Science & Technology

主 编：李志健  
副 主 编：杨 军

Chief Editor Li Zhi-jian  
Associate Editor Yang Jun

编辑出版：《陕西科技大学学报》编辑部  
国内发行：天津市大寺泉集北里别墅17号  
联订服务部（邮政编码300385）  
国外发行：中国国际图书贸易集团有限公司  
北京市海淀区车公庄西路35号  
（邮政编码100048）

Edited By Editorial Board of Journal of Shaanxi  
University of Science & Technology

Distributed Abroad By China International Book Trading Corporation  
35, Chegongzhuang Xilu, P.O. Box 399,  
Beijing 100048, China

通信地址：陕西省西安市未央大学园区  
邮政编码：710021  
电 话：（029）86168067  
电子邮箱：xbbjb@sust.edu.cn

Address Weiyang University Park, Xi'an, Shaanxi, China  
Postcode 710021  
Telephone (029) 86168067  
E-mail xbbjb@sust.edu.cn

印 刷：西安创维印务有限公司  
国内定价：15.00元  
国外定价：15.00美元

Printed By Xi'an Chuangwei Printing Co., Ltd.

中国标准连续出版物号：ISSN 1000-5811  
CN 61-1080/TS



陕西科技大学学报（自然科学版）

第三十五卷 第一期（总第170期）

二〇一七年二月



- 中国期刊方阵“双效期刊”
- 中国科技核心期刊
- 陕西省优秀科技期刊

CN 61-1080/TS  
ISSN 1000-5811  
CODEN XQIXE4

# 陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

1

自然科学版  
Natural Science Edition

第35卷 第1期  
VOL. 35 NO. 1

2017

陕西科技大学主办



## 目 次

### · 轻工技术与工程 ·

- 原纤化处理植物纤维对其多孔材料结构和性能的影响 … 张美云, 苏治平, 陆赵情, 等(1)
- 纳米  $\text{SiO}_2$  增强聚酰亚胺纤维纸基材料的研究 …… 陆赵情, 魏 宁, 丁 威, 等(6)
- 不同特性硫酸钙晶须对成纸性能的影响 …… 李鸿魁, 党育红, 孙文道, 等(11)
- 端羧基线性-超支化聚酯的制备及皮革加脂应用 …… 王学川, 郭笑笑, 王海军, 等(16)
- 羧基改性磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的制备及吸铬性能研究 …… 李闻欣, 李 珺, 张金金(23)
- 聚酯二元醇的合成及水性聚氨酯的制备及其性能 …… 任龙芳, 张 健, 强涛涛, 等(28)
- 废弃油基钻屑石油类物质测定方法研究 …… 孙根行, 王丽芳, 符 丹, 等(35)
- 一株产氢菌的分离鉴定与产氢特性 …… 张安龙, 董婷婷, 王雪青, 等(40)

### · 材料科学与工程 ·

- $\text{ZnO}$  晶须对碳纤维增强纸基摩擦材料性能的影响 …… 费 杰, 张 浩, 董立社, 等(45)
- $\text{NaLaMgWO}_6 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Dy}^{3+}, z\text{Eu}^{3+}$  白光荧光粉的发光性能研究 ……  
…………… 宁青菊, 曹舒尧, 李向龙, 等(50)
- 高能球磨辅助热压烧结制备  $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$  陶瓷的反应机理及力学性能 ……  
…………… 王 芬, 王 鑫, 汤 祎, 等(56)
- Zn 含量对 Al-Ga-In-Sn-Zn 合金产氢性能的影响 …… 朱建锋, 呼 丹, 任国富, 等(62)
- 空心 CdS 无机色料的制备及其呈色和悬浮性能研究 … 何选盟, 王 芬, 牛利军, 等(68)

### · 化学与化学工程 ·

- 烷基多糖苷的一步法制备及性能研究 …… 来水利, 王晶晶, 国雅娜(72)
- 有机硅改性阳离子聚氨酯表面活性剂的合成及溶液性质 ……  
…………… 王海花, 张 婷, 李小瑞, 等(79)

HRP 引发淀粉接枝水煤浆分散剂的合成及性能 .....	张光华, 赵 馨, 李俊国(85)
封闭型水性聚氨酯纸张表面增强剂的制备及应用 .....	赵艳娜, 刘雅俊, 杜经武, 等(92)
草酸铜催化苯直接氧化制备苯酚 .....	王伟涛, 石磊磊, 马养民, 等(97)
基于成本级差分析的油气储量等级评价方法研究 .....	陈 璐, 陈民锋, 王兆琪, 等(102)
基于分形理论的致密气藏束缚水饱和度计算模型研究 .....	..... 刘广峰, 王文举, 张红玲, 等(110)
CO <sub>2</sub> 驱注采井网流线分布规律研究 .....	吕玉丽, 廖新维, 李蒙蒙(114)
• 生命科学与工程 •	
水蓼化学成分抑菌和抗氧化活性研究 .....	马养民, 李梦云, 郭林新, 等(120)
绿茶提取液纳米 Ag 的制备及表征 .....	杨 辉, 任雁宇(124)
具有 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性益生乳酸菌的筛选 .....	吕嘉枋, 张军蒙, 余 芳, 等(129)
云南苦茶提取物对镉致小鼠肝脏损伤的保护作用 .....	龚 频, 马逢乐, 何蓉蓉, 等(134)
苹果切片干燥品质试验研究 .....	袁越锦, 焦 丹, 董继先, 等(139)
• 机械、电气工程与信息技术 •	
照明系统控制策略的研究与实现 .....	张玉杰, 李 栋, 春江锋(145)
能量双向流动的蓄电池充放电系统设计 .....	史永胜, 高婧茹, 刘言新(151)
双抽汽轮机热电负荷解耦协调控制研究 .....	李 艳, 张晓婕, 李可可(158)
基于极坐标计盒维数的圆形通孔缺陷检测 .....	周 强, 杜晞盟, 胡江涛(166)
基于积分投影和模板匹配的人眼定位算法研究 .....	亢 洁, 李 静(174)
基于 AdaBoost-SVM 的葡萄酒品质分类模型优化设计 .....	杨 云, 卢美静, 穆天红(178)
一种高效的模式串匹配算法 .....	赵 晓, 何立风, 王 鑫, 等(183)
• 物理与数学科学 •	
一类具有时滞脉冲的口腔恒化器模型的动力学性态分析 ...	卢 琨, 曹 慧, 王 莉(188)
基于并列选择遗传算法的太阳影子定位方法 .....	于 鹏, 刘泽锋, 郭改慧, 等(193)



# Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Natural Science Edition)

2017

Vol. 35

No. 1

Sum No. 170

## CONTENTS

Effect of the fibrillation of plant fibers on the structure and properties of its porous composite material .....	ZHANG Mei-yun, SU Zhi-ping, LU Zhao-qing, et al(1)
Improving the properties of polyimide fiber paper-based materials by nanosilica .....	LU Zhao-qing, WEI Ning, DING Wei, et al(6)
Effect of different characteristics of calcium sulfate whisker on paper properties .....	LI Hong-kui, DANG Yu-hong, SUN Wen-dao, et al(11)
Synthesis of linear-hyperbranched polyester with carboxylic end-groups and its application in fatliquoring .....	WANG Xue-chuan, GUO Xiao-xiao, WANG Hai-jun, et al(16)
Study on preparation and adsorption for Cr (Ⅲ) of carboxyl-modified Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetic nanomaterials .....	LI Wen-xin, LI Jun, ZHANG Jin-jin(23)
Preparation and properties of polyester diol and waterborne polyurethane .....	REN Long-fang, ZHANG Jian, QIANG Tao-tao, et al(28)
Study on the determination method of waste oil-based drilling cutting .....	SUN Gen-xing, WANG Li-fang, FU Dan, et al(35)
Isolation and characterization of a hydrogen-production bacteria .....	ZHANG An-long, DONG Ting-ting, WANG Xue-qing, et al(40)
Properties of carbon fiber reinforced paper based friction material modified by ZnO whisker .....	FEI Jie, ZHANG Hao, DONG Li-she, et al(45)
Study on the luminescence property of NaLaMgWO <sub>6</sub> : xTm <sup>3+</sup> , yDy <sup>3+</sup> , zEu <sup>3+</sup> phosphors .....	NING Qing-ju, CAO Shu-yao, LI Xiang-long, et al(50)
Reaction mechanism and mechanical properties of (Ti,V) <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ceramic by high-energy milling and hot pressing sintering .....	WANG Fen, WANG Xin, TANG Yi, et al(56)
Effect of Zn contents on the hydrolysis properties of Al-Ga-In-Sn-Zn alloy .....	ZHU Jian-feng, HU Dan, REN Guo-fu, et al(62)
Study on preparation, color and suspension performance of inorganic pigments of CdS hollow microspheres .....	HE Xuan-meng, WANG Fen, NIU Li-jun, et al(68)
Study on preparation and properties of alkyl polyglucoside using one-step method .....	LAI Shui-li, WANG Jing-jing, GUO Ya-na(72)
Synthesis and solution properties of organosilicone modified cationic polyurethane surfactants .....	WANG Hai-hua, ZHANG Ting, LI Xiao-rui, et al(79)
Preparation and properties of coal water slurry dispersant based on starch graft copolymers by HRP-cat-	



alyzed system .....	ZHANG Guang-hua , ZHAO Xin , LI Jun-guo (85)
Preparation and application of sealed waterborne polyurethane surface sizing agent .....	ZHAO Yan-na , liu Ya-jun , DU Jing-wu , et al (92)
Direct hydroxylation of benzene to phenol on copper oxalate .....	WANG Wei-tao , SHI Lei-lei , MA Yang-min , et al (97)
Evaluation study on value ranking of oil and gas reserves based on cost differential .....	CHEN Lu , CHEN Min-feng , WANG Zhao-qi , et al (102)
Study on calculation method of irreducible water saturation in tight sandstone gas reservoirs based on fractal theory .....	LIU Guang-feng , WANG Wen-ju , ZHANG Hong-ling , et al (110)
Study on streamline distribution of CO <sub>2</sub> injection-production well pattern .....	LV Yu-li , LIAO Xin-wei , LI Meng-meng (114)
Antibacterial and antioxidant activity of the chemical compositions of <i>Polygonum hydropiper</i> L. ....	MA Yang-min , LI Meng-yun , GUO Lin-xin , et al (120)
Preparation mechanism and characterization of monodisperse silver nanoparticles synthesized by green tea leaf extract .....	YANG Hui , REN Yan-yu (124)
Screening of probiotic lactic acid bacteria with $\alpha$ -glucosidase inhibition activity .....	LV Jia-li , ZHANG Jun-meng , YU Fang , et al (129)
Protective effect of theacrine on cadmium-induced mice hepatic damage .....	GONG Pin , MA Feng-le , HE Rong-rong , et al (134)
Experimental study on drying quality of apple slices .....	YUAN Yue-jin , JIAO Dan , DONG Ji-xian , et al (139)
Research and realization of control strategy of lighting system .....	ZHANG Yu-jie , LI Dong , CHUN Jiang-feng (145)
Design of charging and discharging system with bidirectional energy flow for battery .....	SHI Yong-sheng , GAO Jing-ru , LIU Yan-xin (151)
Research on the thermo-electric load decoupling and coordination control of double exhaust steam turbine .....	LI Yan , ZHANG Xiao-jie , LI ke-ke (158)
The round hole defect detection based on polar coordinates and box-counting dimension .....	ZHOU Qiang , DU Xi-meng , HU Jiang-tao (166)
Eye location algorithm based on integral projection and template matching .....	KANG Jie , LI Jing (174)
Optimal design of wine quality classification model based on AdaBoost-SVM .....	YANG Yun , LU Mei-jing , MU Tian-hong (178)
An efficient pattern matching algorithm for string searching .....	ZHAO Xiao , HE Li-feng , WANG xin , et al (183)
Analysis of a class of oral chemostat model with time delay and pulse input .....	LU Kun , CAO Hui , WANG Li (188)
Positioning method by the shadow of the sun based on parallel selected genetic lgorithm .....	YU Peng , LIU Ze-feng , GUO Gai-hui , et al (193)



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0001-05

# 原纤化处理植物纤维对其多孔材料结构和性能的影响

张美云<sup>1</sup>, 苏治平<sup>1</sup>, 陆赵情<sup>1</sup>, 张美娟<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 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. 浙江仙鹤特种纸有限公司, 浙江 衢州 324022)

**摘要:**研究了原纤化处理植物纤维对其多孔复合材料的结构性能和动态压缩性能的影响. 利用超景深显微镜(SDFM)对植物纤维多孔复合材料结构特性, 包括表面形貌和 Z 向纤维分布进行了表征. 利用万能材料试验机(UMTM)对植物纤维多孔复合材料的动态压缩特性进行了测试. 结果表明, 利用原纤化处理后的植物纤维制备的多孔复合材料具有更均匀的孔隙结构, 而且纤维在 Z 向分布更加均匀. 原纤化处理后纤维之间的结合力增强, 使得多孔材料更加密实化, 结果导致应力-应变曲线中的平压区逐渐变短, 密实化变形区域向低应变点偏移.

**关键词:** 植物纤维; 原纤化处理; 多孔复合材料; 结构表征; 动态压缩性能

**中图分类号:** TS721

**文献标志码:** A

## Effect of the fibrillation of plant fibers on the structure and properties of its porous composite material

ZHANG Mei-yun<sup>1</sup>, SU Zhi-ping<sup>1</sup>, LU Zhao-qing<sup>1</sup>, ZAHNG Mei-juan<sup>2</sup>

(1. Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Zhejiang Xianhe Special Paper Co., Ltd., Quzhou 324022, China)

**Abstract:** In this study, the effect of the fibrillation of plant fibers on the structure and dynamic compression property of its porous composite material was investigated. The structure properties including surface morphology and fiber distribution along Z direction were studied by super depth of field microscope (SDFM). And the dynamic compression property of produced porous composite material was tested by universal material testing machine (UMTM). The results revealed that the pore structure and fiber distribution along Z direction of the porous composite material made from the fibrillated plant fibers presented more uniform. In addition, the presence of more fines in the fibrillated fibers could increase the density of produced porous composite material by improving bonding strength between fiber and fiber, which resulted in the shorten of plateau curve and the shiftment to lower strain

\* 收稿日期: 2016-09-27

**基金项目:** 陕西省科技厅科技新星专项项目(2015KJXX-34); 陕西省教育厅产业化培育计划项目(15JF012); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS018)

**作者简介:** 张美云(1957—), 女, 山西临猗人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 功能纸基材料

percentage of densification curve in stress-strain curve.

**Key words:** plant fiber; fibrillation treatment; porous composite material; structure characterization; dynamic compression property

## 0 引言

石油基多孔复合材料具有结构轻、绝缘性能优异、缓冲性能显著、吸附能力强等优势,其已被广泛的用作包装、缓冲、绝缘以及过滤等材料使用。但其不可生物降解性已经对环境造成了很大威胁,影响了人类的健康<sup>[1]</sup>。植物纤维是一种天然的高分子聚合物,具有生物可降解性和可再生性,而且资源丰富、价格低廉,因此被认为是取代石油基聚合物制备多孔复合材料的最佳原料<sup>[2]</sup>。为此,很多研究者已经进行了研究,结果表明植物纤维多孔复合材料可以用在绝热<sup>[3]</sup>、抗震<sup>[4]</sup>、包装、空气净化<sup>[5]</sup>以及水处理<sup>[6]</sup>等工程领域。

泡沫成型法<sup>[7-9]</sup>是目前制备植物纤维多孔材料的主要方法,该方法制备的植物纤维多孔复合材料在三维空间上是由孔隙和纤维交错而成的网络状结构,因此纤维的分布情况以及孔隙的结构均对其综合性能有着很大的影响。A. M. Al Qararah 等<sup>[10]</sup>研究了植物纤维多孔材料中孔隙尺寸的分布,发现纤维的种类能够影响孔隙的几何尺寸。M. K. Smith 等<sup>[11]</sup>通过研究植物纤维多孔材料的结构和性能,得出孔隙的存在可以提高植物纤维多孔材料的松厚度和孔隙率,但是阻碍了纤维之间的结合,从而会对其强度性能产生负面影响。但是以上研究并没有系统的研究纤维的特性对所制备的多孔复合材料结构和性能的影响。

为了研究纤维的特性对所制备的多孔复合材料的结构及性能的影响,本实验首先利用机械磨浆法对所用的植物纤维进行了不同程度的原纤化处理,利用光学显微镜(OP)和纤维质量分析仪(FQA)分别对纤维形貌和特性进行了表征和评价。然后利用泡沫成型法制备了植物纤维多孔复合材料,同时借助超景深显微镜(SDFM)和万能材料试验机,研究了植物纤维原纤化处理对其多孔复合材料结构特性和动态压缩性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

针叶木纤维浆板,固含量 94%~96%,由国内某制浆公司提供;十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,购于天津市北联精细化学品开发有限公司。

### 1.2 实验内容

#### 1.2.1 植物纤维原纤化处理及表征和分析

利用 KRK PFI 磨浆机(日本 Kumagai Riki Kogyo 公司)分别对预先准备好的浓度为 10% 的纤维浆料进行 0 r、5 000 r、10 000 r、15 000 r 和 20 000 r 的磨浆处理,获得原纤化植物纤维。

根据 TAPPI 标准(T401 cm-93)用赫氏试剂对纤维染色、制片,利用 PMB5-223IPL-5 光学显微镜(麦克奥迪实业集团有限公司)观察不同磨浆转速下纤维的表面形貌,放大倍数为 400 倍。

采用 Morfi Compact 纤维质量分析仪(法国 TECHPAP)对原纤化前后纤维的长度、粗度、扭结指数、卷曲指数和细小纤维含量等参数进行测定。

#### 1.2.2 植物纤维多孔复合材料的制备

图 1 为泡沫成型法制备植物纤维多孔复合材料的流程图。预先将原纤化处理的纤维配置成质量浓度为 1.0% 的浆料悬浮液,以质量比为 11.97% 加入十二烷基硫酸钠,通过控制搅拌速度和搅拌时间获得不同空气含量的泡沫/纤维分散体,空气含量利用公式(1)计算,然后在 0.05 MPa 下对其抽滤 2 min,成型后置于室温环境中干燥 24 h,以制备定量为 140 g/m<sup>2</sup> 的植物纤维多孔复合材料(如图 1(b)所示)。

$$AC = \frac{V_2 - V_1}{V_2} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:AC 表示空气含量,%;V<sub>1</sub> 表示发泡前纤维悬浮液的体积,mL;V<sub>2</sub> 表示发泡后泡沫/纤维分散体的体积,mL。

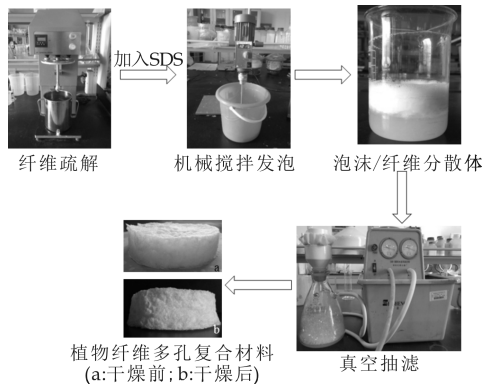


图 1 泡沫成型法制备植物纤维多孔材料流程图

#### 1.2.3 植物纤维多孔材料孔隙率计算

孔隙率可以定量的反映多孔材料的疏松程度,是多孔复合材料的一项主要性能指标.于此,公式(2)被用来计算所制备的植物纤维多孔材料的孔隙率.为了提高可信度,每个样进行 3 次平行测量.

$$P=\left(1-\frac{\rho}{\rho_0}\right)\times 100\%$$

(2)

式(2)中: $P$  表示孔隙率,%; $\rho_0$  表示原材料的密度,即针叶木纤维的密度,1.12 g/cm<sup>3</sup>; $\rho$  表示植物纤维多孔材料的密度,这里用紧度  $D$  代替,g/cm<sup>3</sup>.

1.2.4 结构表征

利用德国 LEICA 型超景深三维显微镜对所制备的植物纤维多孔材料表面的形貌和孔隙结构进行观察,同时分析  $Z$  向自表层以下几百微米区间内纤维的分布情况,放大倍数为 400 倍.

1.2.5 动态压缩性能测试

利用 AI-7000-NGD 万能材料试验机(台湾高铁)对所制备的植物纤维多孔材料的动态压缩性能进行测量.把样品置于测试台上,通过计算机软件控制加载台以 2 mm/min 的速度向下运动对样品施加载荷.测量完毕后得到力-位移曲线,然后利用公式(3)和公式(4)<sup>[12]</sup>求得每个试验点的应力值和应变值,并做应力-应变曲线.

$$\sigma=\frac{F}{S}$$

(3)

式(3)中: $\sigma$  表示应力,Pa; $F$  表示所施加的压缩载荷,N; $S$  表示样品的横截面积,m<sup>2</sup>.

$$\varepsilon=\frac{\delta}{T}$$

(4)

式(4)中: $\varepsilon$  表示应变,%; $\delta$  表示位移,mm; $T$  表示样品的厚度,mm.

2 结果与讨论

2.1 原纤化处理对植物纤维表面形貌和纤维特性的影响

图 2 为不同磨浆转速下纤维的长度分布图.从图 2 中可以得出,随着磨浆转速的增加,由于纤维与盘磨机间的摩擦时间变长,从而导致长纤维被切断或碎片化更严重,使得纤维的长度分布向短纤维方向偏移.同时,从表 1 中也可以得出随着磨浆转速的增加,纤维的平均长度也随之减小.

图 3 显示了不同原细化程度下中纤维的形貌,可以看出随着磨浆转速的增加,纤维的分丝帚化和原细化程度也逐渐增强,这有利于提高纤维的比表面积,使纤维表面暴露更多的羟基,从而增强纤维间的结合力.

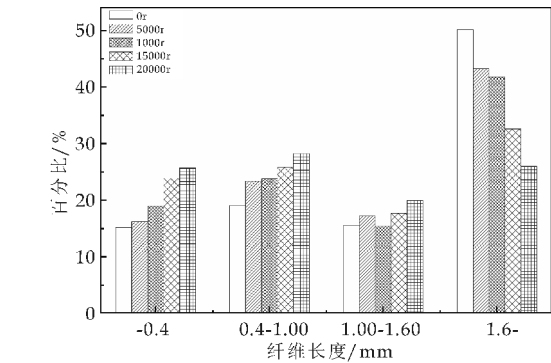
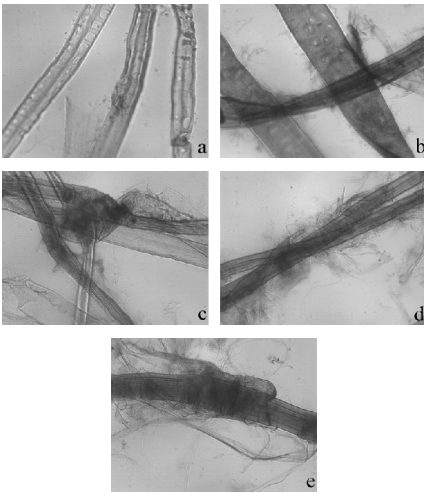


图 2 磨浆转速对纤维长度分布的影响

表 1 原纤化处理后纤维的 FQA 分析

磨浆转速/r	0	5 000	10 000	15 000	20 000
数均长度/mm	0.681	0.645	0.582	0.511	0.474
重均长度/mm	1.674	1.502	1.476	1.215	1.082
宽度/ $\mu\text{m}$	22.5	23.4	23.2	23.5	23.4
粗度/(mg/m)	0.294	0.325	0.179	0.255	0.235
扭结指数/%	28.0	33.7	31.1	29.3	28.1
弯曲指数/%	15.5	17.2	17.0	16.1	15.1



(a)0 r (b)5 000 r (c)10 000 r (d)15 000 r (e)20 000 r

图 3 原纤化处理后纤维的形貌

2.2 原纤化处理对植物纤维多孔材料孔隙率的影响

图 4 显示了不同空气含量下原纤化处理程度,即磨浆转速对所制备的多孔材料孔隙率的影响.从图 4 可以得出,随着磨浆转速的增加,所制备的植物纤维多孔复合材料的孔隙率随之降低.植物纤维多孔材料中的孔是干燥过程中气泡破裂后而形成的.图 3 已经显示随着磨浆转速的增加,纤维的分丝帚化和细纤维化程度增强,因此在气泡破裂后纤维之间的交织力和氢键结合力增强,使得多孔材料更加致密,从而降低了其孔隙率.植物纤维复合材料是纤维在三维空间交织而成的网络结构,长纤维在其中起着骨架作用,支撑着其整体骨架结构.从



表 1 和图 2 得出,原纤化处理程度越高,纤维的平均长度越短,由于长纤维的减少降低了其对多孔材料的支撑作用,成型过程中真空抽吸作用使多孔材料的结构塌陷,再加之原纤化处理程度越高,纤维变得更加柔软可塑,易于变形,从而进一步导致多孔材料结构的塌陷变形,使其变得更加密实化。

另外,图 3 显示随着磨浆转速的增加,纤维原纤化程度随之增强,表面暴露了更多的含有大量羟基基团的细小纤维,从而使纤维的吸水润胀能力增强,滤水性能变差,在植物纤维多孔材料成型过程中,延长了真空抽滤时间,加剧了气泡的破裂,从而使成型后的多孔材料更加密实化。因此,原纤化处理程度越高,所制备的植物纤维多孔复合材料的孔隙率越低。

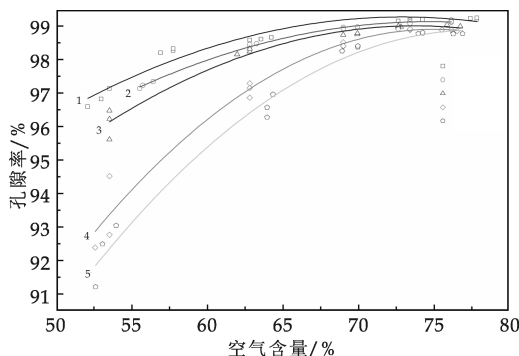


图 4 磨浆转速对孔隙率的影响

## 2.3 原纤化处理对植物纤维多孔材料结构的影响

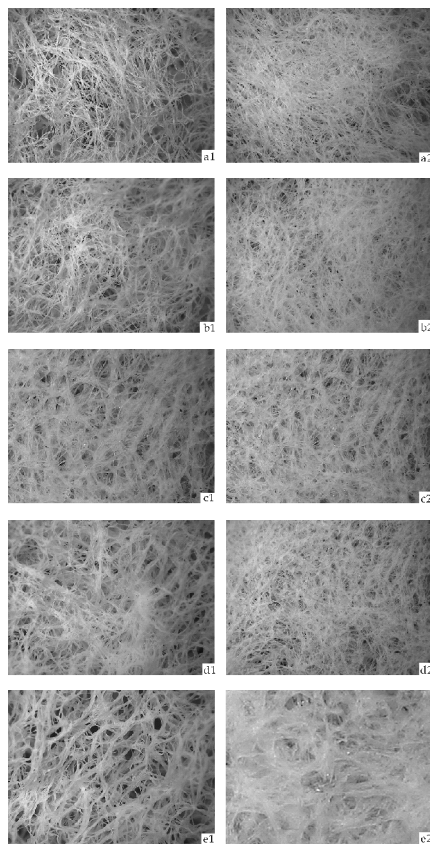
### 2.3.1 对表面形貌的影响

图 5 为经过不同原纤化程度处理后所制备的植物纤维多孔材料的表面形貌。可以看出,不同原纤化程度下,多孔材料均存在一定的两面差,表现为网面比正面结构致密,这是由于在成型过程中,网面附近的空气泡受到真空抽滤作用率先破裂,之后的抽吸作用使得网面附近的纤维网络不断密实化。另外,在成型过程中一些细小纤维也向网面沉积,细小纤维被纤维网络截留,堵塞网孔,抽吸阻力增大,依据滤饼原理,加剧了网面层的密实化。

比较植物纤维多孔材料的正面形貌可以看出,在磨浆转速小于 15 000 r 之前,随着磨浆转速的增加,多孔材料的孔隙随之变小,而且更加均匀。植物纤维多孔材料的孔隙尺寸大小取决于发泡体系中空气泡的尺寸,在发泡过程中纤维的刚性越高,形成的空气泡尺寸越大<sup>[11]</sup>,随着磨浆转速的增加,植物纤维的细纤维化程度得到增强,导致纤维的刚性降低,从而使得空气泡的尺寸降低,成型后气泡破裂形成的空隙的尺寸也随之降低。

另外,原纤化处理使得长纤维被碎片化,这使

得浆料体系中纤维的长度分布更加集中,发泡后形成的气泡尺寸更加均匀,因此制备的多孔材料的空隙也更加均匀。但是,当磨浆转速升高至 20 000 r 后,由于纤维的平均长度降低以及纤维的刚性受到严重破坏,使得纤维之间的搭接作用降低,削弱了其抵抗真空抽吸的能力,从而导致大量空气泡在成形过程破裂,细小纤维向网层沉积,结果导致制备的植物纤维多孔材料面层孔隙较大,而网层却十分密实。



(a)0 r (b)5 000 r (c)10 000 r (d)15 000 r (e)20 000

图 5 植物纤维多孔材料的表面形貌图(1-正面,2-网面)

### 2.3.2 对 Z 向纤维分部的影响

图 6 为所制备的植物纤维多孔材料 Z 向方向上自面层以下几百微米区间内纤维的分布情况,图像越平整说明纤维分布越均匀。从图 6 中可以看出,未经原纤化处理前(如图 6(a)所示)纤维在 Z 向分布很不均匀,主要是由于未经原纤化处理的纤维,发泡后,体系中气泡的体积大小不均匀,大的气泡由于受到的浮力大倾向于向最上层移动,使得气泡的尺寸在 Z 向分布不均匀,这也导致纤维在 Z 向分布不均匀。原纤化处理后,纤维的长度分布变得集中,纤维的分散性能也随之增加,发泡后形成的气泡尺寸均匀,从而使得多孔材料中 Z 向上纤维

的分布变得均匀,当磨浆转速为 15 000 r 时,纤维在 Z 向的分布最均匀,但是过高的原纤化处理(如图 6(e)所示)会对纤维长度和刚性造成极大损伤,造成多孔材料在成型过程中整体机构的塌陷,从而使得纤维在 Z 向分布不均匀。

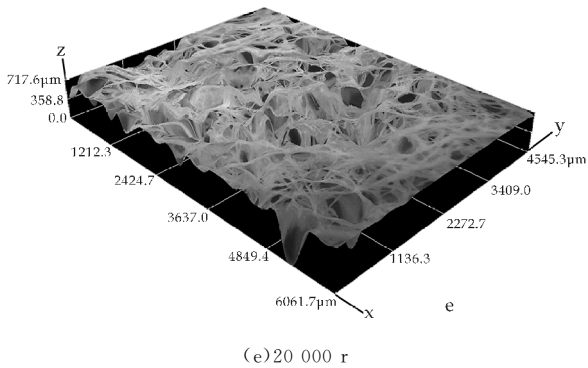
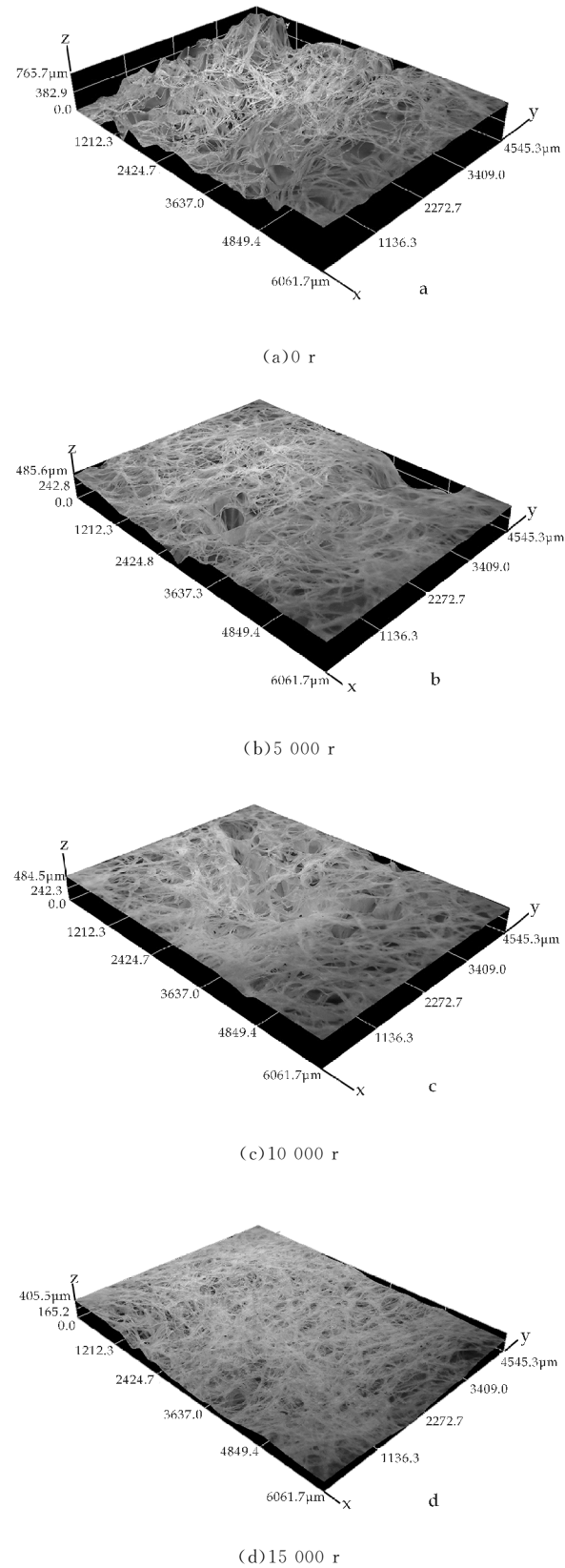


图 6 植物纤维多孔材料  
面层 Z 向纤维排布

2.4 原纤化处理对植物纤维多孔材料动态压缩性能的影响

图 7 为植物纤维多孔材料在压缩变形时的应力-应变曲线. 从图 7 可以看出,对纤维进行原纤化处理能够影响植物纤维多孔材料的动态压缩响应,随着磨浆转速的增加,应力-应变曲线中的平压区逐渐变短,密实化变形区域向低应变点偏移. 这主要是由于随着磨浆转速的增加,纤维的细纤维化程度增强,体系中产生了更多具有高比表面积且表面暴露有更多羟基的细小纤维,这可以增强纤维间的氢键结合力和交织力<sup>[13]</sup>,从而降低所制备的多孔材料的松厚度和孔隙率,提高其紧度,这就使得植物纤维多孔材料在受到压缩变形时很快被致密化,从而抵抗更强的压缩力。

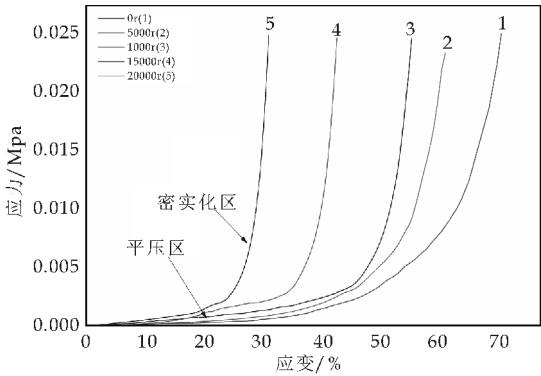


图 7 原纤化处理对多孔材料  
动态压缩性能的影响

3 结论

(1)原纤化处理可以增加纤维的细纤维化程度,产生更多的细小纤维,使纤维的平均长度变短,纤维的分布更加集中,在发泡过程中产生的气泡尺寸均匀,这可以改善纤维在 Z 向的分布,从而获得孔隙均一、纤维排布均匀的多孔复合材料,当磨浆转

(下转第 10 页)

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0006-05

# 纳米 SiO<sub>2</sub> 增强聚酰亚胺纤维纸基材料的研究

陆赵情<sup>1</sup>, 魏 宁<sup>1</sup>, 丁 威<sup>2</sup>, 张美娟<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 浙江仙鹤特种纸有限公司, 浙江 衢州 324022)

**摘 要:**以聚酰亚胺纤维和对位芳纶纤维为原料,考察了纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量对聚酰亚胺纤维纸页力学性能和电气性能的影响结果表明,当纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量为 10% 时,纸页的抗张指数和耐压强度最大,达到 32.6 N·m/g 和 8.45 Kv/mm,与未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的聚酰亚胺纤维纸基材料相比,抗张指数提高了 27.14%,耐压强度提高了 70.71%,此时,纸页的介电常数和介电损耗正切值达到最小,为 1.02 F/m 和 0.142 9;当纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量为 20% 时,纸页的撕裂指数最大,达 23.9 mN·m<sup>2</sup>/g.

**关键词:**聚酰亚胺纤维纸; 纳米 SiO<sub>2</sub>; 力学性能; 电气性能

**中图分类号:**TQ342<sup>+</sup>.73      **文献标志码:**A

## Improving the properties of polyimide fiber paper-based materials by nanosilica

LU Zhao-qing<sup>1</sup>, WEI Ning<sup>1</sup>, DING Wei<sup>2</sup>, ZHANG Mei-juan<sup>2</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Zhejiang Xianhe Special Paper Co., Ltd., Quzhou 324022, China)

**Abstract:** Polyimide fiber paper was made of polyimide fiber and para-aramid fiber as raw material, the influence on mechanical and electrical properties of paper by the content of nanosilica was analyzed. The results showed that the tensile index and dielectric strength of the paper were the best, which were 32.6 N·m/g and 8.45 Kv/mm when the dosage of nanosilica was 10%, its tensile index increased by 27.14% and dielectric strength increased by 70.71% compared with the polyimide fiber paper without nanosilica, while the dielectric constant and dielectric loss were minimum, which were 1.02 F/m and 0.142 9. The tearing index was the best when the dosage of nanosilica was 20%, it was 23.9 mN·m<sup>2</sup>/g.

**Key words:** polyimide fiber paper; nanosilica; mechanical property; electrical property

\* 收稿日期:2016-10-15

基金项目:陕西省科技厅科技新星专项项目(2015KJXX-34); 陕西省教育厅产业化培育计划项目(15JF012); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS018)

作者简介:陆赵情(1979—),男,浙江金华人,教授,博士,研究方向:高性能合成纤维及其纸基材料



0 引言

聚酰亚胺是一类分子结构中含有芳酰亚胺基团、五元杂环、苯环和醚键的高分子化合物<sup>[1]</sup>，芳环密度大加上芳杂环的共轭效应使得分子主链键能与分子间键能较高，从而赋予聚酰亚胺纤维优异的机械性能、绝缘性能、热稳定性以及耐辐射等性能<sup>[2-4]</sup>，并广泛应用于航空航天、电气绝缘、核工业、微电子、柔性印刷电路板以及汽车工业等重要领域<sup>[5]</sup>。近年来，聚酰亚胺与纳米无机物的复合材料已被广泛的展开研究。纳米二氧化硅是一种具有超强纳米效应、补强性、绝缘性、触变性等优异性能的化合物<sup>[6]</sup>。主要应用于降低材料介电常数，增加材料耐电压性能方面<sup>[7-10]</sup>。

为进一步增强聚酰亚胺纤维纸基材料的机械力学性能和电绝缘性能，本实验以聚酰亚胺短切纤维和对位芳纶沉析纤维为原料，添加纤维分散剂聚氧化乙烯，助留剂阳离子聚丙烯酰胺，并在浆料体系中加入纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的分散悬浮液，湿法抄造成纸，再经过进一步的浸渍与热压处理制备聚酰亚胺纤维和纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的复合纸基材料，为无机纳米粒子应用于聚酰亚胺纤维纸基材料提供了一定的理论和科研基础，并且在提高材料介电性能以及降低材料介电常数方面，提供了一种新的方法，而国内外在无机纳米粒子应用于高性能纤维纸基材料方面，相关报道及文献较少，因此研究意义重大。

1 实验部分

1.1 实验原料及药品

聚酰亚胺(PI)短切纤维：5~6 mm，杭州某公司；对位芳纶沉析纤维；十二烷基硫酸钠：分析纯；聚氧化乙烯(PEO)：分子量 300~400 万，分析纯；阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)：分子量 800 万，分析纯；纳米二氧化硅：100 nm，阿拉丁试剂；聚酰亚胺树脂：浓度 20%，杭州盟塑特有限公司；N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)：天津市致远化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器

超声波细胞粉碎机 BILON-1200Y，西安比朗生物科技有限公司；PTI 纤维束筛分仪，奥地利；纤维疏解机 991738，Lorentzen & Wetter；纸页成型器 ZQSJ1-B-II，咸阳通达设备有限公司；平板硫化机 XLB-D/0.50MN，青岛鑫诚一鸣橡胶有限公司；扫描电子显微镜 S4800，日本日立；抗张强度测试

仪 SE-062，Lorentzen & Wetter；纸张撕裂度测定仪 60-2600，美国 MIT；耐电压强度测试仪 CS2672D，南京长盛电子有限公司；TH2817 型 LCR 数字电桥。

1.3 实验方法

1.3.1 纳米二氧化硅颗粒的分散

采用超声波和分散剂协同作用分散纳米二氧化硅，分散工艺参数为，分散浓度 0.1%，超声处理 30 min，超声功率 400 w；分散剂十二烷基硫酸钠用量为 2%，此时纳米 SiO<sub>2</sub> 的平均粒径为 500~800 nm。

1.3.2 聚酰亚胺纤维纸的制备

以聚酰亚胺短切纤维和对位芳纶浆粕为原料，抄造成定量为 60 g/m<sup>2</sup> 的聚酰亚胺纤维纸，工艺流程如图 1 所示。其中，CPAM 用量为 0.6%（对绝干纤维），PEO 用量为 0.2%，改变纳米二氧化硅的添加量（0%，5%，10%，15%，20%，25%），考察其对纸页力学性能和电气性能的影响。纸页平衡水分 24 h 后，用浓度为 3% 的聚酰亚胺树脂浸渍纸页，并在温度为 80℃ 的鼓风干燥箱中干燥处理，烘干后在压力为 10 MPa，温度为 220℃ 的平板硫化机上热压 1 min，检测纸张的各项物性指标。

1.4 实验工艺流程

含有纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的聚酰亚胺纤维纸页制备工艺流程图如图 1 所示。

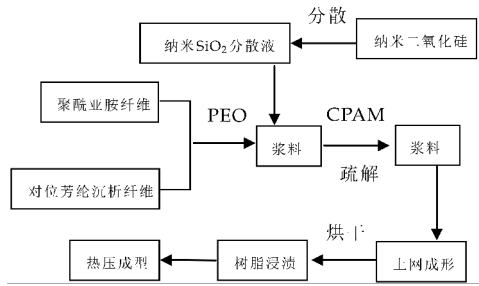


图 1 含纳米 SiO<sub>2</sub> 聚酰亚胺纤维纸页制备工艺

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量对聚酰亚胺纤维纸页力学性能的影响

根据分散工艺参数对纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子进行分散，并添加到聚酰亚胺纤维浆料体系中，考察纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量对聚酰亚胺纤维纸基材料力学性能的影响，实验结果如图 2 所示。

结果表明，聚酰亚胺纤维纸的抗张指数和撕裂指数均随纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的增加呈现先上升后下降的趋势。当纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量为 10% 时，聚酰亚



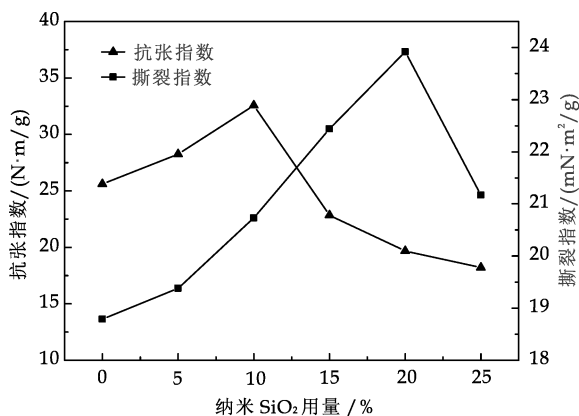
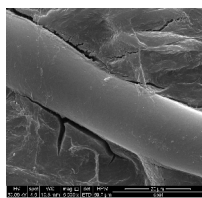


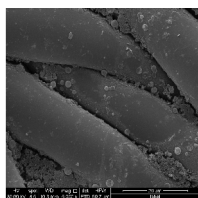
图 2 纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量对聚酰亚胺纤维纸基材料力学性能的影响

胺纤维纸页的抗张指数最大,达到  $32.6 \text{ N} \cdot \text{m} / \text{g}$ ,比未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的聚酰亚胺纤维纸页的抗张指数提高了 27.14%;而撕裂指数在 SiO<sub>2</sub> 添加量为 10% 时,依然保持着上升的趋势,当添加量为 20% 时,撕裂指数最大,为  $23.9 \text{ mN} \cdot \text{m}^2 / \text{g}$ ,比未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的聚酰亚胺纤维纸页的撕裂指数提高了 27.30%。

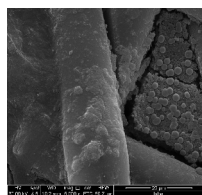
随着纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的进一步增加,聚酰亚胺纤维纸页的力学性能开始出现下降趋势。分析其性能变化的主要原因是作为纳米级无机粒子, SiO<sub>2</sub> 具有补强性,纸页在外界拉力作用下,分散于纸页网络结构中的纳米 SiO<sub>2</sub> 增强了纤维之间的结合力,在纤维与树脂的结合界面处形成桥连<sup>[11]</sup>,另外,在纸页热压过程中,聚酰亚胺树脂在纸页结构中形成薄膜,如图 3(c) 所示,因此纸页的力学性能得到提高;纳米粒子粒径较小,在形成湿纸页脱水过程中,颗粒间很容易发生聚集现象,如图 3(d) 所示,随着纳米粒子添加量的增多,团聚机率随之增加,纸页在外力作用下,应力发生集中,聚集的纳米粒子会呈现滑移现象,从而影响纸张的力学性能<sup>[12]</sup>。



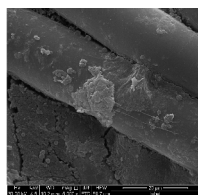
(a) 未添加纳米 SiO<sub>2</sub>



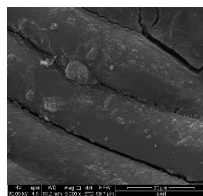
(b) 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量 5%



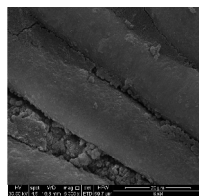
(c) 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量 10%



(d) 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量 15%



(e) 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量 20%



(f) 纳米 SiO<sub>2</sub> 含量 25%

图 3 不同纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的聚酰亚胺纤维纸页扫描电镜图

由图 3 可以看出,经过分散后的纳米粒子粒径大小不均一,有的微粒呈现均匀分散状态,但随着纳米粒子添加量的增加,分散较好的微粒开始出现聚集现象,并最终形成聚集体存在于纸页中,从而影响纸页的各项性能。

## 2.2 纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量对聚酰亚胺纤维纸页耐电压强度的影响

作为一种应用较广泛的绝缘纸页,聚酰亚胺纤维纸基材料不仅应该具有良好的机械力学性能,在电气绝缘方面也应表现优异。聚酰亚胺纤维纸页的耐电压强度随纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的变化趋势如图 4 所示。

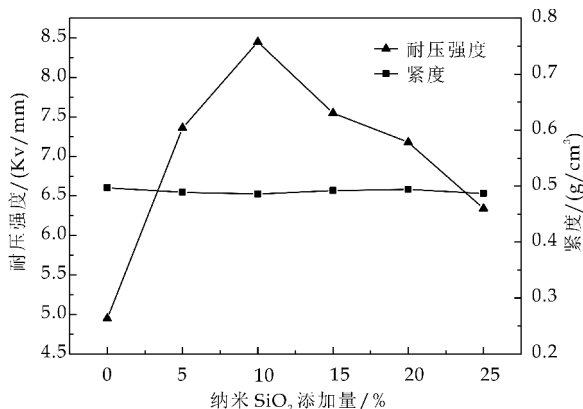


图 4 纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量对聚酰亚胺纤维纸基材料耐电压性能的影响

由图 4 可知,聚酰亚胺纤维纸页的耐电压强度随纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加呈现先上升后下降的趋势,当纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量为 10% 时,聚酰亚胺纤维纸页的耐压强度最大,可达到  $8.45 \text{ Kv/mm}$ ,比未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的聚酰亚胺纤维纸页的耐压强度提高了 70.71%。主要原因是纳米二氧化硅粒子的加入导致纸页内部的空间电荷进行了重排,纸页中的电场被均化,因此耐压强度增加<sup>[13]</sup>。

随着纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的进一步增加,聚酰亚胺纤维纸页的耐压强度出现下降的趋势,由于纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子高的比表面积和表面自由能,使得原本填充于纸页孔隙处的纳米粒子发生聚集现象,聚酰亚胺纤维纸页结构中暴露出较多的孔洞,如图 5 所示。在外加电场的作用下,纸页首先在这些薄弱处

被击穿,从而纸张耐压强度降低. 聚酰亚胺纤维纸页的紧度随纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加变化不大,可能因为存在于纸页中的纳米粒子较少,对紧度影响不大.

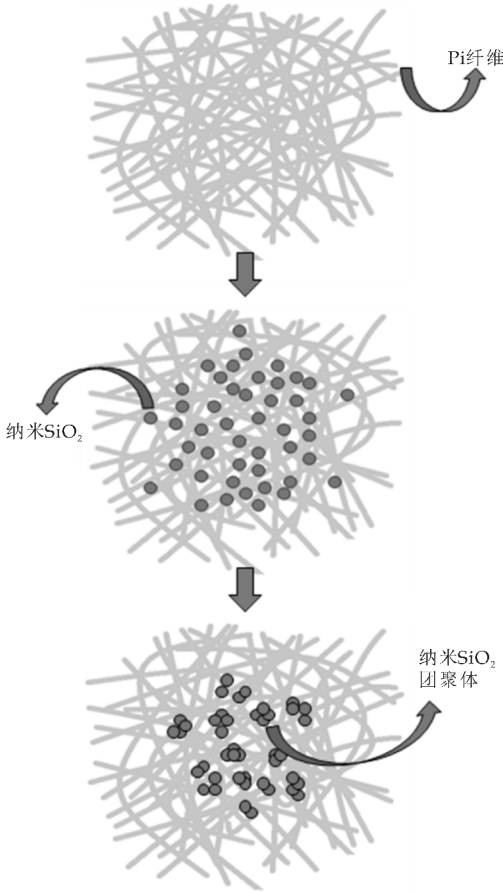


图 5 纳米 SiO<sub>2</sub> 在聚酰亚胺纤维纸页中的分布图

2.3 纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量对聚酰亚胺纤维纸页介电常数和介电损耗正切值的影响

介电常数和介电损耗正切值是衡量绝缘材料的两个重要指标,纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量对聚酰亚胺纤维纸基材料介电常数和介电损耗正切值的影响如图 6 所示.

由图 6 可以看出,聚酰亚胺纤维纸的介电常数和介电损耗正切值均随纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的增加呈现先下降后上升的趋势,当纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量为 10% 时,聚酰亚胺纤维纸页的介电常数最小,达到 1.02 F/m,比未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的聚酰亚胺纤维纸页的介电常数降低了 27.66%;介电损耗表征绝缘材料在外加电压作用下所引起的能量损耗,介电损耗越小,绝缘材料质量越好,绝缘性能也越好,且聚酰亚胺纤维纸页的介电损耗正切值最小,达到 0.142 9,主要原因是纳米 SiO<sub>2</sub> 的介电常数低于聚酰亚胺纤维,因此聚酰亚胺纤维纸页的介电常数随纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的增加首先出现了下降趋势,而

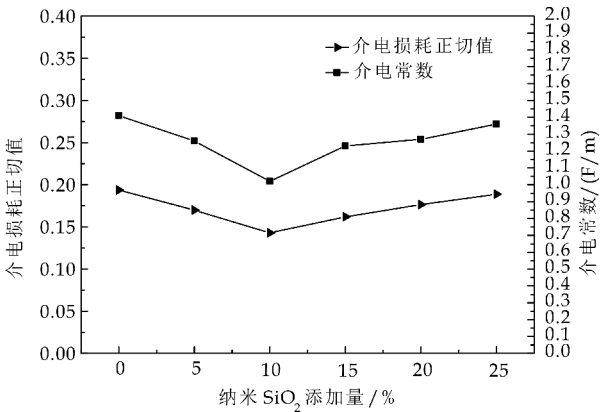


图 6 纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量对聚酰亚胺纤维纸基材料介电常数和介电损耗正切值的影响

随着纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量的进一步增加,粒子间出现聚集现象,纸页中二次团聚粒子分布不均,并且形成了孔隙结构,纸页中空气的体积率提高,空气的介电常数比聚酰亚胺纤维小,因此其介电常数相比于未添加纳米 SiO<sub>2</sub> 的纸页较低,再者,无机纳米粒子聚集形成导电通路,从而产生导电电流,消耗掉部分电能而转化为热能,因此纳米粒子聚集现象越严重,损耗越多

3 结论

(1)添加一定量的纳米二氧化硅粒子有助于改善聚酰亚胺纤维纸页的力学性能和电气性能. 当纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量为 10% 时,纸页的抗张指数和耐压强度最大,可达 32.56 N·m/g 和 8.45 Kv/mm,介电常数和介电损耗正切值最小,为 1.02 F/m 和 0.142 9;当纳米 SiO<sub>2</sub> 添加量为 20% 时,纸页的撕裂指数最大,为 23.92 mN·m<sup>2</sup>/g

(2)由 SEM 图可以看出,纳米 SiO<sub>2</sub> 用量≤10% 时,在纸页中的分散较好,提高了聚酰亚胺纤维纸页的各项性能;而纳米 SiO<sub>2</sub> 用量>10% 时,出现絮聚现象,且该现象随纳米 SiO<sub>2</sub> 含量的增加逐渐严重,限制了纳米粒子性能的发挥,从而影响了纸页的力学和电气性能.

参考文献

[1] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.

[2] 张清华, 陈大俊, 丁孟贤. 聚酰亚胺纤维[J]. 高分子通报, 2001(5): 66-72.

[3] Kivildim Nilufer, Seckin Turgay, Koytepe Suleyman. Porous pyridine based polyimide-silica nanocomposites with low dielectric constant[J]. Journal of Porous Materials, 2013, 20(4): 709-718.

[4] Lee Y J, Huang J M, Kuo S W. Low-dielectric, nanoporous polyimide films prepared from Peo-Poss nanoparticles[J]. Polymer, 2005, 46(23): 10 056-10 065.

[5] 汪家铭. 聚酰亚胺纤维生产现状与市场前景(上)[J]. 上海化工, 2013, 38(2): 37-40.

[6] 何奕峰, 徐文彬, 宾丽英, 等. 纳米二氧化硅粉体的制备研究进展[J]. 材料开发与应用, 2008, 23(5): 81-84.

[7] Zha Junwei, Jia Hongjuan, Wang Haiyan. Tailored ultralow dielectric permittivity in high-performance fluorinated polyimide film by adjusting nanoporous characteristics[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(44): 23 676-23 681.

[8] Chu Huijuan, Zhu Baoku, Xu Youyi. Preparation and dielectric properties of polyimide foams containing crosslinked structures[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2006, 17(5): 366-371.

[9] Wang Chao, Wang Qihua, Wang Tingmei. Simple method for preparation of porous polyimide film with an ordered surface based on in situ self-assembly of polyamic acid and silica microspheres[J]. Langmuir, 2010, 26(23): 18 357-

18 361.

[10] Wang Qihua, Wang Chao, Wang Tingmei. Controllable low dielectric porous polyimide films templated by silica microspheres: Microstructure, formation mechanism, and properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013(389): 99-105.

[11] Wahori Y, Ishiwata S, Sumizawa T, et al. Mechanical properties improvements in two-phase and three-phase composites using carbon nanofiber dispersed resin[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2005, 36(10): 1 430-1 439.

[12] 徐梅. 无机纳米材料改善纤维素保鲜膜性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2010.

[13] 薛玉翠. 聚酰亚胺-无机纳米复合薄膜介电性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2009.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 5 页)

速为 15 000 r 时, 效果最佳。

(2) 在植物纤维多孔复合材料中, 长纤维起着骨架作用, 支撑多孔材料的三维结构。原纤化处理程度太强(磨浆转速大于 20 000 r)会造成纤维的长度和刚性严重破坏, 削弱其支撑能力。成型过程中真空抽吸作用会破坏多孔材料的结构, 使得多孔材料中的纤维和空隙尺寸分布不均匀。

(3) 随着原纤化处理程度的增加, 纤维的细纤维化程度逐渐增强, 浆料体系中产生了更多具有高比表面积和表面羟基基团的细小纤维, 成型后纤维之间交织力和氢键结合力得到增强, 从而使多孔材料的孔隙率降低、结构更加密实化, 使得应力-应变曲线中的平压区逐渐变短, 密实化变形区域向低应变点偏移。

参考文献

[1] P. Jahangiri. Novel cellulose based foam-formed products: Applications and numerical studies[D]. Vancouver: The University of British Columbia, 2013.

[2] Abdul Khalil H. P. S, Bhat A. H, Ireana Yusra A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(2): 963-979.

[3] P. Jahangiri, A. Madani, R. Korehei, et al. On filtration and heat insulation properties of foam formed cellulose based materials[J]. Nordic Pulp & Paper, 2014, 29(4): 584-591.

[4] A. Madani, S. Zeinoddini, S. Varahmi, et al. Ultra-light-weight paper foams: Processing and properties[J]. Cellulose, 2014, 21(3): 2 023-2 031.

[5] A. L. MacFarlane, J. F. Kadla, R. J. Kerekes. High per-

formance air filters produced from freeze-dried fibrillated wood pulp: Fiber network compression due to the freezing process[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(32): 10 702-10 711.

[6] S. Heydarifard, M. M. Nazhad, H. Xiao, et al. Water-resistant cellulosic filter for aerosol entrapment and water purification, part I: Production of water-resistant cellulosic filter[J]. Environmental Technology, 2016, 37(13): 1 716-1 722.

[7] A. P. J. Gatward, B. Radvan. Method and apparatus for forming a non-woven fibrous web foam a foamed fiber furnish[P]. US: 3716449, 1973-02-13.

[8] B. Radvan, A. P. J. Gatward. The formation of wet-laid webs by a foaming process[J]. Tappi, 1972, 55(5): 748-751.

[9] S. W. Rahmi. Foam formed paper characterization[D]. Thailand: Asian Institute of Technology, 2012.

[10] A. M. Al Qararah, T. Hjelt, K. Kinnunen, et al. Exceptional pore size distribution in foam-formed networks[J]. Nordic Pulp & Paper, 2012, 27(2): 227-230.

[11] M. K. Smith, V. W. Punton, A. G. Rixson. The structure and properties of paper formed by a foaming process[J]. Tappi, 1974, 57(1): 107-111.

[12] C. C. Foo, G. B. Chai, L. K. Seah Nanyang. Mechanical properties of nomex material and nomex honeycomb structure[J]. Composite Structures, 2007, 80(4): 588-594.

[13] R. Korehei, P. Jahangiri, A. Nikbakht. Effects of drying strategies and microfibrillated cellulose fiber content on the properties of foam-formed paper[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2016, 36(4): 1-15.

【责任编辑: 陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0011-05

# 不同特性硫酸钙晶须对成纸性能的影响

李鸿魁<sup>1</sup>, 党育红<sup>1</sup>, 孙文道<sup>2</sup>, 韦之敏<sup>1</sup>, 贡佳<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 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. 四川万润非金属矿物材料有限公司, 四川 广元 628003)

**摘要:**就不同特性硫酸钙晶须对成纸性能的影响进行了研究. 结果显示不同种类硫酸钙晶须在不同用量下, 其强度指标呈现不同的变化趋势, 留着率的绝对值和提高幅度相差较大, 二元助留体系的应用使得留着率有提升但效果各异, 改性后的晶须表现出不同的性能特征. 综合看改性后的 #4 晶须( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )效果明显, 用量 20% 时抗张强度、撕裂强度、耐折度和留着率较改性前分别提高了 7.54%、3.59%、7.14% 和 89.96%, 留着率大幅提高的同时各强度指标也有所增加. 强度性能结合留着率综合考虑, #4 晶须用于造纸效果更佳.

**关键词:**硫酸钙晶须; 纸张; 物理性能; 留着率

**中图分类号:**TS727      **文献标志码:** A

## Effect of different characteristics of calcium sulfate whisker on paper properties

LI Hong-kui<sup>1</sup>, DANG Yu-hong<sup>1</sup>, SUN Wen-dao<sup>2</sup>, WEI Zhi-min<sup>1</sup>, YUN Jia<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Sichuan Wanrun Non Metallic Mineral Material Co., Ltd., Guangyuan 628003, China)

**Abstract:** The effect of different characteristics of calcium sulfate whisker (CSW) on the paper properties was studied. The results showed that different types of CSW had a different trend of strength index in different dosage, and the retention rate and its increase amplitude was in different too. Dual retention system should have increased the retention rate but the effect varies with different kinds of CSW, and different types of modified CSW had different properties. The obvious effect of CSW on paper properties is modified #4 CSW ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). It's optimum dosage is 20%, the tensile index, tear index, folding strength and the retention rate increase by 7.54%, 3.59%, 7.41% and 89.96% than that of unmodified CSW respectively. A substantial increase of the retention rate, the strength is also increased. The better application effect of CSW in paper making is #4 CSW.

**Key words:** calcium sulfate whisker; paper; physical property; retention rate

\* 收稿日期: 2016-11-11  
基金项目: 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(14JS012)  
作者简介: 李鸿魁(1963—), 男, 陕西咸阳市人, 高级工程师, 研究方向: 非植物纤维用于造纸



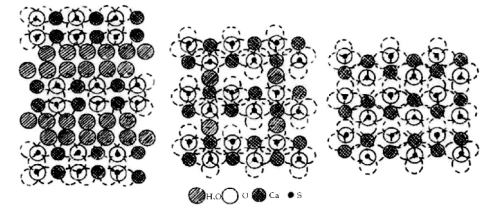
0 引言

晶须(Whisker)是由高纯度单晶生长而成的短纤维,具有高度的完整性,晶体缺陷少<sup>[1]</sup>. 硫酸钙晶须(Calcium Sulfate Whisker,CSW),即石膏晶须、石膏微纤维,国际商品名称为 ONODA-GPF. 该材料具有高强度、高模量、高介电强度、耐磨耗、耐高温、耐腐蚀、红外线反射性良好、易于表面处理、与高分子聚合物的亲和力强、无毒等诸多优良的理化性能<sup>[2,3]</sup>,是一种新型的具备较高综合性能的无机材料.

硫酸钙晶须包括二水硫酸钙晶须( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、半水硫酸钙晶须( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )、无水硫酸钙晶须( $\text{CaSO}_4$ )三种. 纯净的二水石膏是透明或无色的,其晶体形态有纤维状、针状、短棒状、片状等. 二水硫酸钙晶须性脆,硬度为 1.5~2,不同方向稍有变化. 相对密度为 2.3,属单斜晶系, $\text{Ca}^{2+}$ 连接 $[\text{SO}_4]$ 四面体构成平行于(010)面的双层结构, $\text{H}_2\text{O}$ 分子键合在此双层机构之间. $\text{Ca}^{2+}$ 的配位数为 8,与相邻的 4 个 $[\text{SO}_4]$ 四面体中的 6 个 $\text{O}^{2-}$ 和 2 个 $\text{H}_2\text{O}$ 分子相联结. $\text{H}_2\text{O}$ 分子与 $[\text{SO}_4]$ 中的 $\text{O}^{2-}$ 以氢键键合,水分子间以分子间作用力相联结<sup>[4]</sup>. 二水硫酸钙晶须结构如图 1(a)所示.

将二水硫酸钙晶须加热至 100℃~180℃,失去部分结晶水后可得到半水硫酸钙晶须,如图 1(b)所示.  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  是一种气硬性胶凝材料,呈菱形结晶,具有  $\alpha$  和  $\beta$  两种形态,其物理性能不同. $\alpha$ -型结晶良好、坚实; $\beta$ -型为片状并有裂纹的晶体,结晶很细,比表面积比  $\alpha$ -型大得多.

无水石膏也称硬石膏,无水硫酸钙晶须,如图 1(c)所示,有两种晶型,分别正交晶系和单斜晶系. 单斜晶体熔点为 1 450℃,1 193℃正交转为单斜晶体. 在无水硫酸钙晶须的(100)和(010)面上, $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 成层分布,而在(001)面上则非成层分布<sup>[5]</sup>.



(a)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (b)  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (c)  $\text{CaSO}_4$

图 1 CSW 结构图

正是基于以上这些特有的性能,目前用于造纸的研究已逐步深入<sup>[6-11]</sup>. 针对二水硫酸钙晶须

( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、半水硫酸钙晶须( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )及无水硫酸钙晶须( $\text{CaSO}_4$ )三种晶须的造纸应用影响进行研究,目前已进入产业化应用研究试验阶段.

1 实验部分

1.1 原料及化学品

(1)硫酸钙晶须(CSW):二水晶须( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、半水晶须( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )、无水晶须( $\text{CaSO}_4$ )及二水改性晶须均取自企业,见表 1 所示.

表 1 CSW 性能参数

序号	晶须种类	性能指标					
		直径 / $\mu\text{m}$	长度 / $\mu\text{m}$	长径比	pH 值	水分 /%	白度 /%
#1	无水晶须 ( $\text{CaSO}_4$ )	2.5~ 3.0	>75	>30	7.82	<1	84.5
#2	半水晶须 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )	1.50	>60	>40	7.16	6~10	84.6
#3	二水晶须 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	1.41	54.13	38.39	6.51	30.55	76.3
#4	二水晶须改性	1.5~ 2.2	>70	>30	6~8	<60	>75

(2)植物纤维:漂白针叶木浆,打浆处理至 45°SR.

(3)化学品:阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),膨润土,施胶剂(AKD).

1.2 实验方法

(1)硫酸钙晶须按照 0~30%不同用量配加到植物纤维中,以定量 60 g/m<sup>2</sup>抄纸后检测其物理性能.

(2)抄纸过程中选用二元助留体系进行对比试验. 其中膨润土、CPAM、AKD 的用量分别为 0.2%、0.08%、1.1%.

(3)添加顺序:

浆料→晶须悬浮液(浓度 10%)→CPAM(浓度 0.01%)→膨润土(浓度 1.0%)→AKD(浓度 1.0%)

(4)通过测定晶须用量 10%~35%的灰分值以计算留着率. 灰分的测定按照 GB/T742-2008 进行.

$$Y = \frac{m_1 \times (X_1 - X_2)}{m \times (1 - d)} \times 100\% \quad (1)$$

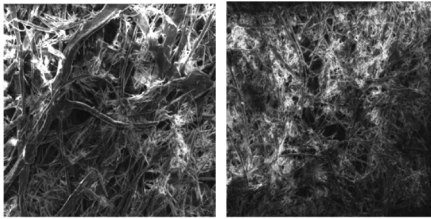
式(1)中:Y—留着率,%; $X_1$ —纸页的灰分含量,%; $X_2$ —空白样的灰分含量,%; $m_1$ —试样灼烧前的质量,g; $m$ —晶须的用量,g; $d$ —晶须的损失率,%.

(5)通过电导率测定以分析晶须改性后溶解性.

2 结果与讨论

2.1 硫酸钙晶须的纤维形态及其在成纸中的分布

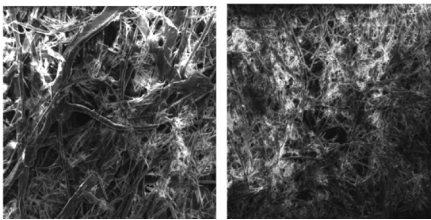
从图 2 可以看出:晶须形态均呈现细长的纤维状, # 1 的晶须的长度大于 # 3 晶须, # 2、# 4 晶须与此类似仅是规格略有不同, 晶须的形态基本一致. 各种晶须与植物纤维相比, 光滑挺直, 长度规格均整度不高, 因其具有一定的刚性, 容易碎断, 直径比较均匀.



(a) # 1 CSW (b) # 3 CSW

图 2 硫酸钙晶须 SEM 图(×500)

从图 3 可以看出:晶须与植物纤维相比直径还是比较小, 长度同样没有植物纤维的长, 图中显示其交织情况很好, 使得成纸的性能相对稳定.



(a) ×500 (b) ×200

图 3 成纸中硫酸钙晶须及纤维 SEM 图(×500)

2.2 未改性硫酸钙晶须(CSW)对成纸物理性能的影响

2.2.1 # 1 CSW 对成纸物理性能的影响

由图 4~7 可见:添加助剂前后 # 1 CSW 变化趋势相同, 即抗张强度和耐折度指标均呈现下降趋势, 撕裂指数先微升后降, 撕裂强度于用量 15% 处有上升. 抗张强度和耐折度下降是因晶须的加入影响了纤维之间的结合引起, 撕裂度上升是由于晶须的断裂强度要大于植物纤维的断裂强度, 增幅不大是因为其留着还是较低所导致. 随着 CSW 用量增加, 留着率呈现递增的态势, 30% 用量下添加助剂后留着率较高为 52.86%. 添加助剂前后较佳用量均为 15%, 加助剂后抗张指数、耐折度、留着率较未使用助剂分别提高了 4.26%、6.25%、19.12%, 撕裂指数下降了 8.44%, 可见助剂对无水 CSW 成纸的撕裂强度没有贡献, 使用二元助留体系后效果

也不是很明显.

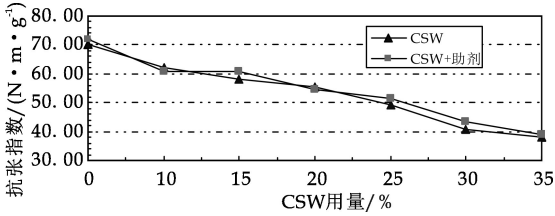


图 4 # 1 CSW 对成纸抗张强度的影响

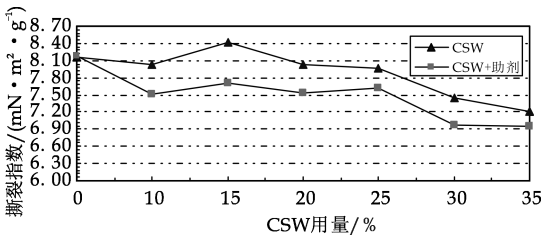


图 5 # 1 CSW 对成纸撕裂强度的影响

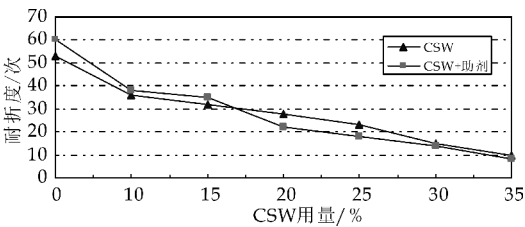


图 6 # 1 CSW 对成纸耐折度的影响

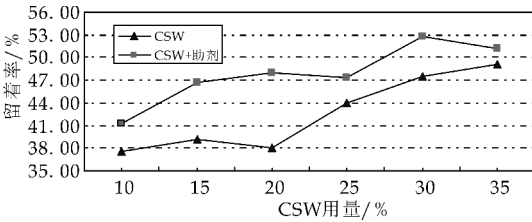


图 7 # 1 CSW 对留着率的影响

综合看 # 1 CSW(无水晶须)的留着率提高较多, 留着率的绝对值也较高, 原因是其呈现纤维形态的长径比较大, 相对于颗粒状的填料更容易机械截留, 从而提高留着率, 但撕裂强度下降较大, 添加助剂后不同用量下都低于未加助剂的撕裂度, 所以使用二元助留体系后效果不是很明显.

2.2.2 # 2 CSW 对成纸物理性能的影响

由图 8~11 可见:添加助剂前后 # 2 CSW 变化趋势也基本相同, 但与 # 1 CSW 不同强度指标有升有降的变化趋势有所不同, # 2 CSW 加助剂后各强度性能指标基本呈现下降趋势, 抗张强度、撕裂强度均低于未加助剂的性能值, 耐折度于 20% 之前高于未加助剂, 20% 之后则低于未加助剂之值.

助剂的留着效果比较明显, 留着率从 5%~7% 提高到 25% 左右. 添加助剂前后较佳用量均在 10%~15%, 留着率 10%~25%, 但留着率的绝对

值较低,由于#2 CSW(半水硫酸钙晶须)存在钙硫交错层,其晶须中存在有直径约为 0.3 nm 的水分子通道<sup>[12]</sup>,使半水晶须容易水化所致.这是#2 CSW 的特点也是其不足之处.综合看#2 CSW 的应用效果不很理想.

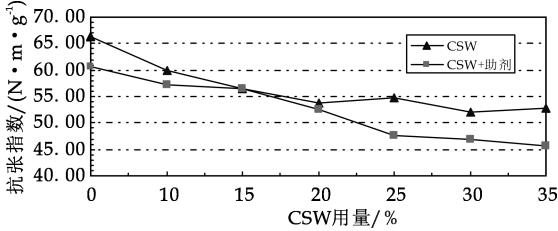


图 8 #2 CSW 对成纸抗张强度的影响

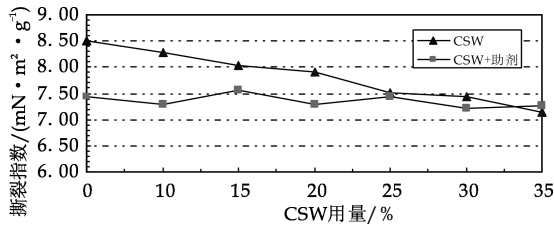


图 9 #2 CSW 对成纸撕裂强度的影响

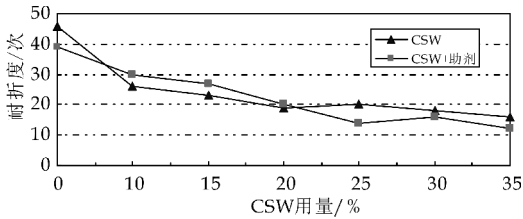


图 10 #2 CSW 对成纸耐折度的影响

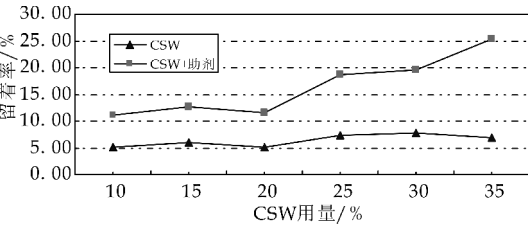


图 11 #2 CSW 对留着率的影响

2.2.3 #3 CSW 对成纸物理性能的影响

由图 12~15 结果比较可知:#3 CSW 添加助剂前后趋势变化均是抗张强度和耐折度呈下降趋势,撕裂指数先微升后降,这与#1 CSW 的趋势基本相似,但是 CSW 添加助剂后,留着率增加同时强度不降反升,较佳用量 20%时,抗张指数、撕裂指数、耐折度和留着率较使用助剂前分别提高了 1.24%、3.33%、55.56%和 13.40%.

分析其原因可能是由于#3 晶须中的结合水较多,在添加于植物纤维抄纸过程中其干燥与植物纤维同步进行,使得晶须与纤维之间的交织时比较柔和,晶须的断裂较少从而强度损失较小.虽然增加

幅度不大但趋势向好,这是希望看到的结果,也是与#1 CSW 和#2 CSW 的不同之处.

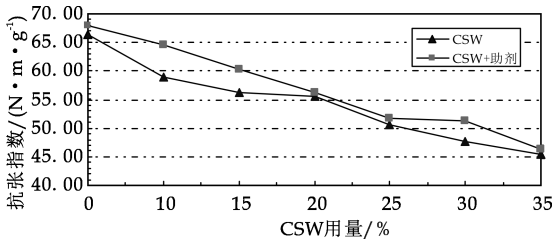


图 12 #3 CSW 对成纸抗张强度的影响

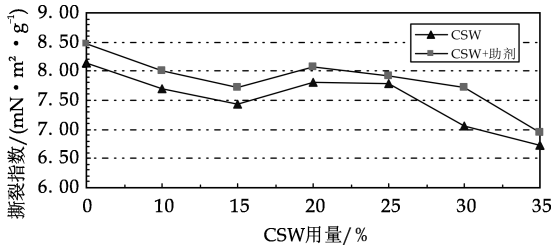


图 13 #3 CSW 对成纸撕裂强度的影响

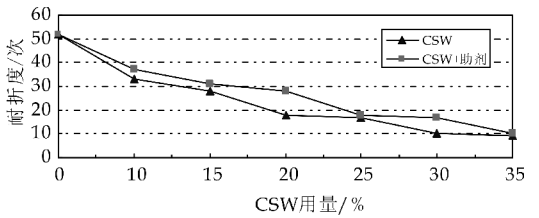


图 14 #3 CSW 对成纸耐折度的影响

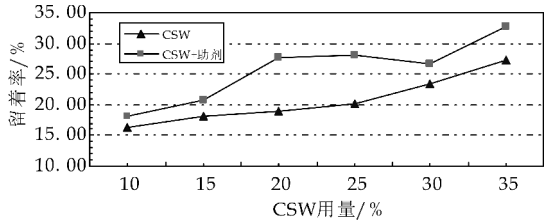


图 15 #3 CSW 对留着率的影响

2.3 改性硫酸钙晶须(#4)对成纸物理性能的影响

根据章节 2.2 中三种未改性晶须的试验结果可知:半水 CSW 留着率虽然提高幅度较大,但其绝对值较低,二水 CSW 添加助剂效果有提升但不及预期,留着率总体偏低,故对改性后的二水 CSW 探讨其不同用量的成纸性能,以期进一步提高留着率,改善纸张强度性能,并确定出在实验范围内硫酸钙晶须的较佳工艺.

2.3.1 改性前后二水 CSW 电导率测定

由表 2 可见:改性后二水晶须电导率变化幅度明显,降低率最高达到 58.78%.电导率不论是绝对值还是相对降低率都较优于改性后无水晶须.

表 2 改性前后二水 CSW 电导率测定结果

晶须量/g	电导率/( $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ )		降低率/%
	# 3(未改性)	# 5(改性)	
0.050	589	402	31.75
0.150	1 345	684	49.14
0.200	1 622	685	57.77
0.250	1 698	708	58.30

2.3.2 # 4 CSW 添加助剂前后成纸物理性能

由图 16~19 可知: # 4 CSW 添加助剂后有助其性能的改善,不仅留着率增加了,而且成纸的抗张强度、耐折度和撕裂强度均高于不同 CSW 用量下添加助剂的性能,留着率最高达到了 72.79%,较佳用量 20%时除耐折度变化不大外,抗张强度、撕裂强度和留着率分别提高了 4.55%、3.72%和 16.88%。

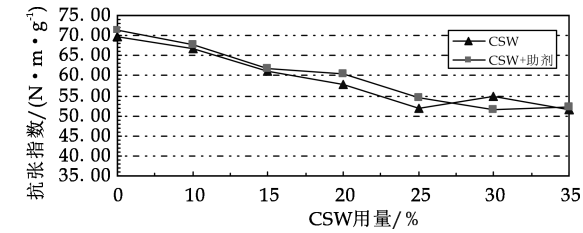


图 16 # 4 CSW 对成纸抗张强度的影响

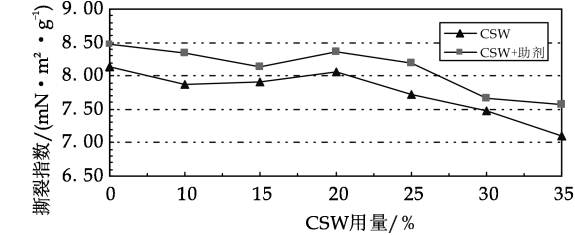


图 17 # 4 CSW 对成纸撕裂强度的影响

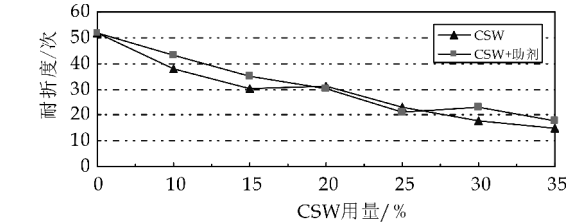


图 18 # 4 CSW 对成纸耐折度的影响

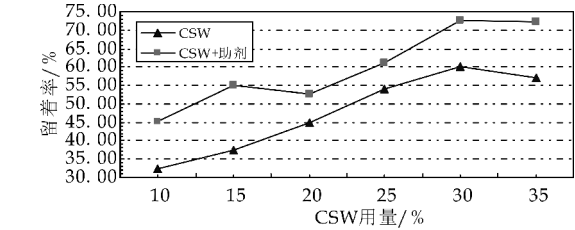


图 19 # 4 CSW 对留着率的影响

# 4 晶须表面改性后在石膏晶须表面均匀成膜,其表面形态和结构均发生改变,粗糙度和比表面积增加,与浆料纤维间的相互作用增强从而强度增加明显,同样由于改性晶须表面性能得到改善,CPAM 和膨润土组成的二元助留体系效果提升也

使得留着率随之增加,强度指标和留着率均高于其余三种晶须,二元体系助留和增强效果均较优,综合效果显著。

2.3.3 二水 CSW 改性前后性能指标对比(加助剂)

由图 20~23 可看出: # 4 晶须效果明显,留着率提高的同时各强度指标也略有增加,综合来看用量 20%时其指标性能较优,抗张强度、撕裂强度、耐折度和留着率较改性前分别提高了 7.54%、3.59%、7.14%和 89.96%,留着率大幅提高,强度未降反升。改性后晶须的疏水性增加,水溶性得到了抑制从而使溶解度降低,性能变优且分散良好,使纤维与晶须间的交织结合得到了改善而使成纸性能和留着都得到提高。故从留着率方面考虑结合对成纸性能的影响, # 4 晶须用于造纸效果更佳。

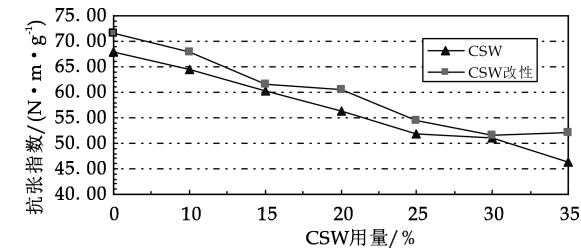


图 20 二水 CSW 对成纸抗张强度的影响

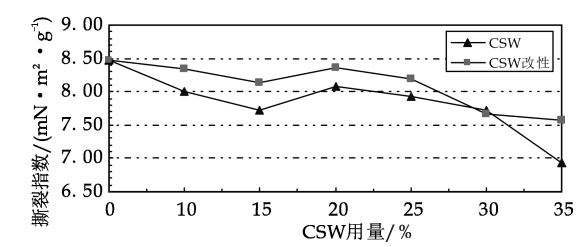


图 21 二水 CSW 对成纸撕裂强度的影响

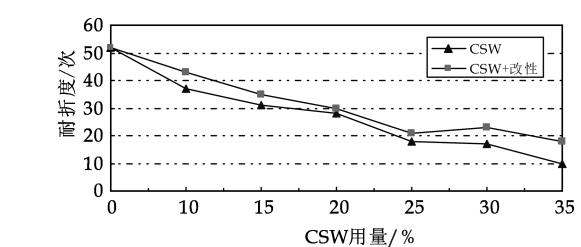


图 22 二水 CSW 对成纸耐折度的影响

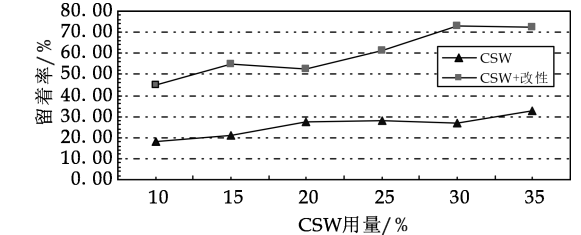


图 23 二水 CSW 对留着率的影响





\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0016-07

# 端羧基线性-超支化聚酯的制备 及皮革加脂应用

王学川<sup>1</sup>, 郭笑笑<sup>1</sup>, 王海军<sup>1</sup>, 李 洋<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以端羟基超支化聚酯(CHBP<sub>x</sub>)和顺丁烯二酸酐为原料,合成端羧基线性-超支化聚酯(MHBP<sub>x</sub>),并进行中和反应,制备出阴离子型加脂剂.通过测定顺丁烯二酸酐反应率,优化出合成 MHBP<sub>x</sub> 的反应条件为:顺丁烯二酸酐与 CHBP<sub>x</sub> 的摩尔比为 1.4 : 1,反应温度为 90 ℃,反应时间为 4 h.在该条件下,制备得到了三代产物(MHBP<sub>1</sub>、MHBP<sub>2</sub>、MHBP<sub>3</sub>),并通过 FT-IR 和 <sup>1</sup>H NMR 等手段表征了 MHBP<sub>x</sub> 的分子结构,并具有一定的稳定性,使用激光粒度分析仪测量 MHBP<sub>1</sub>、MHBP<sub>2</sub>、MHBP<sub>3</sub> 乳液平均粒径为 123.8 nm、348.9 nm 和 412.1 nm.将 MHBP<sub>x</sub> 应用于绵羊皮加脂工艺,并与市售加脂剂 SK-70 对比,考察了三代产品对成革增厚率、部位差降低率、柔软度、机械强度以及透水汽性的影响,结果表明,该类产品具有提高成革柔软度与撕裂强度的性能.

**关键词:**线性-超支化聚酯;合成;表征;皮革加脂

**中图分类号:**TS529

**文献标志码:**A

## Synthesis of linear-hyperbranched polyester with carboxylic end-groups and its application in fatliquoring

WANG Xue-chuan<sup>1</sup>, GUO Xiao-xiao<sup>1</sup>, WANG Hai-jun<sup>1</sup>, LI Yang<sup>2</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** The linear-hyperbranched polyester with carboxylic end-groups (MHBP<sub>x</sub>) were prepared by esterification reaction of hydroxyl terminated hyperbranched polyesters and maleic anhydride. Subsequently, the anionic polymers were modified with NaOH. The reaction conditions were optimized by measuring the reaction rate of maleic anhydride, and the mole rate of maleic anhydride and CHBP<sub>x</sub> is 1.4 : 1, the reaction temperature is 90 ℃, and the reaction time is 4 h. The molecular structures of MHBP<sub>x</sub> were characterized by FT-IR and <sup>1</sup>H NMR, and have the outstanding stability. The sizes of the MHBP<sub>x</sub> are 123.8 nm, 348.9 nm and 412.1 nm. Then, the MHBP<sub>x</sub> were applied to fatliquoring process of sheep skin garment leather. The MHBP<sub>x</sub> and commercially available fatliquoring agent SK-70 were used in

\* 收稿日期:2016-08-28

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21276151);陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08)

**作者简介:**王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,研究方向:合成革与皮革绿色化学品的制备及其作用机理

fatliquoring process. The results show that the softness and mechanical properties of all treated leather are increased compared with SK-70.

**Key words:** linear-hyperbranched polyester; synthesis; characterization; fatliquoring

## 0 引言

加脂剂对制革、毛皮产品的质量有着直接的影响,是左右皮革身骨、手感、风格且制约皮革工业发展的重要因素之一<sup>[1]</sup>. 早期的加脂剂加脂效果单一,仅是单纯的填充加脂作用,以提高成革的柔软度、丰满度,但在成革其它性能方面效果不理想,越来越不能满足现代皮革各功能要求. 目前成型加脂剂多由结构单一且分支较少的聚合物组成,其结构简单,无法满足高效性和功能性的发展需求<sup>[2]</sup>,并且其与皮革胶原纤维结合度低,易被水或溶剂萃取,造成皮革制品品质下降.

超支化聚合物因其合成方法简便同时又具有树枝状聚合物的大部分性能,因而在近 20 年来受到了人们的广泛关注<sup>[3-5]</sup>. 超支化聚合物外围含有大量的活性官能团,可根据其功能需求,将其进行适当的改性,得到多种功能性结构的聚合物<sup>[6,7]</sup>. 改性后的超支化大分子具有特殊的性能和潜在的应用前景,多应用于药物传输<sup>[8,9]</sup>、阻燃剂<sup>[10]</sup>、涂料<sup>[11]</sup>等方面.

本文利用超支化聚合物独特的优点,在课题组前期的工作基础上,对 CHBP<sub>x</sub> 进行了羧基化改性,得到 MHBP<sub>x</sub>,提高其乳液稳定性,使用 FT-IR 和 <sup>1</sup>H NMR 等分析手段表征了产物的分子结构. 并将改性后的超支化聚合物应用到皮革加脂工序中,通过 MHBP<sub>x</sub> 的线性-超支化结构与皮革胶原的超分子结构的结合,以期提高皮革的加脂性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:端羟基超支化聚酯(CHBP<sub>x</sub>),自制<sup>[12]</sup>;顺丁烯二酸酐:AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙酮:AR,天津市河东区红岩试剂厂;SK-70 加脂剂:工业级,四川德赛尔化工实业有限公司;氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、甲酸均为 AR,天津市达森化工产品销售有限公司.

(2)主要仪器:VECTOR-22 型红外光谱仪,德国布鲁克公司;ADVANCE III 400MHz 型超导核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪,英国

Malvern 公司;MH-YDI 型数字皮革厚度测定仪,陕西科技大学阳光电子研究所;TS-2000-S 型多功能材料试验机,台湾高铁科技股份有限公司;GT-303 型皮革柔软度试验机,高铁检测仪器有限公司;UV-9100 型紫外可见分光光度计,莱伯泰科有限公司.

### 1.2 实验过程

在本课题组前期工作的基础上<sup>[12]</sup>,以椰子油脂肪酸二乙醇酰胺(CDEA)为核分子,二羧甲基丙酸(DMPA)为 AB<sub>2</sub> 单体,对甲苯磺酸(p-TSA)为催化剂,制备出一系列的粘稠状超支化聚合物 CHBP<sub>x</sub>(x 代表第 x 代超支化聚合物).

对合成的端羟基超支化聚酯 CHBP<sub>x</sub> 如图 1 所示进行改性,具体实验步骤如下:在装有搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶中,加入 1 mol CHBP<sub>x</sub> (CHBP<sub>1</sub>、CHBP<sub>2</sub>、CHBP<sub>3</sub>),加热至 90 °C 后,充分搅拌条件下缓慢滴加溶解于 30 mL 丙酮的顺丁烯二酸酐,其 CHBP<sub>x</sub> 和顺丁烯二酸酐的摩尔比为 1 : 1.4,反应 4 h 后,减压蒸除丙酮,随后冷却至室温.

用蒸馏水多次洗去未参与反应的原料,减压过滤,保留滤饼,80 °C 真空干燥,再用浓度为 1 mol/L 的 NaOH 溶液中和至 pH 为 6.5~7.0,即得到部分羧酸根化的淡黄色固体产品 MHBP<sub>1</sub>,MHBP<sub>2</sub>,MHBP<sub>3</sub>. CHBP<sub>x</sub> 及 MHBP<sub>x</sub> 的合成路线如图 1 所示. 使用同样的方法合成 MHBP<sub>2</sub> 与 MHBP<sub>3</sub>,其反应率分别为 98.74%、90.87% 以及 82.74%.

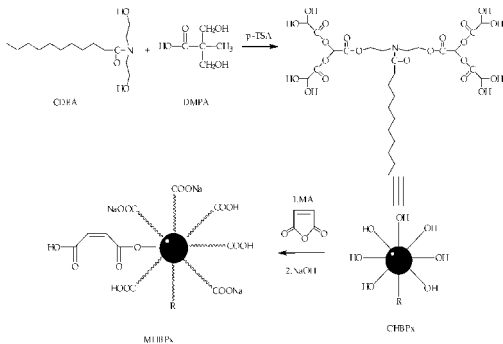


图 1 MHBP<sub>x</sub> 合成路线图

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 酸值测定

采用国标 GB/T 6365-2006<sup>[13]</sup> 测定. 称取

1.000 0 g待测样品,置于锥形瓶中,加入 20 mL 无水乙醇并晃动锥形瓶使样品完全溶解.以酚酞试剂(10 g/L 体积分数为 95%的乙醇溶液)作指示剂,用 0.1 mol/L 氢氧化钾标准溶液滴定,体系突变为淡粉色时即为终点.

1.3.2 FT-IR 分析

利用涂膜法称取 0.1 g 样品溶于 5 mL 乙醇溶液中,并均匀涂于 KBr 盐压片上,用德国 Bruker 公司 Vector-22 型傅立叶红外光谱仪测定了聚合物的红外光谱,扫描范围 400~4 000 cm<sup>-1</sup>.

1.3.3 <sup>1</sup>H-NMR 分析

采用德国 Bruker ADVANCE III 400 MHz 型超导核磁共振波谱仪进行检测,溶剂为 CDCl<sub>3</sub>,TMS 为内标.

1.3.4 乳液稳定性分析

将 MHBP<sub>x</sub> 系列产品配置成 1:9 的乳液,静置 24 h 观察,用分光光度计测定样品在波长 500 nm 处的吸光度.

1.3.5 乳液粒径分析

将 MHBP<sub>x</sub> 系列产品配置成质量分数为 1%的水溶液,采用英国 Malvern 公司 Zetasizer Nano-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪测定样品的胶束的粒径.

1.3.6 平均厚度及部位差率测定

加脂前,在每个革样的背脊部和腹胛部分别等距离取 5 个点.利用 MH-YDI 型数字皮革厚度测定仪测量厚度,取平均值即为革样的平均厚度.加脂后,在相同部位再测一次.增厚率、部位差率和部位差变化率按下式计算<sup>[14]</sup>.

增厚率(%)=[(加脂后革的平均厚度-加脂前革的平均厚度)]/加脂前革的平均厚度×100%

部位差率(%)=[(背部平均厚度-腹部平均厚度)]/腹部平均厚度×100%

部位差降低率(%)=[(加脂前部位差率-加脂后部位差率)]/加脂后部位差率×100%

1.3.7 柔软度、机械性能和透水汽性测定

采用 GT-303 型皮革柔软度试验机测定皮革样品的柔软度,采用 TS-2000-S 型多功能材料试验机测定皮革样品的拉伸强度和撕裂强度.其测试步骤均按照标准<sup>[15]</sup>进行测定.

1.4 MHBP<sub>x</sub> 在皮革加脂中的应用

对绵羊皮复鞣革背脊线左右对称取样.然后按照表 1 进行加工,工艺中所有化料的用量均以绵羊皮蓝湿革的质量为基准.合成产物的加脂用量

8%、加脂时间 1 h 和加脂温度 55 ℃.

表 1 绵羊皮蓝湿革加脂工序

工序	用量/%	化料名称	时间/min	温度/℃	pH
水洗	200	水	10	40	
	100	水		55	
加脂	8	MHBP <sub>x</sub> 或 SK-70	60		3.5~4.0
	1	甲酸		30	
水洗	200	水	10	40	

2 结果与讨论

2.1 合成条件的正交试验优化

设反应中共加入 M mol 顺丁烯二酸酐,其中有 A mol 参与了反应,B mol 未参与反应,反应体系总质量为 C g,反应结束后测得的反应体系的酸值为 N mgKOH/g,则有:

A+B=M (1)

A+2B=N·C·10<sup>-3</sup>/56.1 (2)

式(2)中:56.1 表示 KOH 的摩尔质量.

联立上两式可解得 A、B 值,于是 B/A×100%就可以表示为马来酸酐的反应率.以该反应率为指标,对 MHBP<sub>1</sub> 反应时的时间、温度和原料配比(MHBP<sub>1</sub> 的羟基摩尔数:MA 的摩尔数)进行正交实验优化,影响反应率的因素水平选择情况如表 2 所示,正交试验参数设计及作为衡量指标的实验结果如表 3 所示.为了减少误差,表 3 中设有误差列,并且所有实验结果均为三组重复实验的平均值.

表 2 因子水平表

	时间/h	温度/℃	MHBP <sub>1</sub> :MA (mol:mol)
1	3	80	1:1.0
2	4	90	1:1.2
3	5	100	1:1.4

表 3 试验结果与计算表

	时间/h	温度/℃	MHBP <sub>1</sub> :MA	误差列	反应率/%
1	3	80	1:1.0	1	63.74
2	3	90	1:1.2	2	84.39
3	3	100	1:1.4	3	93.59
4	4	80	1:1.2	3	81.39
5	4	90	1:1.4	1	98.74
6	4	100	1:1.0	2	74.21
7	5	80	1:1.4	2	84.81
8	5	90	1:1.0	3	63.16
9	5	100	1:1.2	1	91.83
K <sub>1</sub>	241.72	229.94	201.11	254.31	
K <sub>2</sub>	254.34	246.29	257.61	243.41	
K <sub>3</sub>	239.80	259.63	277.14	238.14	
$\bar{K}_1$	80.57	76.65	67.04		
$\bar{K}_2$	84.78	82.10	85.87		
$\bar{K}_3$	79.93	86.54	92.38		
R	4.85	9.89	25.34		
组合	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>		

根据正交试验直观分析原则,以马来酸酐的反应率为衡量指标,计算因素 A、B、C 以及空列,其对应的水平号为  $i(i=1,2,3)$ ,各自的实验结果均值以及各因素对应的极差  $K$ ,结果如表 3 所示.对于反应率的影响因素,由表 3 可以看出,由于极差  $K_3>K_2>K_1$ ,所以各因素影响改性效果从主到次的顺序为  $C>B>A$ ,即反应原料比>反应温度>反应时间.同时  $A_2>A_1>A_3, B_3>B_2>B_1, C_3>C_2>C_1$ ,即对应的最优方案为  $C_3B_3A_2$ ,即最佳反应条件为反应时间 4 h,反应温度 100 ℃,反应原料比 1 : 1.4,其水平均值图如图 2 所示.

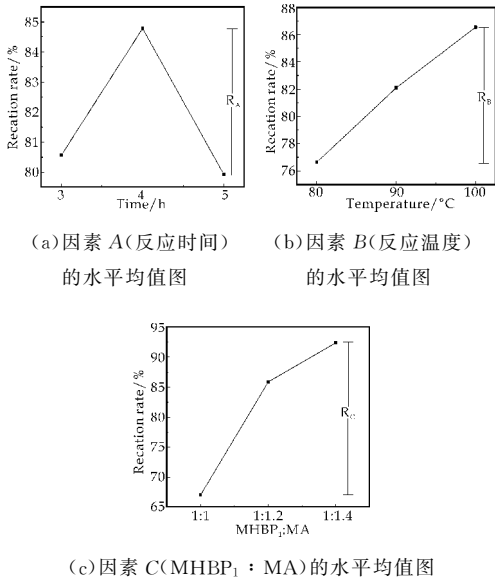


图 2 因素 A、B 和 C 的水平均值图

同时,为了进一步确定最优的反应条件,采用方差分析技术对表 3 进行数据处理,得到表 4.由方差分析结果可以得到,因素 A(反应时间)和因素 B(反应温度)在显著性水平(0.05)以上,其  $F_A$  比和  $F_B$  比小于  $F_{0.05}(2,2)=19.0$ ,对马来酸酐的反应率影响不显著,表明两因素对反应促进作用影响不大;因素 C 在  $\alpha=0.05$  水平上,  $F_C$  大于 19,对马来酸酐的反应率影响显著,表明反应原料比对反应率有很大的影响.对于因子 A 和 B 可选择任意水平,对于因子 C 应取反应原料比 1 : 1.4.

表 4 方差分析及其系数显著性检验

	S	df	MS	F	$F_{0.05}(2,2)$
时间	41.59	2	20.80	0.92	19.00
温度	147.42	2	73.71	3.25	
MHBP <sub>1</sub> : MA	1039.36	2	519.68	22.92	
误差	45.34	2	22.67		
中和	1273.71	8			

然而,根据  $B/A$  计算出的反应率没有考虑到副反应的影响.当反应体系的温度高于 100 ℃时,

羟基与顺丁烯二酸酐反应得到的顺丁烯二酸单酯会与其他羟基发生脱水酯化反应生成顺丁烯二酸双酯,这个反应可能在分子内发生,也可能在分子间发生,这会分别导致分子内闭环或分子体积增大,两种副产物均对产品性能有不利的影响.为了尽量避免副反应的发生,反应温度应控制在水的沸点以下,所以本实验采用的反应温度 90 ℃,即实验组 5,在该条件下,计算得到的反应率达到了 98.74%,为 9 组反应的最高值.

2.2 结构分析

图 3 为 CHBP<sub>1</sub> 和 MHBP<sub>1</sub> 的红外谱图.对比谱图可发现,在 3 562  $\text{cm}^{-1}$  处羟基的伸缩振动峰变弱,并且吸收带向高频移动,在 MHBP<sub>1</sub> 上,在 2 572  $\text{cm}^{-1}$  处出现弱吸收峰为羧基的氢键缔合峰,2 925  $\text{cm}^{-1}$  和 2 854  $\text{cm}^{-1}$  为饱和碳氢键振动吸收峰,3 056  $\text{cm}^{-1}$  为顺丁烯二酸酐中的不饱和双键吸收峰,1 635  $\text{cm}^{-1}$  处的尖峰是酰胺键的特征吸收峰,1 730  $\text{cm}^{-1}$  处为羧基中的 C=O 和酯基中的 C=O 相互重叠的吸收峰,并且峰强增大.羧基特征峰和不饱和双键吸收峰的出现证明了顺丁烯二酸酐参与的酯化反应的顺利进行.结果表明,顺丁烯二酸酐已接枝到 CHBP<sub>1</sub> 上生成了 MHBP<sub>1</sub>.

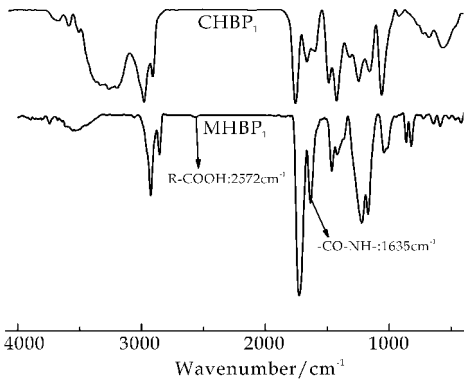


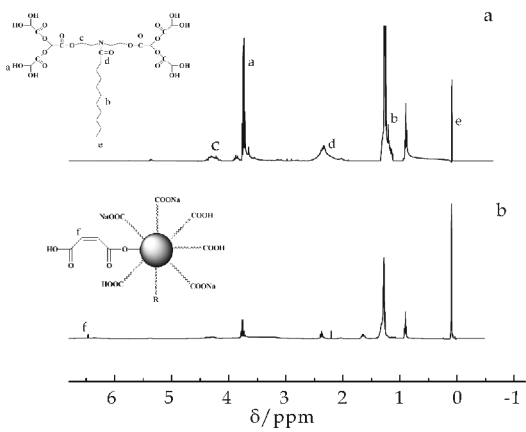
图 3 CHBP<sub>1</sub> 和 MHBP<sub>1</sub> 的 FT-IR 图

通过<sup>1</sup>H NMR 对产物结构进一步确定,图 4 为 CHBP<sub>1</sub> 和 MHBP<sub>1</sub> 的<sup>1</sup>H NMR 图.  $\delta=3.95$  处为 -OH 的吸收峰,  $\delta=1.0\sim1.5$  处为烷基长链的吸收峰,  $\delta=4.2$  处小峰为  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}$  的吸收峰,从图 3a 曲线到图 3b 曲线,可以明显看到  $\delta=3.95$  处为 -OH 的吸收峰减少,并且在  $\delta=6.50$  处出现  $-\text{CH}=\text{CH}-$  的吸收峰,说明顺丁烯二酸酐已经与 CHBP<sub>1</sub> 中的羟基发生反应,生成预期产物.

2.3 产物乳液稳定性分析

图 5 为 MHBP<sub>1</sub> 乳液与 CHBP<sub>1</sub> 乳液体系随着时间的增加,其吸光度的变化,并由其线性关系得





a:CHBP<sub>1</sub>; b:MHBP<sub>1</sub>

图 4 CHBP<sub>1</sub> 和 MHBP<sub>1</sub> 的<sup>1</sup>H NMR

到斜率,随着时间的增长,直线斜率越趋于零,说明乳液越稳定,MHBP<sub>1</sub> 的斜率明显大于 CHBP<sub>1</sub> 且为零,说明 MHBP<sub>1</sub> 乳液稳定.同时,将 MHBP<sub>x</sub> 三代产物静置 24 h 均能保持不分层、无浮油,MHBP<sub>x</sub> 系列产品的分子外围存在羧酸根离子,属于阴离子型产品,分子间会发生电荷排斥,有利于其水

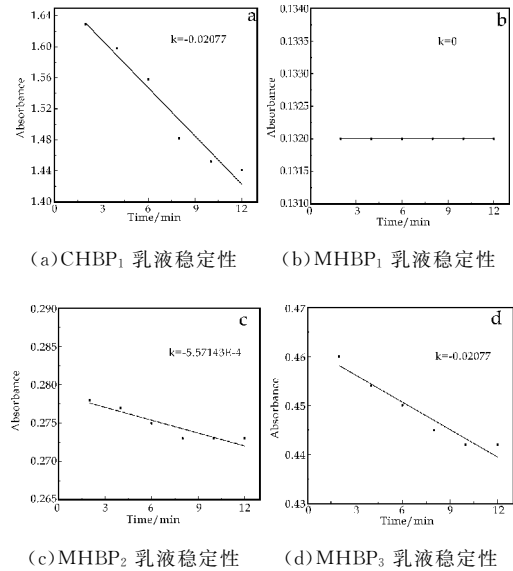


图 5 CHBP<sub>1</sub>、MHBP<sub>1</sub>、MHBP<sub>2</sub> 和 MHBP<sub>3</sub> 乳液稳定性图

乳液的稳定存在.

2.4 乳液粒径分析

图 6 为 MHBP<sub>x</sub> 系列产品的乳液粒径分布图.从图 6 可以看出,随着产物代数的增长,乳液粒径呈逐渐增大的趋势.三种产物的乳液粒径分别为 123.8 nm、348.9 nm 和 412.1 nm.这是由于随着产物代数的升高,分子体积增大,相应的乳液粒径必定也随之增大.由于乳液粒径影响乳液的渗透性,乳液粒径小的易于渗透到皮革纤维内部<sup>[16]</sup>,所

以三种产物的渗透性随代数增长逐渐减小.

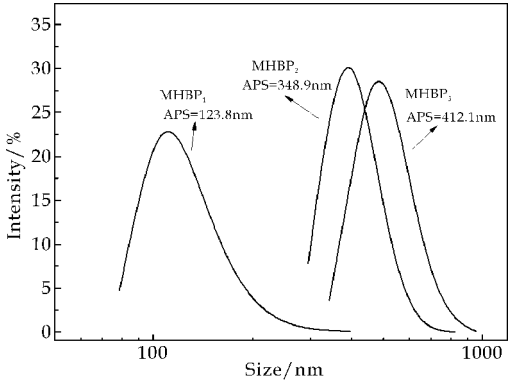


图 6 MHBP<sub>x</sub> 乳液粒径分布图

2.5 MHBP<sub>x</sub> 在皮革加脂中的应用

分别以 MHBP<sub>x</sub> 和 SK-70 对蓝湿革进行加脂,在同一块绵羊皮上按照表 1 的工艺对三种产物进行皮革加脂实验,为了使结果更为准确可靠,在进行皮革性能测试时,试样均在每块皮的背脊部取样,将加脂后的皮革放置在阴凉处晾晒.对加脂后的产品进行性能测试.

图 7 为皮革加脂后的增厚率和部位差降低率.结果表明,随着产物代数的增大,产物分子的体积增大,隔离胶原纤维的作用增加,使胶原纤维更易发生相对滑移,但是,从图 7 中看出,成革增厚率从 26.25%降低到 14.78%,这是因为随着产物代数的增加,随着分子外围羧基数会逐渐增多,产物上的羧基可以与皮革胶原纤维上的羟基、氨基等形成氢键,羧基数越多,氢键作用越强,胶原纤维间距减小,导致皮革增厚率降低,在两种因素的共同作用下,超支化结构的交联作用高于隔离作用,使胶原纤维间隔变小,导致增厚率减小.除此之外,皮革部位差降低率从 1.29%明显增加到 23.26%,且 MHBP<sub>1</sub> 的部位差降低率小于市售加脂剂 SK-10,是因为超支化分子具有一定的分子量分布<sup>[17]</sup>,所以产物分子的体积大小也存在一定的分子量分布,不同体积大小的产物分子嵌入皮革胶原纤维间时,其填充作用不同,导致填充的部位差增大.

图 8 为皮革加脂后的柔软度和透水汽性.结果表明,随着产物代数的增大,成革柔软度从 9.06%降低到 8.42%,进一步说明,产物对胶原纤维交联作用强于隔离作用,不利于胶原纤维的相对滑移,降低成革柔软度.同时,透水汽性增大,但是透水汽性变化不明显,对皮革影响较小,这是由于产物结构中存在超支化结构,其结构中存在空腔,导致对成革的透水汽性影响较小.

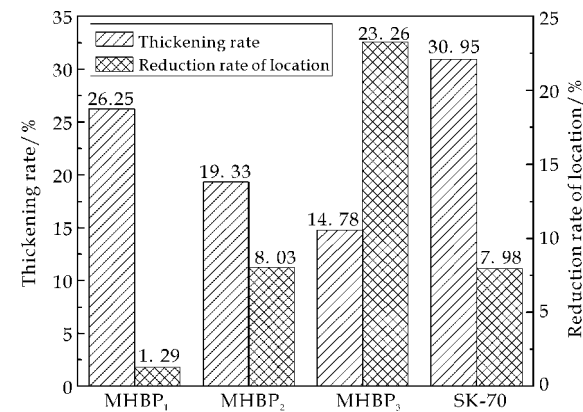


图 7 皮革平均增厚率以及部位差变化率图

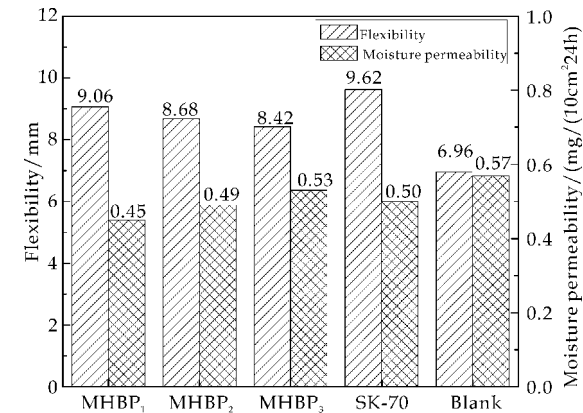


图 8 柔软度和透水汽性图

图 9 为皮革加脂后的拉伸强度和撕裂强度. 随着产物代数的增大, 拉伸强度从 19.35 N/mm<sup>2</sup> 增加到 21.05 N/mm<sup>2</sup>, 但增强幅度不大, 撕裂强度有了很大的提高, 这可能是因为氢键作用增强以及超支化分子的交联作用, 在一定程度上能够提高成革的机械性能, 使成革更坚韧.

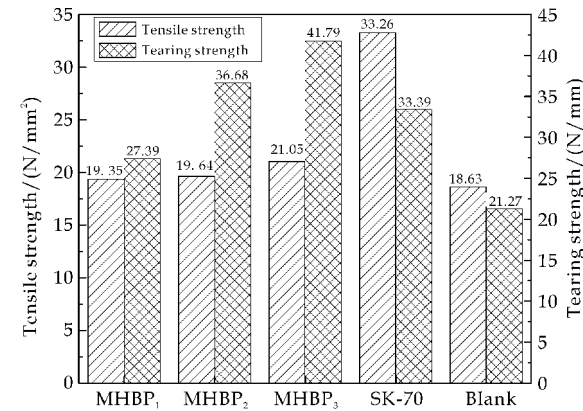


图 9 拉伸强度和撕裂强度图

通过将 MHBP<sub>x</sub> 的线性-超支化结构引入皮革中, 使其与皮革胶原的超分子结构结合, 并且由于 MHBP<sub>x</sub> 具有两亲性和疏水性使纤维间距增大, 以期提高皮革的加脂性能, 除此之外, 多端基能够与皮革纤维之间产生交联作用, 可与胶原纤维牢固结

合, 其结合机理示意图如图 10 所示.

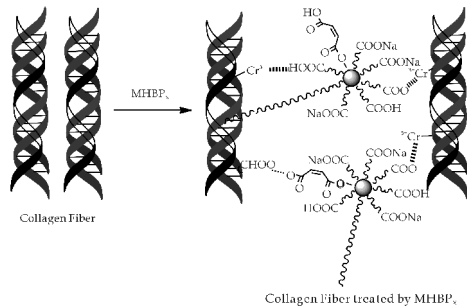


图 10 胶原蛋白纤维与 MHBP<sub>x</sub> 交联示意图

### 3 结论

以 CHBP<sub>x</sub> 和顺丁烯二酸酐为原料, 合成 MHBP<sub>x</sub>, 并进行中和反应, 制备出阴离子型聚合物 (MHBP<sub>1</sub>、MHBP<sub>2</sub>、MHBP<sub>3</sub>), 通过 FT-IR 和 <sup>1</sup>H NMR 等手段表征了 MHBP<sub>x</sub> 的分子结构, 通过对 CHBP<sub>x</sub> 的羧基化改性之后得到的 MHBP<sub>x</sub>, 乳液稳定性能明显的增大. 同时, 将合成型加脂剂应用于绵羊皮加脂工艺, 测试其成革性能, 结果表明该类产品能够提高成革柔软度与撕裂强度, 因此, MHBP<sub>x</sub> 有望作为一种新型加脂剂应用于皮革工艺中, 从而改善皮革加脂性能.

### 参考文献

- [1] 周华龙. 皮革化工材料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.
- [2] 王学川, 张 婷, 王海军, 等. 多端羧基聚合物皮革加脂复鞣剂的合成及应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30 (11): 15-19.
- [3] Jan S, Daniel L, Ulrike K J, et al. Hyperbranched polyols via copolymerization of 1,2-butylene oxide and glycidol: Comparison of batch synthesis and slow monomer addition [J]. Macromolecules, 2016, 49(1): 38-47.
- [4] Liu Y, Yu C, Jin H, et al. A supramolecular janus hyperbranched polymer and its photoresponsive self-assembly of vesicles with narrow size distribution[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(12): 4 765-4 770.
- [5] Caminade A M, Yan D, Smith D K. Dendrimers and hyperbranched polymers[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(12): 3 870-3 873.
- [6] Saptarshi C, Ramakrishnan S. Understanding self-segregation of immiscible peripheral segments in pseudodendritic hyperbranched polydithioacetals: Formation of improved janus structures[J]. ACS Macro Letters, 2014, 3(9): 953-957.
- [7] Jiang W, Zhou Y, Yan D. Hyperbranched polymer vesicles: From self-assembly, characterization, mechanisms,

- and properties to applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(12): 3 874-3 889.
- [8] Huo M, Yuan J, Tao L, et al. Redox-responsive polymers for drug delivery: From molecular design to applications[J]. Polymer Chemistry, 2014, 5(5): 1 519-1 528.
- [9] Hu X, Liu G, Li Y, et al. Cell-penetrating hyperbranched polyprodrug amphiphiles for synergistic reductive milieu-triggered drug release and enhanced magnetic resonance signals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 137(1): 362-368.
- [10] Yi Z, Jincheng W. Preparation of novel hyperbranched flame-retardant polymer and its application into natural rubber systems[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(4): 2 385-2 394.
- [11] Jiang P, Gu X, Zhang S, et al. Synthesis, characterization, and utilization of a novel phosphorus/nitrogen-containing flame retardant[J]. Industrial and Engineering Chemis-

try Research, 2015, 54(11): 2 974-2 982.

- [12] 王学川, 李 洋, 王海军. 烷醇酰胺的超支化改性及其表征[J]. 功能材料, 2016, 47(2): 2 108-2 111.
- [13] GB/T 6365-2006, 表面活性剂游离碱度或游离酸度的测定滴定法[S].
- [14] 卢 荣, 李闻欣, 卢行芳, 等. 菜籽油聚合物加脂剂的应用研究[J]. 皮革化工, 2005, 22(1): 29-44.
- [15] 罗晓民, 丁绍兰, 周庆芳. 皮革理化分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 304-315.
- [16] 王学川, 李 洋, 王海军, 等. 改性超支化聚甘油醚的制备及应用[J]. 精细化工, 2015, 32(12): 1 398-1 401, 1 436.
- [17] Son S Y, Shin E, Kim B S. Redox-degradable biocompatible hyperbranched polyglycerols: Synthesis, copolymerization kinetics, degradation, and biocompatibility [J]. Macromolecules, 2015, 48(3): 600-609.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 15 页)

### 3 结论

(1) #1 晶须强度指标呈现有升有降的变化趋势, 添加助剂前后较佳用量均为 15%, 抗张强度、耐折度、留着率分别提高了 4.26%、6.25%、19.12%, 撕裂强度下降了 8.44%, 二元助留体系效果不是很显著. 改性后撕裂度和留着率有小幅提高, 分别提高 1.28%、8.97%, 但抗张强度和耐折度下降幅度较大, 分别下降 15.07%、50%, 在用量 30% 时改性前后的强度和留着基本接近, 故实验中的改性方法对无水晶须效果不甚明显.

(2) #2 晶须强度指标基本呈现下降趋势, 留着率提高显著, 较佳用量在 10%~15%, 留着率在 5%~7% 提高到 25% 左右, 但留着率的绝对值较低, #2 晶须的应用效果不很理想.

(3) #3 晶须强度指标的变化趋势与 #1 相似, 不同的是留着率增加同时强度不降反升, 较佳用量为 20%, 添加助剂后抗张强度、撕裂强度、耐折度和留着率分别提高了 1.24%、3.33%、55.56% 和 13.40%, 幅度不大但趋势向好. 改性后 (#4 晶须) 效果明显, 抗张强度、撕裂强度、耐折度和留着率较改性前分别提高了 7.54%、3.59%、7.14% 和 89.96%, 留着率大幅提高的同时各强度指标也有所增加.

综合考虑, #4 晶须用于造纸效果更佳.

### 参考文献

- [1] 周乐光. 矿石学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [2] X. L. Hu, M. Yu. Study of calcium sulfate whiskers modified bismaleimide resin by friction and wear properties [J]. Acta Polym. Sin, 2006(5): 686-691.
- [3] 李鸿魁, 李新平, 王惠琴, 等. 石膏微纤维用于纸张增强的初步研究[J]. 中国造纸, 2005, 24(2): 23-25.
- [4] J. C. Wang, L. J. Tang, D. Wu. Application of modified calcium sulfate whisker in methyl vinyl silicone rubber composites[J]. Polym. Compos, 2012(20): 453-461.
- [5] 韩跃新. 石膏的应用及其深加工研究[J]. 矿产保护与利用, 1998(1): 10-12.
- [6] 卢振华, 高玉杰, 刘红娟, 等. 磷石膏晶须在造纸中应用初步研究[J]. 天津科技大学学报, 2010, 25(5): 35-37.
- [7] 操 欢, 朱星宇, 袁世炬. 石膏晶须及其在造纸上的应用[J]. 湖北造纸, 2012(S1): 83-85.
- [8] 李鸿魁, 李新平, 王惠琴, 等. 石膏微纤维用于纸张增强[J]. 纸和造纸, 2005, 24(6): 58-59.
- [9] 李鸿魁, 李新平, 王惠琴, 等. 纸浆打浆度对石膏微纤维增强效果的影响[J]. 中华纸业, 2005, 26(8): 35-37.
- [10] 梅秦源, 杨明柱, 王 磊, 等. 石膏微纤维对纸张物理性能的影响[J]. 造纸科学与技术, 2014, 33(5): 23-26.
- [11] 朱星宇, 付开乔, 操 欢, 等. 石膏晶须在造纸助滤体系的应用及其与碳酸钙的比较[J]. 造纸科学与技术, 2015, 34(1): 29-33.
- [12] 陈 平. 结晶矿物学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0023-05

# 羧基改性磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的制备及吸铬性能研究

李闻欣, 李 珺, 张金金

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**用柠檬酸对共沉淀法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米颗粒进行羧基改性,获得表面带有羧基官能团的磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米吸附剂.通过 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、红外光谱仪(FT-IR)、热重分析仪(TGA)等对改性前后材料的结构与形态分别进行了表征,证明改性前后粒子的晶体结构未发生变化且 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面成功带有羧基官能团.还研究了改性后材料对三价铬的吸附性能,结果表明,在铬液质量浓度为 30 mg/L,pH 为 6,吸附时间为 60 min,吸附温度为 30℃,使用 0.15 g 吸附剂对三价铬的吸附效果最佳,去除率达 92.09%.吸附过程符合 Freundlich 吸附等温线和准二级动力学模型.

**关键词:**羧基改性; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 磁性; 三价铬; 吸附

**中图分类号:**X7                      **文献标志码:**A

## Study on preparation and adsorption for Cr (Ⅲ) of carboxyl-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanomaterials

LI Wen-xin, LI Jun, ZHANG Jin-jin

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

**Abstract:**The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles were prepared by co-precipitation method, and they were modified by citric acid to obtain the carboxyl-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic adsorbent. The materials before and after being modifying were characterized by XRD, TEM, FT-IR, and TGA respectively. The results indicated that the crystal structure of the particles did not change before and after modification and the carboxyl functional groups were successfully grafted on the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The magnetic adsorbent was then used to remove Cr (Ⅲ) from aqueous solution. The adsorption results showed that the optimal adsorption efficiency for 30 mg/L chromium solution was obtained within 60 minutes when 0.15 g adsorbents were applied at 30 ℃ and pH 6, the rate of removal was increased to 92.06%. The adsorption capacity conformed to the freundlich isotherm equation model and the pseudo-second-order kinetic model.

**Key words:**carboxyl-modified; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; magnetic; Cr (Ⅲ); adsorption

\* 收稿日期:2016-10-15

基金项目:山东德信皮业有限公司研究基金项目(2012)

作者简介:李闻欣(1968—),女,湖南邵阳人,副教授,博士,研究方向:皮革工业清洁生产技术



## 0 引言

铬鞣在制革工艺中占有无可替代的重要地位,但传统铬鞣工艺铬的吸收率仅为 60%~70%<sup>[1]</sup>,其余未被吸收的铬离子随废水排放,若不加处理,不仅会抑制水体的自净化作用,对水生生物危害严重,而且  $\text{Cr}^{3+}$  在特定的条件下可能被氧化为  $\text{Cr}^{6+}$ ,造成更为严重的环境污染<sup>[2-4]</sup>. 因此对含铬废水的有效处理是当今环境保护的重要研究课题. 目前含铬废水的治理方法有化学沉淀法<sup>[5]</sup>、吸附法<sup>[6]</sup>、离子交换法<sup>[7]</sup>、电解法<sup>[8]</sup>、生物法<sup>[9]</sup>及膜分离法<sup>[10]</sup>等,其中吸附法由于操作简便,处理效果好,成本低等优点,成为重金属离子去除的主要方法之一<sup>[11]</sup>. 使用传统的吸附剂如活性炭、硅藻土、膨润土等吸附含铬废水,可实现良好的去除效果,但这些吸附剂易达到饱和而失去吸附效果,吸附后吸附剂难以从水中分离. 因此研究新型、高效、易于分离的吸附剂以满足含铬废水的处理需求十分必要.

磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料兼具纳米材料特性和磁学性质,广泛应用于生物医学<sup>[12]</sup>、污水处理<sup>[13]</sup>、锂离子电池<sup>[14]</sup>等领域. 粒径小于 20 nm 的磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料具有超顺磁性,能够为外加磁场所控制,其比表面积大,传质阻力小,易于进行磁分离回收,使其成为吸附剂的理想材料<sup>[15]</sup>. 但由于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面原子配位不足且比表面能较高,使得表面原子具有高活性,易形成团聚体. 因此对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  进行表面修饰改性,以改变其表面电荷、反应活性和功能特性,进一步增强稳定性和分散性,已成为近年的研究热点之一.

本研究通过制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子并对其表面进行羧基改性,使  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面带有羧基,一方面改善  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子的团聚现象,另一方面其表面的羧基官能团可与废水中的  $\text{Cr}^{3+}$  反应,实现对含铬废水的有效吸附,同时吸附完成后借助外加磁场可使吸附剂从废水中快速分离.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

(1) 主要试剂: 硫酸亚铁、三氯化铁、氨水(25%)、乙酸钠、碳酸钠、EDTA(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司); 柠檬酸(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (上海展云化工有限公司).

(2) 主要仪器: D/max2200PC X 射线衍射仪

(XRD, 日本理学公司); SAT409PC 同步热分析仪(TG-DSC, 德国 NETZSCH 公司); HITACHI H-600 透射电子显微镜(TEM, 日本日立公司); Bruker VERTEX 70 红外光谱仪(FT-IR, 德国 BRUKER 公司); 721-P 可见分光光度计(上海现科仪器有限公司); SHZ-82 恒温振荡器(金坛市富华仪器有限公司); AM300L-H 实验室数显电动搅拌机(上海昂尼仪器仪表有限公司).

### 1.2 吸附剂的制备

#### 1.2.1 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

称取  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  8.61 g,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  5.05 g( $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1.75$ ), 溶于 86.3 g 去离子水, 氮气氛围下于 60 °C 搅拌 10 min, 氨水通过恒压滴液漏斗逐渐滴入三口烧瓶中, 使三口烧瓶中的溶液颜色由红棕变为褐色, 最终变为黑色, 继续搅拌 30 min, 降温出料. 使用去离子水和乙醇重复洗涤调节 pH 至 7, 并用磁铁分离, 得到磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  黑色流体, 于 50 °C 真空干燥 4 h.

#### 1.2.2 羧基改性磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的制备

称取上述所制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子 3 g, 将其溶于 100 mL 水中超声 30 min, 在氮气保护下加入 1.5 g 柠檬酸并于 60 °C 搅拌 1 h, 冷却出料, 使用去离子水和乙醇重复洗涤去除多余柠檬酸, 并用磁铁进行分离, 于 50 °C 真空干燥 12 h, 得到羧基改性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性纳米粒子.

### 1.3 仪器表征

使用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)对制备的磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米材料进行晶型分析. 使用 HITACHI H-600 透射电子显微镜(日本日立公司)对改性前后材料形貌进行观察. 使用 Bruker VERTEX 70 红外光谱仪(德国 BRUKER 公司)对改性前后材料进行表征. 使用 SAT409PC 同步热分析仪(德国 NETZSCH 公司)对改性前后材料进行热重分析.

### 1.4 羧基改性磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对三价铬的吸附

配制 30 mg/L  $\text{Cr}^{3+}$  溶液, 吸取 100 mL 于锥形瓶中, 使用 1 mol/L 的 HCl 和 1 mol/L 的 NaOH 调定溶液 pH 值分别为 2~6, 加入 0.1 g 吸附剂, 恒温震荡 1 h 后, 磁铁分离吸附剂, 使用 EDTA 比色法测定上清液中  $\text{Cr}^{3+}$  含量, 以考察不同 pH 值对吸附效果的影响. 在考察吸附剂用量的影响时, 分别取 0.05~0.25 g 的吸附剂, 加入 100 mL, pH 为 6, 初始浓度为 30 mg/L 的  $\text{Cr}^{3+}$  溶液. 在考察不同吸附时间对吸附效果的影响时, 取 0.15 g 吸附

剂加入到 100 mL, pH6, 初始浓度为 30 mg/L 的 Cr<sup>3+</sup> 溶液中振荡吸附不同时间. 所有吸附实验均是在 30 ℃ 条件下重复进行三次, 实验结果取平均值.

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征

2.1.1 XRD 分析

通过对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性前和改性后进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示.

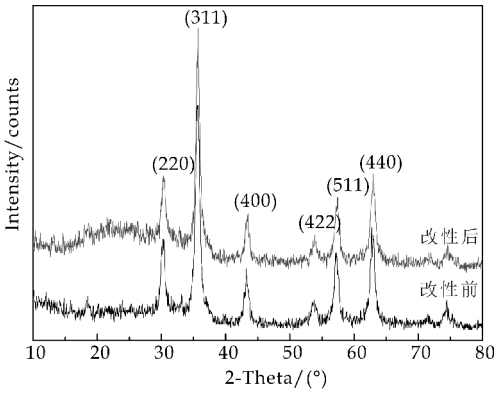


图 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性前和改性后 XRD 图

由图 1 可清楚看出, 改性前和由羧基改性后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图上都有六个典型尖锐的衍射峰, 分别对应为反尖晶石型 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在 (220), (311), (400), (422), (511) 以及 (440) 面的吸收峰, 其与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的特征峰标准卡片 JCPDS (JCPDS-19-0629) 相一致, 说明产物为反尖晶石型的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 结晶状态良好<sup>[16]</sup>. 且周围都没有杂质峰出现, 证明被羧基改性前后产物的晶体结构没有发生变化.

2.1.2 TEM 分析

使用 TEM 分别对改性前后材料进行形貌观察, 结果如图 2 所示. 由图 2 可看出, 纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子呈球形, 尺寸 10 nm 左右, 聚集状分布, 这与纳米材料本身易团聚的特性有关. 使用柠檬酸修饰后, 粒子大小无明显变化, 但分散性明显改善.

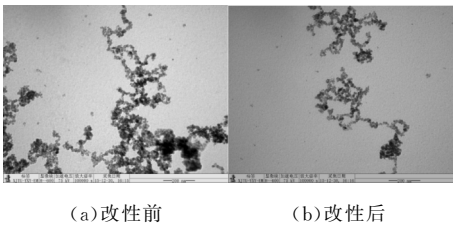


图 2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性前和改性后 TEM 图

2.1.3 FT-IR 分析

图 3 显示了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性前和改性后的红外谱图. 在 580 cm<sup>-1</sup> 左右二者均出现 Fe—O 的伸缩振动峰. 经柠檬酸修饰后, 出现了 1 645 cm<sup>-1</sup> 和 1 570

cm<sup>-1</sup> 的新特征吸收峰, 二者分别代表 —COO 基团的非对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰. 1 398 cm<sup>-1</sup> 处出峰表明有 —CH<sub>2</sub> 的存在. 这些证据均说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子表面成功修饰上了柠檬酸.

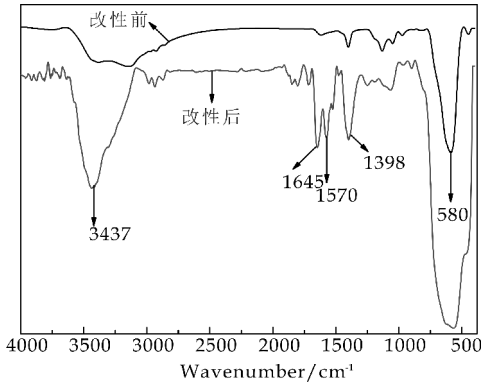


图 3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性前和改性后 FT-IR 图

2.1.4 TGA 分析

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性前和改性后的热重测试结果如图 4 所示. 由图 4 可看出, 加热到 600 ℃, 纯的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和羧基改性后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的质量损失分别为 8.84% 和 20.26%. 改性前后材料的失重都可划分为两个阶段, 第一阶段在 0~100 ℃ 均发生明显失重, 此时为纳米材料表面吸附的乙醇和水的蒸发分解<sup>[17]</sup>, 在第二阶段 100 ℃~600 ℃, 对比纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 羧基改性后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 发生明显持续失重, 对应为表面结合的柠檬酸分子的分解. 这进一步证明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面成功修饰了柠檬酸分子.

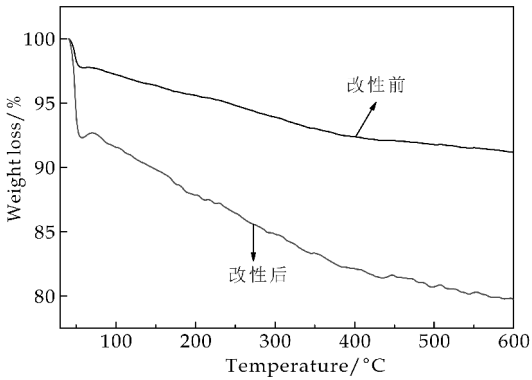


图 4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 改性前和改性后 TGA 图

2.2 羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子对于 Cr<sup>3+</sup> 吸附的影响因素研究

采用单因素优化实验, 分别改变溶液 pH, 吸附剂的用量、吸附时间等因素, 确定最优吸附条件. 结果如图 5~7 所示.

从图 5 可以看出, 随着 pH 的升高, 等量的吸附剂对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附效果也越来越好, 这是因为在低 pH 时, 溶液中的 H<sup>+</sup> 含量较高, 这些 H<sup>+</sup> 会与吸

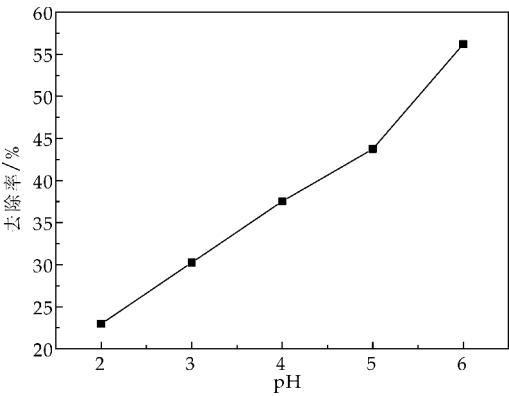


图 5 pH 对 Cr<sup>3+</sup> 去除效果的影响

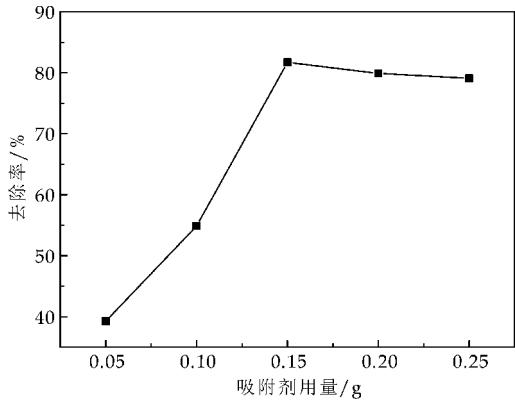


图 6 吸附剂用量对 Cr<sup>3+</sup> 去除效果的影响

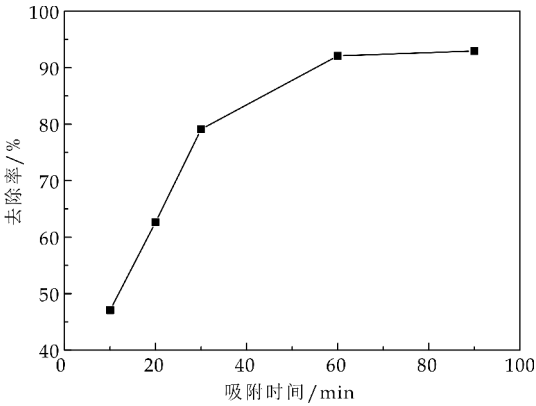


图 7 吸附时间对 Cr<sup>3+</sup> 去除效果的影响

吸附剂表面的羧基结合反应, 抢占了 Cr<sup>3+</sup> 的结合位点, 影响 Cr<sup>3+</sup> 的吸附去除, 造成 Cr<sup>3+</sup> 的低吸附. 当 pH<2 时, 溶液酸性太强会导致吸附剂发生部分溶解<sup>[18]</sup>, 因此在此不做研究. 随着 pH 升高, 体系中的 H<sup>+</sup> 含量随之减少, 同时吸附剂表面的羧基会解离出质子而使得吸附剂表面带负电荷, 必然会吸附更多带有正电荷的 Cr<sup>3+</sup>, 因此吸附去除率升高. 当 pH>6 时, 有研究表明, 调整 pH 值在 8.5~9.5 时, 即产生 Cr(OH)<sub>3</sub> 沉淀<sup>[19,20]</sup>. 因此为了排除铬沉淀作用的干扰, 本实验的最佳吸附 pH 为 6.

由图 6 可知, 当铬液的浓度一定时, 随着吸附剂用量的增加, 对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附效果逐渐升高, 使用 1.5 g 吸附剂时, 去除率达到最高. 这是因为随着吸附剂用量的增加, 吸附剂表面羧基官能团含量越多, 活性位点增多, 吸附面积增大, 从而有利于吸附的进行. 但当吸附剂的用量高于 0.15 g 时, 去除率反而略有下降, 这可能是因为吸附剂用量变大, 吸附剂自身产生一定的聚集, 造成吸附不完全. 因此, 吸附 Cr<sup>3+</sup> 的最佳吸附剂用量为 0.15 g.

由图 7 可以看出, 随着吸附时间的增加, 吸附剂对于 Cr<sup>3+</sup> 的吸附效果也明显增加, 但当反应时间大于 60 min 后, 吸附剂对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附效果几乎不变. 所以吸附剂对于 Cr<sup>3+</sup> 最佳吸附时间为 60 min.

2.3 羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附动力学研究

使用吸附动力学研究吸附剂的吸附速率快慢. 本实验采用准一级和准二级模型拟合吸附动力学数据, 拟合结果如表 1 所示. 式(1)和式(2)分别为准一级和准二级动力学方程.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

式(1)~(2)中:  $q_e$  为平衡吸附量(mg/g);  $q_t$  为  $t$ (min)时的吸附量(mg/g);  $K_1$  (min<sup>-1</sup>) 和  $K_2$  (g · mg<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>) 分别为准一级动力学和准二级动力学方程吸附速率常数.

表 1 羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子吸附 Cr<sup>3+</sup> 动力学拟合参数

$q_e \cdot Exp /$ (mg · g <sup>-1</sup> )	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e, cal /$ (mg · g <sup>-1</sup> )	$K_2 /$ (g · mg <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e, cal /$ (mg · g <sup>-1</sup> )
28.00	0.064 09	0.976 86	27.432	0.002 5	0.995 39	32.258

由表 1 可以看出, 准二级动力学拟合  $R^2$  值高于准一级动力学的  $R^2$  值, 拟合相关度更高. 准一级动力学所计算出的理论平衡吸附量为 27.432 mg · g<sup>-1</sup>, 低于实验的实测值 28 mg · g<sup>-1</sup>, 与理论不符, 而准二级动力学计算得到的  $q_e$  值比实验测定值稍高. 因此相比准一级动力学方程, 羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附过程更符合准二级吸附动力学模型. 准二级动力学吸附速率常数  $K_2$  不大, 说明过程相对较慢, 吸附过程的限速步骤为化学吸附过程, 这也与吸附时间对 Cr<sup>3+</sup> 去除效果的影响结果相符<sup>[21]</sup>.

2.4 羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附热力学研究

本实验采用 Langmuir 等温吸附理论和 Fre-

undlich 等温吸附理论来分别研究羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附特征. 式(3)和式(4)分别为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程.

$$1/q_e = 1/q_m + 1/(q_m k C_e) \tag{3}$$

$$\lg q_e = \lg k_f + 1/n \lg C_e \tag{4}$$

式(3)~(4)中: $q_e$  为平衡吸附量(mg/g); $q_m$  为达到吸附饱和时的吸附量(mg/g); $C_e$  为平衡质量浓度(mg/L); $k$  (L/mg) 和  $k_f$  (mg/g) 分别为 Langmuir 常数和 Freundlich 常数,  $1/n$  为异质因子. 分别使用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程拟合吸附量数据, 结果如图 8、图 9 和表 2 所示.

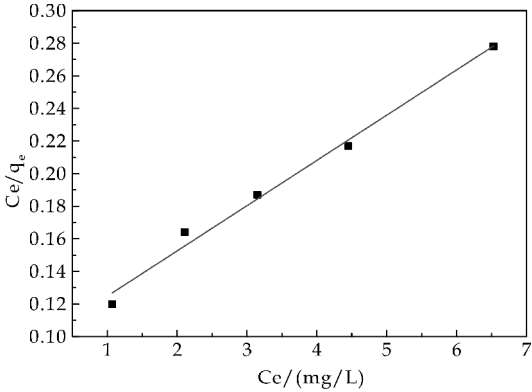


图 8 羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子吸附 Cr<sup>3+</sup> 的 Langmuir 拟合

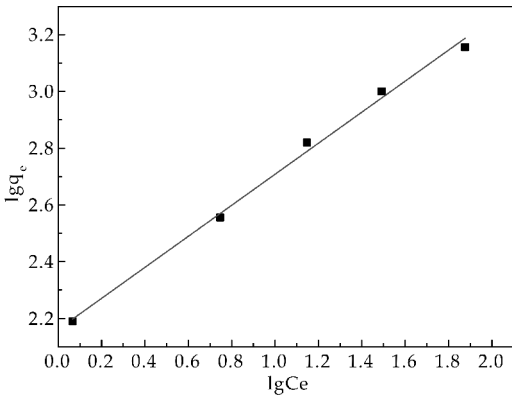


图 9 羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子吸附 Cr<sup>3+</sup> 的 Freundlich 拟合

表 2 羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子吸附的 Langmuir 和 Freundlich 拟合参数

温度 /℃	Langmuir			Freundlich		
	$q_m /$ (mg/g)	$k /$ (L/mg)	$R^2$	$n$	$k_f /$ (L/mg)	$R^2$
30	36.02	0.286	0.986 9	1.828	8.68	0.993 7

由图 8、图 9 可以看出, Freundlich 吸附模型拟合度更高. 由表 2 也可以看出, 对比 Langmuir 吸附模型, Freundlich 吸附模型具有更高的相关系数, 因此羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附过程遵循 Freundlich 吸附模型, 为不均匀的多分子层吸附,  $n$  大于 1 说明吸附容易进行.

3 结论

- (1)使用柠檬酸可成功实现对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面的羧基化改性. 制备过程简单, 操作方便.
- (2)使用羧基改性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性纳米粒子吸附 Cr<sup>3+</sup>, 对于 100 mL, 30 mg/L Cr<sup>3+</sup> 溶液, 当吸附剂用量为 0.15 g, pH6、吸附时间 60 min, 对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附去除率达 92.09%.
- (3)羧基改性磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子对 Cr<sup>3+</sup> 的吸附过程更符合 Freundlich 吸附等温线和准二级动力学模型.

参考文献

[1] 霍小平, 刘存海. 铬鞣废水处理现状综述[J]. 西部皮革, 2009, 31(23): 37-42.

[2] 石 碧, 王学川. 皮革清洁生产技术与原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[3] 廖隆理. 制革工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 295-296.

[4] 隋艳明, 吴德意, 魏 棣, 等. 粉煤灰合成沸石用于含 Cr<sup>3+</sup> 废水处理的应用研究[J]. 净水技术, 2009, 28(3): 48-51, 64.

[5] 胡利珍, 马宏瑞, 王颖勃, 等. 制革鞣液中有有机配体对 Cr(Ⅲ)加碱沉淀行为的影响[J]. 环境化学, 2014, 33(2): 349-355.

[6] Yang Z H, Wang B, Chai L Y, et al. Removal of Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by adsorption on sugarcane pulp residue[J]. Journal of Central South University of Technology, 2009, 16(1): 101-107.

[7] 范 力, 张建强, 程 新, 等. 离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J]. 水处理技术, 2009, 35(1): 30-33.

[8] 雷英春. 电解法处理高浓度含铬废水回收铬的研究[J]. 安全与环境学报, 2011, 11(6): 43-45.

[9] Zouboulis A, Loukidou M X, Matis K A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal polluted soils[J]. Process Biochemistry, 2004, 39(8): 909-916.

[10] Saffaj N, Loukil H, Younsi S A, et al. Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay[J]. Desalination, 2004, 168(1): 301-306.

[11] 孙 莹, 李素芹. 吸附法处理含铬废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(3): 11-13.

[12] Wuang S C, Neoh K G, Kang E T, et al. HER-2-mediated endocytosis of magnetic nanospheres and the implications in cell targeting and particle magnetization[J]. Biomaterials, 2008, 29(14): 2 270-2 279.



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0028-07

# 聚酯二元醇的合成及水性聚氨酯的制备及其性能

任龙芳<sup>1,2</sup>, 张 健<sup>2</sup>, 强涛涛<sup>1,2</sup>, 李梦函<sup>2</sup>, 李 霄<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以对甲苯磺酸为催化剂,己二酸和 1,3-丙二醇为原料,合成了一种聚酯二元醇. 单因素实验结果表明,其最佳的合成条件为  $n(1,3\text{-丙二醇}):n(\text{己二酸})=1.3:1$ 、催化剂用量为 1%(按反应体系中醇酸的总质量计)、减压反应温度为 130 ℃、减压反应时间为 3 h. 傅里叶变换红外光谱和核磁谱图的分析结果表明:最终产物结构与目标产物结构一致. 凝胶渗透色谱测定结果表明合成的聚酯二元醇的相对分子质量为 1 019,多分散性为 1.073;X 射线衍射测定结果表明其结晶度为 25.92%. 分别以合成的聚酯二元醇和市售聚酯二元醇为原料合成了水性聚氨酯,结果表明,采用自制聚酯多元醇制备的水性聚氨酯胶膜的弹性较好,手感柔软,结晶度低,但耐水性较差.

**关键词:**聚酯二元醇;水性聚氨酯;合成;性能

**中图分类号:**TQ323.8      **文献标志码:**A

## Preparation and properties of polyester diol and waterborne polyurethane

REN Long-fang<sup>1,2</sup>, ZHANG Jian<sup>2</sup>, QIANG Tao-tao<sup>1,2</sup>,  
LI Meng-han<sup>2</sup>, LI Xiao<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** A kind of polyester diol was synthesized in which para-toluenesulfonic acid was as catalyst, adipic acid and 1,3-dipropylene glycol were as raw materials. The results of single-factor test show that the optimum conditions are that the molar ratio of 1,3-propanediol with adipic acid is 1.3, the amount of catalyst is 1% (basing on the total weight of 1,3-dipropylene glycol and adipic acid), reaction temperature is 130 ℃ and the reaction time is 3 h. The results of infrared spectrum and <sup>1</sup>H-NMR spectrum show that the structure of product is same with the expected product. The GPC characterization shows that the relative molecular mass

\* 收稿日期:2016-10-23  
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1090); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04)  
作者简介:任龙芳(1981—),女,山东聊城人,教授,博士,研究方向:高分子材料及轻纺助剂

is 1 019 and the polydispersity is 1.073. The crystallinity degree of product is 25.92%. Two kinds of waterborne polyurethanes were prepared by using polyester diol Prepared by the laboratory and commercial polyester diol, respectively. The experiment results show that the elasticity of waterborne polyurethane film prepared by polyester diol Prepared by the laboratory is better than that prepared by using commercial polyester diol, as well as the handle is softer, the degree of crystallinity is less, but the water resistance is worse.

**Key words:** polyester diol; waterborne polyurethane; synthesis; property

0 引言

聚氨酯是一种以氨基甲酸酯为官能团的有机高分子材料,由于其在低温环境下仍具有良好的光泽性、韧性、弹性以及所具有的优良的物理机械性能和良好的成膜性被广泛应用于涂料和胶黏剂领域<sup>[1-3]</sup>.传统的溶剂型聚氨酯由于在生产过程中使用了易于挥发的有毒性的有机溶剂,在人们追求绿色环保的今天,其发展受到了极大的限制.因此,具有低有机物释放以及低生产成本同时兼有高强度、耐低温、耐磨损特性的水性聚氨酯受到了科研工作者的极大关注<sup>[4-6]</sup>.

传统聚酯型水性聚氨酯在制备过程中所用聚酯二元醇大多是以从石油中提炼所得的小分子二元醇和二元酸经过缩聚反应制备所得<sup>[7,8]</sup>.但是,采用1,3-丙二醇作为小分子二醇制备聚酯二元醇的研究较少.

迫于资源紧缺的压力,采用生物质材料制备聚酯二元醇,并将其应用于水性聚氨酯的制备中引起了科研工作者广泛的兴趣<sup>[9-13]</sup>.

本文以己二酸和1,3-丙二醇为原料,合成了一种聚酯二元醇,将其用于水性聚氨酯的制备中,并与市售的聚己二酸1,4-丁二醇酯二醇所合成的水性聚氨酯进行了对比.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

(1)主要试剂:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),AR,上海笛柏化学品技术有限公司;1,3-丙二醇,AR,美国杜邦公司;己二酸、邻苯二甲酸氢钾、二正丁胺、三乙胺(TEA)、丙酮,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;对甲苯磺酸,AR,天津市福晨化学试剂有限公司;氢氧化钾,AR,天津市恒兴化学试剂有限公司;无水乙醇、甲苯,AR,天津市天力化学试剂有限公司;聚己二酸1,4-丁二醇酯二醇(Mn

=1 000),工业品;二羟甲基丙酸(DMPA),AR,阿拉丁试剂公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),AR,上海青析化工科技有限公司;三羟甲基丙烷(TMP),AR,天津市光复精细化工研究所.

(2)主要仪器:GT-7010-AE 拉力试验机,高铁检测仪器有限公司;Mastersizer2000 激光粒度分析仪,英国马尔文公司;Q500 TGA 热重分析仪,美国TA仪器公司;D/max2200PC 型X射线衍射仪,日本理学公司;傅里叶红外光谱仪,德国BRUKER公司;凝胶渗透色谱仪,美国沃特斯公司;AVANCE III 400MHz 超导核磁共振谱仪,德国Bruker公司.

1.2 聚酯二元醇的合成

分别将一定量的己二酸和1,3-丙二醇按照  $n$  (1,3-丙二醇): $n$ (己二酸)=1.3:1的比例加入三口烧瓶中,升高温度到50℃,待反应体系成为均一的熔融态后加入0.5%(按己二酸和1,3-丙二醇的总质量计)的对甲苯磺酸,升高温度到105℃反应1h;然后降低反应体系压力到-0.1MPa后升高反应温度到130℃反应3h,降温出料.将产物用等质量的CHCl<sub>3</sub>在梨形分液漏斗溶解,并加入相同质量的蒸馏水摇匀后静置分层,将上层液体从漏斗上口倒掉(反复洗涤三次),将下层液体转移到梨形瓶中用旋转蒸发仪将CHCl<sub>3</sub>蒸除.将其置于真空干燥箱中,在真空度为-0.1MPa,温度为100℃下干燥5h除去残留水分,得到纯品聚酯二元醇.聚酯二元醇的反应原理如图1所示.

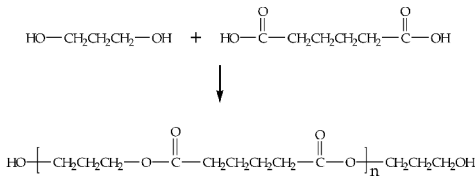


图 1 制备聚酯二元醇的反应原理图

1.3 水性聚氨酯的合成

1.3.1 水性聚氨酯乳液的制备

分别将一定量的聚己二酸 1,3-丙二醇聚酯二醇或聚己二酸 1,4-丁二醇酯二醇和 IPDI 按照  $n(\text{NCO}) : n(\text{OH}) = 1.72 : 1$  的比例加入三口瓶中,加热到  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  使其达到熔融态后,分别滴加  $0.06\%$  (按加入反应物质的总量计) DBTDL,于  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  下保温反应  $20\text{ min}$ ,然后升高温度至  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  继续反应,当反应体系中游离  $-\text{NCO}$  的含量分别近似(理论值  $\pm 0.5\%$ ) 达到理论值  $10\%$  时,分别加入  $5.4\%$  (按加入反应体系物质的总质量计) DMPA,再升高温度至  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  继续反应,直至反应体系中游离  $-\text{NCO}$  含量近似(理论值  $\pm 0.5\%$ ) 达到理论值  $5.7\%$  时,降温至  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,在降温过程中如果体系黏度过大,加入适量丙酮以降低体系黏度.分别加入  $4\%$  (按加入反应体系物质的总质量计) TEA,于  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  下保温反应  $20\text{ min}$ .高速搅拌下加入去离子水乳化  $30\text{ min}$ ,静置消泡后用旋转蒸发仪除去丙酮,即可得到两种水性聚氨酯乳液,分别命名为 BWPU 和 WPU.

### 1.3.2 水性聚氨酯胶膜的制备

称取制备的 BWPU 和 WPU 乳液各  $25\text{ g}$ ,将其倒入聚四氟乙烯模具 ( $160\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ ) 中,于室温条件下自然干燥,待其干燥后将胶膜揭下,即得厚度约为  $0.8\text{ mm}$  的聚氨酯胶膜.然后将胶膜置于真空度为  $0.08\text{ MPa}$ 、温度为  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  的真干燥箱中继续干燥,烘至质量不再发生变化为止,取出备用.

## 1.4 测定与表征

### 1.4.1 酸值的测定

参照 HG2708-1995 测定酸值,利用下述公式计算聚酯二元醇的酸值.

$$x = \frac{(v_1 - v_2) \cdot c \times 56.10}{m} \quad (1)$$

式(1)中: $x$ —酸值,  $\text{mgKOH/g}$ ;  $v_1$ —滴定试样时消耗的 KOH 乙醇标准液,  $\text{mL}$ ;  $v_2$ —空白试验时消耗的 KOH 乙醇标准液,  $\text{mL}$ ;  $C$ —KOH 乙醇标准滴定液的浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $m$ —试样的质量 ( $\text{g}$ );  $56.10$ —KOH 的摩尔质量,  $\text{g/mol}$ .

### 1.4.2 异氰酸酯基含量的测定<sup>[14,15]</sup>

采用丙酮-二正丁胺滴定法测定异氰酸酯基含量,利用公式计算  $-\text{NCO}\%$  含量.

$$m(\text{NCO})(\%) = \frac{(V_0 - V) \times c \times 4.202}{m} \times 100 \quad (2)$$

式(2)中: $V_0$ —空白样品消耗的 HCl 的体积,  $\text{mL}$ ;  $V$ —为样品消耗的 HCl 体积,  $\text{mL}$ ;  $c$ —为 HCl

标准溶液的浓度,  $\text{mol/L}$ ;  $m$ —为样品量,  $\text{g}$ .

### 1.4.3 耐水性

准确称取胶膜的质量,然后将其浸入去离子水中,  $48\text{ h}$  后取出,擦干胶膜表面水分,称重.利用以下公式计算胶膜的吸水率.

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

式(3)中: $m$ —胶膜吸水溶胀后的质量,  $\text{g}$ ;  $m_0$ —浸水前胶膜的质量,  $\text{g}$ .

### 1.4.4 拉伸强度

将制备的胶膜剪成哑铃状样条,用拉力机进行拉伸试验.

### 1.4.5 傅里叶红外光谱

取  $3\text{ g}$  聚酯二元醇样品溶解于  $25\text{ mL}$  丙酮中,均匀涂在 KBr 片上,放入傅里叶变换红外光谱仪中测定,扫描范围为  $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ .

### 1.4.6 GPC

称取适量聚酯二元醇,将其溶解在 DMF 中,配置成  $2.5\text{ mg/mL}$  的溶液,采用凝胶渗透色谱仪对其相对分子质量进行测试分析.

### 1.4.7 核磁氢谱

采用  $\text{CDCl}_3$  作为溶剂将聚酯二元醇溶解,采用 AVANCE III  $400\text{ MHz}$  超导核磁共振谱仪对聚酯二元醇做  $^1\text{H}$  NMR 分析.

### 1.4.8 乳液粒径

用一次性滴管吸取少量乳液,用激光粒度分析仪对乳液粒径分别进行测试.

### 1.4.9 X 射线衍射

(1)将  $0.3\text{ g}$  聚己二酸 1,3-丙二醇酯二醇溶解于  $25\text{ mL}$  氯仿中,用滴管吸取少量,滴于载玻片上,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下氯仿挥发,聚酯二元醇在载玻片上析出结晶.由 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪测定其结晶性能.扫描速度:  $2\text{ }^{\circ}/\text{min}(2\theta)$ ,测试扫描范围为:  $10\text{ }^{\circ} \sim 40\text{ }^{\circ}(2\theta)$ .

(2)剪取少量 ( $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ) 制备的胶膜,由 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪测定其结晶性能.扫描速度:  $4\text{ }^{\circ}/\text{min}$ ,测试扫描范围为  $5\text{ }^{\circ} \sim 40\text{ }^{\circ}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚己二酸 1,3-丙二醇酯二醇制备条件的优化

#### 2.1.1 醇酸摩尔比

分别控制反应温度为  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,催化剂用量为  $1\%$ ,反应时间  $1\text{ h}$ ,体系压力降低到  $-0.1\text{ MPa}$  后

升高体系温度到 120 ℃ 反应 2 h,考察  $n(1,3\text{-丙二醇}):n(\text{己二酸})$  为 1.0 : 1、1.1 : 1、1.2 : 1、1.3 : 1、1.4 : 1、1.5 : 1 时对酸值的影响,实验结果如图 2 所示.由图 2 可知,随着 1,3-丙二醇用量的增加,聚酯二元醇的酸值呈现不断减小的趋势,并且  $n(1,3\text{-丙二醇}):n(\text{己二酸})$  为 1.1 : 1、1.2 : 1 时,酸值下降程度明显,当  $n(1,3\text{-丙二醇}):n(\text{己二酸})$  大于 1.3 : 1 时,酸值基本保持不变.这是由于随着反应体系中 1,3-丙二醇用量的增加,己二酸参与反应越来越充分,当  $n(1,3\text{-丙二醇}):n(\text{己二酸})$  为 1.3 : 1 时,体系中的己二酸基本完全反应,少量游离羧基并不会随着 1,3-丙二醇含量的增加而减少.所以产物的酸值趋于稳定.因此,选用  $n(1,3\text{-丙二醇}):n(\text{己二酸})=1.3 : 1$  作为反应体系中的最佳投料比.

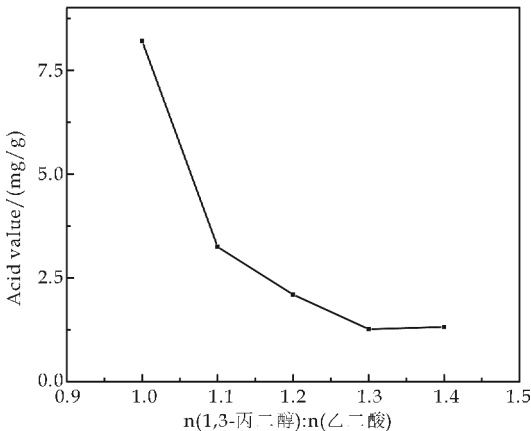


图 2 醇酸摩尔比对聚酯二元醇酸值的影响

2.1.2 反应时间

分别控制反应体系中  $n(1,3\text{-丙二醇}):n(\text{己二酸})$  为 1.3 : 1;温度为 105 ℃,催化剂用量为 1%(按加入反应体系中醇酸的总质量计)反应 1 h,考察体系压力降低到 -0.1 MPa 后升高体系温度到 120 ℃ 分别反应 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h 对产物酸值的影响,实验结果如图 3 所示.由图 3 可知,随着减压反应时间的延长,聚酯二元醇的酸值呈现下降的趋势,当减压反应时间大于 3 h 时,产物酸值基本趋于平衡.这是由于随着减压反应时间的延长,体系中己二酸参与反应越来越充分,当减压反应 3 h 时,体系中的羧基基本反应完全,继续延长反应时间,没有多余的羧基再参与反应,因此,减压反应时间选定为 3 h.

2.1.3 催化剂用量

控制反应体系中  $n(1,3\text{-丙二醇}):n(\text{己二酸})$  为 1.3 : 1;反应温度为 105 ℃,反应 1 h;体系压力降低到 -0.1 MPa 后升高体系温度到 120 ℃ 分别

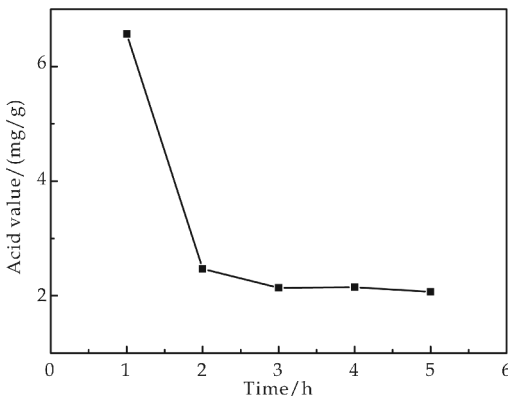


图 3 减压反应时间对聚酯二元醇酸值的影响

反应 3 h,考察催化剂用量分别为 0%、0.5%、1%、1.5%、2% 时对产物酸值的影响.实验结果如图 4 所示.由图 4 可知,随着催化剂用量的增加,聚酯二元醇的酸值整体呈现下降的趋势,并且催化剂用量大于 0.5% 时,产物酸值基本处于平衡.这是由于催化剂的催化效率并不会随着催化剂用量的增加而无限提高,当催化剂用量达到化学反应的最佳用量后,体系中多余加入的催化剂并不会对提高化学反应效率做出贡献,所以催化剂的用量选定为 0.5%.

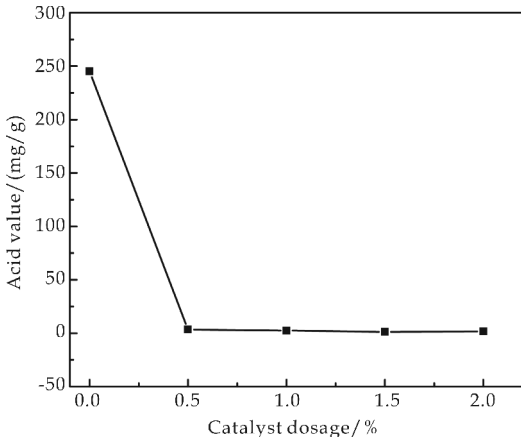


图 4 催化剂加入量对聚酯二元醇酸值的影响

2.1.4 减压反应温度

控制反应体系中  $n(1,3\text{-丙二醇}):n(\text{己二酸})$  为 1.3 : 1;催化剂用量为 0.5%(按加入反应体系中醇酸的总质量计),反应温度为 105 ℃,反应时间为 1 h;体系压力降低到 -0.1 MPa 后分别升高温度到 120 ℃、130 ℃、140 ℃、150 ℃、160 ℃ 反应 3 h 后,考察对产物酸值的影响.实验结果如图 5 所示.由图 5 可知,随着减压反应温度的升高,聚酯二元醇的酸值整体呈现先减少后增加的趋势,并且减压反应温度为 130 ℃ 时,产物酸值最低.这是因为减压反应过程中虽然提高反应温度可以加速酯化



反应生成水的除去,促进反应向正反应方向移动,但是如果温度太高,在除水的过程中 1,3-丙二醇也会有损失,并且温度越高损失越多,致使体系产物中己二酸反应不完全,残留的羧基增多,故选择减压反应温度为 130 ℃.

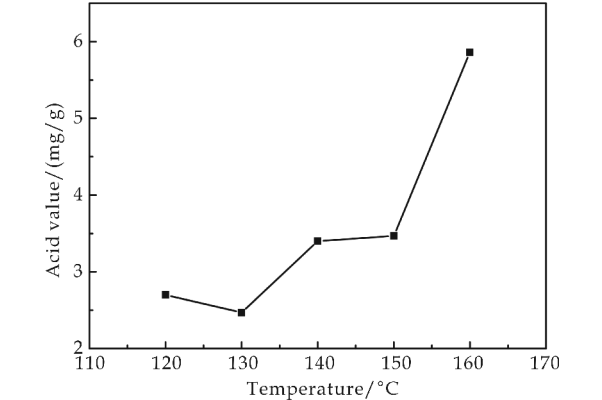


图 5 减压反应温度对聚酯二元醇酸值的影响

2.2 聚酯二元醇的结构表征

2.2.1 红外光谱

聚酯二元醇的红外谱图如图 6 所示.从图 6 可以看出,1 734.15 cm<sup>-1</sup>处出现了较强的酯羰基(—O—C=O)特征吸收峰;在 2 958 cm<sup>-1</sup>处出现了 C—H 特征吸收峰;在 3 543 cm<sup>-1</sup>处出现了—OH 的特征吸收峰,在 1 176 cm<sup>-1</sup>处出现了 C—O—C 的特征吸收峰,说明产物中含有大量的—OH 和酯键.

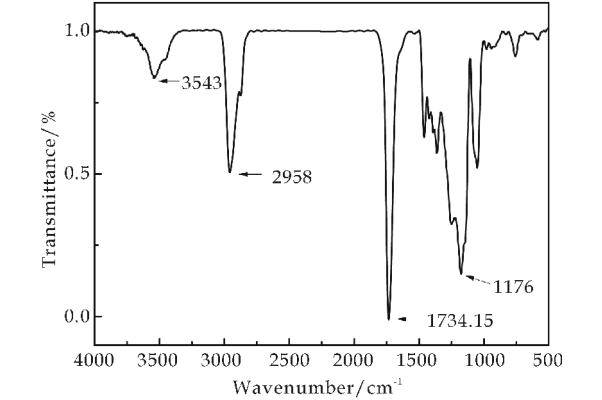


图 6 聚酯二元醇的红外谱图

2.2.2 核磁分析

图 7 为聚酯二元醇的核磁共振氢谱图.由图 7 可知,<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>),δ:2.0 处对应—OH 的吸收峰,3.53 处为 HO—C H<sub>2</sub>— 的吸收峰,1.76 和 1.29 处为 HO—CH<sub>2</sub>—C H<sub>2</sub>— 的吸收峰,4.08 处为 HO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—C H<sub>2</sub>— 的吸收峰,2.25 处为 —O—C=O—C H<sub>2</sub>— 的吸收峰,1.68 处为 —O—C=O—CH<sub>2</sub>—C H<sub>2</sub>— 的吸收峰,通过分析所得产物

的结构与目标产物一致.

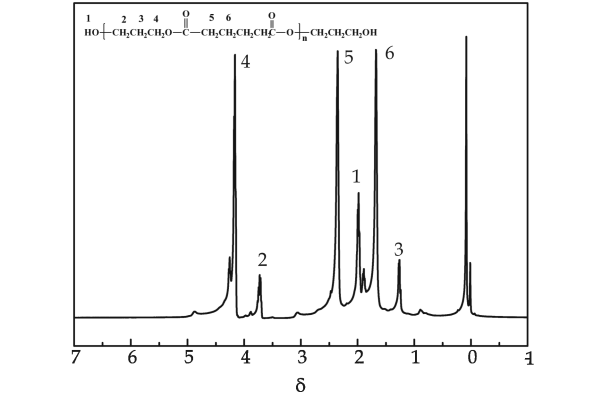


图 7 聚酯二元醇的<sup>1</sup>H-NMR 光谱

2.2.3 GPC 分析

由表 1 可知,GPC 测定结果表明所合成的聚酯二元醇的平均相对分子质量为 1 019,多分散性为 1.073,说明该聚酯二元醇的相对分子质量分布较均匀.这是因为选用常压和减压两步来制备聚酯二元醇,在第一步常压低温的反应条件下,小分子二元醇和二元羧酸反应比较温和.分子链并不会部分急剧变大,而是均匀增大直至反应达到常压下的平衡状态.当进行第二步减压高温反应时,虽然反应条件有利于聚酯二元醇分子链增大,但是反应体系中的分子反应活性经过第一步反应之后已经相对减弱,也不会造成局部分子链段急剧变长.因此,最终产物的相对分子质量分布比较集中.

表 1 聚酯二元醇的 GPC 结果					
Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	多分散性
1 019	1 093	1 244	1 164	1 227	1.073 254

2.2.4 XRD 谱图分析

从图 8 可以看出,该聚酯二元醇具有显著的结晶性,由分峰法计算可知其结晶度为 25.92%;在 2θ=18.959 °(d=4.676 9 nm)、2θ=20.319 °(d=4.367 0 nm)、2θ=20.918 °(d=4.243 1 nm)、2θ=21.178 °(d=4.191 6 nm)、2θ=22.300 °(d=3.983 3 nm)、2θ=24.660 °(d=3.607 2 nm)处均有明显的衍射吸收峰,说明该聚酯二元醇具有一定程度的三维有序排列,并且多个衍射峰的出现说明影响聚酯分子链段排入晶格的因素较多,即所得聚酯二元醇有多种形式的结晶.

2.3 聚氨酯乳液性能分析

从图 9 可以看出,制备的 BWPU 和 WPU 乳液的粒径分别为 25.42 nm 和 29.66 nm,均为泛蓝光半透明乳液.在离心机转速为 3 000 r/min,离心沉降 15 min 后,乳液状态如图所示,说明两种聚氨酯乳液皆有良好的储存稳定性.

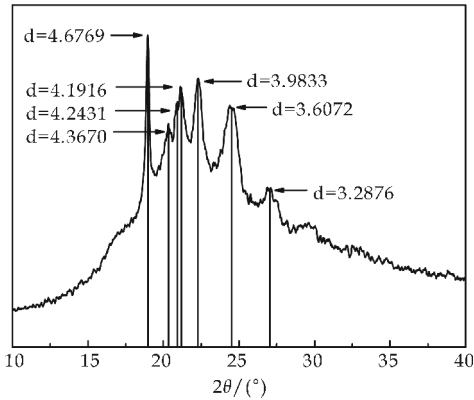


图 8 聚酯二元醇的 XRD 谱图

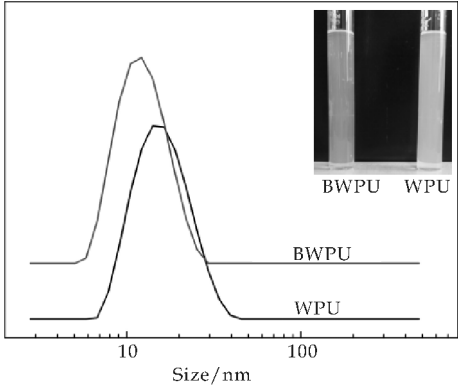


图 9 聚氨酯乳液粒径图

2.4 聚氨酯胶膜性能分析

2.4.1 聚氨酯胶膜的力学性能

由表 2 可知,BWPU 胶膜的拉伸强度和撕裂强度比 WPU 胶膜的拉伸强度低,而断裂伸长率却高于 WPU 胶膜.这是因为两种聚酯二元醇的相对分子质量基本相同,硬段含量在整个聚氨酯链段所占比例是一致的,但是由图 11 可知,BWPU 胶膜的结晶度低于 WPU 胶膜的结晶度,说明 WPU 胶膜的分子链段排列更加规整,其强度也较高.

表 2 聚氨酯胶膜的力学性能

聚氨酯胶膜	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	撕裂强度 /(N/mm)
BWPU	13.21	141.15	85.62
WPU	17.82	50.68	135.49

2.4.2 聚氨酯胶膜的耐水性

由表 3 可知,BWPU 的胶膜吸水率显著高于 WPU 胶膜,并且由图 10 可知 WPU 胶膜的水接触角为 99.3°,BWPU 胶膜的水接触角为 93.4°,说明 BWPU 胶膜的耐水性较差.这是因为制备 BWPU 所用聚己二酸 1,3-丙二醇酯二醇中含有较多极性较大的酯基,其亲水性较好,从而导致胶膜的耐水性较差.由图 11 可知,BWPU 胶膜的结晶度低于 WPU 胶膜.聚氨酯为相对分子质量巨大的柔曲长链,水分子一般是通过聚氨酯柔曲长链的空隙

向内部渗透.而结晶度较大的 WPU 会限制聚氨酯柔曲长链间空隙的形成.

表 3 聚氨酯胶膜的吸水率

聚氨酯胶膜	吸水率/%
BWPU	20.44
WPU	9.61



图 10 聚氨酯胶膜的水接触角图

2.4.3 聚氨酯胶膜的 XRD 谱图分析

图 11 为 WPU 和 BWPU 胶膜的 XRD 图谱.水性聚氨酯具有特殊的相分离结构,其软段和硬段可形成各自的结晶微区.由图 11 可以看出 BWPU 和 WPU 的 X 射线衍射主要出峰位置基本相同,在  $2\theta=26.520^\circ$  处和  $2\theta=22.249^\circ$  处有较为明显的 X 射线衍射峰.但 WPU 胶膜的出峰更加尖细,经分峰法计算可知 WPU 胶膜的结晶度为 4.75%;BWPU 的结晶度为 4.438%.这是因为以偶数碳原子二醇合成的聚酯,在其分子链中供氢基团与供电子基团比较容易接近,较易形成氢键,而使聚合物分子链较易结晶.并且聚己二酸 1,3-丙二醇酯二醇相较于聚己二酸 1,4-丁二醇酯二醇而言,由于相邻酯键间的亚甲基数较少,所以其制备的水性聚氨酯分子链的结晶性较弱.

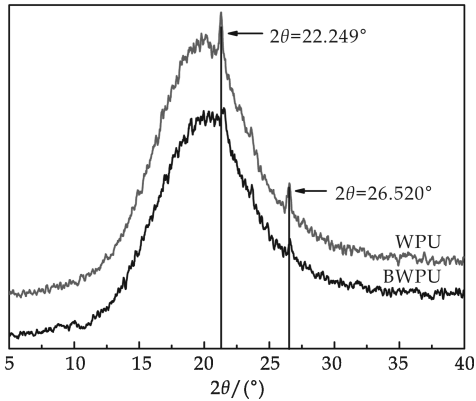
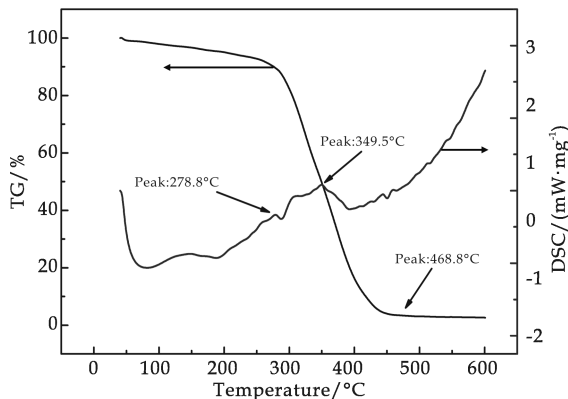


图 11 聚氨酯胶膜 XRD 图谱

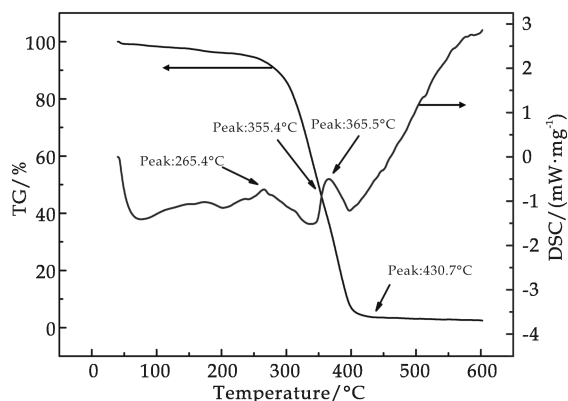
2.4.4 聚氨酯胶膜的热重谱图分析

图 12(a)为 WPU 的热重分析曲线图,由图可以看出 WPU 的分解温度为 278.8℃,温度在 349.5℃时,分解速率最大,并且在此温度时,薄膜质量损失 50%.在 468.8℃时,基本已完全分解,失重完毕,残留量约为 3.8198%.图 12(b)为 BWPU 的热重分析曲线图,由图可以看出 BWPU 的分解温度为 265.4℃,在 355.4℃,薄膜质量损失 50%.在 365.5℃时,薄膜分解速率最大,在

430.698℃时,薄膜基本完全分解,失重完毕,残留量约为3.9178%。总体来说,两种聚氨酯胶膜的耐热稳定性基本相当,都具有较好的耐热稳定性。这是因为制备两种聚氨酯所用聚酯二元醇分子结构近似,耐热稳定性也近似相当。



(a) WPU 胶膜的热重分析曲线



(b) BWPU 胶膜的热重分析曲线

图 12 聚氨酯胶膜的热重分析曲线

### 3 结论

以从植物秸秆中提取得到的 1,3-丙二醇和己二酸为原料制备了一种聚酯二元醇。单因素实验结果表明当  $n(1,3\text{-丙二醇}) : n(\text{己二酸})$  为 1.3 : 1、催化剂用量为 0.5% (按反应体系中醇酸的总质量计)、减压反应温度为 130℃、减压反应时间为 3 h 时,制得的聚酯二元醇的酸值为 2.3 mg/g,相对分子质量为 1 019,外观为洁白蜡状固体。以制备的聚酯二元醇为原料合成了水性聚氨酯乳液,结果表明,乳液稳定性良好;胶膜手感柔软,断裂伸长率为 141.15%,与采用聚己二酸 1,4-丁二醇酯二醇制备的水性聚氨酯相比,其结晶性较差,耐水性较差。

### 参考文献

[1] García Pacios V, Costa V, Colera M, et al. Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hex-

anediol intended for use as coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(2): 136-146.

[2] Ou C W, Su C H, Jeng U S, et al. Characterization of biodegradable polyurethane nanoparticles and thermally induced self-assembly in water dispersion[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(8): 5 685-5 694.

[3] Fang C, Zhou X, Yu Q, et al. Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 61-71.

[4] Liu N, Zhao Y, Kang M, et al. The effects of the molecular weight and structure of polycarbonatediols on the properties of waterborne polyurethanes[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 82: 46-56.

[5] Udagama R, Degrandi Contraires E, Creton C, et al. Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications [J]. Macromolecules, 2011, 44(8): 2 632-2 642.

[6] García Pacios V, Costa V, Colera M, et al. Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(2): 136-146.

[7] 耿耀宗, 郑和堂, 尚青, 等. 化工涂料. 涂料树脂化学及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993.

[8] 钟东红, 罗平水, 周作良, 等. 聚酯多元醇(PEPA)合成的研究[J]. 江西化工, 1996(4): 24-27.

[9] Mahmood N, Yuan Z, Schmidt J, et al. Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters[J]. Bioresource Technology, 2013, 139: 13-20.

[10] Fridrihsone A, Stirna U, Lazdiņa B, et al. Characterization of polyurethane networks structure and properties based on rapeseed oil derived polyol[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(6): 1 204-1 214.

[11] Gogoi S, Karak N. Biobased biodegradable waterborne hyperbranched polyurethane as an ecofriendly sustainable material[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 12(2): 2 730-2 738.

[12] Dai J, Ma S, Liu X, et al. Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 49-54.

[13] Park H, Seo J, Lee H Y, et al. Synthesis of elastic biodegradable polyesters of ethylene glycol and butylene glycol from sebacic acid[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(8): 2 911-2 918.

[14] Xiong J, Sun F, Du H. Determination of isocyanate group in polyurethane by "di-n-Butylamine-Acetone" method [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2007, 26(8): 73-76.

[15] Wang X C, Fu Y Q, Ren L F, et al. Synthesis and characterization of the PTMG aliphatic hyperbranched polyurethane[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(2): 1-5.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0035-05

# 废弃油基钻屑石油类物质测定方法研究

孙根行, 王丽芳, 符 丹, 刘 沛

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用振荡蒸馏萃取法、索氏提取-红外分光光度法和灼烧法,对已知组成的模拟样品进行石油类物质的测定,优化测定条件,同时研究了沥青质和乳化剂含量对索氏提取-红外分光光度法和灼烧法的影响,对比选出最佳方法.实验结果表明:振荡萃取法的最佳萃取条件为,萃取时间 10 h,萃取温度 55 ℃,  $V(\text{CCl}_4) : M(\text{样品}) = 10 \text{ mL/g}$ ;索氏提取-红外光度法的最佳萃取条件为,萃取时间 8 h,萃取剂体积 120 mL;焚烧法测定的最佳温度为 450 ℃;在最佳测定条件下,索氏提取-红外分光光度法和灼烧法的准确度较高,分别为 99.48% 和 99.35%,且相对偏差都小于 5%;乳化剂和沥青质的添加对石油类物质含量的测定影响明显,灼烧法几乎全部将其计入石油类物质中,是石油类物质测定的最佳方法.

**关键词:**废弃油基钻屑;石油类物质;测定方法;灼烧法

**中图分类号:**TE254.1      **文献标志码:**A

## Study on the determination method of waste oil-based drilling cutting

SUN Gen-xing, WANG Li-fang, FU Dan, LIU Pei

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

**Abstract:** The contents of petroleum substances in a series of simulated sample with known compositions were determined by three kinds of methods, i. e., the oscillation distillation extraction, soxhlet extraction-infrared spectrophotometry and incineration. Determination conditions were optimized, and the effects of asphaltene and emulsifier contents were studied on the soxhlet extraction-infrared spectrophotometry and the incineration method. Finally, the best method was selected. The results demonstrated that the optimum conditions of oscillation distillation extraction method were 10 h, 55 ℃, and  $V(\text{CCl}_4) : M(\text{sample}) = 10 \text{ mL/g}$ , while the optimum soxhlet extraction-infrared spectrophotometry were 8 h, 120 mL extractant volume, and the best temperature of incineration method was 450 ℃. Under the optimum conditions, the accuracy of soxhlet extraction infrared spectrophotometry and incineration were 99.48% and 99.35% respectively, and better than other method, and the relative deviation was less than 5%. Effects of the amount of emulsifier and asphaltene on the content of petroleum substances were obvious. The incineration is the best detection method because of it almost completely includes the emulsifier and asphaltene in petroleum substances.

\* 收稿日期:2016-10-21

基金项目:陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2013K13-01-07);陕西明德环保科技有限公司专项基金项目(MDHB-20161001)

作者简介:孙根行(1963—),男,陕西咸阳人,教授,博士,研究方向:炼油厂“三泥”资源化、油田污染治理及工业废水处理



**Key words:** waste oil-based drilling cutting; petroleum substances; detection method; incineration

## 0 引言

废弃油基钻屑是油气田采用油基钻井液进行钻井作业,经过固控设备分离后需要处理处置的固体废弃物,亦即地层岩屑或泥土表面被油基钻井液包覆的固体废弃物<sup>[1]</sup>,油基钻井液具有抗高温、抗盐钙侵蚀、有利于井壁稳定、润滑性好、对油气层损害小的特点,使得其在油田页岩气勘探开发中大量被应用<sup>[2]</sup>。但由于油基钻井液多次使用后混有无机物、石油类以及重金属等物质,对环境有很大危害,已被列入国家危险废物名录<sup>[3]</sup>。

石油类物质含量是废弃油基钻屑处理技术研发与污染治理系统设施运行过程中必须进行的检测项目<sup>[4-8]</sup>。迄今为止,废弃油基钻井泥浆中石油类物质测定尚无标准可循<sup>[9]</sup>,给相关的研究工作带来了诸多不便。在实际工作中,往往参照的是土壤中石油类物质的检测方法<sup>[10-12]</sup>。此外,白超峰等<sup>[13]</sup>提出了以石油醚(60~90)为萃取剂的索氏提取差量法。张红岩等<sup>[14]</sup>利用了超声萃取-红外分光光度法进行了测定。甄广峰<sup>[15]</sup>利用的是酸化萃取称重法。但是,废弃油基泥浆中含有的沥青质和乳化剂<sup>[16]</sup>成分复杂,和土壤的性质差别较大,其石油类物质的测定方法还未见有成熟的报道。

本文对三种常用的废弃钻井钻屑中石油类物质的检测方法进行了条件优化,在最优条件下对比三种测定方法的准确度,并研究了沥青质和乳化剂含量对石油类物质测定结果的影响。以期为废弃油基钻屑的石油类物质的测定和无害化处理提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

(1)主要试剂:柴油、沥青,市售;四氯化碳、石油醚(60~90)、苯、硅酸镁、乳化剂 OP-10,均为分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;硬脂酸钙,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

(2)主要仪器:JDS-105U 型红外分光测油仪,吉林市北光分析仪器厂;SHZ-C 型水浴恒温振荡器,上海浦东物理光学仪器厂;101-1AB 型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;KSB 箱式电阻炉(马弗炉),北京科伟永兴仪器有限公司;XMTF-6000 旋转蒸发仪,上海申生科技有限公

司;索氏提取装置,上海比郎仪器制造有限公司。

### 1.2 模拟样品的制备

取无农药和油污染的砂石用  $\text{CCl}_4$  浸泡 24 h,过滤后在马弗炉中烧至  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,并保持 2 h,冷却后转入干燥器内保存,待用。将上述冷却至室温的净土研磨至粉状用 60 目筛过筛,然后将其和柴油配制成含油量分别为 5%、10%和 20%的样品,并且将其与柴油、表面活性剂、沥青按比例配制成固定含油量为 20%,表面活性剂、沥青含量分别为 2%、4%、6%、8%、10%的所需样品,在磨口玻璃瓶中密封存放 72 h,待测。

### 1.3 分析检测方法

#### 1.3.1 振荡萃取蒸馏法

称取  $5.000 \pm 0.05\text{ g}$  标准土样于干燥箱中干燥至恒重后加入具塞锥形瓶中,并加入一定量溶剂,在水浴振荡器中振荡萃取一定时间,中间放气 3 次,过滤,将过滤后的滤液于已干燥恒重的圆底烧瓶中在旋转蒸发仪中蒸发掉溶剂,烧瓶前后重量差即为石油类物质的质量。

石油类物质含量的计算公式为:

$$S_o = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $S_o$  为样品中石油类物质的含量; $m_2$  为蒸发后烧瓶的质量,g; $m_1$  为蒸发前烧瓶的质量,g; $m_0$  为样品质量,g。

#### 1.3.2 索氏提取-红外光度法

索氏提取-红外光度法<sup>[11]</sup>,称取  $1.000 \pm 0.05\text{ g}$  标准土样装入  $12.5 \times 12.5\text{ cm}$  的滤纸折叠成的纸包内,然后把纸包放入索氏提取器的提取筒内;称取一定体积的提取剂倒入索氏提取器的平底烧瓶;把提取器各部分连接起来,连接好冷凝水流调节温度使其蒸发回流一定时间(以第一次虹吸开始计时),冷却后烧瓶中的溶液通过硅酸镁吸附柱并用红外分光测油仪进行测定。

#### 1.3.3 灼烧法

称取一定量试样置于马弗炉中,升温至一定温度并保持 2 h,试样前后损失的质量即为石油类物质的质量。石油类物质含量的计算公式为:

$$S_o = \frac{m_0 - m_3}{m_0} \times 100\% - S_w \quad (2)$$

式(2)中: $S_o$  为样品中石油类物质的含量; $m_0$  为样品质量,g; $m_3$  为灼烧后灰分的质量,g; $S_w$  为

样品中水分含量.

1.4 数据处理方法

本文采用定量分析方法,每组实验均进行 6 组平行实验,对实验获取的数据首先进行 Grubbs 检验,剔除由过失误差引起的异常数据,然后将可用数据进行均值和标准偏差的计算,做出误差棒以保证实验的准确性和可靠性.

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的确定

称取相同质量的含油量为 20% 不添加表面活性剂和沥青的样品,采用振荡萃取蒸馏法,分别以苯、石油醚(60~90)、四氯化碳作萃取剂(30 ℃,  $t=6$  h,液/固=6 mL/g),探讨萃取剂对萃取效率的影响,结果如表 1 所示.

表 1 萃取剂性质和对萃取效率的影响			
萃取剂	沸点/℃	平均含油率/%	萃取效率/%
苯	80.10	14.66	73.3
石油醚	60~90	14	70
四氯化碳	77	15.92	79.6

由表 1 可知,苯、石油醚(60~90)、四氯化碳的萃取效果不同,其中四氯化碳的萃取效果最好且毒性不大,因此在测定时选择四氯化碳作为萃取剂.

2.2 振荡萃取蒸馏法条件优化

2.2.1 萃取时间的确定

采用振荡萃取蒸馏的方式,探讨了萃取时间对萃取效果的影响(在 30 ℃、液/固=4 mL/g、萃取剂为四氯化碳).研究表明,萃取时间的延长可以提高萃取效率,萃取时间对萃取效率的影响如图 1 所示.由图 1 可知,随着萃取时间的延长,萃取效率逐渐提高,当萃取时间达到 10 h 后,萃取效率达到最大值.因此,选择 10 h 为最佳萃取时间.

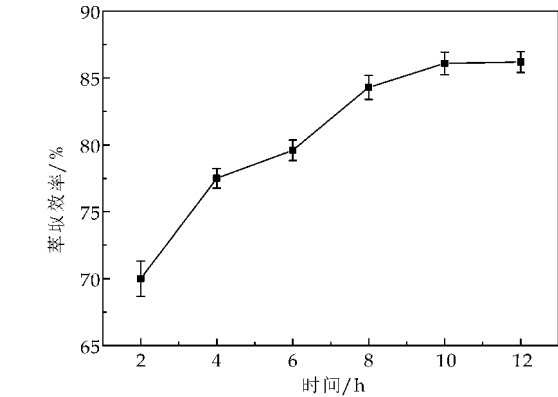


图 1 萃取时间对萃取效率的影响

2.2.2 液固比的确定

液固比对萃取效率的影响如图 2 所示.由图 2 可知,随着四氯化碳用量的增加,萃取效率先增加

后保持不变.当  $V(\text{CCl}_4) : M(\text{样品}) = 10 \text{ mL/g}$  时,石油类物质的萃取效率达到最大值 87%.因此,选择  $V(\text{CCl}_4) : M(\text{样品}) = 10 \text{ mL/g}$  较适宜.

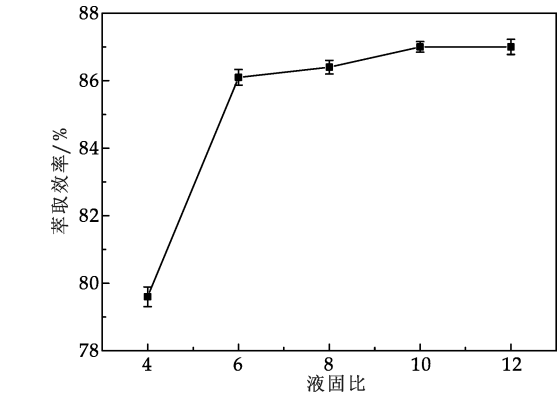


图 2 液固比对萃取效率的影响

2.2.3 萃取温度的确定

萃取温度对萃取效率的影响如图 3 所示.由图 3 可知,萃取温度对萃取效率的影响较大,萃取效率随着萃取温度的升高而增大,但由于萃取剂四氯化碳本身沸点(77 ℃)的限制,当温度达到 60 ℃后开始产生气体导致气压变大,瓶塞脱离,水浴锅中的水进入而影响了实验结果.因此,考虑到萃取效率 and 安全性,选择 55 ℃ 较为合适.

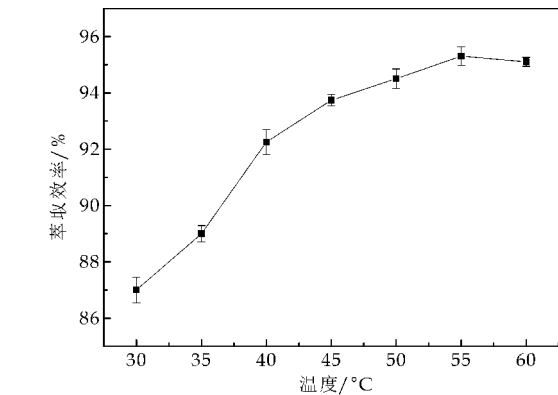


图 3 萃取温度对萃取效率的影响

2.3 索氏提取-红外光度法条件优化

2.3.1 萃取时间的确定

萃取时间对索氏提取效率的影响如图 4 所示.由图 4 可知,其它条件一定的情况下,萃取效率随着萃取时间的增加萃取效率先增加后保持不变.当  $t=8$  h 时,石油类物质的萃取效率达到最大值 95.85%.因此,选择萃取时间为 8 h 较为合适.

2.3.2 萃取剂体积的确定

萃取剂体积对提取效率的影响如图 5 所示.由图 5 可知,萃取剂体积对萃取效率的影响显著,当萃取剂体积少于 120 mL 时,随着萃取剂体积的增加萃取效率增大;当萃取剂体积为 120 mL 时,萃

取效率达到最大值 99.35%；当萃取剂体积大于 120 mL 时,萃取效率随着萃取剂体积的增大而减小.因此,选择萃取剂体积为 120 mL 较为适宜.

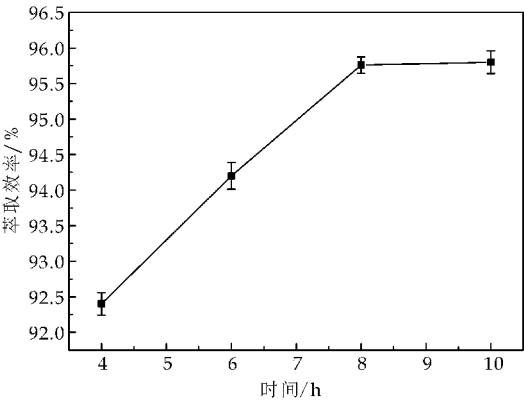


图 4 萃取时间对萃取效率的影响

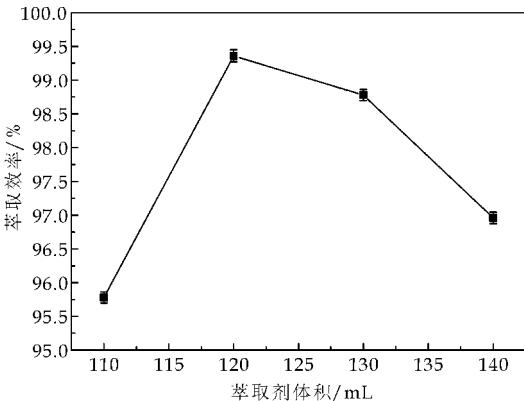


图 5 萃取剂体积对萃取效率的影响

2.4 焚烧法

经过大量试验,确定在 450℃下,表面活性剂、沥青和柴油完全燃烧,因此选择 450℃为焚烧温度,测定结果如表 2 所示.由表 2 可知,450℃灼烧法测定的样品的石油类物质含量为 20.18%,实验误差为 0.18%,准确度较高,结果可靠.

表 2 焚烧法测定石油类物质含量的结果

编号	石油类物质含量/%
1	20.40
2	20.51
3	19.97
4	19.82
5	20.20
平均值	20.18
理论值	20
误差	0.18

2.5 三种方法比较

在最佳萃取条件下,用 3 种方法对石油类物质含量分别为 5%、10%、20% (不添加表面活性剂、沥青) 的 10 g 样品进行石油类物质的测定,测定的结果如表 3 所示.

表 3 3 种方法测定不同石油类物质含量样品的结果

样品中石油类物质含量/%	实际测量中石油类物质含量/g		
	萃取蒸馏法	索氏提取-红外分光光度法	灼烧法
5	0.456 1	0.473 5	0.486 1
	0.454 0	0.467 8	0.485 6
	0.459 8	0.485 7	0.473 8
平均值	0.455 3	0.475 7	0.481 8
10	0.946 5	0.955 1	0.934 6
	0.930 0	0.983 4	0.987 5
	0.923 1	0.990 5	1.021 7
平均值	0.933 2	0.976 3	0.981 2
20	1.834 4	1.981 0	1.906 8
	1.963 4	1.963 0	2.135 4
	1.866 8	1.957 0	2.066 2
平均值	1.888 2	1.967 0	2.036 1

为了直观地对比 3 种测定方法,在表 4 中列出 3 种测定方法的平均石油类物质含量与样品实际含量的相对偏差.

表 4 3 种方法测定石油类物质含量与样品实际含量的相对偏差 (%)

样品中石油类物质含量/%	萃取蒸馏法 相对偏差	索氏提取-红外分光光度法 相对偏差	灼烧法 相对偏差
5	-8.68	-4.86	-3.64
10	-6.68	-2.37	-1.87
20	-5.59	-1.65	1.81

由表 3、表 4 可知,对于不同石油类物质含量的样品的测定,三种方法的测定结果始终是萃取蒸馏法<索氏提取-红外分光光度法<灼烧法,虽然萃取蒸馏法与索氏提取-红外分光光度法的原理均有溶剂抽提,但从表 3 和表 4 可以看出,对不同石油类物质含量样品,索氏提取-红外分光光度法的测定结果均高于蒸馏萃取法,这主要是由于后者要先烘干再萃取蒸发,在烘干和蒸发过程中,少量的低沸点烃类会挥发导致测量值偏低.

通过对不同石油类物质含量的样品用 3 种方法测定的结果与样品实际石油类物质含量的相对偏差分析可知,索氏提取-红外分光光度法和灼烧法测定的结果较为稳定,其与样品实际石油类物质含量的相对偏差均小于 5%,对于石油类物质含量为 20% 的样品,其相对偏差仅为 1.65% 和 1.81%.

2.6 钻井液处理剂对石油类物质测定的影响

油基钻井液常用的处理剂是降滤失剂和乳化剂<sup>[16]</sup>.本实验选择最常用的降滤失剂沥青质和乳化剂硬脂酸钙、乳化剂 OP-10,取固定含油量为 20%,硬脂酸钙、乳化剂 OP-10、沥青分别为 2%、4%、6%、8%、10% 的样品,采用索氏提取-红外法和灼烧法分别进行测定,测定结果如图 6、7 所示.

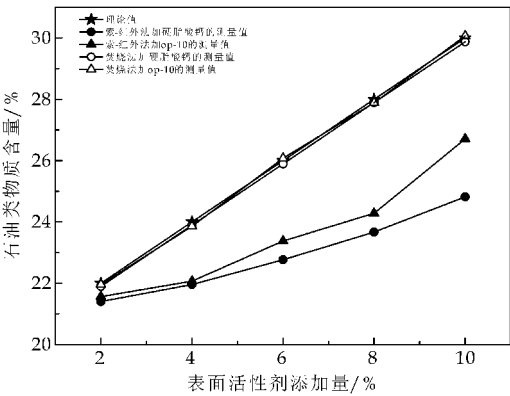


图 6 乳化剂对含油量测定的影响

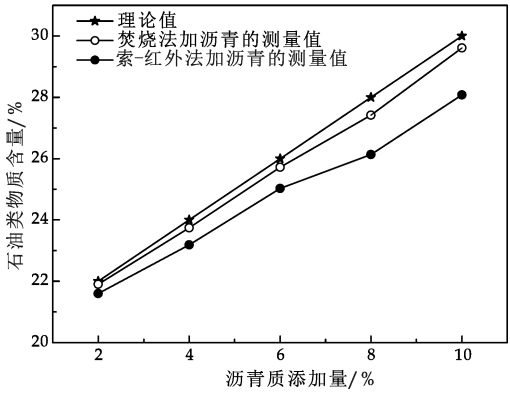


图 7 沥青质对含油量测定的影响

由图 6、图 7 可知,乳化剂和沥青质的添加对石油类物质含量的测定影响明显,随着添加量的增加,石油类物质含量逐渐增大,且焚烧法几乎将乳化剂和沥青质全部计入石油类物质中,而索氏提取法只能计入部分,所以索氏提取-红外法测定的石油类物质含量偏小。由于乳化剂、沥青质和石油类物质一样,在环境中难以被降解,对环境有害,所以可以将其看作石油类物质进行测定并进一步处理处置。从这个意思上讲,用焚烧法测得的石油类物质含量更加准确。而且焚烧法无需复杂仪器装置,操作简单,耗时短,具有较好的推广价值。

3 结论

(1)振荡萃取蒸馏法测定废弃油基泥浆石油类物质的最佳萃取条件为:萃取时间 10 h、萃取温度 55 ℃、 $V(\text{CCl}_4) : M(\text{样品}) = 10 \text{ mL/g}$ 、萃取效率为 95.30%;索氏提取-红外光度法测定废弃油基泥浆石油类物质的最佳萃取条件为:萃取时间 8 h、萃取剂体积 120 mL、萃取效率为 99.35%;焚烧法测定废弃油基泥浆石油类物质的最佳温度为 450 ℃,萃取效率为 99.48%。

(2)在最优条件下,对不同石油类物质含量的样品用 3 种方法测定的结果三种方法的测定结果始终是萃取蒸馏法<索氏提取-红外分光光度法<灼烧法,索氏提取-红外分光光度法和灼烧法测定的结果较为稳定,其与样品实际石油类物质含量的相对偏差均小于 5%。

(3)乳化剂和沥青质的添加对石油类物质含量的测定有明显影响,焚烧法几乎将乳化剂和沥青质全部计入石油类物质中,而索氏提取法只能计入部分,且焚烧法因其准确度高,操作简便,用时较少,是石油类物质测定的最佳方法。

参考文献

[1] 陈永红,刘光全,许 毓. 废弃油基钻井液处理技术概况及其应用[J]. 油气田环境保护,2011,21(3):44-46.  
[2] 王嘉麟,闫光绪,郭绍辉,等. 废弃油基泥浆处理方法研究[J]. 环境工程,2008,26(4):10-13.  
[3] 王大卫,李 欣,张江林. 废弃泥浆岩屑对农作物毒性影响研究[J]. 油气田环境保护,2002,12(4):16-18.  
[4] 黄 浩. 天然气钻井工程油基泥浆岩屑处置的试验研究[D]. 成都:成都理工大学,2012.  
[5] 李学庆,杨金荣,尹志亮. 钻井液废弃物无害化处理的新技术研发[J]. 石油与天然气化工,2013,42(4):439-442.  
[6] 刘星光,田 丰. 溶剂萃取法处理废弃油基钻井液技术研究[J]. 石油和化工设备,2014,17(9):60-62.  
[7] 夏家祥,刘宇程,徐俊忠,等. 声化破乳-离心分离处理废弃油基钻井液实验研究[J]. 石油与天然气化工,2013,42(3):306-310.  
[8] 王志鹏,马玉峰. 含油污泥流化悬浮焚烧技术及污染物排放[J]. 洁净煤技术,2015,21(1):121-124.  
[9] 王蓉沙,邓 皓,谢水祥,等. 废弃钻井液中石油类物质的检测方法[J]. 石油天然气学报,2010,32(2):148-150.  
[10] 李 斌. 钻井废弃泥浆化学脱稳技术研究[D]. 西安:陕西科技大学,2013.  
[11] 田 浩,赵会军. 废弃油基泥浆处理工艺与研究[J]. 环境工程,2014,32(1):310-312.  
[12] 方倩倩. 萃取法含油污泥资源化处理研究[D]. 北京:中国石油大学,2011.  
[13] 白超峰,吴洪特,岳前升,等. 废弃油基钻井液钻屑含油量室内测定方法探讨[J]. 石油天然气学报,2013,35(12):117-120.  
[14] 张红岩,房 蕾,王旻焯. 废弃钻井泥浆中石油污染物的土壤迁移模拟研究[J]. 广东化工,2015,42(8):69-71.  
[15] 甄广峰. 废弃油基钻井液无害化处理[D]. 大庆:东北石油大学,2015.  
[16] 赵福麟. 油田化学[M]. 2 版. 北京:中国石油大学出版社,2010.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0040-05

# 一株产氢菌的分离鉴定与产氢特性

张安龙, 董婷婷, 王雪青, 王 晔

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**从造纸厂厌氧颗粒污泥中分离出一株高效的产氢细菌 DW01,通过 16S rDNA 序列分析,表明 DW01 菌株属于 *Raoultella* 属,与 *Raoultella sp.* NGB-FR77 相似性为 100%。同时,在温度为 30 ℃ 的条件下,进一步优化了 DW01 菌株在不同碳源、氮源、pH 的培养条件下发酵产氢性能,结果表明,该菌株在以葡萄糖为碳源,L-谷氨酸为氮源,初始 pH 为 6.0 的条件下,获得最佳氢气产量和最佳产氢速率,分别为  $188.9 \pm 2.1$  mL/g 和  $93.3 \pm 7.5$  mL/L/h. DW01 菌株作为良好的发酵产氢菌,可进一步优化产氢条件,提高产氢量。

**关键词:**生物制氢; 厌氧污泥; 分离鉴定; 产氢优化

**中图分类号:**Q939      **文献标志码:** A

## Isolation and characterization of a hydrogen-production bacteria

ZHANG An-long, DONG Ting-ting, WANG Xue-qing, WANG Ye

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

**Abstract:**An efficient hydrogen-producing bacteria named DW01 was isolated from the anaerobic paper mill granular sludge,and the 16S rDNA sequence analysis showed that DW01 strain belonged to *Raoultella* genus,and was identified having high similarity of 100% with *Raoultella sp.* NGB-FR77. Meanwhile,under temperature of 30 ℃ conditions,effects of carbon sources,nitrogen source and initial pH on the hydrogen production with DW01 were also studied. Results showed that when the strain utilized glucose as the carbon source,L-glutamic acid as nitrogen source under initial pH6.0 condition, the maximum hydrogen yield and hydrogen production rates were obtained as  $188.9 \pm 2.1$  mL/g and  $93.3 \pm 7.5$  mL/L/h. For DW01 strain was regarded as a advantage hydrogen production bacteria,it should be further optimized to improve the hydrogen production performance.

**Key words:**bio-hydrogen; anaerobic sludge; isolation and identification; hydrogen producing characteristics

\* 收稿日期:2016-10-17

基金项目:国家十二五科技支撑计划项目(2011BAC11B04); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:张安龙(1963—),男,陕西延安人,教授,研究方向:造纸工业废水生物处理

0 引言

在化石石油资源日益枯竭、环境污染日趋严峻的今天,氢气的开发与利用备受世人的关注,生物暗发酵处理生物质废弃物制沼气已逐渐成为生物质能源领域的研究热点之一,传统活性污泥发酵过程中耗氢菌较多,生物质氢转化率较低.因此,获得高效产氢菌种,是实现生物制氢工业化的核心技术问题.目前,产氢菌株方法有直接筛选菌株和通过基因工程等技术手段改良目标菌株,但后置操作复杂、设备昂贵、成功率低,尽管国际上已开展了大量相关研究,但生物制氢产业化的报道相对较少<sup>[1-5]</sup>,因此分离高效产氢菌,为工业化制氢技术提供种质资源,是实现工业化制氢的重要方面.

目前已知的暗发酵产氢微生物主要分布于 *Enterobacter*, *Citrobacter*, *Bacillus* 及 *Clostridium* 属<sup>[6]</sup>,但大多数菌株耐酸性较弱,如支晓鹏等<sup>[7]</sup>分离出的 *Enterobacter sp.* Z-16 和 *Clostridium sp.* C-32 分别在最佳初始 pH 为 7.0 和 8.0 的情况下,比产氢量为 2.35 和 2.45 mol H<sub>2</sub>/mol 葡萄糖,Junghare M 等<sup>[8]</sup>分离出 *Clostridium butyricum* TM-9A 在最佳初始 pH 为 8.0,比产氢量为 3.1 mol H<sub>2</sub>/mol 葡萄糖,对上述所述的三株发酵产氢菌,当初始 pH 降低为 6.0 时,产氢量分别降低了 94%、58%和 60%,说明该类菌株对酸性的耐受性较弱,当发酵产氢过程中产生的副产物有机酸使体系 pH 持续降低时,会抑制微生物产氢,导致生物质转化效率较低.基于上述问题,本文从厌氧颗粒污泥中分离和筛选出一株高性能耐酸性发酵产氢菌,通过 16S rDNA 测序手段实现产氢菌种属鉴定,并对分离出的产氢菌进行了发酵性能研究.

1 实验部分

1.1 样品来源

用于分离菌株的厌氧颗粒污泥来自福建某造纸厂的厌氧处理反应器.

1.2 培养基

(1)液体培养基(试剂均为分析纯):葡萄糖 10 g/L,L-谷氨酸 0.883 g/L,10% NaCl 10 mL,营养母液(次氨基三乙酸 10.0 g,MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 29.5 g,CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 3.335 g,FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.099 g,(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub> Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O,0.009 3 g,微量元素(蒸馏水 100 mL,ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 1.095 g,EDTA

(acid) 250 mg,FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 500 mg,H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 11.4 mg,MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 154 mg,CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 39.2 mg,Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 24.8 mg)50 mL/L,蒸馏水 1 000 mL,pH7.0)20mL/L,磷酸盐缓冲溶液(1 000 mL 双蒸水,KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 68.05 g,K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 87.09 g,pH7.0) 20 mL/L,维生素溶液烟酸 0.1 mg/mL,烟酸硫胺 0.05 mg/mL,生物素 1 ug/mL)10 ml/L.

(2)固体培养基:液体培养基+琼脂(1.6%~2.0%).

1.3 实验方法

1.3.1 产氢菌的分离和鉴定

(1)富集:取 10 g 的厌氧颗粒污泥,置于装有 200 mL 的无菌蒸馏水中,加入数粒玻璃沸石,用氮气将发酵罐中的空气洗脱干净,后置于恒温振荡器中振荡 5 h,将颗粒污泥打碎,使其均匀分散在水中.用无菌注射器吸取 5 mL,接种至盛有 25 mL 培养液的发酵罐中.在 30±1 °C 的恒温震荡器中培养 48 h.

(2)初选:取 1 mL 富集好的菌液用无菌超纯水依次制成 10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> 稀释梯度的菌悬浮液,分别用纯木质接种棒对梯度悬浮液进行平板划线,置于厌氧培养箱中,在 30 °C 的条件下进行培养,10 h 后获得单菌落,挑取单菌落于平板培养基中重复划线三次,在光学显微镜下观察菌体形态大小是否一致,重复划线直至得到纯种菌株.

(3)复选:将分离得到的产氢菌株进行发酵实验,分别接种至盛有 50 mL 发酵液的注射器中,至于 30 °C、100 r/min 的条件下,进行发酵产气实验,用气相色谱法检测产气中是否含有 H<sub>2</sub>,选择产气能力较强的菌株为实验菌株并对其进行冷冻保存及鉴定.

1.3.2 菌株的产氢特性

将分离出的高效产气菌株接种到装有 50 mL 培养基的厌氧发酵罐中,置于(30±1) °C、转速 100 r/min 生化培养箱中活化一次,将活化的菌种接种于 1 000 mL 的发酵罐中进行扩大培养,当菌株生长至对数期时,在无菌环境下将其摇匀分装至 50 mL 的离心管中,离心(5 000 r/min,10 min)收集菌体,用不同条件的培养基悬浮,调节 OD 值均为 0.4,后将悬浮液接种至 50 mL 发酵罐中进行厌氧发酵.测试 DW01 菌株在不同碳源、不同的氮源、不同的起始 pH 值时对发酵产氢的影响.其中,碳

源包括单糖(鼠李糖、木糖、半乳糖)和二糖(D-纤维素二糖、乳糖、蔗糖、D-麦芽糖)、氮源为 L-谷氨酸、酵母粉、蛋白胨、NaNO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl;用 1 mol/L 的盐酸溶液调节初始 pH 值为 5.0、6.0、7.0、8.0、9.0;每组做三个平行实验,结果取平均值.定时测其氢气产量、pH 值、菌浊,通过修正的 Gompertz 方程考察了该菌株的产氢特性.

1.3.3 发酵终端气相产物的检测

生物气检测气相色谱仪(岛津 GC-2014)检测<sup>[9]</sup>,担体 TDS-01(60/80 目),载气为氮气,流速 70 mL/min,进样量 500 uL,柱室温度 70 ℃,气化室温度 80 ℃,检测器 100 ℃.

1.3.4 细菌的产氢动力学模型

根据细菌生长与时间之间的关系<sup>[10]</sup>,对 Gompertz 方程进行修正后得到修正的 Gompertz 方程,如式(1)所示:

$$H = H_{\max} \exp \left\{ - \exp \left( \frac{R_m e (\lambda - t)}{H_{\max}} + 1 \right) \right\} \quad (1)$$

式(1)中:H—细菌发酵所产生的氢气体积(mL/L);H<sub>max</sub>—细菌可能产生的最大氢气体积(mL/L);R<sub>m</sub>—细菌的最大产氢速率(g/L/h);λ—细菌产氢的延滞时间(h);t—反应时间(h);e—为自然对数,数值为 2.718 28.

1.3.5 16S rDNA 的序列分析

细菌 DNA 的提取参照文献[11,12].用于 16S rDNA 扩增的 PCR 反应引物为通用引物 Forward 27 F: 5-AGAGTTTGTATCCTGGCTCAG-3; Reverse 1492R: 5'-TACGGCTACCTTGTACGAC-TT-3'.PCR 反应体系(50 uL):5 ng/uLDNA 模板 2uL,10×buffer2.0 μL,2.5 mmol/L(Mg<sup>2+</sup>)1.5 uL;dNTPs 5 μL;20 pmol/L 引物各 1 μL;ExTaq DNA 酶 0.25 μL;加双蒸水至 50 uL;PCR 扩增条件:预变性 94 ℃ 5 min;变性 94 ℃ 1 min,退火 55 ℃ 1 min,延伸 72 ℃ 1.5 min,重复以上 3 个步骤,进行 30 个循环;延伸 72 ℃ 5 min;扩增结束后;取 2.5 uL 扩增产物,加入溴酚蓝作指示剂,利用涡流搅拌器混匀,短暂离心,检测 PCR 扩增产物,用 EB 作为染色剂涂布染色 30 min,在 1%的琼脂糖凝胶上点样电泳,观察电泳结果.切胶回收目的片段基因,进行 DNA 测序.测序工作委托宝生物工程(大连)有限公司完成.

2 结果与讨论

2.1 DW01 菌株的生长发育树分析

将筛选出的 DW01 菌株进行 16S rDNA 基因序列测定分析,所得序列与 GenBank 数据库中已知 16S rDNA 序列进行比较,通过 NCBI 的 Blast 序列比对进行同源性分析.结果如图 1 所示,DW01 菌株的基因与 *Raoultella* 的关系密切,Blast 序列对比结果发现其与 *Raoultella* sp. NGB-FR77 相似性达到 100%,从 DW01 菌株的生长发育树可以看出 DW01 菌株与 *Raoultella* 处于同一分支,表明 DW01 菌属于 *Raoultella* 属的一株新的菌株.

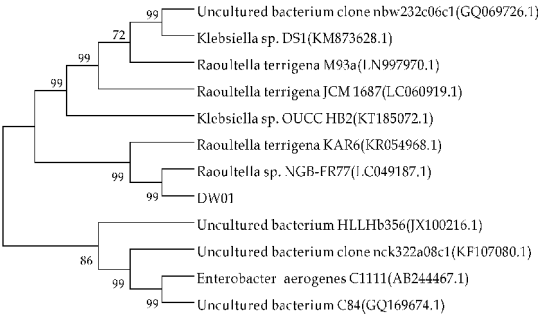


图 1 基于 16S rDNA 序列的菌株的系统发育树

2.2 DW01 菌株对不同碳源的利用

碳源对发酵产氢是一个重要的参数,在生物制氢细菌的活动和产氢量中起关键作用.本文对此菌株利用不同碳源情况进行了考察,旨在研究其在处理造纸废液过程中对碳源的利用情况.

表 1 列出了在温度 30 ℃、pH 为 7.0 条件下,DW01 菌株对不同碳源的利用的动力参数,从表 1 中可以看出,在以 L-谷氨酸为氮源,碳源浓度为 10 g/L 的情况下,DW01 菌株不能利用 L-鼠李糖产生氢气,但可以利用单糖(木糖、半乳糖、葡萄糖)和二糖(D-纤维素二糖、乳糖、蔗糖、D-麦芽糖)发酵产氢,其中,葡萄糖的累积产氢量最大,为 161.3 mL/g,蔗糖次之,为 117.4 mL/g,DW01 菌株利用蔗糖发酵产氢的累积产氢量优于文献[13]报道的 *Clostridium papyrosolvens* 菌株.该菌株对乳糖也表现出了较好的发酵产氢性能,为 109.8 mL/L. DW01 菌株利用不同碳源发酵产氢的迟滞时间相差较大,其中利用葡萄糖发酵产氢迟滞时间最短,为 10.8 h 左右,而其他碳源的迟滞时间都在 30~40 h 之间.比产氢率最高的为蔗糖,1.63 mol H<sub>2</sub>/mol 底物,最低的为木糖,0.08 mol H<sub>2</sub>/mol 底物.从发酵

终端的 pH 及生长情况看,在以 L-鼠李糖为碳源时,发酵终端 pH 值相较其他各组最低,为 4.96,OD<sub>600</sub>为 0.527,而以蔗糖、葡萄糖为碳源的情况下,发酵终端的 pH 分别为 5.30、5.84 和 OD<sub>600</sub>分别为 0.93、1.021,相较其他各组不同碳源发酵产氢情况,说明 DW01 菌株在以 L-鼠李糖为碳源的情况下,可以完成自身的生长,但不能发酵产氢. 总体来看,DW01 菌株对半纤维素水解液中存在量相对比较多的单糖(半乳糖、葡萄糖)及二糖(D-纤维

素二糖)具有较好的发酵产氢性能.

2.3 不同氮源对 DW01 菌株发酵产氢性能的影响

氮是细胞的一种重要组成元素,细胞所吸收的氮素营养用于合成细胞内各种氨基酸和碱基,从而合成菌体的蛋白质、核酸等细胞成分,其中无机氮源是微生物生长的速效氮源,而有机氮源能够为微生物生长提供氮元素及必须的生长因子,在以 10g/L 的葡萄糖为碳源,考察了不同氮源对 DW01 菌株发酵产氢性能的影响,如图 2 所示.

表 1 DW01 菌株对不同碳源的利用

碳源	比产氢率	Gompertz 方程			
	mol H <sub>2</sub> /mol 底物	HY/(mL/g)	Rm/(mL/L/h)	λ/h	R <sup>2</sup>
D-纤维素二糖	1.24	90.0±3.9	24.1±2.8	43.8±2.1	0.988 1
L-鼠李糖	—	—	—	—	—
半乳糖	0.45	62.5±0.9	27.5±2.2	43.2±0.9	0.996 5
木糖	0.08	10.4±0.2	4.1±0.3	39.9±1.0	0.996 3
蔗糖	1.63	117.4±4.9	32.5±3.9	43.4±2.1	0.987 8
D-麦芽糖	0.58	38.1±1.0	10.1±0.8	36.3±1.5	0.994 5
乳糖	1.55	109.8±3.0	27.1±2.2	32.9±1.6	0.993 6
葡萄糖	1.19	161.3±1.4	69.8±3.8	10.8±0.7	0.997 1

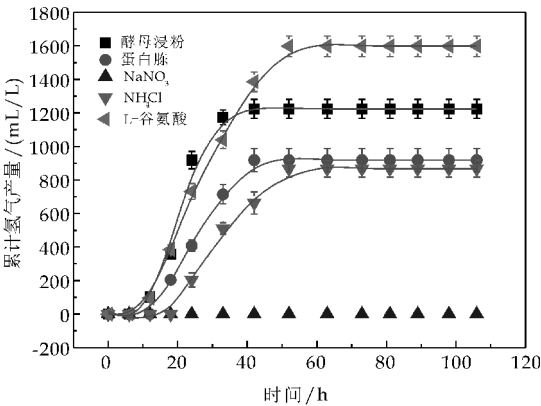


图 2 DW01 菌株在不同氮源条件下的产氢过程拟合曲线

根据表 2 列出的 DW01 菌株在不同氮源条件下 Gompertz 模型拟合产氢菌的生长过程所获得的动力学参数,结合图 2 可以看出,该菌株可以利用多种氮源进行发酵产氢,当使用有机氮源 L-谷氨酸时累积产氢量最大,为 161.4 mL/g,酵母浸粉次之,为 122.6 mL/g;蛋白胨与 NH<sub>4</sub>Cl 相比较前两种氮源,该菌株的累积产生氢气量较少,分别为 92.5 mL/g 和 87.3 mL/g,该菌株在以 NaNO<sub>3</sub> 为氮源的情况下不能生长和发酵产氢. 总体而言,有机氮源更有利于 DW01 菌株发酵产氢,这可能是由于有机氮源在微生物生长代谢过程中提供了必要的氨基酸及生长因子. 但在实际工业生产中,考虑到经济成本问题,对于 DW01 菌株可以使用无

机氮源 NH<sub>4</sub>Cl 代替部分有机氮源,从而减少有机氮源的使用量,具有良好的工业开发潜力.

表 2 Gompertz 模型拟合产氢菌的生长过程获得的动力学参数

氮源	Gompertz 方程			
	HY/(mL/g)	Rm/(mL/L/h)	λ/h	R <sup>2</sup>
酵母浸粉	122.6±1.0	98.7±7.7	14.0±0.5	0.997 0
蛋白胨	92.5±0.9	44.9±3.0	14.4±0.7	0.996 6
NaNO <sub>3</sub>	—	—	—	—
NH <sub>4</sub> Cl	87.3±1.1	36.7±2.7	19.2±0.9	0.995 7
L-谷氨酸	161.4±1.7	55.5±3.0	11.5±0.8	0.996 5

2.4 不同初始 pH 对发酵产氢性能的影响

在温度为 30 ℃条件下,以 10 g/L 的葡萄糖为碳源,L-谷氨酸为氮源,考察了 DW01 菌株在不同 pH 条件下的发酵产氢能力,实验结果如图 3 所示.

根据表 3 列出的 DW01 菌株在不同 pH 条件下 Gompertz 模型拟合产氢菌的生长过程所获得的动力学参数,结合图 3 可以发现,DW01 菌株在 pH 从 5.0 到 9.0 变化的过程中,过高或过低都会对产氢性能产生影响. 当 pH 为 6.0 时,累积产氢量最大,为 189.5 mL/g,产氢速率最快为 93.3 mL/L/h. 当 pH 为 9.0 时,该菌株的累积产氢量相较其它各组低,产氢速率及迟滞时间最长,分别为 66.3 mL/g、28.4 mL/L/h 和 35.5 h,这可能是由于在不同 pH 条件下,产氢酶的活性受到抑制或是



细胞代谢途径受到影响<sup>[14]</sup>.

表 3 Gompertz 模型拟合产氢菌的生长过程获得的动力学参数

pH	Gompertz 方程			
	HY /(mL/g)	Rm /(mL/L/h)	λ/h	R <sup>2</sup>
5.0	142.6±0.7	71.9±2.6	15.5±0.4	0.999 1
6.0	188.9±2.1	93.3±7.5	12.5±0.8	0.994 9
7.0	157.4±1.6	75.4±5.6	12.3±0.8	0.995 5
8.0	116.6±0.4	65.5±1.7	22.6±0.2	0.999 6
9.0	66.3±1.1	28.4±2.6	35.5±1.1	0.995 1

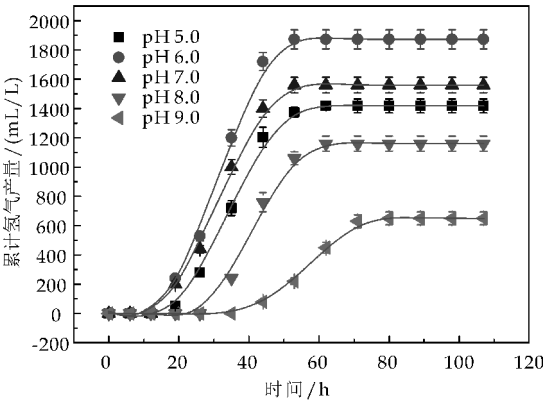


图 3 DW01 菌株在不同初始 pH 条件下的产氢过程拟合曲线

3 结论

从厌氧颗粒污泥中分离出 23 株厌氧发酵产氢菌,对其中一株产氢性能较好的 DW01 菌株进行了 16S rDNA 序列对比分析及产氢性能研究,结果表明,DW01 菌株属于 *Raoultella* 属的一个新种,与 *Raoultella* sp. NGB-FR77 相似性达到 100%. 在温度为 30 ℃ 条件下,发现该菌株具有较宽的 pH 适应范围,能在较低初始 pH5.0 的环境中生长且具有较强的产氢性能.当 DW01 菌株在初始 pH 为 6.0、L-谷氨酸为有机氮源发酵葡萄糖时获得最大产氢量 188.9±2.1 mL/g,最大产氢速率为 93.3±7.5 mL/L/h.同时,DW01 菌株也可以利用多种氮源、以不同碳源为底物发酵产氢.

参考文献

[1] 张存胜,王文娟,王振斌,等. 产氢菌的分离鉴定及发酵性能[J]. 化工进展,2016,35(4):1 184-1 189.

[2] 刘合钦,徐 莉,周翔南,等. 产氢菌的分离鉴定及其产氢特性研究[J]. 生物技术通报,2009(10):194-197.

[3] 樊进茹,王世英,李 佳,等. 产氢菌 AUH-BG208 的分离鉴定与产氢特性[J]. 河北农业大学学报,2010,33(2):66-69.

[4] 伍 琪,邓超冰,才金玲,等. 糖厂污泥中高效产氢菌的分离鉴定及产氢优化[J]. 环境科学与技术,2012,35(8):163-169.

[5] David B L, Lawrence P, Murray Le. Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(2): 173-185.

[6] 马诗淳,罗 辉,尹小波,等. 厌氧产氢微生物研究进展[J]. 微生物学通报,2009,36(8):1 244-1 252.

[7] 支晓鹏,刘清锋,邬小兵,等. 产氢菌 *Enterobacter* sp. 和 *Clostridium* sp. 的分离鉴定及产氢特性[J]. 生物工程学报,2007,23(1):152-156.

[8] Junghare M, Subudhi S, Lal B. Improvement of hydrogen production under decreased partial pressure by newly isolated alkaline tolerant anaerobe, *Clostridium butyricum* TM-9A: Optimization of process parameters[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(4): 3 160-3 168.

[9] 秦 智,任南琪,李建政,等. 发酵生物制氢反应器的产氢菌生物强化作用研究[J]. 环境科学,2007,28(12):2 843-2 848.

[10] 许继飞. 同步代谢秸秆木糖和葡萄糖的产氢新菌种及其产氢特性[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.

[11] 冯广达,陈美标,羊宋贞,等. 用于 PCR 扩增的细菌 DNA 提取方法比较[J]. 华南农业大学学报,2013,34(3):439-442.

[12] 陈双雅,东秀珠. 一个新的产氢细菌的鉴定及产氢特性的研究[J]. 微生物学报,2004,44(4):411-416.

[13] 吴薛明. Biolog 鉴定产氢发酵细菌及其产氢能力的研究[J]. 应用化工,2006,35(7):491-493.

[14] 潘春梅,张晓静,樊耀亭,等. 产氢菌 *Clostridium butyricum* P22 的分离鉴定及其产氢特性研究[J]. 环境科学与技术,2011,34(8):9-13,17.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0045-05

# ZnO 晶须对碳纤维增强纸基 摩擦材料性能的影响

费 杰<sup>1</sup>, 张 浩<sup>1</sup>, 董立社<sup>2</sup>, 张立洁<sup>1</sup>, 黄剑锋<sup>1</sup>, 罗 丹<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西汉德车桥有限公司, 陕西 西安 710201)

**摘 要:**以 ZnO 晶须作为材料改性剂,制备了不同晶须含量的碳纤维增强纸基摩擦材料.通过测试不同晶须含量样品的孔隙率、粗糙度以及微观形貌,研究材料结构随晶须含量的变化规律;测试样品的力学性能和摩擦学性能,探究了材料性能随晶须含量变化的关系.结果表明:ZnO 晶须可以改善纸基摩擦材料的均匀性,随着晶须含量的增加,材料孔隙率先上升后下降,样品剪切强度随晶须含量增加而上升.当晶须含量在 20%~30%之间时,样品具有最佳综合性能.

**关键词:**碳纤维; ZnO 晶须; 纸基摩擦材料; 孔隙率

**中图分类号:**TB332

**文献标志码:**A

## Properties of carbon fiber reinforced paper based friction material modified by ZnO whisker

FEI Jie<sup>1</sup>, ZHANG Hao<sup>1</sup>, DONG Li-she<sup>2</sup>, ZHANG Li-jie<sup>1</sup>,  
HUANG Jian-feng<sup>1</sup>, LUO Dan<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Hande Axle Co., Ltd., Xi'an 710201, China)

**Abstract:** The ZnO whisker was employed as modifier for improving the homogeneity of paper based friction material. In order to study the change of material structure, we tested the porosity, roughness and SEM of samples with different ZnO whisker content. The mechanical and tribological properties of the samples were tested under different condition to explore the relationship between the properties and whisker content. The results indicated that the ZnO whisker can improve the inhomogeneity of the paper based friction material. With the increase of the content of the ZnO whisker, the porosity increased and then decreased. The shear strength of samples increased with the increase of whisker content. In summary, the optimum content with the best comprehensive performance of ZnO whisker should be between 20%~30%.

**Key words:** carbon fiber; ZnO whisker; paper based friction material; porosity

\* 收稿日期:2016-11-29

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51672166); 陕西省科技厅青年科技新星计划项目(2014KJXX-68)

**作者简介:**费 杰(1981—),男,河南太康人,副教授,博士,研究方向:摩擦材料、碳基复合材料

0 引言

纸基摩擦材料是一种工作于润滑油条件下的摩擦材料,广泛应用于工程机械变速箱、轿车自动变速器和摩托车离合器中.与铜基湿式摩擦材料相比,具有摩擦系数高、传扭能力强、制动平稳、使用寿命长等突出优点<sup>[1-4]</sup>.

碳纤维具有密度低、硬度大、轴向强度高、尺寸稳定性好等诸多优异性能而逐渐应用于纸基摩擦材料中.然而,由于碳纤维相对于芳纶纤维柔韧性较差,不同取向的碳纤维接触、搭接,在纸基摩擦材料中形成大量大小不一的孔隙,使纸基摩擦材料的均匀性较差,导致纸基摩擦材料稳定性下降.为此,我们前期对比微米级与毫米级碳纤维增强纸基摩擦材料的摩擦学性能,发现微米级碳纤维明显优于毫米级碳纤维的性能,说明孔隙结构对该类摩擦材料摩擦学性能具有极为重要影响<sup>[5]</sup>.

四针状 ZnO 晶须由于其良好的耐磨性和较高的强度和硬度,广泛用作复合材料增强改性剂.此外,独特的立体四针状结构使其能够更容易均匀分散在材料基体中.因此,将其加入纸基摩擦材料中,适当填充孔隙,可制备出均匀性良好的湿式摩擦材料.

基于此,本文将 ZnO 晶须添加到碳纤维增强纸基摩擦材料中,制备出不同晶须含量的纸基摩擦材料,研究了样品力学性能和摩擦学性能的变化规律,结果将为该类摩擦材料的设计提供指导.

1 实验部分

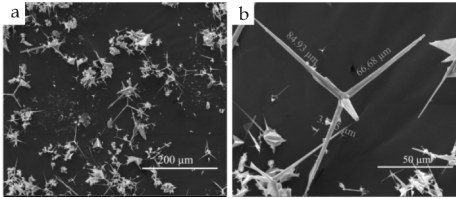
1.1 原材料和样品制备

增强纤维: PAN 基短切碳纤维,长度为 800~1 000  $\mu\text{m}$ ,直径 5~8  $\mu\text{m}$ ;芳纶纤维,长度 2~4 mm;纤维素纤维,长度 2~5 mm;四针状 ZnO 晶须,根部直径,2~5  $\mu\text{m}$ ,针状体长度,30~100  $\mu\text{m}$ .  
粘结剂:丁腈橡胶改性的酚醛树脂;溶剂:分析纯无水乙醇等.

将短切碳纤维、芳纶纤维、纤维素纤维、ZnO 晶须和水按一定比例混合制备出均匀分散的摩擦材料浆液,采用摩擦材料预制体成型器得到摩擦材料预制体,然后烘干,浸渍改性酚醛树脂乙醇溶液.在硫化机上成型出纸基摩擦材料样品.本文中制备了不同 ZnO 晶须含量的样品,其配比如表 1 所示.所使用四针状 ZnO 晶须的微观形貌及尺寸如图 1 所示.

表 1 各样品原材料配比 (%)

原材料	CP-0	CP-10	CP-20	CP-30
ZnO 晶须	0	10	20	30
碳纤维	40	30	20	10
芳纶纤维	30	30	30	30
纸纤维	30	30	30	30



(a)放大 500 倍照片 (b)放大 2 000 倍照片

图 1 四针状 ZnO 晶须的 SEM 照片

1.2 实验方法

采用美国麦克仪器公司全自动压汞法孔径分析仪 AutoPore IV 9510 测试样品的孔隙率和孔径分布.

采用 CFT-I 型多功能材料表面性能综合测试仪测试样品的动摩擦系数和磨损率.

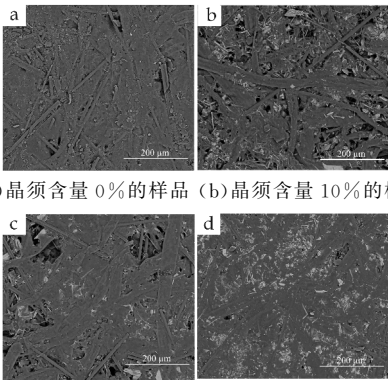
采用美国 FEI 公司 Q45 型扫描电子显微镜 (SEM)观察样品的表面形貌.

采用济南中路昌试验机公司的 WDW-50H 型万能试验机测试样品的剪切性能和压缩回弹性能.

2 结果与讨论

2.1 不同晶须含量样品的结构及微观形貌

图 2 为不同 ZnO 晶须含量样品的微观形貌照片.从图 2 可见,碳纤维在材料中均匀分散,形成许多大小不一的孔隙.在 ZnO 晶须含量较低样品中,晶须主要分布在纤维间较小孔隙中,随着含量增加,晶须主要堆积并填充在材料较大的孔隙中.晶须对材料孔隙的填充可以改善孔径分布,提高材料的均匀性,有利于润滑油在材料内部流动和改善摩擦面润滑状态.



(a)晶须含量 0%的样品 (b)晶须含量 10%的样品  
(c)晶须含量 20%的样品 (d)晶须含量 30%的样品

图 2 不同 ZnO 晶须含量样品的微观形貌照片  
孔隙率和孔结构是纸基摩擦材料的一项重要

指标,一方面通过影响润滑油在摩擦材料中的流动状态,减少摩擦材料的热磨损,另一方面影响摩擦材料表面的润滑状态,进而影响摩擦材料的摩擦系数及其稳定性<sup>[6,7]</sup>.

图 3 (a) 和(b) 分别为不同 ZnO 晶须含量样品的孔隙率和孔径分布图,表 2 为样品的孔隙结构参数.可以看出,样品的孔隙率随着 ZnO 晶须含量的增加呈现出先增大后减小的趋势.当 ZnO 晶须含量从 0%增加到 10%,孔隙率从 37.8% 增长到 40.3%,ZnO 晶须含量从 10%增加到 40%,孔隙率下降至 33.2%.同时看出,随着晶须含量的增加,材料孔径分布的范围变得更宽,材料多孔结构的均匀性更好.这是由于,当添加少量晶须时,晶须主要分布在纤维间较小孔隙中,由于 ZnO 晶须的支撑作用,使小孔隙在制备过程中得以保留.当晶须含量超过 10 %时,ZnO 晶须逐渐堆积填充在较大的孔隙中,导致材料的孔隙率下降.

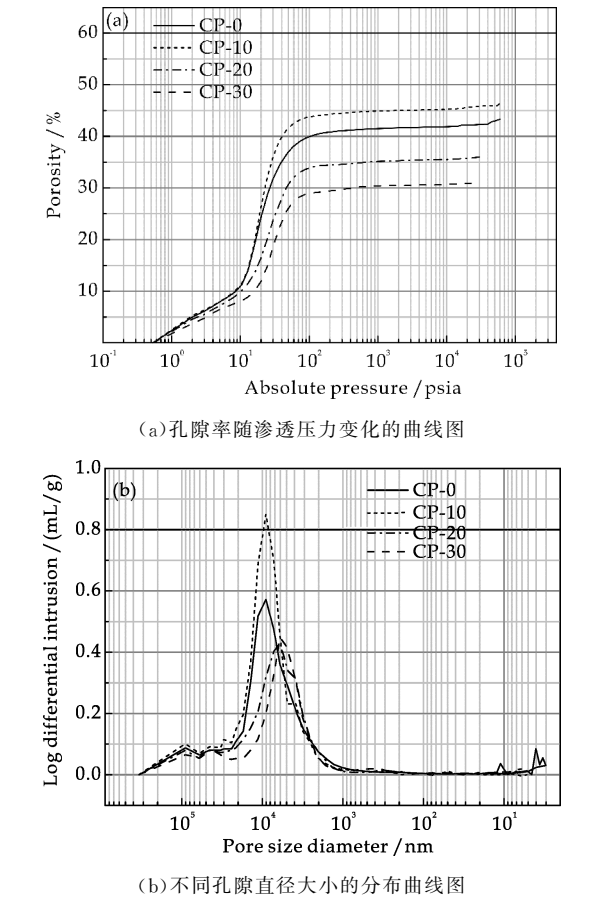


图 3 不同 ZnO 晶须含量样品孔隙率和孔径分布

表 2 不同 ZnO 晶须含量样品的材料孔隙结构参数				
	CP-0	CP-10	CP-20	CP-30
孔隙率/%	37.8	40.3	35.9	33.2
体密度/(g/mL)	1.406	1.454	1.563	1.598

粗糙度是表征材料表面特性的重要参数,材料表面的粗糙峰在滑动过程中产生的犁沟效应是产生摩擦力的重要因素之一<sup>[8,9]</sup>.图 4 和表 3 分别为不同 ZnO 晶须含量样品的三维表面轮廓图和粗糙度参数.从图中可以看出,随着晶须含量的增加,材料的表面粗糙度呈现出先减小后增加的趋势.一方面,ZnO 晶须填充了材料表面的孔隙,使得材料表面趋于平整,表面粗糙度下降.另一方面,随着 ZnO 晶须含量增加,晶须不可避免的沉积在材料表面,使得材料的表面粗糙峰增加,导致材料粗糙度的上升.两种因素共同作用,导致了材料表面粗糙度的变化趋势.

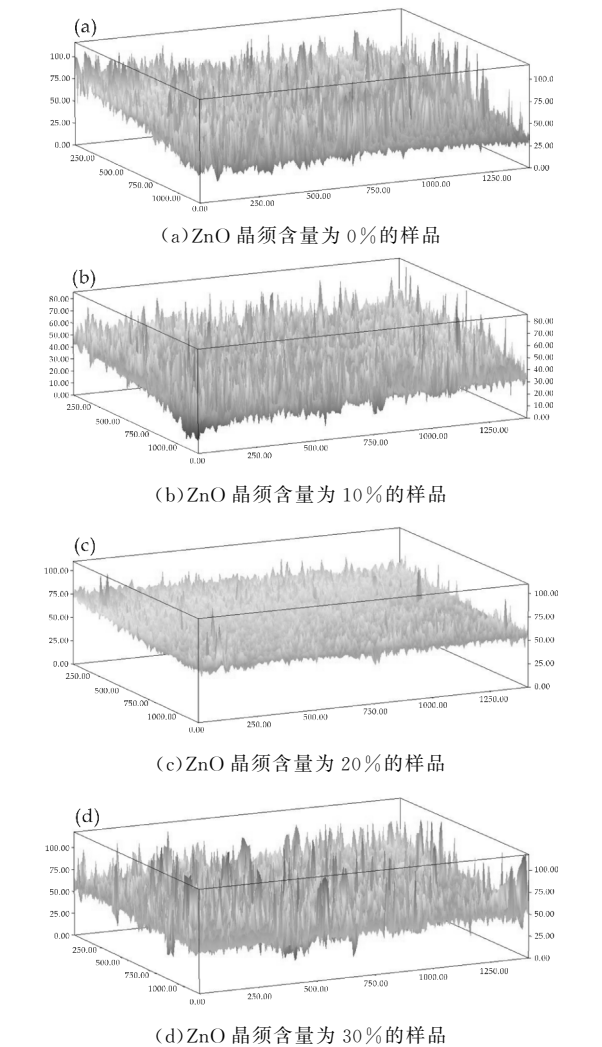


图 4 不同 ZnO 晶须含量样品的三维轮廓图

表 3 不同 ZnO 晶须含量样品的粗糙度参数				
	CP-0	CP-10	CP-20	CP-30
Ra	5.095	3.826	2.454	5.557
Rc	22.364	16.053	11.64	21.739
Rq	7.057	5.139	3.332	6.993



## 2.2 晶须含量对样品力学性能的影响

压缩性能是纸基摩擦材料主要性能之一. 在湿式离合器等接合-分离过程中, 纸基摩擦材料产生形变, 同时润滑油从材料内部挤出和重新吸入, 从而影响摩擦材料的热磨损行为. 因此, 具有良好的压缩性能是保证材料的摩擦性能和耐热性的重要条件之一<sup>[10,11]</sup>. 图 5 所示为不同晶须含量样品的压缩率. 由图 5 可知, 在 200 N 载荷下, 样品 CP-20、CP-30 的压缩率仅为 14% 和 12.7%, 而 CP-0 的压缩率为 26.2%, 相同的载荷下, 样品 CP-20 与 CP-30 的压缩率远远小于样品 CP-0, 这是因为, 晶须有效填充于较大孔隙中, 使得样品多种尺寸的孔隙能发挥更好分散应力的作用, 从而有效提高了材料的抗压能力. 这表明 ZnO 晶须的加入将有利于提高摩擦材料的抗压缩性能并改善材料的摩擦磨损性能.

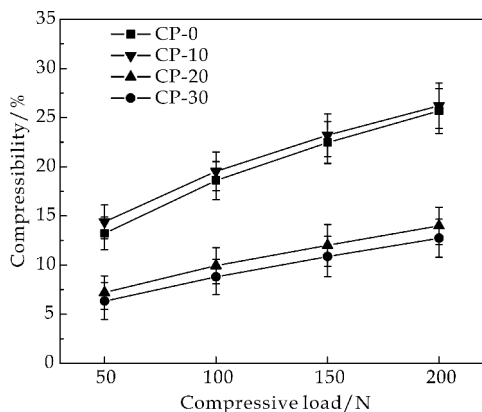


图 5 不同 ZnO 晶须含量样品的压缩率

在湿式离合器和制动器结合-分离过程中, 纸基摩擦材料受到剪切力作用, 从而产生材料的层间破坏, 具有良好的抵抗剪切作用的能力是保证纸基摩擦材料使用寿命的必要条件之一. 图 6 所示为不同 ZnO 晶须含量样品的剪切强度柱状图. 由图 6 可知, 不添加晶须样品的剪切强度仅为 2.23 MPa, 当样品中晶须含量提高到 30% 时, 剪切强度为 5.05 MPa, 强度提高接近一倍, 可见晶须的加入具有明显的颗粒增强效果, 可大幅度改善复合材料的界面结合状态, 有利于提升复合材料的摩擦磨损性能.

## 2.3 晶须含量对样品摩擦学性能的影响规律

图 7 所示为不同 ZnO 晶须含量样品的摩擦系数随速率变化趋势. 由图 7 可以看出, 随着速率的增加, 样品的摩擦系数减小, 这是由于, 在较高的速度下, 摩擦副表面的粗糙峰之间难以形成有效的犁沟效应, 从而降低了摩擦材料与对偶间的摩擦系数<sup>[12,13]</sup>. 添加 ZnO 晶须样品的摩擦系数随晶须含

量的增加而上升, 对于添加 ZnO 晶须的样品, 随着晶须含量的增加, 粗糙峰数量增加, 导致犁沟效应的增强; 同时, 材料孔隙率降低, 使孔隙中挤出的润滑油相应的减少, 摩擦面的润滑状态变差. 两种影响因素共同作用, 最终导致了摩擦系数的上升. 此外, 样品 CP-30 的摩擦系数(0.10~0.14)高于 CP-0(0.08~0.12), 说明当晶须含量为 30% 时, 添加 ZnO 晶须的样品具有比未添加 ZnO 晶须样品更高的摩擦系数.

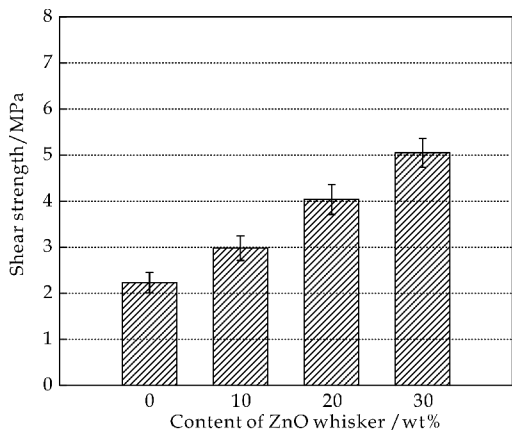


图 6 不同 ZnO 晶须含量样品的剪切强度

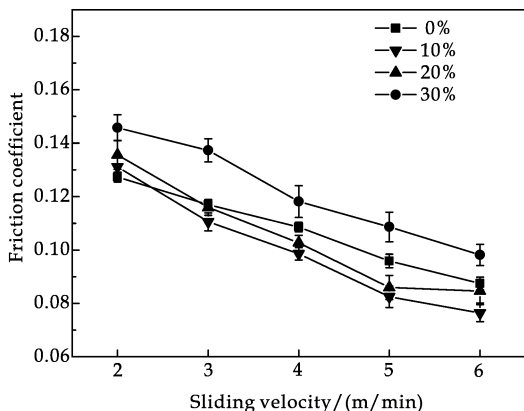


图 7 摩擦系数随速度变化的曲线图

图 8 所示为不同 ZnO 晶须含量样品在摩擦速率为 500 t/min 和载荷为 150 N 条件下长时间持续摩擦的磨损率. 由图中可见, 材料的磨损率随着 ZnO 晶须的含量增加先下降后上升, 同时样品 CP-20 的磨损率( $1.51 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ )比 CP-0 ( $3.02 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ )降低 50%. 对比不同 ZnO 晶须含量样品的粗糙度可见, 样品的磨损率与粗糙度呈同步变化的趋势. 这是因为, 在湿摩擦条件下, 润滑油膜的存在, 使得因实际接触产生的粘着作用较小, 摩擦力主要由表面粗糙峰嵌入导致的犁沟效应产生<sup>[14,15]</sup>. 当粗糙度增加时, 则犁沟效应变得更加严重, 相应的磨损加剧, 导致磨损率上升. 值得注意的是, 未添加 ZnO 晶须样品 CP-0 的

粗糙度比 CP-30 低,却表现出较高的磨损率.这是因为,ZnO 晶须增强了材料的剪切强度,使材料在相同条件下,能够抵抗粗糙峰犁沟力的作用,从而使材料具有更低的磨损率.

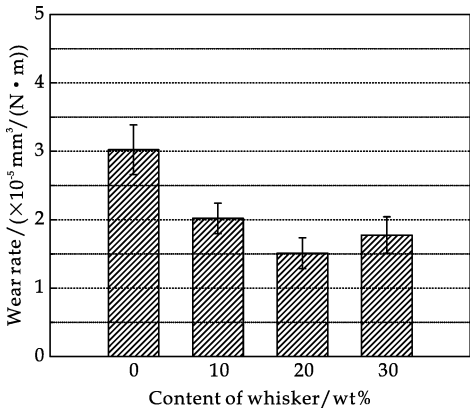
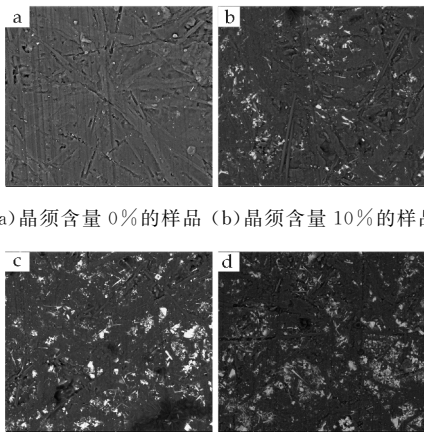
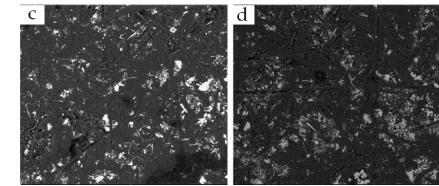


图 8 不同 ZnO 晶须含量样品的磨损率图

图 9 所示为不同 ZnO 晶须含量样品磨损后微观形貌的背散射 SEM 照片.由图 9 可见,样品表面存在碳纤维拔出和纵向磨痕的磨损现象.这说明材料的主要磨损形式是碳纤维的剥离和犁沟效应导致的磨粒磨损.同时,随着 ZnO 晶须含量的增加,纤维拔出现象明显减少,同时磨损表面变得更加光滑致密,并且在部分区域形成了摩擦膜,这使得材料的摩擦性能在摩擦过程中变得更加稳定,从而大幅度改善摩擦材料的耐磨损性能.



(a)晶须含量 0% 的样品 (b)晶须含量 10% 的样品



(c)晶须含量 20% 的样品 (d)晶须含量 30% 的样品

图 9 不同 ZnO 晶须含量样品磨损形貌照片

图 10 为样品 CP-20 磨损后的高倍率背散射 SEM 照片.由图 10 可清晰看到,ZnO 晶须在摩擦过程中的磨平现象,而晶须周围的碳纤维和树脂没有被磨平的痕迹.由此可以推断,在磨损过程中,ZnO 晶须充当了粗糙峰的作用并首先被磨平,同时由于四针状 ZnO 晶须的特殊三维立体形貌及其周围碳纤维的结合效果使 ZnO 晶须不易从材料基

体中脱落出来,从而避免了严重磨粒磨损的产生.以上现象表明,ZnO 晶须能明显改善材料磨损过

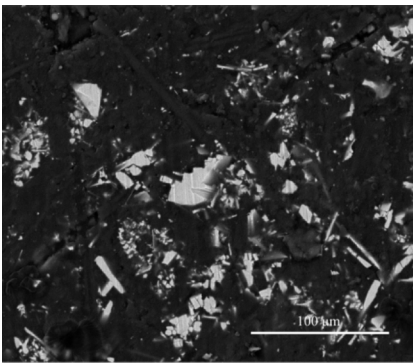


图 10 样品 CP-20 放大 1 000 倍的磨损形貌照片

程,并有效保护材料基体.

3 结论

本文研究了 ZnO 晶须对碳纤维增强纸基摩擦材料结构、力学和摩擦学性能的影响规律.研究表明,随着 ZnO 晶须含量的增加,纸基摩擦材料的孔隙率呈下降趋势,孔径分布更加均匀;材料的剪切强度和摩擦系数呈上升趋势,其中晶须含量为 30% 的样品剪切强度和摩擦系数最高.样品磨损率随晶须含量的增加呈先下降后上升的趋势,含量为 20% 的样品磨损率最低. ZnO 晶须能有效改善碳纤维增强纸基摩擦材料的力学和摩擦学性能,当晶须含量在 20%~30% 之间时,样品具有最佳的综合性能.

参考文献

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

[2] Beheshti A, Khonsari M M. An engineering approach for the prediction of wear in mixed lubricated contacts[J]. Wear, 2013, 308(1-2): 121-131.

[3] 费杰,王洪坤,黄剑锋,等.碳纤维增强纸基摩擦材料的研究现状及进展[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(4): 42-45.

[4] 曹丽云,杨朝,费杰,等.硫化温度对纸基摩擦材料性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32 (4): 31-35.

[5] Fei J, Wang H K, Huang J F, et al. Effects of carbon fiber length on the tribological properties of paper-based friction materials [J]. Tribology International, 2014, 72(4): 179-186.

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0050-06

# NaLaMgWO<sub>6</sub> : xTm<sup>3+</sup>, yDy<sup>3+</sup>, zEu<sup>3+</sup> 白光 荧光粉的发光性能研究

宁青菊, 曹舒尧, 李向龙, 刘 波

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用固相法制备了 NaLaMgWO<sub>6</sub> : xTm<sup>3+</sup>, yDy<sup>3+</sup>, zEu<sup>3+</sup> 荧光粉,通过 X 射线衍射(XRD),场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)及荧光分光光度计(PL)对样品进行测试表征.结果表明,在 1 000 ℃左右可以制备出纯度较高的 NaLaMgWO<sub>6</sub> : xTm<sup>3+</sup>, yDy<sup>3+</sup>, zEu<sup>3+</sup> 荧光粉.在近紫外光(360 nm)激发下,主要发射峰位于 480 nm 的蓝光区域,575 nm 的黄光区域,以及 615 nm 的红光区域.由于 Tm<sup>3+</sup> 和 Dy<sup>3+</sup> 发生能量传递,发光强度及色坐标随着掺杂浓度而改变.最佳样品的色坐标可达到(0.330 4,0.322 4),接近理想白光点(x=0.33,y=0.33).

**关键词:**固相反应法; NaLaMgWO<sub>6</sub>; 白光荧光粉; 能量传递

**中图分类号:**TQ133.3      **文献标志码:**A

## Study on the luminescence property of NaLaMgWO<sub>6</sub> : xTm<sup>3+</sup>, yDy<sup>3+</sup>, zEu<sup>3+</sup> phosphors

NING Qing-ju, CAO Shu-yao, LI Xiang-long, LIU Bo

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

**Abstract:** The NaLaMgWO<sub>6</sub> : xTm<sup>3+</sup>, yDy<sup>3+</sup>, zEu<sup>3+</sup> phosphors were synthesized by the solid-state method. The phosphors were characterized by the X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (SEM), fluorescence spectrophotometer (PL). The results show that the NaLaMgWO<sub>6</sub> : xTm<sup>3+</sup>, yDy<sup>3+</sup>, zEu<sup>3+</sup> phosphors with high purity can be synthesized at 1 000 ℃. Under the near-ultraviolet excitation (360 nm), the phosphors exhibited multiple emission spectrum centered at 480 nm blue area, 575 nm green area and 615 nm red area. Because of the Energy transformation between Tm<sup>3+</sup> → Dy<sup>3+</sup>, the luminescence intensity and color coordinates change with the altering of the doping densities. The color coordinate of the phosphors can be achieved at (0.330 4, 0.322 4), which is close to the standard white light.

**Key words:** solid-state method; NaLaMgWO<sub>6</sub>; white phosphors; energy transfer

0 引言

白光 LED 由于具有体积小、耗电量小、发热量低、寿命长、反应速度快等优点,被誉为第四代照明光源<sup>[1-3]</sup>. 目前,白光 LED 的实现形式有以下几种:第一种是蓝光 LED 芯片配合 YAG/TAG 黄光荧光粉形成白光<sup>[4-6]</sup>,该类白光 LED 由于缺少足够的红光组分,从而具有低显色指数和色温高的缺点. 另外一种是三基色荧光粉组合形成白光 LED<sup>[7]</sup>,该类 LED 具有发光效率低、化学稳定性不高,以及低的显色指数等固有缺陷. 而单一基质共掺杂白光荧光粉因其制备过程简单,色调控制简单,色差小,发光效率高和色温可调等优点,能够克服上述两类 LED 用荧光粉的固有缺陷,从而备受关注.

钨酸盐由于具有良好的光学性能,可作为基体材料和激活剂<sup>[8-11]</sup>. 这是由于[WO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>结构在近紫外区域有很强的吸收,因此很容易发生[WO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>结构到稀土离子之间的能量传递,从而提高稀土掺杂荧光粉的发光效率<sup>[12-16]</sup>. 众所周知,Tm<sup>3+</sup>有一条主要的发射带(470 ~ 500 nm)位于蓝光区域,这是由 Tm<sup>3+</sup> 的<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 特征跃迁引起的<sup>[12]</sup>. Dy<sup>3+</sup>有两条主要的发射带位于蓝光区域(470 ~ 500 nm)和黄光区域(560 ~ 600 nm),分别是归属于 Dy<sup>3+</sup> 的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>与<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>特征跃迁<sup>[13,14]</sup>. Eu<sup>3+</sup>有一条主要的发射带(600 ~ 630 nm)位于红光区域,归因于 Eu<sup>3+</sup><sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>的特征跃迁<sup>[14-16]</sup>. 基于以上理论基础,对单一基质进行共掺杂,通过调节 Tm<sup>3+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>共掺杂浓度比,可实现白光发射.

本文通过固相法制备出了 Tm<sup>3+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>共掺杂的 NaLaMgWO<sub>6</sub> 荧光粉,实现了白光发射,并对稀土离子间的能量传递进行了讨论.

1 实验部分

1.1 样品制备

采用高温固相法制备 Tm<sup>3+</sup>,Dy<sup>3+</sup>,Eu<sup>3+</sup>共掺杂的 NaLaMgWO<sub>6</sub> 荧光粉. 以制备 2 g 目标产物为基准,按照摩尔比为 1:1:2:2:x:y:z(其中 x=0.075~0.225,y=0.004 25~0.03,z=0.001~0.003)的比例,分别称取 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、WO<sub>3</sub>、Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 将以上原料放入于研钵中进行充分研磨,将混合料置于氧化铝坩埚中,放置于高温电阻炉中. 以 5℃/min 的升温速率自室温升至 1 000℃,在 1 000℃下保温为 3 h,待自然冷却到室温后,用

研钵充分研磨,即可得到 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup>,yDy<sup>3+</sup>,zEu<sup>3+</sup> 荧光粉.

1.2 表征及性能测试

通过 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行相结构分析,所用的 X 射线源为 Cu-Kα(λ=1.540 5 Å),扫描电流 30 mA,扫描电压为 40 kV,扫描速率为 8°/min,扫描范围为 10°~70°. 用日本电子公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察样品的微观形貌. 用日本日立公司 F-4600 型荧光分光光度计测试样品的发射光谱和激发光谱及荧光寿命. 用 PMS-50 紫外-可见-近红外光谱分析系统分析样品的发光性能.

2 结果与讨论

2.1 物相及形貌分析

图 1 是 NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.15Tm<sup>3+</sup>,0.002 5Dy<sup>3+</sup>,0.005Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的 XRD 图谱. 从图 1 可以看出,样品的衍射峰与 NaLaMgWO<sub>6</sub> 的标准卡片(JCPDF No. 37-0243)保持一致. 归属于空间群 C2/m(12)结构,其标准晶格常数 a=7.807 4 Å,b=7.815 8 Å,c=7.897 7 Å,且 β=90.136°,合成的样品属于 AA'BB'X<sub>6</sub> 型单斜晶系结构<sup>[17]</sup>. 所得样品的 XRD 图谱中没有出现多余杂质的衍射峰,表明 Tm<sup>3+</sup>,Dy<sup>3+</sup>和 Eu<sup>3+</sup>共掺杂对主晶格结构没有产生明显的影响. 由于 Tm<sup>3+</sup>,Dy<sup>3+</sup>和 Eu<sup>3+</sup>与 La<sup>3+</sup>具有相近的离子半径(R(Tm<sup>3+</sup>)=0.088 nm;R(Dy<sup>3+</sup>)=0.091 nm;R(Eu<sup>3+</sup>)=0.095 nm;R(La<sup>3+</sup>)=0.106 nm)、相同的化合价(+3)以及相似的物理化学性,Tm<sup>3+</sup>,Dy<sup>3+</sup>和 Eu<sup>3+</sup>可能优先取代 NaLaMgWO<sub>6</sub> 中的 La<sup>3+</sup>.

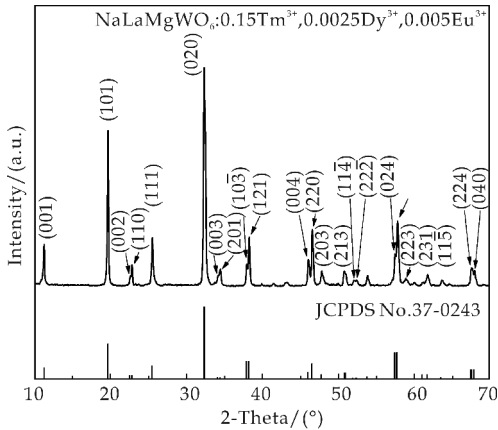


图 1 NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.15Tm<sup>3+</sup>,0.002 5Dy<sup>3+</sup>,0.005Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的 XRD 图谱

图 2 是 NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.15Tm<sup>3+</sup>,0.002 5



$\text{Dy}^{3+}$ ,  $0.005\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 FE-SEM 图. 从图 2 中可以看出, 颗粒形貌为石榴籽状多面体, 颗粒分布均匀, 尺寸介于  $3\sim7\ \mu\text{m}$  之间. 颗粒具有规整的形貌及清晰的轮廓, 表明所得样品的结晶性能较好, 与 XRD 的结果一致.

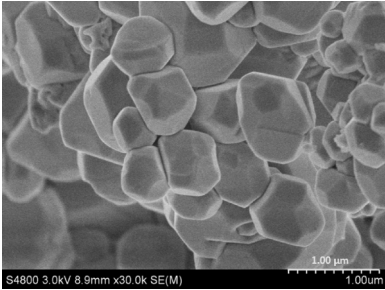


图 2  $\text{NaLaMgWO}_6:0.15\text{Tm}^{3+}, 0.0025\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 FE-SEM 图

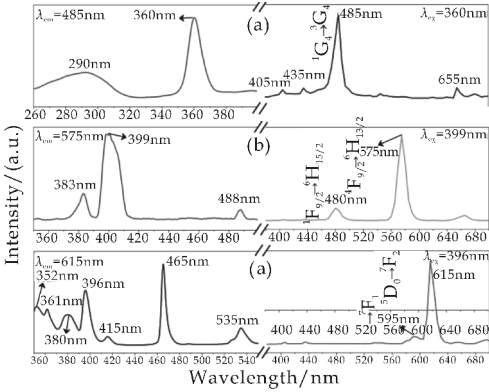
2.2 发光性能分析

图 3(a)为  $\text{NaLaMgWO}_6:0.09\text{Tm}^{3+}$  荧光粉的激发光谱( $\lambda_{\text{em}}=485\text{ nm}$ )与发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}=360\text{ nm}$ ). 由图 3(a)可知,  $\text{Tm}^{3+}$  进入  $\text{NaLaMgWO}_6$  晶格后, 荧光粉可被  $260\sim380\text{ nm}$  范围内的紫外光激发, 最佳激发波长为  $360\text{ nm}$ . 在  $360\text{ nm}$  的近紫外光激发下, 其主要发射峰位于  $485\text{ nm}$  处, 对应于  $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1\text{G}_4\rightarrow^3\text{H}_4$  特征跃迁, 属于典型的蓝光特征峰.

图 3(b)为  $\text{NaLaMgWO}_6:0.09\text{Dy}^{3+}$  荧光粉的激发光谱( $\lambda_{\text{em}}=575\text{ nm}$ )与发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}=399\text{ nm}$ ). 当监测光波长为  $575\text{ nm}$  时, 激发光谱分布在  $350\sim500\text{ nm}$  范围内, 激发峰分别位于  $383\text{ nm}$ 、 $399\text{ nm}$  和  $488\text{ nm}$  处, 最佳激发波长为  $399\text{ nm}$ . 在  $399\text{ nm}$  的近紫外光激发下, 发射峰中心位于  $480\text{ nm}$  和  $575\text{ nm}$  处, 分别对应  $\text{Dy}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{13/2}$  与  $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{13/2}$  特征跃迁. 其主要发射峰位于  $575\text{ nm}$  处, 且强度远大于  $488\text{ nm}$  处发射峰, 表现为黄光发射.

图 3(c)是  $\text{NaLaMgWO}_6:0.09\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的激发光谱( $\lambda_{\text{em}}=575\text{ nm}$ )与发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}=399\text{ nm}$ ). 当检测光波长为  $615\text{ nm}$  时, 在  $320\sim550\text{ nm}$  范围内存在若干锐峰, 对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $4\text{f}-4\text{f}$  跃迁. 其中位于  $396\text{ nm}$  的较强激发峰对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{L}_6$  跃迁, 与当前已普遍使用的近紫外 LED 芯片的发射光谱吻合, 表明该样品可与近紫外光 LED 芯片良好匹配. 此外, 最强激发峰位于  $465\text{ nm}$  处, 对应  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{D}_2$  特征跃迁. 在  $396\text{ nm}$  的近紫外光激发下, 主要发射峰位于  $595\text{ nm}$  和  $615\text{ nm}$  处, 分别对应于  $\text{Eu}^{3+}$  的  $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$  与  $^5\text{D}_0$

$\rightarrow^7\text{F}_2$  特征跃迁. 且主要发射峰位于  $615\text{ nm}$  处, 强度远大于  $595\text{ nm}$  处的发射峰, 表现出强烈的红光发射.



(a)  $0.09\text{Tm}^{3+}$  (b)  $0.0025\text{Dy}^{3+}$  (c)  $0.005\text{Eu}^{3+}$

图 3  $\text{NaLaMgWO}_6:x\text{Re}^{3+}$  荧光粉的激发及发射光谱

图 4 为  $360\text{ nm}$  近紫外光激发下  $\text{NaLaMgWO}_6:0.15\text{Tm}^{3+}, 0.0025\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱. 由图 4 可知,  $\text{NaLaMgWO}_6:0.15\text{Tm}^{3+}, 0.0025\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Eu}^{3+}$  荧光粉在蓝光、黄光和红光区域均出现发射, 其主要发射峰分别位于  $456\text{ nm}$  ( $\text{Tm}^{3+}$  的  $^1\text{G}_4\rightarrow^3\text{H}_4$  特征跃迁)、 $575\text{ nm}$  ( $\text{Dy}^{3+}$  的  $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^6\text{H}_{13/2}$  特征跃迁)、 $615\text{ nm}$  ( $\text{Eu}^{3+}$  的  $^7\text{F}_0\rightarrow^5\text{D}_2$  特征跃迁). 表明在  $360\text{ nm}$  的近紫外光激发下,  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  三种离子可以同时实现各自的特征发射. 根据激发光谱数据, 利用软件计算出  $\text{NaLaMgWO}_6:0.15\text{Tm}^{3+}, 0.0025\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 CIE 色坐标如图 4 内插图所示, 样品色坐标 ( $x=0.3304, y=0.3224$ ) 位于白光区域, 接近标准白光色坐标 ( $x=0.3333, y=0.3333$ ). 结果表明,  $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  三种稀土离子共掺杂的单一基质  $\text{NaLaMgWO}_6$  的荧光粉, 可以被紫外光芯片有效激发, 实现白光发射.

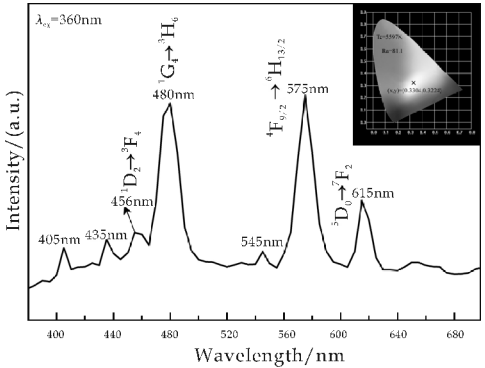


图 4  $\text{NaLaMgWO}_6:0.15\text{Tm}^{3+}, 0.0025\text{Dy}^{3+}, 0.005\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱( $\lambda_{\text{ex}}=360\text{ nm}$ )

图 5 为 NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.15 Tm<sup>3+</sup>,0.002 5 Dy<sup>3+</sup>,0.005Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的能级示意图.多谱带发射光复合产生白光发射,这主要是近紫外光激发下,Tm<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>之间存在能量传递的结果.由图 3 可知,Tm<sup>3+</sup>在 360 nm 的近紫外光激发下能产生波长为 480 nm 的蓝光.由 Dy<sup>3+</sup>的激发光谱可知,480 nm 的蓝光可以作为其激发光源,激发 Dy<sup>3+</sup>产生<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>特征跃迁,发出 575 nm 的黄光.同时,由于 360 nm 波长的紫外光,与 Eu<sup>3+</sup>位于 361 nm 处的发射峰波长接近,可以作为其激发光源,实现波长为 615 nm 的红光发射.近紫外光促进了 Tm<sup>3+</sup>中电子从基态到激发态的跃迁,同时 Tm<sup>3+</sup>对 Dy<sup>3+</sup>起到了敏化作用,Tm<sup>3+</sup>的<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>的跃迁能量与 Dy<sup>3+</sup>的<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub>的跃迁能量相互匹配,形成能级对之间的交叉弛豫过程,把一部分能量传递给 Dy<sup>3+</sup>,这个传递过程是不可逆的<sup>[18-20]</sup>.而 Eu<sup>3+</sup>又能在 360 nm 波长紫外光激发下产生<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>D<sub>2</sub>的特征跃迁,实现红光发射.从而在蓝光、绿光和红光的相互调控下实现白光发射.

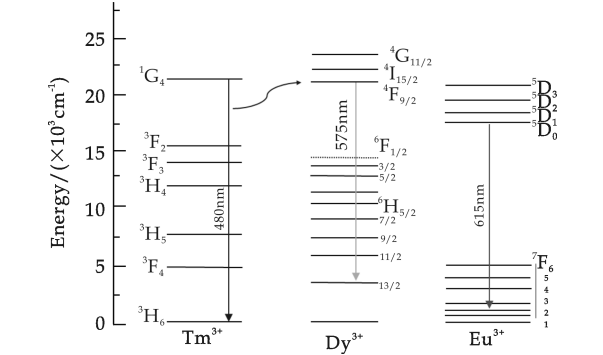


图 5 NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.15Tm<sup>3+</sup>,0.002 5Dy<sup>3+</sup>,0.005Eu<sup>3+</sup> 荧光粉的能级示意图

图 6 是 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup>,0.01Dy<sup>3+</sup>,0.01Eu<sup>3+</sup>(x=0.07,0.1,0.15,0.2) 荧光粉的发射光谱与 CIE 色度图.从图 6(a)可以看出,随着 Tm<sup>3+</sup>浓度从 0.07 增加到 0.2,480 nm 处 Tm<sup>3+</sup>的特征发射峰强度逐渐增加,575 nm 处 Dy<sup>3+</sup>的特征发射峰强度没有变化,615 nm 处 Eu<sup>3+</sup>的特征发射峰强度呈现出先增加后降低的趋势,在 x>0.15 时,强度逐渐下降,这是由于掺杂浓度过高,发光中心距离过近,引起浓度猝灭所致.因此,最佳 Tm<sup>3+</sup>的掺杂浓度为 x=0.15.

图 6(b)是 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup>,0.01 Tb<sup>3+</sup>,0.01Sm<sup>3+</sup> 荧光粉的色坐标图.从图 6(b)可以看出,NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup>,0.01Dy<sup>3+</sup>,0.01 Eu<sup>3+</sup> 荧光粉实现了白光发射 a~d 组样品的色坐标分别位于(0.405 0,0.398 6),(0.399 5,

0.390 8),(0.399 4,0.382 9)和(0.388 7,0.383 4),然而这些样品的色坐标非常接近黄光,这是由于蓝光组分缺失,以及过多的黄光组分导致的.

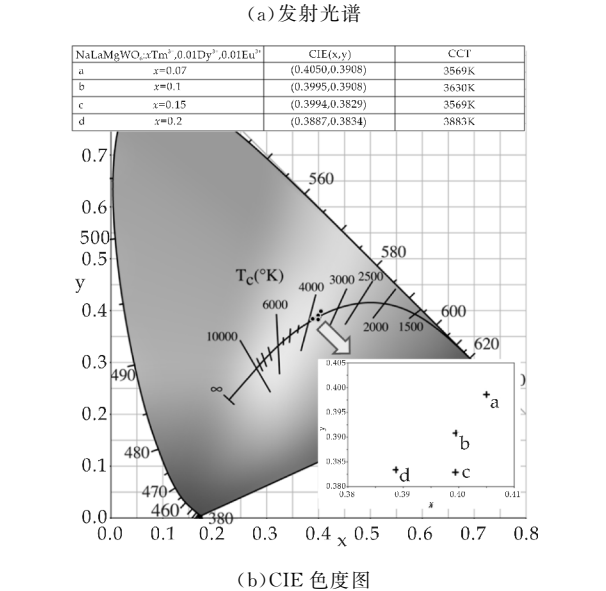
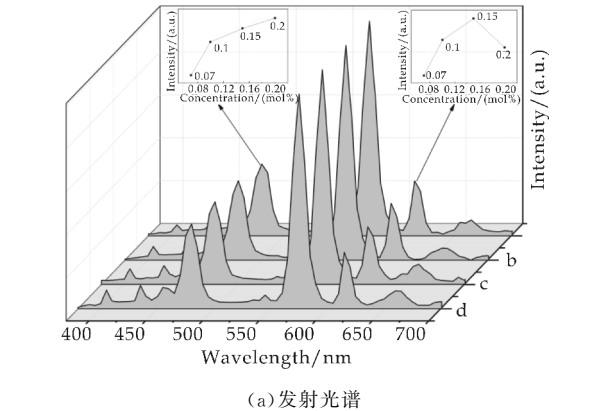
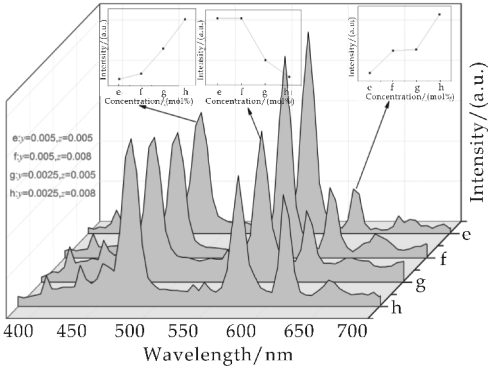


图 6 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup>,0.01Dy<sup>3+</sup>,0.01Eu<sup>3+</sup>(x=0.07,0.1,0.15,0.2) 荧光粉的发射光谱与 CIE 色度图

图 7 是 NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.15 Tm<sup>3+</sup>,yDy<sup>3+</sup>,zEu<sup>3+</sup> 荧光粉的发射光谱与 CIE 色度图.观察发射光谱,分别对比 e、f 组和 g、h 组,在 Dy<sup>3+</sup>掺杂浓度相同的条件下,提高 Eu<sup>3+</sup>的掺杂浓度,480 nm 处和 615 nm 处发射峰强度增加,而 575 nm 处发射峰强度降低,表明增加 Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度使得蓝光和红光的组分增加,而黄光的组分减少.对比 e、g 组和 f、h 组,在相同 Eu<sup>3+</sup>掺杂浓度条件下,减少 Dy<sup>3+</sup>掺杂浓度,使得 480 nm 处和 615 nm 处发射峰增强,575 nm 处发射峰减弱,表明减少 Dy<sup>3+</sup>掺杂浓度使得蓝光和红光组分增加,降低了黄光组分.

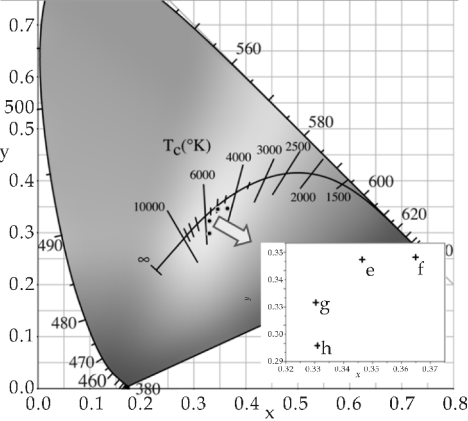
从图 7(b)可以看出,NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.15 Tm<sup>3+</sup>,yDy<sup>3+</sup>,zEu<sup>3+</sup> 荧光粉实现了白光发射,e~h

组样品的色坐标分别位于(0.346 2,0.346 0), (0.364 9,0.347 3),(0.330 4,0.322 4)和 (0.331 0,0.298 8),这些样品的色坐标接近标准白光点(0.33,0.33),尤其是*g*组样品.因此,为了获得较好的白光发射,最佳的 $\text{Dy}^{3+}$ 与 $\text{Eu}^{3+}$ 的浓度应该为 $y=0.002\ 5$ 和 $z=0.005$ .



(a)发射光谱

NaLaMgWO <sub>6</sub> :0.15Tm <sup>3+</sup> ,yDy <sup>3+</sup> ,zEu <sup>3+</sup>	CIE(x,y)	CCT
e y=0.07,z=0.05	(0.4050,0.3908)	3569K
f y=0.005,z=0.008	(0.3995,0.3908)	3630K
g y=0.0025,z=0.005	(0.3994,0.3829)	3569K
h y=0.0025,z=0.008	(0.3887,0.3834)	3883K

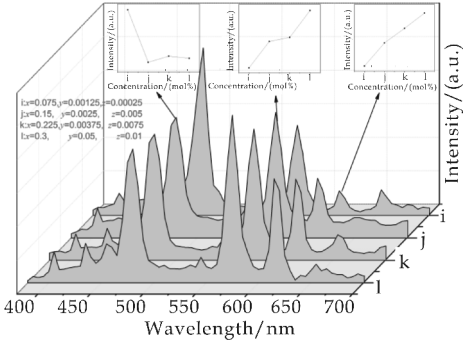


(b)CIE色度图

图 7  $\text{NaLaMgWO}_6:0.15\text{Tm}^{3+},y\text{Dy}^{3+},z\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱与 CIE 色度图

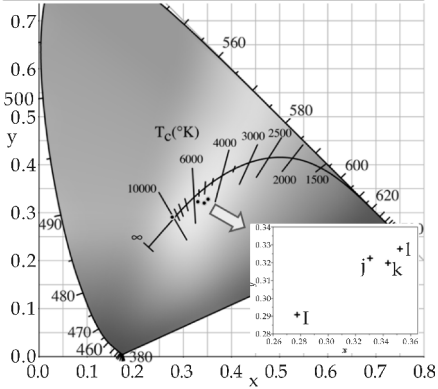
图 8 是  $\text{NaLaMgWO}_6:x\text{Tm}^{3+},y\text{Dy}^{3+},z\text{Eu}^{3+}$  荧光粉在稀土离子等比例掺杂的情况下的发射光谱图.从图 8(a)可以看出,随着稀土离子掺杂浓度等比例的增加,在 480 nm 处  $\text{Tm}^{3+}$  的特征发射峰强度先减弱,后基本保持不变.575 nm 处  $\text{Dy}^{3+}$  的特征发射峰及 615 nm 处  $\text{Eu}^{3+}$  的特征发射峰强度逐渐增加.*i* 组由于缺少足够的红光组分,将导致显色指数不高;而*j*、*k*和*l*组由于能量传递的缘故  $\text{Tm}^{3+}$  的特征发射峰强度基本保持不变,而  $\text{Dy}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  的特征峰强度增加,由于多级耦合效应的作用,浓度猝灭将引起  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  之间的非辐射能量传递<sup>[21-23]</sup>.

图 8 (b) 是  $\text{NaLaMgWO}_6:x\text{Tm}^{3+},y\text{Dy}^{3+},z\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的 CIE 色度图.从图可以看出,Na-LaMgWO<sub>6</sub>: $x\text{Tm}^{3+},y\text{Dy}^{3+},z\text{Eu}^{3+}$  荧光粉实现了白光发射,*i*~*l*组样品的色坐标分别位于(0.277 5,0.290 8),(0.330 4,0.322 4),(0.343 5,0.319 8)和 (0.352 2,0.327 7).其中*i*组样品由于缺少足够的红光组成,导致色坐标非常接近蓝光区域,且色温较高.而综合色坐标和色温等参数,*j*组样品的发光效果最佳.因此,为了获得白光发射,最佳的  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  与  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度应该为  $x=0.15,y=0.002\ 5$  和  $z=0.005$ .



(a)发射光谱

NaLaMgWO <sub>6</sub> :xTm <sup>3+</sup> ,yDy <sup>3+</sup> ,zEu <sup>3+</sup>	CIE(x,y)	CCT
i x=0.075,y=0.0125,z=0.0025	(0.2775,0.2908)	10206K
j x=0.15,y=0.0025,z=0.005	(0.3304,0.3224)	5597K
k y=0.225,y=0.00375,z=0.0075	(0.3435,0.3198)	4938K
l x=0.3,y=0.005,z=0.01	(0.3522,0.3277)	4595K



(b)CIE色度图

图 8  $\text{NaLaMgWO}_6:x\text{Tm}^{3+},y\text{Dy}^{3+},z\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的发射光谱与 CIE 色度图

3 结论

(1)采用高温固相法在 1 000 ℃左右能够制备合成结晶度较高的  $\text{NaLaMgWO}_6:x\text{Tm}^{3+},y\text{Dy}^{3+},z\text{Eu}^{3+}$  荧光粉,并且少量  $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的共掺杂并没有改变  $\text{NaLaMgWO}_6$  新型钙钛矿结构.

(2)采用高温固相法,制备合成的  $\text{NaLaMgWO}_6:x\text{Tm}^{3+},y\text{Dy}^{3+},z\text{Eu}^{3+}$  荧光粉平均粒度大约在 3~7 μm 之间.

(3) $\text{NaLaMgWO}_6:x\text{Tm}^{3+},y\text{Dy}^{3+},z\text{Eu}^{3+}$  荧光

粉在近紫外的激发下,主要发射强峰分别位于 480 nm 蓝光区域、575 nm 绿光区域和 615 nm 的红光区域,通过能量传递 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup>,yDy<sup>3+</sup>,zEu<sup>3+</sup> 荧光粉呈白光发射.实验所得最佳掺杂浓度为  $x:y:z=0.15:0.002\ 5:0.005$ ,通过调控色坐标可达到(0.330 4,0.322 4),接近理想白光点( $x=0.33$ , $y=0.33$ ).

参考文献

[1] 刘全恩. LED 的原理、术语、性能及应用[J]. 电视技术, 2012,36(24):46-53.

[2] 刘荣辉,何华强,黄小卫,等. 白光 LED 荧光粉研究及应用新进展[J]. 半导体材料与制备,2012,37(3):221-227.

[3] 曾琦华,张信果,梁宏斌,等. 白光 LED 用荧光粉的研究进展[J]. 中国稀土学报,2011,29(1):8-17.

[4] Dal Sung Kong, Min Jeong Kim, Hee Jo Song, et al. Fine tuning of emission property of white light-emitting diodes by quantum-dot-coating on YAG:Ce nanophosphors[J]. Applied Surface Science,2016,379(1):467-473.

[5] Jian Xua, Renjie Zeng, Yuxuan Gong. Preparation of electrospun YAG:Ce nanofiber-based phosphor layer for white LEDs application[J]. Ceramics International,2016, 42(1):4 616-4 620.

[6] Yibo Chen, Jing Wang, Menglian Gong, et al. Comparative study on the synthesis, photoluminescence and application in InGaN-based light-emitting diodes of TAG:Ce<sup>3+</sup> phosphors[J]. Journal of Solid State Chemistry,2007,180(1): 1 165-1 170.

[7] Yanyan Cao, Naidi Liu, Jie Tian, et al. Solid state synthesis and tunable luminescence of LiSrPO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>/Tb<sup>3+</sup> phosphors[J]. Polyhedron,2016,107(1):78-82.

[8] Peng Du, Lili Wang, Jae Su Yu. Luminescence properties and energy transfer behavior of singlecomponent NaY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Tm<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> phosphors for ultravioletexcited white light-emitting diodes[J]. Journal of Alloys and Compounds,2016,673(1):426-432.

[9] M. Sun, L. Ma, B. J. Chen, et al. Comparison of up-converted emissions in Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> co-doped Gd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Gd<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2014, 152(1):218-221.

[10] F. B. Xiong, D. S. Guo, H. F. Lin, et al. High-color-purity red-emitting phosphors RE<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>:Pr<sup>3+</sup> (RE=Y, Gd) for blue LED[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647(1):1 121-1 127.

[11] Renping Cao, Haidong Xu, Wenjie Luo, et al. Synthesis, energy transfer and luminescence properties of Ca<sub>2</sub>MgWO<sub>6</sub>:Sm<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup> phosphor[J]. Materials Research Bulletin,2016,81(1):27-32.

[12] 宁青菊,李向龙,乔畅君,等. 白光 LED 用蓝色荧光粉

NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup> 的制备与发光性能的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(3):46-50.

[13] Ruijin Yu, Dong Soo Shin, Kiwan Jang, et al. Luminescence and thermal-quenching properties of Dy<sup>3+</sup>-doped Ba<sub>2</sub>CaWO<sub>6</sub> phosphors[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,2014,125(1): 458-462.

[14] M. N. Huang, Y. Y. Ma, F. Xiao, et al. Bi<sup>3+</sup> sensitized Y<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln=Dy, Eu, and Sm) phosphors for solar spectral conversion[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,2014,120(1): 55-59.

[15] Yuntong Li, Xiaohua Liu. Structure and luminescence properties of Ba<sub>3</sub>WO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanowire phosphors obtained by conventional solid-state reaction method[J]. Optical Materials,2014,38(1):211-216.

[16] Zhong Jie Zhang, Xiang Ying Chen. Sb<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, Sb<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> flake-like crystals:Generalized hydrothermal synthesis and the applications of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> as red phosphors doped with Eu<sup>3+</sup> ions[J]. Materials Science and Engineering B,2016,209(1):10-16.

[17] Meghan C. Knapp, Patrick M. Woodward. A-site cation ordering in AA0BB0O6 perovskites[J]. Journal of Solid State Chemistry,2006,179(1):1 076-1 085.

[18] Wenyu Zhao, Shengli An, Bin Fan, et al. Tunable single-phased white-emitting phosphors Na<sub>3</sub>YSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Tm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>[J]. Journal of Luminescence,2013,143(1):71-74.

[19] Jiyu Wang, Jianbo Wang, Ping Duan. Luminescence and energy transfer of Tm<sup>3+</sup> or/and Dy<sup>3+</sup> co-doped in Sr<sub>3</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> phosphors with UV excitation for WLEDs[J]. Journal of Luminescence,2014,145(1):1-5.

[20] J. Hu, X. H. Gong, Y. J. Chen, et al. Tunable luminescence of Dy<sup>3+</sup> single-doped and Dy<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> co-doped tungsten borate glasses[J]. Optical Materials,2014,38(1):108-112.

[21] Zhijun Wang, Panlai Li, Zhiping Yang, et al. A novel white emitting phosphor Ca<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>Cl:Dy<sup>3+</sup>: luminescence, concentration quenching and thermal stability [J]. Journal of Rare Earths,2015,33(1):1 137-1 141.

[22] Jinsu Zhang, Baojiu Chen, Zuoqi Liang, et al. Optical transition and thermal quenching mechanism in CaSnO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds,2014,612(1):204-209.

[23] Le Zhang, Quan Liu, Nan Ding, et al. Dual-channel enhanced luminescence of double perovskite NaGdMgWO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor based on alternative excitation and delayed quenching [J]. Journal of Alloys and Compounds,2015,642(1):45-52.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0056-06

# 高能球磨辅助热压烧结制备 $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$ 陶瓷的反应机理及力学性能

王 芬, 王 鑫, 汤 祎, 张 欣, 王子婧, 郑义兵

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以 Ti 粉、TiC 粉、Al 粉、V 粉为实验原料,采用高能球磨和原位热压烧结工艺制备了  $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$  块体材料,采用 XRD 分析、SEM 扫描电镜和 EDS 分析对材料的物相组成与显微结构进行了表征,并对材料的力学性能进行了测试. 测试结果表明:在 1 400 °C 保温 1.5 h 烧结制得的  $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$  材料,相比单相  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  材料,其抗弯强度增加约 20%;断裂韧性增加约 52%;硬度增加约 45%,力学性能得到显著提高.

**关键词:** $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$ ; 高能球磨; 原位热压烧结; 断裂韧性; 力学性能

**中图分类号:**TB321;TF124.37      **文献标志码:**A

## Reaction mechanism and mechanical properties of $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$ ceramic by high-energy milling and hot pressing sintering

WANG Fen, WANG Xin, TANG Yi, ZHANG Xin, WANG Zi-jing, ZHEN Yi-bing

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

**Abstract:** The ternary compound  $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$  was successfully synthesized by a high-energy ball milling and an in-situ hot pressing sintering using Ti, TiC, Al and V as the starting materials. The XRD, SEM and EDS result indicated that the  $(\text{Ti}, \text{V})_3\text{AlC}_2$  was synthesized during 1 400 °C for 1.5 h. Compared with the monolithic  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  synthesized using an identical process, the flexural strength, fracture toughness and vickers hardness of  $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$  were enhanced by 20%, 52% and 45%, respectively. The result shows that the mechanics properties are improved significantly.

**Key words:**  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$ ; high-energy ball milling; hot pressing; fracture toughness; mechanics properties

0 引言

随着人类社会的进步与发展,人们对材料的要

求越来越高. 近年来,一类三元层状的碳化物和氮化物引起了人们的关注. 这类化合物可以用化学式  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ <sup>[1]</sup>来表示,其中 M 是过渡金属, A 主要为

\* 收稿日期:2016-11-04

基金项目:国家自然科学基金项目(51171096,51142009); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2010JM6014)

作者简介:王 芬(1959—),女,陕西富平人,教授,博士生导师,研究方向:陶瓷/金属复合材料、陶瓷色釉料及古陶瓷科学

ⅢA 和ⅣA 族元素,X 为 C 或者 N.  $M_{n+1}AX_n$  材兼具金属和陶瓷的优异性能,具有良好的导热性能、较低的 Vickers 硬度和较好的可加性,且具有较好的可塑性;兼有高熔点,高的杨氏模量和高的剪切模量,高的屈服强度,良好的化学稳定性,良好的抗热震性能和抗氧化性能,耐化学腐蚀,热膨胀系数低,并且有类似于石墨的层状结构,使其摩擦系数较小,具有良好的自润滑性能. 这些优异的性能使其作为高温条件下使用的潜在结构器件材料,可在冶金、航空、航天、军事等领域发挥重要作用. 这类纳米层状三元碳化物/氮化物已经成为一类新型陶瓷材料研究的热门方向<sup>[2-5]</sup>.

$Ti_3AlC_2$  是  $M_{n+1}AX_n$  材料 312 相中的典型代表,晶体结构为六方晶系,空间群为  $P6_3/mmc$ , 晶格参数为  $a=b=0.307\ 53\ nm, c=1.857\ 8\ nm$ , 理论密度为  $4.25\ g/cm^3$ . 紧密堆积的  $Ti_6C$  八面体被由 Al 原子形成的 Al 层分隔开来,C 原子位于八面体的中心,每一个晶胞中含有两个  $Ti_3AlC_2$  分子<sup>[6]</sup>.

1994 年,Pietzka 和 Schuster<sup>[7]</sup>最早报道了合成  $Ti_3AlC_2$  材料,他们将  $TiAl$ 、 $Al_4C_3$  和 C 粉的混合粉料冷压成形,然后在氢气气氛中反应烧结 20 h 得到. 作为一类具有层状结构的三元碳化物受到了材料科学工作者的广泛重视. 现在  $Ti_3AlC_2$  材料合成方法包括自蔓延高温合成法<sup>[8]</sup>、放电等离子烧结法<sup>[9]</sup>、热压烧结法<sup>[10]</sup>、原位反应合成法等. 通过与其它  $M_{n+1}AX_n$  相的化合物做对比, $Ti_3AlC_2$  的大部分性能优于  $Ti_2AlC$ ,而  $Ti_3AlC_2$  的合成温度和其它 312 相比最低. 然而,因为其晶体结构中 Al 层和边缘共享的  $Ti_6C$  八面体间相对弱的结合力,所以导致了  $Ti_3AlC_2$  反常的低硬度和强度,这也限制了其在结构件中的应用潜力,因此提高它的硬度和强度成为了研究  $Ti_3AlC_2$  材料的重要方向之一<sup>[11]</sup>.

MAX 材料有诸多引人注目的地方,其中之一就是他们可以有大量的固溶体组合. 在 X 位置上用 N 替换  $Ti_2AlC$  中 X 位的 C 导致体弹性模量的降低,但是形成的  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$  比它的其他终端固溶体更硬<sup>[12]</sup>. A 位固溶强化的研究有很多,Zhou Y C 等<sup>[13]</sup>利用热压烧结法合成  $Ti_3Al_{1-x}Si_xC_2$  ( $x \leq 0.25$ )固溶体,结果显示当  $x > 0.15$  时,其维氏硬度、抗弯强度和抗压强度都有所改善. M 位上同样也有多种固溶强化研究,Cui, B 等<sup>[14]</sup>利用放电等离子烧结法合成  $Ti_3AlC_2/W$  复合材料,研究发

现随着 W 含量的增加,复合材料的硬度也随之增大.

M. Naguib 等<sup>[15]</sup>利用 Ti、V、Al 和 C 为原料,在  $1\ 450\ ^\circ C$  下合成出了  $(Ti_{0.5}, V_{0.5})_3AlC_2$  的粉体材料,但并未测定其物理性能.

J. X. Chen 等<sup>[16]</sup>研究表明用  $Al_2O_3$  强化的  $Ti_3AlC_2$  材料,其耐磨性能等都有明显提高.

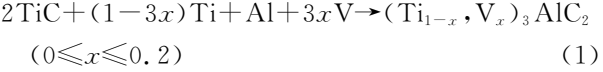
高能球磨,又叫机械合金化,是一种固态粉末处理技术,可以用来减小原料的晶粒尺寸. 同时,这种技术可以增强粉体颗粒的活性从而降低随后烧结的温度,既可节约能源,又可提高材料的性能. 目前,高能球磨已经被应用到  $Ti_3AlC_2$  的合成过程中<sup>[16,17]</sup>.

综上所述,尽管  $Ti_3AlC_2$  在结构、性能、合成等方面有了大量研究,取得了不错进展,但其本身的结构决定了较低的硬度和强度亟待提高. 通过固溶复合,引入杂质原子,取代 M 位的 Ti 原子,引起晶格畸变形成固溶体来实现强化. 本文研究了以 TiC、Ti、Al、V 粉为原料用原位热压技术,合成出  $(Ti,V)_3AlC_2$  材料,并对其力学性进行了分析.

1 实验部分

1.1  $(Ti,V)_3AlC_2$  块体材料的制备

为了合成不同的  $(Ti_{1-x}, V_x)_3AlC_2$  固溶体材料,结合已有的研究成果,在此基础上按照反应式(1)进行配料.



实验选用 TiC 粉末(99%, 湖南长沙天久金属材料有限公司,  $<50\ \mu m$ ); Ti 粉(99%, 国药集团上海化学试剂有限公司,  $<50\ \mu m$ ); Al 粉(99%, 国药集团上海化学试剂有限公司,  $<50\ \mu m$ ); V 粉(99%, 湖南长沙天久金属材料有限公司,  $<50\ \mu m$ ). 具体的原料配比如表 1 所示.

表 1 实验原料配比表

	Ti/g	TiC/g	Al/g	V/g
1	6.15	15.39	3.46	0.00
2	5.20	15.36	3.46	0.98
3	4.28	15.32	3.46	1.94
4	3.36	15.28	3.44	2.92
5	2.44	15.24	3.43	3.89

将原料按照表 1 中的配比,在氩气气氛保护条件下放入钢制的球磨罐中,高能球磨机中以 400 r/min 的速度球磨 2 h 后取出粉料,其中料:球石 = 1:10(质量比). 将磨好的粉料装入直径为 30 mm 涂有 BN 的石墨磨具内,升温速率为  $10\ ^\circ C/min$ ,热

压压力为 15 MPa,在 500 ℃~1 400 ℃范围内进行热压烧结,真空中保温 1.5 h,产物随炉冷却到室温。

### 1.2 (Ti,V)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 材料的物相及表征

将试样切割,用金刚石磨盘除去其表面的石墨层之后对其进行表征以及力学性能测试。实验采用日本理学 D/max-2200PCX 射线衍射仪进行合成产物的物相组成分析;用日本电子株式会社 JSM-6700F 扫描电镜进行显微组织观察;并以自带的能谱仪进行元素分析。

### 1.3 (Ti,V)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 力学性能测试

采用 HXD-1000A 型硬度计测硬度,将制备的块体在预磨机上进行打磨抛光后,利用维氏硬度机测试块体的硬度,每个块体测试五个点,然后取其平均值(试验力为  $F=1\ 000\text{ gf}$ ,加载时间是 15 s)。采用微观压痕法并结合显微镜测量压痕的长度,通过计算得到试样的维氏硬度 HV。

采用 PT-1036PC 万能材料实验机,用三点弯曲法测定样品的弯曲强度。试样尺寸为 25 mm×4 mm×3 mm,长度方向四个棱倒角 0.1~0.3 mm,卡头位移速度为 5 mm·min<sup>-1</sup>,跨距为 16 mm。根据断裂载荷计算弯曲强度,计算公式为:

$$\sigma_b = 3pl/2bh^2 \quad (2)$$

式(2)中: $\sigma_b$ —强度(MPa); $P$ —试样断裂时的最大载荷(N); $l$ —跨度(mm); $b$ —宽度(mm); $h$ —试样高度(mm)。

采用 PT-1036PC 万能材料实验机,利用单边缺口试样法(SEN3)测量试样的断裂韧性,试样的尺寸为  $L \times w \times b = 30\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ ,利用 DK7725A-5 型电火花数控线切割机切一深度为 0.45  $w$ (mm)宽度为 0.12 mm 的切口,压头移动速度为 0.05 mm·min<sup>-1</sup>,测试的跨距  $S=\text{mm}$ 。

断裂时的最大载荷用  $P$  表示,其计算公式为:

$$K_{IC} = Y \frac{3PL}{2\sqrt{1\ 000}BW^2} \sqrt{a} \quad (3)$$

式(3)中: $Y$  与  $a/W$  及加载速率有关,在范围内,则:

$$Y = 1.93 - 3.07 \frac{a}{W} + 14.53 \left( \frac{a}{W} \right)^2 - 25.07 \left( \frac{a}{W} \right)^3 + 25.8 \left( \frac{a}{W} \right)^4 \quad (4)$$

式(4)中: $P$ —试样断裂时的最大载荷(N); $L$ —跨距(mm); $a$ —切口深度(mm); $B$ —试样横截面宽度(mm); $W$ —试样横截面高度(mm)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 (Ti<sub>1-x</sub>,V<sub>x</sub>)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料的合成的物相及显微分析

图 1 为 500 ℃~1 400 ℃不同温度下烧结所得的(Ti<sub>0.8</sub>,V<sub>0.2</sub>)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 试样在不同温度下的 XRD 图。从图 1 可以看出,500 ℃时,主要物相仍为起始物料 Ti,Al,TiC 和 V。随温度升高,TiAl<sub>3</sub>、TiAl 和 Al<sub>3</sub>V 的衍射峰被检测到,并且随着温度的升高这三种的衍射峰逐渐增强。可以用如下的反应式表示:



随着烧结温度的升高至 1 300 ℃,在这个温度点出现了新的物相 AlV<sub>3</sub> 和 Ti<sub>2</sub>AlC 的衍射峰,TiC 的含量急剧降低。反应式如下



当温度升高至 1 400 ℃时,出现 (Ti,V)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>。综上分析可以总结得出,Al 首先熔融(熔点 660 ℃)同 Ti 和 V 反应生成 Ti—Al 和 V—Al 金属间化合物,Ti—Al 和 TiC 反应生成 Ti<sub>2</sub>AlC 最后和 V—Al 金属间化合物反应再进一步生成(Ti,V)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>。总体的反应路径可以用以下的反应式来进行描述:

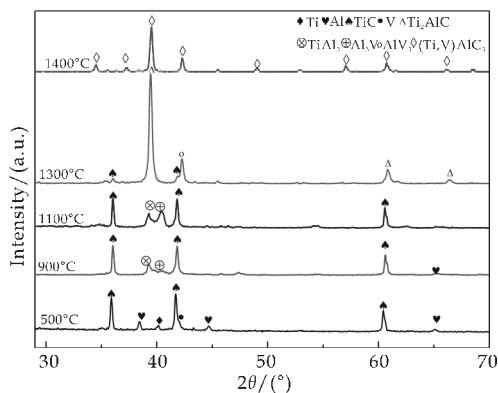
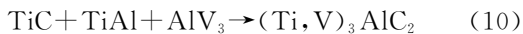


图 1 (Ti,V)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 固溶体材料在 500 ℃~1 400 ℃反应过程的 XRD 图

当烧结温度为 1 400 ℃时,产物中的衍射峰上几乎都为(Ti,V)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>,只有极少量的杂质相的存在,表明(Ti,V)<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 复合材料的最佳合成温度为 1 400 ℃。

图 2 为单相 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 材料和在 1 400 ℃保温

1.5 h 之后得到的  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  固溶体的 XRD 图谱. 如图 2 所示, 以 Ti、Al 和 TiC 为起始原料合成的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的 XRD 图谱表明, 试样由主相  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  以及少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  第二相组成, 随着  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  固溶体中 X 值由 0 到 0.2,  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  固溶体的衍射峰明显地向着高衍射角进行偏移, 这表明  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  的晶格参数随着 X 的增加而减小. V 原子的原子尺寸比 Ti 原子的小, 因而, 随着 V 固溶的摩尔数从 0 增加到 0.2 必然导致材料晶格发生畸变, 从而证明 V 固溶成功.

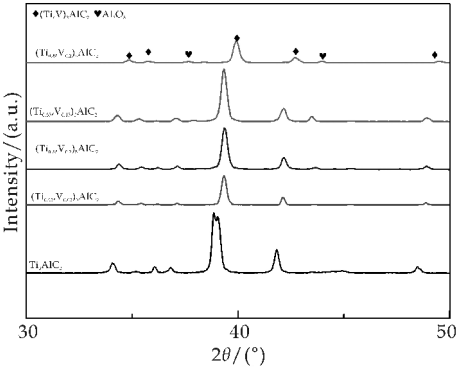


图 2 不同 V 掺杂量的  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  的 XRD 图

图 3 和表 2 为  $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$  的断面 SEM 扫描图和能谱图结果. 从 SEM 扫描图中可以看到, 合成的样品材料是由层状基体和颗粒状的第二相组成. 利用 EDS 能谱在样品上的打点可以检测出基体相为块状基体紧密堆积成层片状结构  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  固溶体, 这与  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  相的三元层状结构的特点基本相同. 第二相为颗粒状的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 这些  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成是原料在 高能球磨过程中带入了氧气, Al 被氧化而得到.

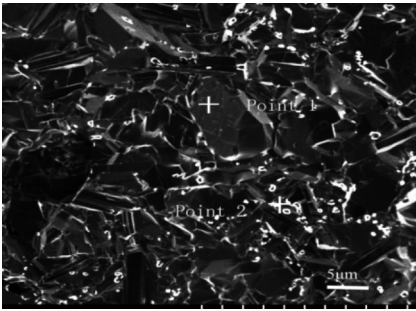


图 3  $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$  的断面 SEM 扫描图

表 2 $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$ 断面 EDS 能谱结果						
Point	Ti /at%	Al /at%	C /at%	V /at%	O /at%	Total /at%
1	41.55	20.78	33.23	4.45	0	100
2	0	31.49	0	0	68.5	100

2.2  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  复合材料的力学性能

图 4 为添加不同含量 V 对  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  固溶体维氏硬度的影响. 从图 4 可看出, 随着 V 掺杂量从 0 到 20 at% 的提高,  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  固溶体的维氏硬度从 3.97 GPa 增加到 5.77 GPa. 当 V 的掺杂量为 20 at% 时, 其维氏硬度与单相的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  相比提高了约 45%. 维氏硬度的提高主要归因于以下两个方面: 首先, 第二相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的硬度远大于基体相的硬度 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  的维氏硬度为 18 GPa,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  的维氏硬度为 4.0 GPa), 因而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入可以有效地提高材料的硬度; 另外, V 的固溶也可以起到提高材料硬度的效果<sup>[18]</sup>.

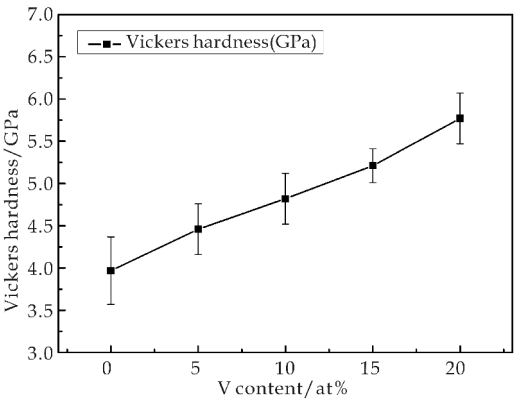


图 4  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  固溶体维氏硬度变化图

图 5 为添加不同含量的 V 的  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  试样的抗弯强度与断裂韧性的影响. 从图 5 中可以看出, 随着  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  固溶体中 V 的掺杂量的增加, 材料的抗弯强度和断裂韧性都有提高.  $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$  固溶体的弯曲强度和断裂韧性相比单相的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  分别提高了 20% 和 52%.

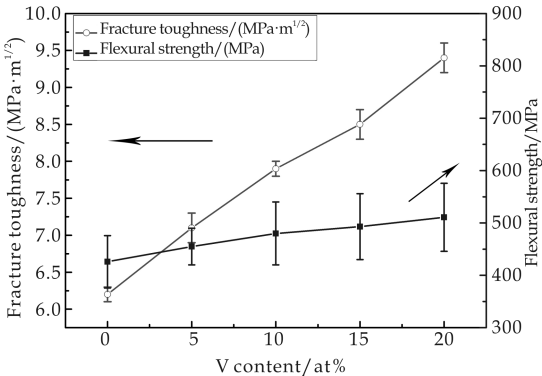


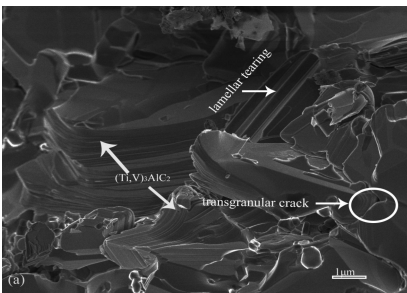
图 5  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  试样的抗弯强度与断裂韧性

究其原因, 材料的硬度、断裂韧性和抗弯强度

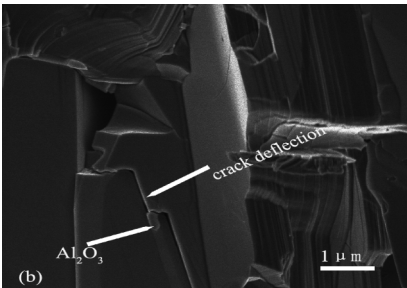


的提高可以认为是固溶强化与第二相强化的结果。前人的研究表明,V 的固溶,可以提高材料的强度与硬度,这是因为 V 原子的价电子多于 Ti 原子,因而使得材料中过渡金属与 Al 原子之间的结合增强,改性材料结构,使得其机械性能提高<sup>[19]</sup>。

如图 6 所示,通过高能球磨引入的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒第二相是改性材料的主要原因, $\text{Al}_2\text{O}_3$  第二相在基体中分布,抑制了基体颗粒的增长,有效地细化了基体颗粒,与此同时这些细小的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒也起了定扎的作用,他们阻碍了裂纹的顺利扩展,增加了断裂过程的难度,不仅提高了材料的强度,同时材料的韧性得到增强。



(a)  $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$  的断口的穿晶断裂图



(b)  $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$  的断口的裂纹转移图

图 6  $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$  的断口形貌图

### 3 结论

(1)以 Ti、TiC、Al 和 V 为原料通过高能球磨和热压烧结工艺,在 1 400 °C 下成功合成了高强度高韧性的  $(\text{Ti}_{1-x}, \text{V}_x)_3\text{AlC}_2$  固溶体材料。

(2)由高能球磨过程引入的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  第二相与基体材料结合良好,分布均匀,阻碍了基体相的生长。

(3)由高能球磨和固溶强化的作用,合成的  $(\text{Ti}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_3\text{AlC}_2$  材料其维氏硬度、抗弯强度和断裂韧性相比于单相的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  块体材料分别提高了 45%、20% 和 52%。

### 参考文献

- [1] M W Barsoum. A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28: 201-205.
- [2] Z M Sun, R. Ahuja. Calculated elastic properties of  $\text{M}_2\text{AlC}$  ( $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$  and  $\text{Cr}$ ) [J]. Solid State Communications, 2004, 129: 589-592.
- [3] M W Barsoum, D Brodtkin, T El Raghy. Layer machinable ceramics for high temperature application [J]. Scripta Materialia, 1997, 36(5): 535-541.
- [4] Y C Zhou, F L Meng, J Zhang. New max-phase compounds in the V-Cr-Al-C system [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(4): 1 357-1 360.
- [5] C L Yeh, C W Kuo, Y C Chu. Formation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ti}_2\text{AlC}/\text{Al}_2\text{O}_3$  composites by combustion synthesis in Ti-Al-C-TiO<sub>2</sub> systems [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494: 132-136.
- [6] Tzenov N V, Barsoum M W. Synthesis and characterization of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(4): 825-832.
- [7] Pietzka M, Schuster J C. Summary of constitutional data on the Al-C-Ti system [J]. J Phase Equilib, 1994, 6: 315-392.
- [8] 郭俊明, 陈克新, 刘光华, 等. 放电等离子 (SPS) 快速烧结可加工陶瓷  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(1): 132-134.
- [9] S Hashimoto, N Nishina, K Hirao, et al. Formation mechanism of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  under the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) mode [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 1 164-1 168.
- [10] Weibing Zhou. Effect of tin on the reaction synthesis of ternary carbide  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [J]. Journal of the Chinese Ceramic, 2009, 28(2): 283-286.
- [11] Wang X H, Zhou Y. Microstructure and properties of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  prepared by the solid-liquid reaction synthesis and simultaneous in-situ hot pressing process [J]. Acta Materialia, 2000, 27(50): 3 141-3 149.
- [12] M W Barsoum, T El Raghy, M Ali. Processing and characterization of  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  and  $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$  [J]. Metall Mater Trans, 2000, 31: 1 857-1 865.
- [13] Zhou Y C, Chen J X, Wang J Y. Strengthening of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  by incorporation of Si to form  $\text{Ti}_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{C}_2$  solid solutions [J]. Acta Materialia, 2006, 54(5): 1 317-1 322.
- [14] Cui B, Zapata Solvas E, Reece M J, et al. Microstructure and high-temperature oxidation behavior of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/\text{W}$  composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(2): 584-591.
- [15] M. Naguib, G. W. Bentze, J. Shah, et al. New Solid Solution max phases  $(\text{Ti}_{0.5}, \text{V}_{0.5})_3\text{AlC}_2$ ,  $(\text{Nb}_{0.5}, \text{V}_{0.5})_2\text{AlC}$ ,  $(\text{Nb}_{0.5}, \text{V}_{0.5})_4\text{AlC}_3$  and  $(\text{Nb}_{0.8}, \text{V}_{0.2})_2\text{AlC}$  [J]. Mater Res Lett, 2014, 2(4): 233-240.
- [16] Chen J X, Li J L, Zhou Y C. Failure-mode dependence of the strengthening effect in  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2/10 \text{ vol. } \% \text{ Al}_2\text{O}_3$

composite[J]. Mater. Sci. Technol, 2006, 22: 455-458.

[17] S. B. Li, W. B. Yu, H. X. Zhai, et al. Mechanical properties of low temperature synthesized dense and finegrained Cr<sub>2</sub>AlC ceramics[J]. J. Eur. Ceram. Soc. , 2011, 31(1-2): 217-224.

[18] C. Yang, S. Z. Jin, B. Y. Liang, et al. Sythesis of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramic by high energy ball milling of elemental pow-

ders of Ti, Al and C[J]. J. Mater. Process. Technol. , 2009, 209(2): 871-875.

[19] F. L. Meng, Y. C. Zhou, J. Y. Wang. Strengthening of Ti<sub>2</sub>AlC by substituting Ti with V[J]. Scripta Materials, 2005, 53: 1 369-1 372.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 27 页)

[13] Begum K M, Anantharaman N. Removal of chromium ions from aqueous solutions and industrial effluents using magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. Adsorption Science & Technology, 2009, 27(7): 701-722.

[14] Koo B, Xiong H, Slater M D, et al. Hollow iron oxide nanoparticles for application in lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2012, 12(5): 2 429-2 435.

[15] Zhao Y G, Shen H Y, Pan S D, et al. Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182 (1-3): 295-302.

[16] Chen S, Feng J, Guo X, et al. One-step wet chemistry for preparation of magnetitenanorods[J]. Materials Letters, 2005, 59(8-9): 985-988.

[17] 王理莎, 古宏晨. 柠檬酸修饰的磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒制备及其弛豫性能[J]. 材料科学与工程学报, 2011, 29(5): 674-678.

[18] 郑举功, 陈泉水, 杨 婷. 磁性四氧化三铁纳米粒子的合成及表征[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 15-17.

[19] 王俊耀, 苏海佳, 谭天伟. 制革厂铬鞣废水中铬的回收处理研究[J]. 环境工程学报, 2007, 1(1): 23-26.

[20] 李 怀. 基于 Cr(Ⅲ)回收的制革废水及铬泥处理技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.

[21] Baydemir G, Andac M, Bereli N, et al. Selective removal of bilirubin from human plasma with bilirubin-imprinted particles[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46(9): 2 843-2 852.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 49 页)

[6] Matsumoto T. A study of the durability of a paper-based friction material influenced by porosity[J]. Journal of Tribology, 1995, 117(2): 272-278.

[7] 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.

[8] Lange D A, Jennings H M, Shah S P. Analysis of surface roughness using confocal microscopy[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(14): 3 879-3 884.

[9] Sedlaček M, Podgornik B, Vižintin J. Correlation between standard roughness parameters skewness and kurtosis and tribological behaviour of contact surfaces[J]. Tribology International, 2012, 48(4): 102-112.

[10] Zhang X, Li K Z, Li H J, et al. Tribological and mechanical properties of glass fiber reinforced paper-based composite friction material [J]. Tribology International, 2014, 69(1): 156-167.

[11] 邓海金, 李雪芹, 李 明. 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.

[12] Fei J, Luo W, Huang J F, et al. Effect of carbon fiber content on the friction and wear performance of paper-based friction materials [J]. Tribology International, 2015, 87: 91-97.

[13] Zhu Z, Xu L, Chen G. Effect of different whiskers on the physical and tribological properties of non-metallic friction materials[J]. Materials & Design, 2011, 32(1): 54-61.

[14] Pei X Q, Bennewitz R, Schlarb A K. Mechanisms of friction and wear reduction by carbon fiber reinforcement of peek[J]. Tribology Letters, 2015, 58(3): 1-10.

[15] Feng X, Diao X, Shi Y, et al. A study on the friction and wear behavior of polytetrafluoroethylene filled with potassium titanate whiskers [J]. Wear, 2006, 261 (11): 1 208-1 212.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0062-06

# Zn 含量对 Al-Ga-In-Sn-Zn 合金 产氢性能的影响

朱建锋<sup>1</sup>, 呼 丹<sup>1</sup>, 任国富<sup>2,3</sup>, 胡相君<sup>2,3</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 长庆油田分公司 油气工艺研究院, 陕西 西安 710018; 3. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 陕西 西安 710018)

**摘 要:**用熔融-铸造合金法制备 Al-Ga-In-Sn 四元与 Al-Ga-In-Sn-Zn 五元产氢铝合金. 研究了用 Zn 替代部分 Ga 掺杂及温度对铝合金产氢性能的影响, 并通过 XRD 和 SEM 分析铝合金的相组成与微观组织. 结果表明:随着 Zn 含量的增加, 合金的产氢速率呈现先增大后减小的变化. 在 Zn 的含量达到 5% 时合金的产氢性能最好, 产氢率可达 98%. 温度对不同样品的影响主要体现在产氢速率与产氢量. 合金相和周边铝基体之间的电化学腐蚀促进了合金的水解, 反应从合金相周围开始向外扩展.

**关键词:**铝合金; 相组成; 微观组织; 产氢性能  
**中图分类号:**TG113.12      **文献标志码:**A

## Effect of Zn contents on the hydrolysis properties of Al-Ga-In-Sn-Zn alloy

ZHU Jian-feng<sup>1</sup>, HU Dan<sup>1</sup>, REN Guo-fu<sup>2,3</sup>, HU Xiang-jun<sup>2,3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Oil and Gas Technology Research Institute, Chang Qing Oilfield Company, Xi'an 710018, China; 3. National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low-Permeability Oil & Gas Fields, Xi'an 710018, China)

**Abstract:** Al-Ga-In-Sn quaternary and Al-Ga-In-Sn-Zn quinary hydrolysable alloys were prepared by melting-casting method. The influences on hydrogen production properties of the Zn replacement of Ga and temperature were researched. The phase composition and microstructure of alloys were investigated by XRD and SEM in the study. The results indicated that the hydrolysis speed of alloys with water is firstly increased and then decreased with the increase of Zn contents and when the Zn content is 5%, the hydrolysis properties is the best and the hydrogen production can reach 98%. The main influence of the temperature on samples mainly include hydrolysis rate and output of the hydrogen gas. The electrochemical corrosion between aluminum matrix and alloy phase In<sub>3</sub>Sn promoted the hydrolysis of alloys, and then the reaction extended along the matrix.

**Key words:** aluminum alloy; phase composition; microstructure; hydrolysis properties

\* 收稿日期:2016-08-19  
基金项目:国家自然科学基金项目(51072109); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2012KTDZ02-01-03)  
作者简介:朱建锋(1973—),男,甘肃静宁人,教授,博士生导师,研究方向:结构材料、传统陶瓷、功能复合材料

0 引言

氢能作为一种理想的清洁能源,具有热值高、可再生、污染小的特点,是未来可大规模利用的能源形式之一<sup>[1,2]</sup>.传统制氢工艺如生物制氢、矿物燃料制氢存在着诸多的缺点和弊端,使得氢能的利用受到限制.铝水反应制氢被认为是一种最适合用于未来氢气生产的方法,但是由于在反应过程中铝表面容易生成致密氧化膜 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,阻碍铝进一步与水反应<sup>[3,4]</sup>.目前,主要通过向纯铝中添加低熔点合金元素(Ga、Bi、Sn、In、Mg、Zn 等)提高铝合金活性,促进铝与水的反应<sup>[5-7]</sup>.

通过铝基材料合金化水解制氢具有广泛的应用前景. kolbenev 等<sup>[8]</sup>首次熔炼了多元铝(Ga-0.07%、Bi-2%、Pb-1%、Sn-1%,其余是铝)合金,常温就可与水反应,其反应速率达到 4 L/g·min Al,产氢率接近理论值. kravchenko 等<sup>[9]</sup>研究发现,铝与低熔点金属(Ga、In、Sn、Zn)形成多元合金后,在温度为 82 ℃的热水中进行水解反应,反应剧烈的同时产氢量可达到 1 060 mL/g,接近理论值.研究同时认为 Ga-In-Sn-Zn 在金属铝表面形成低熔点共熔合金从而阻碍了金属表面致密的氧化膜的形成,显著提高了铝的活性.美国普渡大学的 Ziebarth 等<sup>[10]</sup>将铝溶于液态金属镓中,制备了 Al-Ga 和 Al-Ga-In-Sn 合金,这些合金能迅速与水反应产生氢气.研究认为:常温下,铝与这些合金化元素形成了低熔点共晶合金,在温度约为 27 ℃时,有部分相呈液态,液相合金中的铝通过扩散迁移到界面与水反应产生氢气,而非液态相中的铝,则通过第二相( $\beta$ -In<sub>3</sub>Sn)转移到液态相界面与水反应产生氢气.中国科学院金属研究所的 Wang 等<sup>[11-13]</sup>在高纯氩气氛下,用电弧熔炼制备了 94Al-3.8Ga-1.5In-0.7Sn 合金,在温度为 60 ℃时,该合金与纯水反应的制氢速率为 620 mL/min/g Al,制氢产率可达 100%.范美强等<sup>[14,15]</sup>采用 Al-Sn 二元合金为基础,添加轻金属元素 Zn、Ga,采用熔炼法合成了三元、四元合金,并研究了改良后合金的产氢性能与微观结构.结果表明,组成为 80%Al-20%Sn(质量分数)的合金,与水在 40 ℃下反应得到氢气 354 mL/g.加入 Zn 熔炼成三元合金(Al80%-10%Sn-10%Zn)后,合金的水解反应性能大大提高,反应起始温度降到 25 ℃时产氢量就可达到 676 mL/g.而在此基础上,添加 Ga 元素形成四元合金(Al80%-10%Sn-5%Zn-5%Ga)可与 0 ℃冷水进行反应.在温度为 25 ℃时水解反应的产氢量提高到

911 mL/g,与理论产氢值相比(80%的铝产氢值 996 mL/g),产氢率达到 91.5%.比较反应生成的氢气量可知,四元合金性能优于二元、三元合金.众所周知,镓的价格最为昂贵,锌的价格比镓钢锡便宜且容易获得,如果用 Zn 代替部分 Ga 可取得相同甚至更为显著的制氢效果,将有利于降低成本便于实际应用.

本文通过熔融-铸造合金法制备了 Al-Ga-In-Sn 四元与 Al-Ga-In-Sn-Zn 五元产氢合金.重点研究分析了 Zn 代替 Ga 的掺加量对其产氢性能、相组成、微观结构的影响,并结合铝合金水解产物对产氢机理进行了分析.

1 实验部分

1.1 铝合金样品的制备

本文实验采用的金属是纯度 99.9%Al 锭,Ga(4N),Sn 粒(>99.9%),In 粒(>99.9%),Zn 粒(>99.9%),各原料按一定的质量百分比例(如 Al:Ga=90:10,表示为 Al-10%Ga),采用熔融铸造合金法制备试验样品.

实验前计算好制备样品的原料比例,对原料进行切割,干燥,称量.表 1 所示为原材料的熔点,可以看出 Al 的熔点为 660 ℃,在所有的实验原料里面是最高的,因此高温退火炉温度设定为 750 ℃,这样在达到 750 ℃的时候所有实验原料均为液相.首先将铝放入石墨坩埚在熔炼炉内升温至 750 ℃熔化为液体,再将镓(30 ℃左右为液态)与 Sn 粒、In 粒、Zn 粒混合浸入炉内铝液中(浸没可与空气隔绝,以防氧化),同时用搅拌机搅拌熔体,确保其组织均匀.继续在 750 ℃保温 60 min,最后用挑渣棍除渣,浇入经过 200 ℃预热的钢制模具中,自然冷却成形得到尺寸 8×8×2 cm 的合金块.其化学组成如表 2 所示.

表 1 各实验原料的熔点

原料	Al	Ga	In	Sn	Zn
熔点/℃	660	29.76	156.61	231.89	419.53

表 2 所制备合金化学组成

样品 编号	原料/wt%				
	Al	Ga	In	Sn	Zn
1#	90	8	1.34	0.66	0
2#	90	7	1.34	0.66	1
3#	90	5	1.34	0.66	3
4#	90	3	1.34	0.66	5
5#	90	2	1.34	0.66	6
6#	90	1	1.34	0.66	7
7#	90	0	1.34	0.66	8

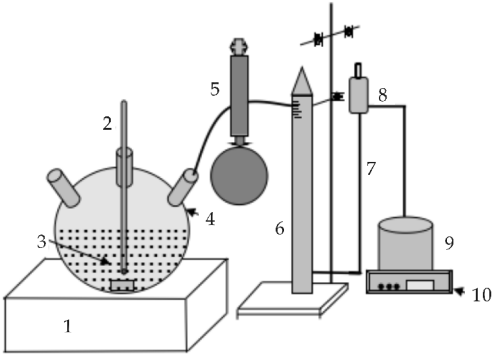


1.2 合金水解性能测试

本实验氢气制备及收集装置如图 1 所示,切割铝合金样品 1 g,将样品表面的氧化层在砂纸上轻轻打磨掉,然后投入装有目标试验温度蒸馏水的密封三角烧瓶(试验温度分别为 40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃),产生的氢气经冷凝干燥,从橡胶导管导出,最后采用排水法收集到刻度为 1 mL 的烧杯中,排出的水的体积即为合金水解产生氢气的体积. 每次实验重复测量 3 次,取平均值.

1.3 铝合金相组成及微观结构

为观察合金中添加的低熔点金属(Ga、In、Sn、Zn)对所制备样品的相组成及微观组织结构的影响,试样表面经打磨、抛光后,采用日本理学 D/max-2200PC 型 X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行材料相结构分析. 采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, HITACH FE-SEM S4800, SEM)及配套能谱仪(Energy dispersive spectroscopy, EDS)进行不同试样微观组织及相成分组成分析.



1-恒温水浴 2-温度计 3-水 4-石英玻璃反应器 5-干燥器 6-量气管  
7-导管 8-校准瓶 9-水容器 10-台秤

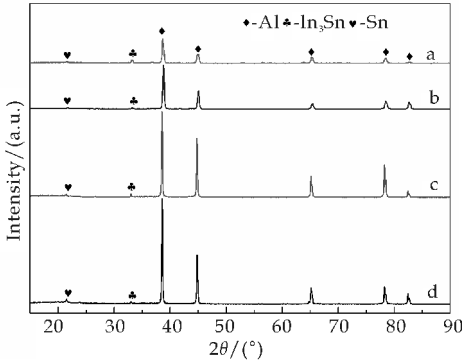
图 1 氢气收集装置

2 结果与讨论

2.1 铝合金物相组成

图 2 是所制备的不同组成样品的 XRD 图谱. 从图 2 可以看出,随着 Zn 含量的增加,样品的特征峰变得较尖锐,衍射峰的强度也有所增加,说明样品的结晶性能逐渐提高. 其中铝的特征峰很强,没有看到明显的 Ga、Zn 的特征峰,这可能是由于 Ga、Zn 进入 Al 中形成固溶体,特征峰被 Al 掩盖. 当 In 与 Sn 的质量比一定时,可观察到金属间化合物  $\text{In}_3\text{Sn}$ (PDF 卡片 # 07-0345)与 Sn(PDF 卡片 # 65-5224)的特征峰;样品对应的峰发生不同程度的

左移,原因是其中 Ga、Zn 进入 Al 的晶格中形成固溶体,还可能为样品在熔融状态急冷成型下表面的残余应力所致.



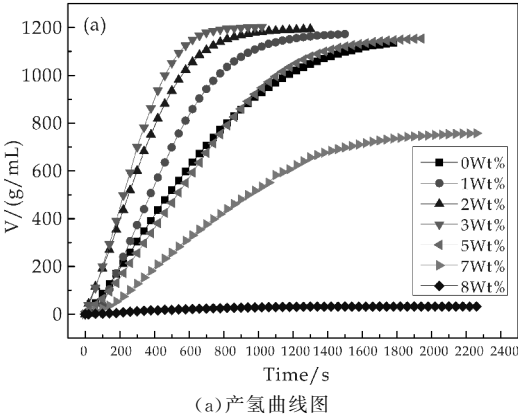
a: Al-8% Ga-1.34% In-0.66% Sn; b: Al-5% Ga-1.34% In-0.66% Sn-3% Zn; c: Al-3% Ga-1.34% In-0.66% Sn-5% Zn;  
d: Al-1% Ga-1.34% In-0.66% Sn-7% Zn

图 2 不同 Zn 含量铝合金的 XRD 图谱

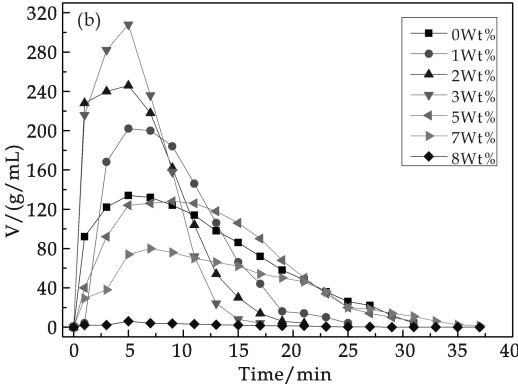
2.2 铝合金产氢性能

2.2.1 不同 Zn 含量对产氢性能的影响

当样品与水接触时,它们立刻与水反应,且气泡不断从水中冒出. 样品合金块很快分散成小颗粒,反应同时放出大量的热,反应产物呈悬浊物样散布在水中,一段时间后反应停止.



(a) 产氢曲线图



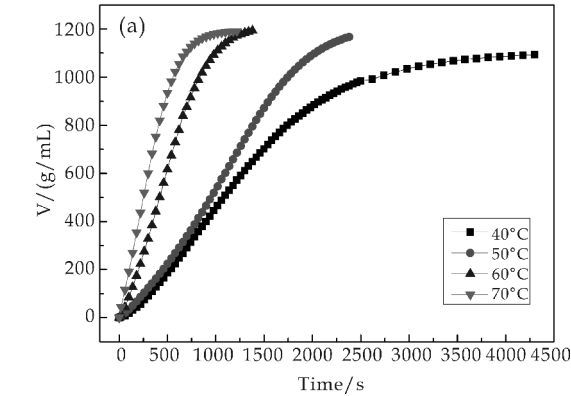
(b) 平均产氢速率图

图 3 合金在 70 ℃ 下的产氢性能  
随 Zn 含量变化图

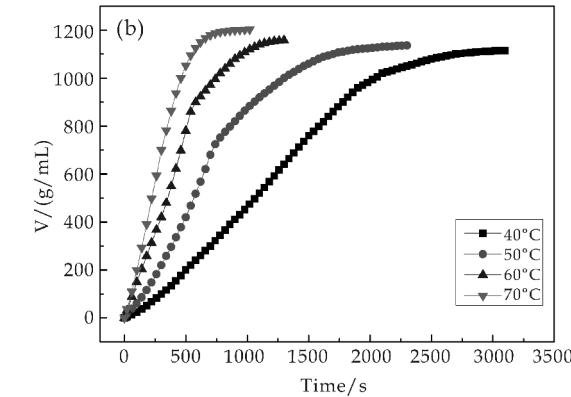
图 3(a)与图 3(b)为所制备的 Al-Ga-In-Sn 与 Al-Ga-In-Sn-Zn 铝合金样品在 70 ℃ 水中的水解产氢曲线和平均产氢速率曲线. 由图 3(a)与(b)可以看出,在 70 ℃ 下铝合金样品几乎都可与水立即进行反应,金属 Zn 的引入确实能够提高铝合金的水解活性,使铝能够与水持续反应. 但当 Zn 的添加量过大时反而会抑制水解反应的进行. 当铝合金中 Zn 的质量由 0 增至 5% 时,氢气的产量由 1 172 mL/g Al 升至 1 202 mL/g Al,产率均保持在 98% 以上,同时反应时间缩短了 1/3 左右. 产氢的最大平均速率由 60 mL/min/g Al 增至 130 mL/min/g Al,增加了 2 倍左右. 而当 Zn 的含量由 6% 增至 8% 时,氢气的产量与平均速率都急剧下降,氢气产量由 577 mL/g Al 下降到 16 mL/g Al,产氢的最大平均速率由 63 mL/min/g Al 下降到 3 mL/min/g Al,几乎与水不反应.

2.2.2 温度对水解性能的影响

图 4 为所制备的铝合金样品在不同温度下的水解制氢曲线. 从图 4 可以看出,温度的变化对不同配方的铝合金样品的产氢性能均有不同影响.



(a) Al-8%Ga-1.34%In-0.66%Sn 合金产氢图



(b) Al-3%Ga-1.34%In-0.66%Sn-5%Zn 合金产氢图

图 4 不同 Zn 含量合金的产氢性能  
随温度变化图

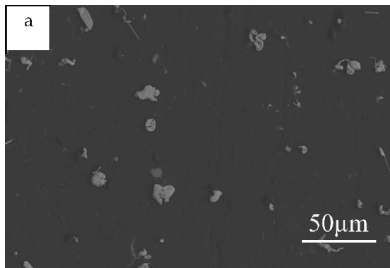
从图 4 (a)中可以看出,不同初始反应水温对

Al-Ga-In-Sn 合金样品的最终氢气产量影响较小,但对产氢速率有较明显的影响. 由该图可知:温度升至 70 ℃ 时,合金具有了很高的化学活性,与水反应在 10 min 内可以达到最大产氢量 1 191.6 mL/g Al. 随着温度的持续降低,反应时间也随之增长. 当温度由 60 ℃ 降到 50 ℃ 时,反应时间延长至 38 分钟,大约是最高温度下的 3 倍,但产氢量为 1 096 mL/g Al,最终产氢量只下降了 8% 左右.

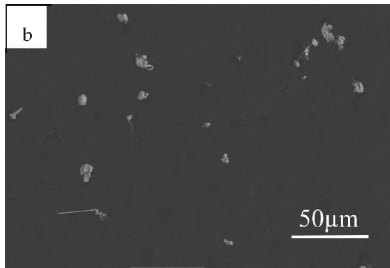
从图 4(b)中可以看出,随水解温度的上升 Al-Ga-In-Sn-Zn 合金样品的产氢速率稳步加大,随着温度从 40 ℃ 上升到 70 ℃,反应时间延长了 2 倍左右,但产氢量依然维持在 95% 以上. 铝合金在不同温度下的水解速率差异是由于温度直接影响到了合金中液相共晶的活性,导致 Al 在液相中溶解的部分运动变慢,进而影响到了产氢速率.

2.3 铝合金显微组织形貌

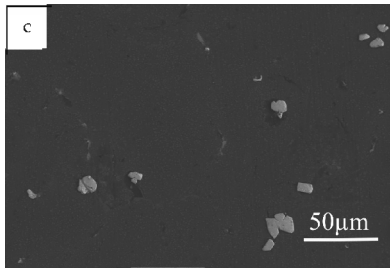
图 5 是所制备的不同 Zn 含量样品的微观组织 SEM 图. 由图 5 可以看出,亮白色的合金相分散分布于深灰色的铝基体中,合金相的形貌大多数为不规则的颗粒状,尺寸在 8  $\mu\text{m}$  左右. 不同配方的铝合金的微观组织并没有太大的差别.



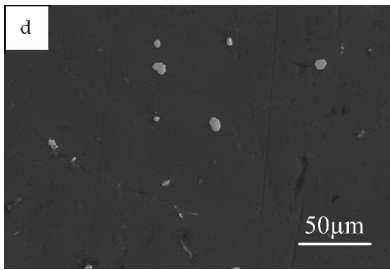
(a) Al-8%Ga-1.34%In-0.66%Sn 合金 SEM 图



(b) Al-5%Ga-1.34%In-0.66%Sn-3%Zn 合金 SEM 图



(c) Al-3%Ga-1.34%In-0.66%Sn-5%Zn 合金 SEM 图



(d) Al-1%Ga-1.34%In-0.66%Sn-7%Zn 合金 SEM 图

图 5 不同 Zn 含量铝合金的 SEM 图

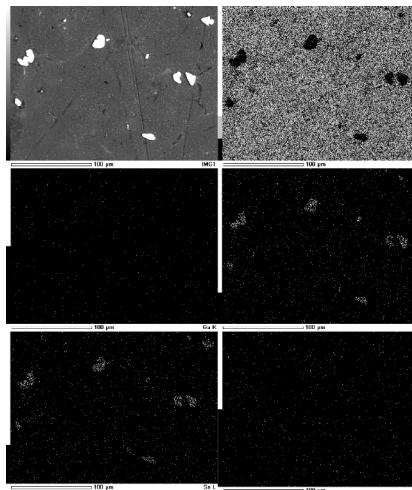
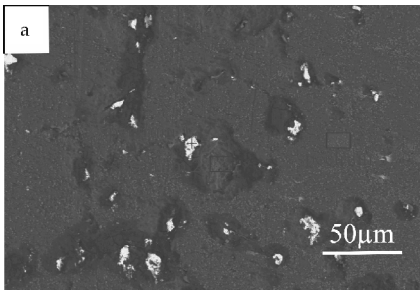
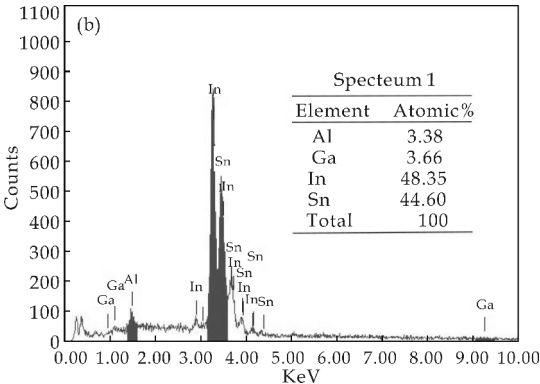


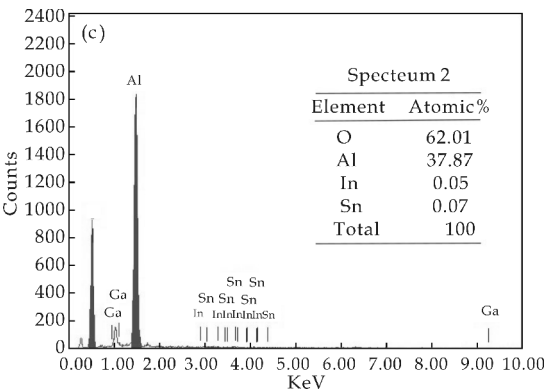
图 6 Al-3%Ga-1.34%In-0.66%Sn-5%Zn 合金抛光表面 EDS 面扫描图



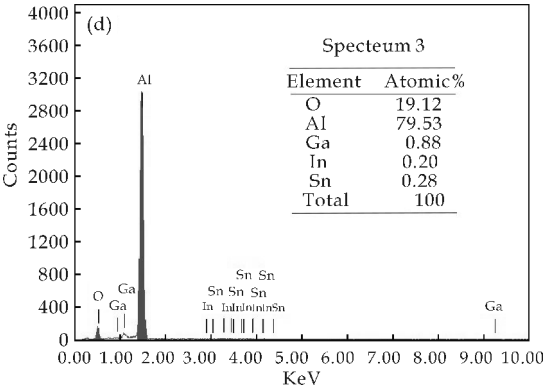
(a) 合金与水反应 5 sec 的 SEM 图



(b) 合金表面合金相的 EDS 图谱



(c) 合金反应凹陷区域的 EDS 图谱



(d) 合金表面的 EDS 图谱

图 7 Al-8%Ga-2.25%In-0.75%Sn 铝合金样品腐蚀区域 SEM 及 EDS 图谱

图 6 为 Al-Ga-In-Sn-Zn 合金样品的 EDS 面扫描图谱. 从图 6 可明显看出, Al 元素、Ga 元素、Zn 元素主要分布在基体上, 合金相的主要成分则是 In 和 Sn, 因为 In 与 Sn 很难固溶进 Al 中.

为了更好地观察样品的腐蚀形貌, 避免选择反应速率过快或过慢的样品而导致难以看清反应故选择反应速率适中的 1 号样品. 图 7 为样品在蒸馏水中反应 5 sec 的 SEM 图及其能谱测试图. 图 7 (a) 为该样品与水反应初始阶段的微观腐蚀形貌, 反应过后基体与合金相之间形成了较深的腐蚀坑且有的合金相已经脱落仅留下腐蚀坑. 从图 7 (a) 的反应可以看出, 铝与水的反应起始于与合金相直接接触的铝基体. 随着反应的进行, 铝与水反应生成的反应产物部分从铝基体表面掉落, 反应沿着铝基体表面不断向外扩展, 直到反应停止为止. 从能谱测试结果图 7 (b) 可以看出合金相的主要组成成分为 In 和 Sn 形成的化合物, 与图 6 的面扫分析结果吻合. 结合样品的 XRD 图谱可以推断其为金属间化合物  $\text{In}_3\text{Sn}$  与金属 Sn. 图 7 (c) 为铝-水反应后合金相周围的凹陷区域的 EDS 图谱, 成分是以 O 与 Al 为主, O 与 Al 原子比大约为 2 : 1, 结合产物 XRD 图谱, 分析产物的主要成分为  $\text{AlO}(\text{OH})$ . 图

7(d)为铝基体区域的 EDS 图谱,从图中可以看出,只有极少部分的 Ga、In、Sn 元素析出,成分同样是以 Al 为主,少量的 O 元素表明样品容易被氧化。

结合 EDS 能谱图来看,合金成分偏析明显。这是由于首先成分间密度不同,液相状态下成分就会由于自身比重不同而不均匀分布。其次在铸造的时候随着温度的下降,只有少部分的 Ga、In、Sn 元素在析出  $\alpha$ -Al 相的过程中与 Al 形成了固溶体,大部分 Ga、In、Sn 元素则以偏析相的状态存在于  $\alpha$ -Al 相间,在水解过程中这些偏析相降低了铝的电极电位,与 Al 可构成微腐蚀电池,Al 为阳极,偏析相作为阴极,可以使铝能够不断与水反应,从而促进 Al 水解反应的进行。

2.4 铝-水反应制氢机理分析

图 8 为所制备铝合金样品水解产物的 XRD 图谱,由图可以推断发生了下列两个方程<sup>[16-18]</sup>:



产物中主要包括  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{In}_3\text{Sn}$ 。无 Ga、In、Sn、Zn 的氧化物或氢氧化物等其他物质明显的特征峰,可以判断反应过程中除 Al 之外并没有其他物质与水发生反应,产生的氢气全部来源于 Al 的水解。

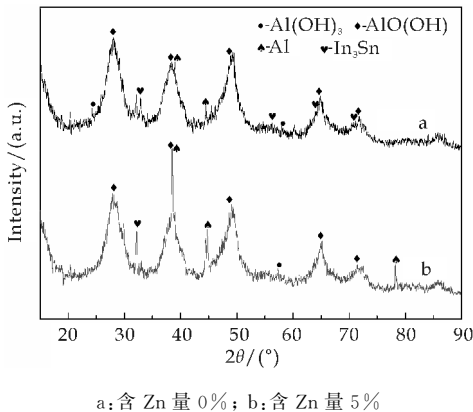


图 8 不同 Zn 含量铝合金反应产物 XRD 图谱

阻止铝与水反应的主要因素是铝表面的氧化膜。而掺杂低熔点金属如 Ga、Sn、In、Zn 等与铝基体相比呈阴极性,故大部分合金元素及其之间形成的金属间化合物能够使铝电极电位负移,提高了铝的电极电位,从而与铝能够形成腐蚀电池,提高了铝水解反应的速度。Zn 能使铝基合金活化,使其铝锌合金的电位降到  $-0.95\text{ V}$  以下(相对甘汞参比电极),提高其电化学活性。不仅增加了保护层中的缺陷,并且能和 Ga、In、Sn 等合金元素一起有效降低纯铝表面氧化膜的稳定性。因此,随着金属锌含量的增加,铝合金的析氢速率会加快。但 Zn 含量

过多时腐蚀过程中  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  的生成较多,且分布于合金表面,阻碍合金相的极性变化,阳极的放电过程因此受到影响,合金的整体腐蚀电位出现相对正向偏移从而导致反应变慢<sup>[19,20]</sup>。

3 结论

通过金属熔融-铸造合金法制备产氢 Al-Ga-In-Sn 四元合金与 Al-Ga-In-Sn-Zn 五元合金。研究 Zn 替代 Ga 的掺杂量对合金水解产氢的影响,并对合金样品进行 XRD、SEM、EDS 表征,经过分析得出以下结论:

(1)当添加的原料中 In、Sn 的质量比一定,所制备的 Al-Ga-In-Sn 四元合金与 Al-Ga-In-Sn-Zn 五元合金主要由 Al 基体、金属间化合物  $\text{In}_3\text{Sn}$  和单质 Sn 组成。

(2)Zn 的添加对合金产氢性能影响呈现峰值变化。当 Zn 的含量增加至 5% 时,合金产氢速率与产氢量最高,最高产氢率可达 98%;但当 Zn 的含量继续增加时水解速率与氢气产量明显下降,增加至 8% 时合金几乎与水不反应。

(3)水解温度对不同配方的铝合金样品的产氢速率有明显影响,但对最终的氢气产量影响不大。

(4)所制备样品与水反应时,所掺杂的低熔点合金与铝形成腐蚀电池促使反应进行,反应从表面的合金相开始逐步向周围扩展。

参考文献

[1] 范美强,孙立贤,徐 芬,等. 铝水反应制氢技术[J]. 电源技术,2007,31(7):556-558.  
[2] 刘光明,解东来. 铝水反应制氢技术研发进展[J]. 电源技术,2011,35(1):109-112.  
[3] Eom K. S., Oh S. K., Cho E. A., et al. Feasibility of on-board hydrogen production from hydrolysis of Al-Fe alloy for PEMFCs[J]. Hydrogen Energy,2011,36(19):12 338-12 342.  
[4] Eom K. S., Kim M. J., Oh S. K., et al. Design of ternary Al-Sn-Fe alloy for fast on-board hydrogen production, and its application to PEM fuel cell[J]. Hydrogen Energy, 2011,36(18):11 825-11 831.  
[5] Fan M Q, Mei D S, Chen D, et al. Portable hydrogen generation from activated Al-Li-Bi alloys in water[J]. Renewable Energy,2011,36(11):3 061-3 067.  
[6] Huang X N, Lv C J, Huang Y X, et al. Effects of amalgam on hydrogen generation by hydrolysis of aluminum with water[J]. Hydrogen Energy,2011,36:15 119-15 124.





\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0068-04

# 空心 CdS 无机色料的制备及其呈色和悬浮性能研究

何选盟, 王 芬, 牛利军, 刘 辉, 李军奇, 史新党

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以 Stober 法合成的二氧化硅微球为模板,采用化学水浴沉淀法制备  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  壳层微球色料,再通过碱液腐蚀得到空心 CdS 微球色料.利用 XRD、SEM 和全自动色度仪等测试手段表征了 CdS 色料的物相组成、微观形貌和呈色性能.通过色料在水和乙醇溶液中的分散后沉淀研究色料的悬浮性.结果表明:合成的 CdS 色料是由六方晶型的 CdS 小颗粒自组装而成的球形颗粒,呈现鲜艳的黄色色调.与商业 CdS 对比发现, $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  核壳色料和空心 CdS 色料的悬浮性均有显著提高,且空心 CdS 色料表现出更佳的悬浮性,为 CdS 色料在涂料或油漆中均匀悬浮提供了保证.

**关键词:**硬模板; CdS; 呈色性能; 悬浮性能

**中图分类号:** TB3

**文献标志码:** A

## Study on preparation,color and suspension performance of inorganic pigments of CdS hollow microspheres

HE Xuan-meng, WANG Fen, NIU Li-jun, LIU Hui, LI Jun-qi, SHI Xin-dang

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

**Abstract:**In the paper, $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  microspheres pigments were synthesized by chemical precipitation water bath reaction,using silica microspheres prepared by the stober method as templates.Then,CdS hollow microspheres pigments were prepared through etching  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  microspheres pigments in alkaline solution. The phase composition,micromorphology and color performance of the synthesized CdS pigments were characterized by XRD,SEM and automatic color analyzer. The suspension performance was researched through dispersion and precipitation of the CdS pigments in water and ethanol mixed solution. The results show that the synthesized CdS pigments are composed by lots of CdS miniparticles with hexagonal structure,owning microspheres morphology and bright yellow color. Comparing with the commercial CdS pigments,the suspension performance of the  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  microspheres pigments and CdS hollow microspheres pigments significantly reveal significant improvement. Moreover,the CdS hollow microspheres pigments shows a better suspension performance,

\* 收稿日期:2016-11-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51272147)

作者简介:何选盟(1981—),男,陕西武功人,讲师,在读博士研究生,研究方向:传统陶瓷材料

which will provide a fundamental guarantee for CdS pigments uniformly suspending in coating or painting.

**Key words:** hard template; CdS; colour performance; suspension performance

## 0 引言

传统镉黄颜料具有较强的着色能力,颜色鲜明饱和,其光谱范围从淡黄经正黄至红光黄,被普遍应用于陶瓷、塑料、橡胶、油漆、油墨等行业中<sup>[1-4]</sup>. 在传统镉黄颜料中,硫化镉是较为普遍的镉黄颜料,主要以六方晶体结构组成.但是,镉作为重金属,硫化镉颜料的自身比重较大,在着色基体中的分散性较差,尤其是长期分散在彩色浆料中会出现颜色分层现象.为了增强色料的悬浮性和着色力度,需要通过机械(如球磨或砂磨)分散来实现<sup>[5-7]</sup>.但是,即使在较低的机械能量作用下,硫化镉的六方晶格也会受干扰,使颜料的色调发生不可逆转的变化,很难保持纯正的色调<sup>[8]</sup>.

随着纳米科技的发展,人们发现微纳米空心球材料具有低密度、高比表面积、良好的颗粒均匀性和悬浮性等特点,已经被广泛应用于轻体结构材料、隔热、隔声和绝缘材料、颜料和催化剂载体等领域<sup>[9-12]</sup>. 纳米空心 CdS 更是以其独特的光电性能被广泛研究.王琼生等<sup>[13]</sup>利用 CdS 空心微球的可见光催化合成了低聚壳聚糖;Madrakian 等<sup>[14]</sup>利用空心 CdS 荧光的性能检测溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$ ;Huang 等<sup>[15]</sup>利用空心 CdS 微球的可见光催化性能降解有机污染物甲基橙.但是空心 CdS 作为色料的研究较少.因此,本文以  $\text{SiO}_2$  微球为模板制备了空心 CdS 微球色料,与商业 CdS 色料进行比较,研究了制备工艺对 CdS 色料的呈色和悬浮性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{SiO}_2$ 微球制备

$\text{SiO}_2$  微球采用改进后的 Stober 法制备<sup>[16]</sup>.将 260 mL 无水乙醇与 100 mL 去离子水混合均匀后,向混合溶液中加入 18 mL 氨水(28 wt%)并磁力搅拌 30 min.然后在剧烈搅拌的情况下向上述溶液中加入 16 mL 正硅酸乙酯(TBOS).将混合溶液磁力搅拌反应 12 h 后,得到乳白色悬浮液.将其离心分离并用无水乙醇和去离子水分别洗涤三次,得到白色沉淀物.最后,在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,得到白色  $\text{SiO}_2$  微球粉体.

### 1.2 $\text{SiO}_2$ @CdS 核壳微球色料的制备

称取 0.3 g 上述工艺制备的  $\text{SiO}_2$  微球粉体超声分散于 300 mL 去离子水中,再加入 20 mL 0.1 mol/L 的柠檬酸钠混合均匀.然后一次性加入 15 mL 0.1 mol/L 的氯化镉溶液和 30 mL 0.1 mol/L 的硫脲溶液.向混合液中加入 2 mL 氨水并置于 60 °C 恒温水浴搅拌器中反应 2 h 后,将所得产物离心并用去离子水和无水乙醇反复清洗三次.最后,在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,得到  $\text{SiO}_2$ @CdS 核壳微球色料.

### 1.3 CdS 空心微球色料的制备

称取 0.5 g  $\text{SiO}_2$ @CdS 核壳微球色料分散于 50 mL 2.0 mol/L 氢氧化钠溶液中,室温下磁力搅拌 12 h 后,将所得产物离心分离并用去离子水反复清洗并在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,得到黄色 CdS 空心微球色料.

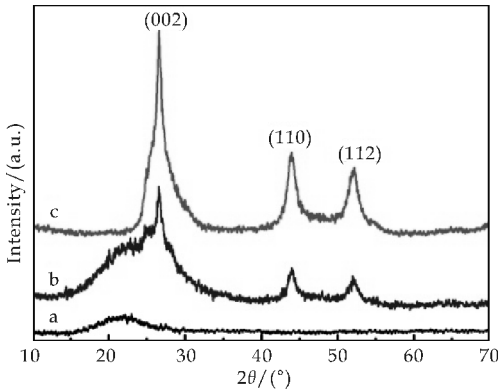
### 1.4 性能表征

采用日本理学的 D/max2200PC 型 X-射线衍射仪对样品的晶体结构进行了表征;采用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜对样品的微观形貌和元素组成进行表征;采用北京康光光学仪器有限公司 WSD-3C 型全自动色度仪测试产物 CdS 色料的 CIE(Lab)色度值.

## 2 结果与讨论

图 1 为合成  $\text{SiO}_2$  微球、 $\text{SiO}_2$ @CdS 核壳色料和 CdS 空心微球色料的 XRD 图谱.从图 1(a)可以看出,在  $2\theta=22^\circ$  左右出现一个馒头峰,说明合成的二氧化硅为无定型结构.图 1(b)中既有二氧化硅的馒头峰,又有一些尖锐的衍射峰出现,经与标准卡片对比发现,属于六方 CdS 的衍射峰(JCPDS No. 41-1049).图 1(c)中的三个衍射峰分别对应于六方 CdS 的(002)、(110)和(112)晶面.在图 1(c)中无其他衍射峰出现,说明二氧化硅被完全腐蚀了.衍射峰半波宽较宽是由于合成的 CdS 晶粒细小.对(110)晶面衍射峰采用 Scherrer 公式计算 CdS 样品的平均晶粒尺寸为 3.4 nm.

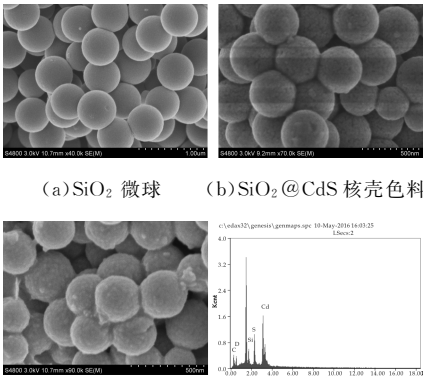
图 2 为合成的  $\text{SiO}_2$  微球、 $\text{SiO}_2$ @CdS 核壳色料和 CdS 空心微球色料的 SEM 照片和 EDS 能谱图.从图 2 可以看出,采用 Stober 法合成的  $\text{SiO}_2$



a: SiO<sub>2</sub> 微球; b: SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料; c: CdS 空心微球色料

图 1 SiO<sub>2</sub> 微球、SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料和 CdS 空心微球色料的 XRD 图谱

微球表面光滑,微球直径约为 400 nm. 采用化学水浴法包裹 CdS 后,微球表面变得粗糙,CdS 小颗粒自组装在 SiO<sub>2</sub> 微球表面,形成了 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球,如图 2(b)所示. 图 2(c)为 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球经碱液腐蚀后形成的空心 CdS 微球. 腐蚀后的微球形貌未受到破坏,致密的 CdS 壳层被保存下来,形成了空心 CdS 微球. 从图 2(c)局部放大图可看出,CdS 壳层厚度约为 20 nm 左右,微球为空心结构. 从 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球的 EDS 能谱(图 2(d))可以看出,微球含有 S、Cd、Si、O、C 和 Al 元素. 结合扫面电镜照片可以得出,样品中的 Cd 和 S 两种元素来自于 CdS 壳层,Si 和 O 元素为微球内核的 SiO<sub>2</sub>,C 和 Al 元素为测试时基板用的导电胶和铝箔,与样品无关.



(a) SiO<sub>2</sub> 微球 (b) SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料

(c) CdS 空心微球色料 (d) SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料

图 2 SiO<sub>2</sub> 微球、SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料和 CdS 空心微球色料的 SEM 照片和 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料的 EDS 能谱

图 3 为 CdS 空心色料的形成机理图. 在 CdS 形成过程中,镉源和硫源分别由氯化镉和硫脲提供,硫离子的释放速度由氨水控制. 根据文献[17],Stober 法合成的 SiO<sub>2</sub> 微球表面带有羟基基团,能

够吸附镉离子,所以镉离子首先吸附在 SiO<sub>2</sub> 微球表面. 在氯化镉和硫脲的均匀溶液中悬浮有 SiO<sub>2</sub> 微球,根据非均匀成核原理,硫离子首先与 SiO<sub>2</sub> 微球表面的镉离子反应形成 CdS 晶核并逐渐长大,通过氨水控制溶液中硫离子浓度,硫离子能够均匀的与界面上的镉离子反应,最终生成一定厚度的 CdS 壳层,形成 SiO<sub>2</sub>@CdS 微球. 然后将 SiO<sub>2</sub>@CdS 微球放入碱溶液中浸泡,利用碱液刻蚀 SiO<sub>2</sub>,最终形成了 CdS 空心微球色料.

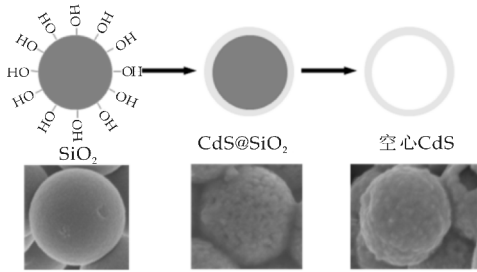
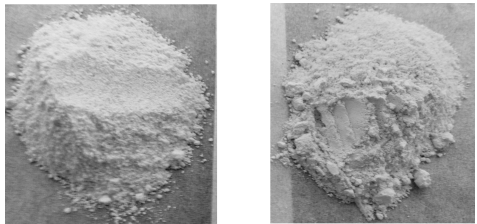


图 3 CdS 空心色料的形成机理

图 4 为 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球色料(a)和 CdS 空心微球色料(b)的彩色照片. 从图可以看出,合成的 CdS 色料呈现鲜艳的黄色. 空心 CdS 色料与 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料相比,呈色主体材料多,黄度值(b)高(见表 1 所示),颜色较深,染色效果更佳.



(a) SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料 (b) CdS 空心色料

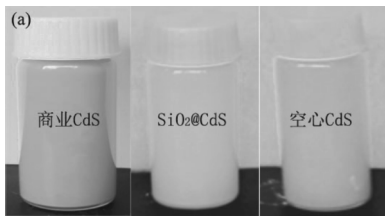
图 4 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳微球色料和 CdS 空心色料的彩色照片

表 1 CdS 色料的 CIE(Lab)色度值

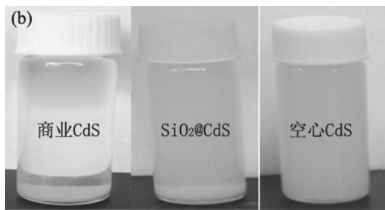
色料	L	a	b
SiO <sub>2</sub> @CdS 核壳微球	73.09	-1.23	84.23
CdS 空心微球	90.19	-3.09	87.88

为了观察合成色料悬浮性,实验将商业 CdS 色料、SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料和空心 CdS 色料超声分散于乙醇和水的混合溶液(乙醇:水=1:1)中,形成稳定色料悬浮液,然后静置 24 h,观察色料悬浮液沉淀情况如图 5 所示. 从图 5 可以看出,商业 CdS 色料悬浮液经 24 h 后全部沉淀,而合成的 SiO<sub>2</sub>@CdS 核壳色料和空心 CdS 色料仍保持悬浮状态,证明了合成色料悬浮性有所提高. 其原因是由于合成的色料微球形貌规整,与商业 CdS 色料比较,其颗粒细小且均匀,而且 SiO<sub>2</sub> 的理论密度(2.2 g/cm<sup>3</sup>)较 CdS 的理论密度(4.826 g/cm<sup>3</sup>)

小,因此合成的色料能够保持较好的悬浮性.将  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  核壳色料和空心 CdS 色料比较,发现空心 CdS 色料表现出更佳的悬浮性,为 CdS 色料在涂料或油漆中均匀悬浮提供了保证.



(a) CdS 色料悬浮液



(b)静置 24 h 后

图 5 CdS 色料悬浮性比较照片

### 3 结论

本文采用 Stober 法成功合成了尺寸均匀分布在 400 nm 左右的  $\text{SiO}_2$  微球,并以此微球为硬模板,通过化学水浴沉淀法合成了  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  核壳色料和空心 CdS 色料. SEM 研究发现合成的色料颗粒尺寸均匀、分散性好.通过对比  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  核壳色料和空心 CdS 色料的色度值发现,空心 CdS 色料的黄度值有明显提高,增强了色料的染色效果.与商业 CdS 色料比较,合成的  $\text{SiO}_2@\text{CdS}$  核壳色料和空心 CdS 色料的悬浮性均有显著提高,空心 CdS 色料表现出更加优异的悬浮性,为 CdS 色料在涂料或油漆中均匀悬浮提供了保证.

### 参考文献

[1] 徐国跃,王 函,翁履谦,等. 纳米硫化物半导体颜料的制备及其红外发射率研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2005,37(1):125-129.

[2] 王 岳. 降低镉溶解度的镉颜料[J]. 有色冶炼,1990(5): 21.

[3] 史达君. 硫化镉钼型塑料着色剂的研制与应用[J]. 塑料工业,1983(6):39-43.

[4] Cesaratto A., D'Andrea C., Nevin A., et al. Analysis of cadmium-based pigments with time-resolved photoluminescence[J]. Analytical Methods,2014,6(1):130-138.

[5] 陆彩飞,王秀峰,苗鸿雁,等.  $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$  颜料的水热合成[J]. 硅酸盐通报,2000(1):23-25.

[6] Laura Giacometti, Alessandra Satta. Degradation of Cd-yellow paints: Ab initio study of native defects in {10.0} surface CdS[J]. Microchemical Journal, 2016, 126: 214-219.

[7] P. C. K. N. V. Hullavarad, S. S. Hullavarad. Karulkar, cadmium sulphide (CdS) nanotechnology: synthesis and applications[J]. J. Nanosci. Nanotechnol., 2008,8(7):3 272-3 299.

[8] G. Vander Snickt, J. Dik, M. Cotte, et al. Characterization of a degraded cadmium yellow (CdS) pigment in an oil painting by means of synchrotron radiation based X-ray techniques[J]. Anal. Chem., 2009,81(7):2 600-2 610.

[9] 严春美,罗貽静,赵晓鹏. 无机材料纳米空心球的制备方法研究进展[J]. 功能材料,2006,37(3):345-350.

[10] 许 伟,欧阳申坤,王 驹,等. 具有微孔、介孔结构  $\text{SiO}_2$  空心球的制备[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2016,35(1):22-28.

[11] Qian Mi, Daiquan Chen, Juncheng Hu, et al. Nitrogen-doped graphene/CdS hollow spheres nanocomposite with enhanced photocatalytic performance[J]. Chinese Journal of Catalysis,2013,34:2 138-2 145.

[12] Yuying Huang, Fengqiang Sun, Tianxing Wu, et al. Photochemical preparation of CdS hollow microspheres at room temperature and their use in visible-light photocatalysis[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184 (3):644-648.

[13] 王琼生,王世铭. CdS 空心微球的制备及其在可见光催化合成低聚壳聚糖中的应用[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2009,25(3):66-71.

[14] Tayyeb Madrakian, Mazaher Ahmadi, Maryam Ghadiri, et al. Application of cysteamine functionalized CdS hollow nanospheres in determination of Cd(II) and Pb(II) in the presence of each other by resonance light scattering technique[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016,4(3):3 484-3 491.

[15] Yuying Huang, Fengqiang Sun, Tianxing Wu, et al. Photochemical preparation of CdS hollow microspheres at room temperature and their use in visible-light photocatalysis[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184 (3):644-648.

[16] Tierui Zhang, Qiao Zhang, Jianping Ge, et al. A self-templated route to hollow silica microspheres[J]. J. Phys. Chem., 2009,113:3 168-3 175.

[17] Syam Kandula, P. Jeevanandam. Synthesis of  $\text{SiO}_x@\text{CdS}$  core-shell nanoparticles by simple thermal decomposition approach and studies on their optical properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014,615:167-176.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0072-07

# 烷基多糖苷的一步法制备及性能研究

来水利, 王晶晶, 国雅娜

(陕西科技大学 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:**烷基多糖苷(APG)是新一代环境友好型绿色表面活性剂,近年来被广泛关注和深入研究,国外 20 世纪 90 年代才实现工业化生产.以可溶性淀粉和十二醇为主要原料,液体石蜡为两相溶剂,以有机酸作为催化剂采用一步法合成烷基多糖苷表面活性剂.通过对反应工艺的研究,考察了原料配比、反应温度、反应时间、催化剂、溶剂等因素对糖苷产率和 APG 性能的影响,结果表明其较佳合成条件为: $n(\text{十二醇}):n(\text{可溶性淀粉})=6:1$ ,反应温度  $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应时间 5 h,催化剂用量 1.5%(对淀粉质量).所得产品的黏度适中,表面张力为  $26.74\sim 27.21\text{ mN/m}$ ,临界胶束浓度约为  $0.169\text{ g/L}$ ,接触角测试结果显示其润湿性良好,同时与其他表面活性剂配伍性较好,可显著降低复配体系的表面张力,红外和核磁表征结果显示了所得产品为目标产物.

**关键词:**烷基多糖苷;催化体系;表面张力;临界胶束浓度

**中图分类号:**TQ423.2      **文献标志码:**A

## Study on preparation and properties of alkyl polyglucoside using one-step method

LAI Shui-li, WANG Jing-jing, GUO Ya-na

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

**Abstract:** Alkyl polyglycoside (APG) is a new generation of environmentally-friendly surfactant which has been widely concerned and intensively studied in recent years, then put into industrial production abroad only in 1990. This paper studies the synthesis of alkyl polyglycoside by one-step method of soluble starch and lauryl alcohol as the main materials, liquid paraffin as two phase's solvent with organic acid catalyst. The effects of raw materials ratio, reaction temperature and time, catalyst, solvent through the studying of the reaction process on yield and properties of APG were investigated. It indicates that the appropriate synthetic parameters are  $n(\text{soluble starch}):m(\text{lauryl alcohol})=1:6$ , reaction temperature at  $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ , reaction time 5 h, the catalyst dosage 1.5% (about the quality of starch). The viscosity of the product are moderate, the surface tension of the product is  $26.74\sim 27.21\text{ mN/m}$ , the critical micelle concentration (CMC) is  $0.169\text{ g/L}$ . It shows the better wettability by means of contact angle test. Meanwhile, the compatibility of alkyl glycosides with other surfactants is

\* 收稿日期:2016-08-21

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015SF266);陕西省教育厅专项科研计划项目(12JS016);咸阳市科技计划项目(2012k05-02)

作者简介:来水利(1965—),男,陕西富平人,教授,研究方向:精细化工助剂

well, which can significantly reduce the surface tension of the compound system, FTIR and <sup>1</sup>HNMR characterization results show that the resulting product is the target product.

**Key words:** alkyl polyglycoside; catalytic system; surface tension; critical micelle concentration

0 引言

烷基多糖苷(APG)是一种性能较全面的新型非离子表面活性剂, 具有较低的表界面张力, 泡沫丰富细腻稳定, 去污力和配伍性好, 且具有无毒无刺激等优点, 近年来已广泛用于许多领域<sup>[1-4]</sup>. 以石油化工为原料的传统表面活性剂逐渐被淘汰<sup>[5-6]</sup>. 新型“绿色表面活性剂”烷基多糖苷需求量逐渐增加, 但大多生产工艺为转糖苷法, 其工艺流程复杂, 生产成本较高<sup>[7-10]</sup>. 一步法以糖苷得率高、反应时间短、易操作及成本低等优点逐渐被工业采用<sup>[11-14]</sup>, 但由于工艺不成熟, 其合成工艺及其与应用性能的关系等问题尚待进一步探讨.

张永昭等<sup>[15]</sup>对合成烷基多糖苷的反应动力学进行了研究, 提出了反应物理模型, 生成烷基多糖苷的主反应为液相反应机理, 在不同条件下验证了反应过程, 有效指导了后续合成. 由于可溶性淀粉与十二醇极性相差较大, 不互溶, 增加了反应难度, 选择液体石蜡作为溶剂, 可有效提高反应效率, 改善产品颜色, 提高产物得率. 本文在二元酸的催化下采用直接苷化法(一步法), 以液体石蜡作为溶剂, 可溶性淀粉、十二醇为主要原料, 并对反应工艺进行了探讨, 制备出了表面活性良好的烷基多糖苷.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1)主要原料:可溶性淀粉、对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、氢氧化钠、双氧水、氘代氯仿等为分析纯;无水乙醇、正十二醇、十六烷基三甲基溴化铵(1631)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、菲林试剂(自制)等为化学纯;烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、聚氧乙烯(Tween-20)、椰油酰胺基丙基甜菜碱(CAB-35)等为工业级.

(2)主要仪器:JK99C 型全自动张力仪, 上海中晨数字技术设备有限公司;JY-82A 型视频接触角测定仪, 承德鼎盛试验机检测设备有限公司;VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪, 德国 BRUKER 公司;AVANCEIII 型核磁共振波谱仪, 瑞士

Bruker 公司.

1.2 烷基多糖苷的化学合成

利用可溶性淀粉在有机酸催化下直接与高碳醇进行苷化反应制备烷基多糖苷, 制备工艺如下:向带有搅拌器、温度计、回流冷凝管及分水器的 250 mL 四口烧瓶中加入已预热的十二醇和酸性催化剂, 充分搅拌后缓慢加热至回流温度为 110 ℃~120 ℃, 分批加入一定量的可溶性淀粉, 每次加料完成后, 至体系澄清, 再次加料继续反应, 直至体系完全澄清, 将体系内真空度控制在 0.01 MPa. 保温一段时间后取 1 mL 反应液用斐林试剂检测, 当只有在有机相内或相界面处有少量砖红色沉淀时, 终止反应, 加入 30%NaOH 调节 pH 至 8~9, 降温出料, 加入适量双氧水脱色. 将所得粗产物用无水乙醇洗涤 3 次, 对产物进行纯化、脱色精制处理, 离心分离得到较纯净的烷基多糖苷产品.

1.3 合成基本原理

可溶性淀粉在有机酸催化剂的作用下降解产生糖单元, 经缩醛反应生成碳正离子, 与十二醇进行亲核反应, 生成烷基多糖苷或与糖单元反应生成多聚糖. 在反应历程中, 长链脂肪醇的亲核活性较低, 生成的异头碳正离子与脂肪醇的反应为控制步骤, 这一反应为非均相体系, 所以反应物的分散性和糖类生成碳正离子的数量是影响反应速率的关键<sup>[15]</sup>.

1.4 测试方法

1.4.1 糖苷产率计算方法

糖苷产率  $\omega$  按式(1)计算<sup>[16]</sup>:

$$\omega = \frac{m_2}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中: $m_1$ 、 $m_2$  分别为反应物干重和烷基多糖苷的质量, 单位:g.

1.4.2 泡沫性能测定方法

配置质量浓度为 1 g/L 的 APG 溶液, 倒入 20 mL 具塞试管于 15 mL 处, 连续震荡 50 次后静置开始计时, 观察最大泡沫量、5 min 和 15 min 泡沫量, 表征其起泡性能和泡沫稳定性.

1.4.3 乳化性能测定方法

配置质量浓度为 5 g/L 的 APG 溶液, 用移液

管吸取 10 g 白油放入 25 mL 具塞量筒内,并用移液管吸取 10 mL 试样溶液放入同一具塞量筒内,用手捏紧玻璃塞,上下猛烈振动 50 下,静置立即用秒表记录时间,至水相分出 5 mL 时,记录分出时间,表征乳化性能.

1.4.4 保水性能测定方法

称取 10 g 煤粉于表面皿中,喷洒不同浓度的 APG 表面活性剂溶液 30 mL,分别于室温下和 60 ℃ 条件下,每隔 2 h 称重一次,测定蒸发量,计算保湿率.

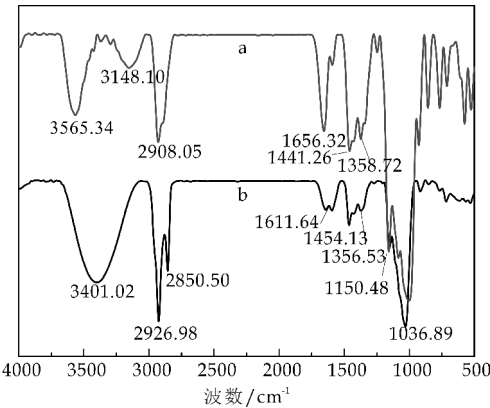
$$Y = \frac{M_1 - M}{M} \times 100\%$$
 (2)

式(2)中: $M_1$  为一定保湿时间后粉尘质量(湿重); $M$  为喷洒前粉尘质量(干重),单位:g.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为烷基多糖苷与可溶性淀粉的 FTIR 图.从原料到产品 FTIR 谱图发生了明显变化,合成的 APG 产品含有 3 401.02  $\text{cm}^{-1}$  处宽而强的缔合羟基的伸缩振动吸收峰( $\nu_{\text{OH}}$ ),2 920.16  $\text{cm}^{-1}$  和 2 850.50  $\text{cm}^{-1}$  附近出现强的  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的反对称和对称伸缩振动吸收峰( $\nu_{\text{C-H}}$ ),1 454.13  $\text{cm}^{-1}$  处有中强的  $-\text{CH}_2$  的面内弯曲振动吸收峰( $\delta_{\text{面内 C-H}}$ ),1 356.23  $\text{cm}^{-1}$  处有中强的  $-\text{CH}$  弯曲振动吸收峰( $\delta_{\text{C-H}}$ );1 036.89 和 1 150.48  $\text{cm}^{-1}$  处有强的  $\text{C-O}$  和  $\text{C-O-C}$  键的伸缩振动吸收峰( $\nu_{\text{C-O}}$  和  $\nu_{\text{C-O-C}}$ ),其中  $\text{C-O-C}$  伸缩振动吸收峰是苷类物质的特征吸收峰,与文献[16]报道的烷基多糖苷谱图的特征吸收峰出峰位置基本一致,由分析结果可以证明目标产物已成功合成.



a:可溶性淀粉; b:烷基糖苷

图 1 APG 与可溶性淀粉谱图对比

2.2 核磁共振氢谱分析

用核磁共振波谱仪对产品进行扫描,图 2 为产品的核磁共振氢谱( $^1\text{H}$ NMR)图.

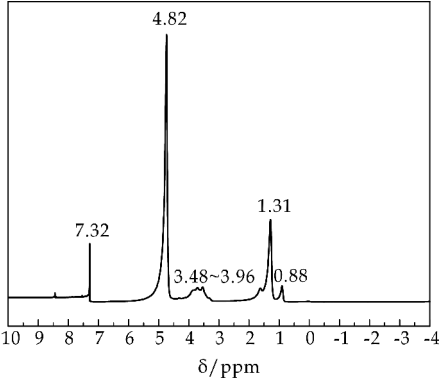


图 2 APG 核磁共振氢谱( $^1\text{H}$ NMR)图

谱图解析如下: $\delta/\text{ppm}$ :0.88(3H, $\text{CH}_3$ ),1.31(20H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}$ ),3.48~3.96(2H, $\text{O-CH}_2-(\text{CH}_2)_{10}$ ),4.82(糖环上发生苷化反应 C 上的 H),7.32(m,氘代氯仿).通过核磁氢谱结合红外表征分析可证明所合成产物为目标产物.

2.3 APG 合成的单因素讨论

2.3.1 反应温度

控制反应时间为 5 h,催化剂用量为 1.5%, $n$ (十二醇): $n$ (可溶性淀粉)=6:1,改变反应温度,研究其对 APG 产品的颜色及产率的影响,结果如表 1 所示.反应温度升高,缩醛反应速率加快,高温有利于淀粉降解和缩醛反应的发生.当低于 110 ℃ 时糖苷产率较低,因为温度低时催化反应活性较低,反应速度慢;升高温度,糖苷产率迅速提高,但当温度超过 120 ℃ 时,糖苷产率逐渐下降,因温度过高时,短时间内生成大量水未及时排出,导致糖在水相自聚,生成复合糖,使体系聚合度增大,或糖碳化产生大量黑色块状物质,体系颜色加深,糖苷产率也降低,同时增加了后续分离提纯及脱色操作的难度,故反应温度控制在 118 ℃ 为最佳.

表 1 反应温度对 APG 产品的颜色和产率的影响

反应温度/℃	产品颜色	糖苷产率/%
90	—	27.9
100	白色	47.6
110	黄色	80.3
115	深黄色	89.5
118	淡黄色	95.2
120	黄褐色	94.4
130	黑褐色	79.1

2.3.2 反应时间

控制其他工艺条件不变,反应时间对糖苷产率及体系黏度的影响结果如图 3 所示.从图 3 可以看

出,反应初期随着反应时间延长,糖苷产率迅速提高,当反应时间为 5 h 时,产率达到最高,继续延长反应时间糖苷产率反而减小,黏度较低. 因为反应体系中要发生可溶性淀粉的降解和缩醛苷化反应,反应时间短,反应不完全,苷化程度小,体系黏度也较小;反应时间过长,产物的颜色加深并出现大量黑色焦化物,体系黏度增大,或产物在有机酸条件下水解,增加了副产物含量,导致产率下降,同时影响产品色泽<sup>[17]</sup>,使体系黏度过大,影响后期性能测试和使用,所以应控制反应时间为 5 h.

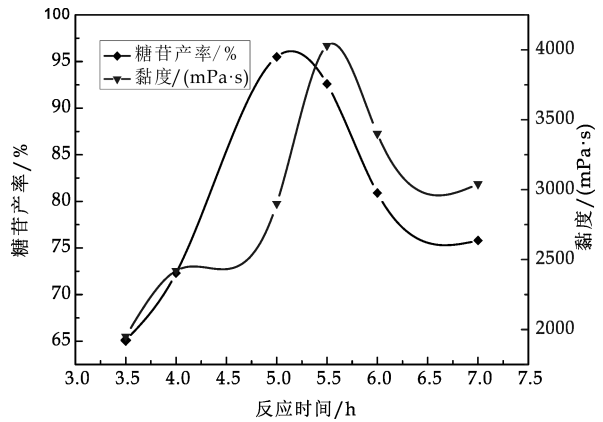


图 3 反应时间对 APG 产率和黏度的影响

2.3.3 催化剂种类

选择对甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸为催化剂,讨论相同用量不同催化剂对实验结果的影响,如表 2 所示. 可以看出,在催化剂用量为 1.5% 时,单一催化剂催化效果不及二元催化剂.

表 2 催化剂种类对体系黏度和糖苷产率影响

催化剂种类(占淀粉质量 1.5%)	体系黏度/(mPa·s)	糖苷产率/%
对甲苯磺酸	3 260	83.5
十二烷基苯磺酸	3 650	72.1
对甲苯磺酸+十二烷基苯磺酸	3 250	94.8

2.3.4 二元催化剂配比

表 3 为二元催化体系催化剂比对反应的影响. 合成 APG 的反应为缩醛反应,催化体系的选择对反应时间、糖苷产率、产品颜色等有较大影响. 复合催化体系活性高,加快反应速率,产物不易结块,产品颜色较浅. 选择对甲苯磺酸复合十二烷基苯磺酸作为催化剂,改变其配比,得到了一系列烷基多糖苷产品. 由表 3 可以看出,对甲苯磺酸用量增加可有效提高反应效率,产品黏度适中,糖苷产率较高. 最终实验选择  $n(\text{对甲苯磺酸}):n(\text{十二烷基苯磺酸})=3:2$ ,得到的烷基多糖苷产品性能较好.

表 3 二元催化剂比对体系黏度和糖苷产率影响

$n(\text{对甲苯磺酸}):n(\text{十二烷基苯磺酸})$	体系黏度/(mPa·s)	糖苷产率/%
1:1	2 820	70.6
1:4	3 950	84.9
2:3	3 250	88.4
3:2	2 330	94.8
4:1	2 580	91.1

2.3.5 催化剂用量

以对甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸作为二元催化剂,改变催化剂用量,其对糖苷产率的影响如图 4 所示. 可以看出,随着催化剂用量的增大糖苷产率逐渐增大,当催化剂用量为淀粉质量的 1.5% 时糖苷产率达最大值;但超过此值时,糖苷产率反而下降,说明催化剂用量增加有利于缩醛反应进行;催化剂用量过大时,淀粉糖类自聚反应速度加快,且糖类物质本身极性大易吸水,导致后期反应难度增大,产生结块甚至碳化,影响糖苷产率和产物品质<sup>[18]</sup>. 由实验可知,催化剂用量选择淀粉质量的 1.5% 为宜.

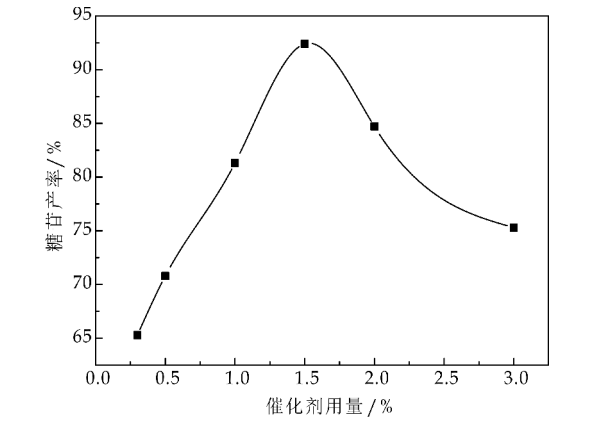


图 4 催化剂用量对 APG 产率的影响

2.3.6 原料配比

表 4 为反应温度 118 ℃,反应时间 5 h,催化剂用量为 1.5% 时,原料比对糖苷产率及体系黏度的影响. 可以看出,当  $n(\text{十二醇}):n(\text{可溶性淀粉})=6:1$  时,糖苷产率较高且体系黏度适中. 醇与淀粉是固-液体系非均相可逆反应,脂肪醇亲核能力较弱,当醇糖比较低时,反应体系黏度较大,不利于传质传热,糖苷产率较低;当醇含量增加时,缩醛反应后期体系黏度降低,有利于两相反应的进行,原料配比为 6:1 时糖苷产率最高. 继续增加醇用量,对体系黏度影响不大,产率反而下降,同时醇含量过大会增加产物后期脱醇难度,能耗大,使成本增加. 由实验可知,最佳原料配比为  $n(\text{十二醇}):n(\text{可溶性淀粉})=6:1$ .



表 4 原料对比对体系黏度和糖苷产率的影响

$n$ (十二醇): $n$ (可溶性淀粉)	体系黏度 /( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	糖苷产率 /%
3:1	3 320	60.6
4:1	4 050	75.9
5:1	4 250	89.6
6:1	2 430	95.5
7:1	2 500	89.1

2.3.7 溶剂

直接苷化法合成烷基多糖苷的反应属固-液非均相反应,淀粉不易分散在弱极性的高碳醇中,反应较难进行.在反应体系中加入适量的溶剂作为反应介质,可以促进淀粉与醇的充分接触,提高反应效率.液体石蜡用量对反应的影响结果如图 5 所示.液体石蜡在反应过程中起溶剂和分散剂的作用,促使淀粉和十二醇充分均匀接触,而且使产物颜色较浅.当液体石蜡用量较少时,反应体系黏度大,糖类分散性不好,不利于糖类与十二醇发生糖苷化反应,产物中黑渣较多,产物颜色较深;液体石蜡用量过多时,淀粉的分散性好,体系黏度小,反应容易进行,产物中少有黑渣,产物颜色浅,但是洗涤次数增加,消耗无水乙醇量大,成本增加.由结果可知适宜的液体石蜡用量为反应物总用量的 7%.

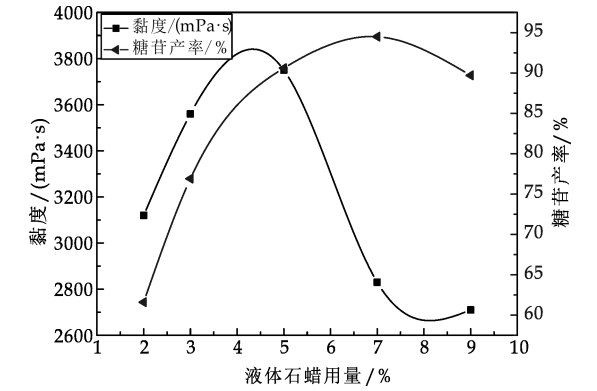


图 5 液体石蜡用量对 APG 产率和黏度的影响

2.4 APG 的表面性能

2.4.1 表面张力

图 6 为自制烷基多糖苷产品在 25 ℃ 条件下表面张力的测试结果.表面张力随其溶液浓度的增加而迅速降低,最低表面张力为 26.74 mN/m.当 APG 分子开始缔合形成胶束时,出现临界值,在曲线拐点处,由图 6 可知 APG 的临界胶束浓度(CMC)为 0.169 g/L.

2.4.2 接触角(质量浓度为 0.05 g/L)

接触角和表面张力均可作为表面活性剂润湿性能的量度.相同温度条件下且浓度相同时当某种表面活性剂表面张力较小时,其接触角也较小.图 7 为相同质量浓度下不同表面活性剂溶液的接触

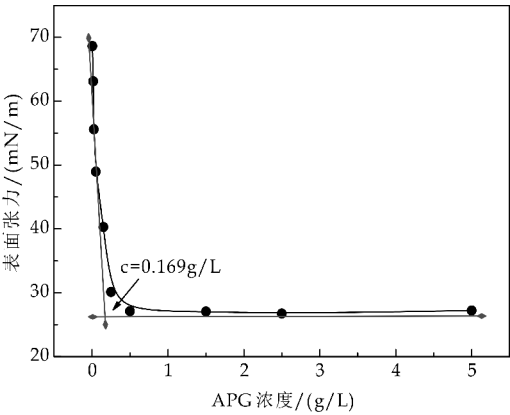


图 6 APG 各浓度样品的表面张力

角测试结果,从左到右依次为 Tween-20 (43.45 °),SDBS(33.17 °),OP-10(27.98 °),1631 (26.33 °),CAB-35(22.05 °),APG(15.07 °).从图 7 中可以看出当质量浓度为 0.05 g/L 时,APG 的接触角已经非常小了(只有 15.07 °),相比较而言,烷基多糖苷的润湿效果更加出色.

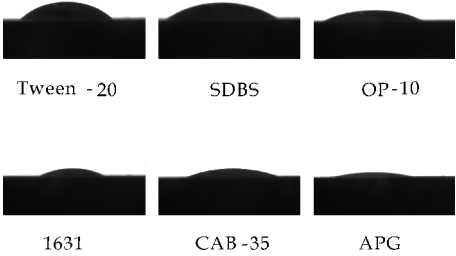
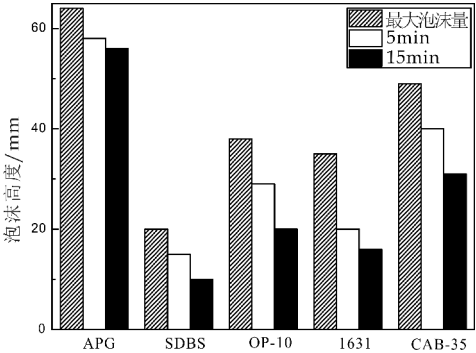


图 7 相同浓度不同表面活性剂的接触角测试

2.4.3 泡沫性能

配置质量浓度为 1 g/L 的表面活性剂溶液,倒入 20 mL 具塞试管于 15 mL 处,连续震荡 50 次后静置开始计时,观察最大泡沫量、5 min 和 15 min 泡沫量,结果如图 8 所示.由图 8 可以看出,与其它表面活性剂相比较,APG 泡沫丰富细腻,起泡性和稳定性均良好.



APG: 烷基多糖苷;SDBS: 十二烷基苯磺酸钠;OP-10: 烷基酚聚氧乙烯醚;1631: 十六烷基三甲基溴化铵;CAB-35: 椰油酰胺基丙基甜菜碱

图 8 表面活性剂的泡沫性能

2.4.4 乳化性能

采用单因素实验较优工艺条件下合成产物的性能如表 5 所示. 产物的颜色较浅,水溶性较好,乳化性与非离子表面活性剂 OP-10 相比性能相当.

表 5 单因素较优条件下 APG 的乳化性能			
表面活性剂	产品颜色	水溶性	乳化性 (mm : ss. xx)
1	白色	微量沉淀	分层不明显
2	浅黄	溶解	3 : 18.24
3	浅棕	溶解	4 : 30.12
4	黄色	溶解	分层不明显
5	棕色	少量沉淀	3 : 36.77
OP-10	白色	溶解	4 : 15.35

2.4.5 APG 单体和其复配体系的保水性能

图 9 和图 10 分别为室温和 60 ℃下 APG 单体表面活性剂和其复配溶液保水性能测试结果. 可以看出,喷洒水和喷洒不同 APG 复配溶液相比,喷洒水的煤粉试样失水率大,喷洒表面活性剂及复配溶液煤粉损失率初期下降的较快,后期较慢. 12 h 后喷洒水的保水率为 30.29%,而喷洒复配溶液的煤粉 12 h 后保水率分别为 78.56%和 72.57%,保水性较好. 60 ℃下喷洒水和喷洒抑尘剂相比,喷洒水和喷洒不同 APG 相比保水率下降的快,喷洒复配溶液的保水率下降慢. 由此说明,实验合成的烷基多糖苷,及其复配溶液的保水性能均良好,同时也说明其有效物含量高,可广泛应用于很多领域.

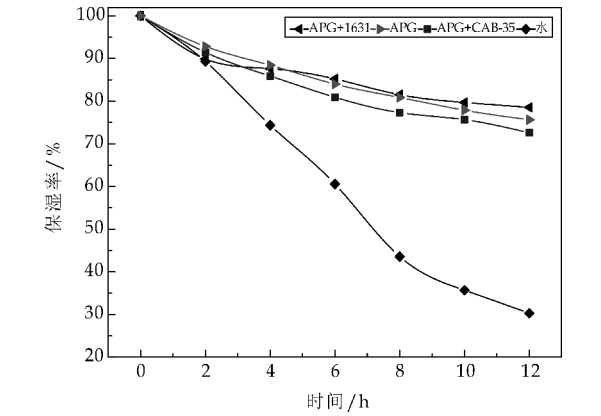


图 9 室温下保湿率测定结果

3 结论

(1)直接苷化法合成烷基多糖苷的反应为非均相可逆反应,增加十二醇用量有利于反应向右进行. 加入液体石蜡作为溶剂和分散剂,可有效提高反应效率. 实验结果表明:当  $n(\text{十二醇}) : n(\text{可溶性淀粉}) = 6 : 1$ ; 二元催化剂  $n(\text{对甲苯磺酸}) : n(\text{十二烷基苯磺酸}) = 3 : 2$ ,总用量占可溶性淀粉用量的 1.5%,溶剂液体石蜡用量为反应物总质量的 7%;反应温度为 118 ℃;反应时间为 5 h 时,所得

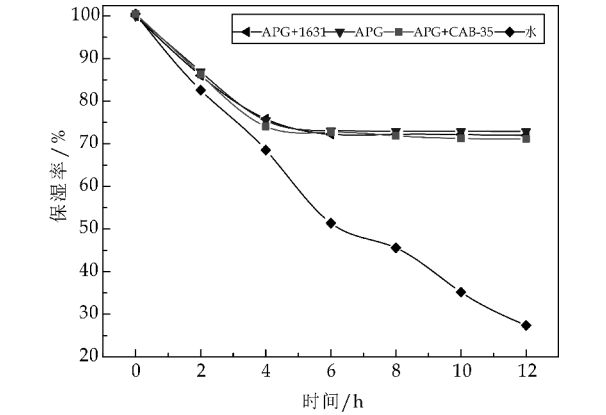


图 10 60 ℃下保湿率测定结果

产品性能较好.  
(2)结合红外和核磁图谱分析表明所合成产物为目标产物.  
(3)所得产品表面张力为 26.74~27.21 mN/m,临界胶束浓度 CMC 约为 0.169 g/L. 表面张力和接触角测试结果显示,所得烷基多糖苷产品的润湿性较为出色,乳化性能较好,且起泡性和泡沫稳定性较佳,产品保水性,应用性能良好.

参考文献

[1] 尚会建,段晓娜,李 慧,等. 烷基糖苷研究现状及展望[J]. 现代化工,2013,33(11):28-30.  
[2] 张改红,白 冰,杨 静. 糖苷化学合成研究进展[J]. 化学通报,2014,77(4):306-311.  
[3] 陈敬德. 烷基糖苷的合成研究[D]. 杭州:浙江大学,2005.  
[4] 胡卫华,赵玉荣,赵明伟,等. 烷基糖苷的性质及其不同领域中的应用[J]. 中国洗涤用品工业,2012(2):64-68.  
[5] 刘军海,李志洲. 烷基糖苷的合成进展及其应用现状[J]. 中国洗涤用品工业,2007(4):44-47.  
[6] 肖翠玲,丁 伟,荆国林,等. 十二烷基葡萄糖苷的合成及其表面性能[J]. 精细石油化工,2000(1):16-18.  
[7] Hauthal H G. A new anionic surfactant: Alkyl polyglucoside carboxylate[J]. Söfw Journal,2004,130(9):86-88.  
[8] Sulek M W, Wasilew Ski T. Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides[J]. Wear,2006,260(1-2):193-204.  
[9] 张 宇,贾梅艳. 绿色表面活性剂烷基糖苷的生产与应用[J]. 精细与专用化学品,2010,18(6):1-4.  
[10] 吴建军,马喜平,邱海燕. 烷基糖苷的应用[J]. 日用化学工业,2004,34(3):181-183.  
[11] Ouyang Xinping, Lan Renhua, Huang Hong, et al. A study on the synthesis of alkyl polyglycosides[J]. Journal of South China University of Technology,1999(4):87-91.  
[12] 白 亮,杨秀全. 烷基糖苷的制备[J]. 日用化学品科学,2009,32(6):21-24.  
[13] 王永安. 十二烷基糖苷表面活性剂的合成与评价[D]. 大

庆:东北石油大学,2014.

[14] 郭瑞亚,周艳丽,赵贯舟,等. 烷基糖苷合成工艺研究[J]. 煤炭与化工,2014(6):38-40.

[15] 张永昭,计建炳,艾 宁. 一步法合成十二葡萄糖苷反应过程研究[J]. 高校化学工程学报,2014(5):1 085-1 090.

[16] 邓加林,尚小琴,刘乳锋,等. 木薯淀粉基十二烷基糖苷的制备及其表面性能[J]. 化工进展,2014,33(7):1 880-1 883.

[17] El Sukkary M. M. A, Syed N A, Aiad I, et al. Synthesis and characterization of some alkyl polyglycosides surfactants[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2008, 11(2):129-137.

[18] 吕树祥,邓 宇,武文洁,等. 合成十二烷基葡萄糖苷的工艺条件[J]. 精细石油化工,2003(2):4-7.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 67 页)

[7] Wang H H, Chang Y, Dong S J, et al. Investigation on hydrogen production using multicomponent aluminum alloys at mild conditions and its mechanism[J]. Hydrogen Energy, 2013, 38:1 236-1 243.

[8] Kolbenev L. L., Volyntsev N. F., Sarmurzina R. G., et al. Hydrogen production via hydrolysis of Al-based materials[J]. Kiev, 1988, 29:96-99.

[9] Kravchenko O. V., Semenenko K. N., Bulychiev B. M., et al. Activation of aluminum metal and its reaction with water[J]. Alloys Compd, 2005, 397:59-62.

[10] Ziebarth J. T., Woodall J. M., Kramer R. A., et al. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(9):5 271-5 279.

[11] Wang W, Zhao X M, Chen D M, et al. Insight into the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloy with water[J]. Hydrogen Energy, 2012, 37:2 187-2 194.

[12] Wang W, Chen D M, Yang K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys [J]. Hydrogen Energy, 2010, 35: 12 011-12 019.

[13] Wang W, Chen W, Zhao X M, et al. Effect of composition on the reactivity of Al-rich alloys with water[J]. Hydrogen Energy, 2012, 37:18 672-18 678.

[14] Fan M Q, L. Sun, F. Xu. Hydrogen production for micro-fuel-cell from activated Al-Sn-Zn-X(X:hydride or halide) mixture in water [J]. Renewable Energy, 2011, 36(2): 519-524.

[15] Fan M Q, F. Xu, L. Sun. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14):2 809-2 815.

[16] Soler L, Macanas J, Macanas J, et al. In situ generation of hydrogen from water by aluminum corrosion in solutions of sodium aluminate[J]. Power Sources, 2009, 192(1): 21-26.

[17] Huang T, Gao Q, Liu D, et al. Preparation of Al-Ga-In-Sn-Bi quinary alloy and its hydrogen production via water splitting[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(5):2 354-2 362.

[18] Fan M Q, L. Sun, F. Xu. Study of the controllable reactivity of aluminum alloys and their promising application for hydrogen generation [J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(3):594-599.

[19] 庞兴志,许征兵,李逸泰,等. 高铝锌基合金的腐蚀研究进展[J]. 铸造技术, 2011, 32(6):887-891.

[20] 韦小华,李 航,许征兵,等. Zn、In 含量对 Al-Zn-In 合金电化学性能和硬度的影响[J]. 铸造, 2014, 63(8): 844-847.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0079-06

# 有机硅改性阳离子聚氨酯表面活性剂的合成及溶液性质

王海花, 张 婷, 李小瑞, 费贵强, 刘 云

(陕西科技大学 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:**通过预聚体法合成了有机硅烷偶联剂改性阳离子水性聚氨酯表面活性剂(KCPUS), 利用红外光谱和核磁共振谱对聚合物的结构和组成进行了表征. 并通过动态光散射、透射电镜(TEM)、表面张力仪、流变仪及荧光光谱仪等系统研究了硅烷偶联剂 KH550 对 KCPUS 表面张力、临界胶束浓度、胶束的尺寸、微极性和聚集行为的影响. TEM 表明, KCPUS 胶束呈蠕虫状结构. 随着 KH550 含量的增加, KCPUS 水溶液表面张力和临界胶束浓度(cmc)逐渐减小, 其最低值分别为 39.68 mN/m 和 1.32 g/L, 胶束的平均粒径和分布系数先降低后升高. 当浓度低于 cmc 时, 光散射强度较低且变化缓慢, 当浓度高于 cmc 时, 光散射强度呈现逐渐增长趋势, 胶束聚集数逐渐增加. 随着 KH550 含量的增加, 乳液粘度增加, 假塑行为增强, 胶束间的相互作用增强. 荧光光谱法表明随 KCPUS 浓度增加,  $I_1/I_3$  值从 1.81 降低到 1.14,  $I_{338}/I_{334}$  值从 0.45 升高到 1.65, 表明疏水基团聚集形成疏水微区, 芘分子从水相极性环境转移到胶束疏水内核. 随着 KH550 含量的增加, 胶束微极性和形成难度先减小后增加.

**关键词:**有机硅; 阳离子聚氨酯; 表面活性剂; 聚集行为

中图分类号:O647

文献标志码:A

## Synthesis and solution properties of organosilicone modified cationic polyurethane surfactants

WANG Hai-hua, ZHANG Ting, LI Xiao-rui, FEI Gui-qiang, LIU Yun

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

**Abstract:** A series of silane coupling agent modified cationic polyurethanes surfactants (KCPU) was prepared through prepolymerization method, and the structure was investigated by FTIR and NMR. Effects of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) concentration on the surface tension, critical micelle concentration, viscosity, micelle size, micropolarity and aggregation behaviors of KCPUS were studied by dynamic light scattering, transmissong electron microscope(TEM), surface tension analysis, viscosity analysis and fluorescence analysis. TEM result showed that KCPUS micelles displayed as wormlike morphology. It was also found that the surface tension and critical micelle concentration (cmc) decreased with the increase of the KH550 concentration, the minimum value were 39.68 mN/m and 1.32 g/L, re-

\* 收稿日期:2016-10-03

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21544011); 教育部留学回国人员科研启动基金项目(2012(1707)); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS057)

**作者简介:**王海花(1982—), 女, 江苏盐城人, 教授, 博士, 研究方向:水基功能高分子材料的合成、表征及性能



spectively. The average particle size and polydispersity index of KCPUS solution decreased first and then increased with increasing KH550 concentration. When the KCPUS concentration was lower than cmc, the light scattering intensity was very low and changed slowly with KCPUS concentration. However, the light scattering intensity presented a gradually increasing tendency when the KCPUS concentration was greater than cmc, as well as the aggregation number of KCPUS micelles. In addition, with increasing KH550 concentration, the viscosity of KCPUS solution increased, the pseudo plastic behavior was enhanced, and the interactions among micelles increased. Fluorescence spectrometry showed that  $I_1/I_3$  values decreased from 1.81 to 1.14 and  $I_{338}/I_{334}$  increased from 0.45 to 1.65, suggesting that the hydrophobic groups tended to aggregate and form hydrophobic microdomains, and pyrene molecules transferred from the aqueous polar phase to micellar interphase. Furthermore, the micelle micropolarity and the difficulty with micelle formation decreased first and then increased as increasing KH550 concentration.

**Key words:** silica; cationic polyurethane; surfactants; aggregation behaviors

## 0 引言

高分子表面活性剂是一类具有表面活性的功能高分子化合物,其相对分子量比小分子表面活性剂较大,因此可以克服小分子表面活性剂在应用领域的诸多不足<sup>[1-4]</sup>. 聚氨酯类高分子表面活性剂具有原料来源广泛、结构易于调整和良好的综合性能,因此成为新型高分子表面活性剂研究热点之一<sup>[3-5]</sup>. 曾小军等<sup>[6]</sup>采用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)、聚乙二醇(PEG)、蓖麻油等为主要原料合成了一种新型非离子水性聚氨酯(PU)表面活性剂,其临界胶束浓度约为 22 g/L,最低表面张力为 53 mN/m. Filip 等<sup>[7]</sup>通过溶液聚合法制备了系列聚醚型两亲聚氨酯,分析了溶剂特性、亲疏水链段比例、无机盐及尿素对胶束行为及 CMC 值的影响. Sang 等<sup>[8]</sup>制备出异氰酸根封端的聚氨酯大分子单体,然后引入丙烯酰胺封端,制得末端为双键的反应型聚氨酯表面活性剂. Hans 和 Jahny 等<sup>[9,10]</sup>以 IPDI 为硬段、二羟甲基丙酸为扩链剂、聚酯多元醇为软段,合成了一端带双键的两亲性的聚氨酯大分子单体,其可作为制备聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的高效表面活性剂.

到目前为止,关于阳离子型聚氨酯表面活性剂的报道很少. 因此,构建和探讨新型的阳离子型聚氨酯表面活性剂具有重要的科学意义及应用价值. 本课题组前期探讨了阳离子亲水扩链剂 N-甲基二乙醇胺用量对阳-非离子聚氨酯表面活性剂溶液性能的影响<sup>[11]</sup>. 有机硅烷偶联剂独特的结构特性,有利于增强表面活性剂在基体表面的吸附,提高吸附效率和改善表面活性. 本研究首先以异氟尔酮二异氰酸酯、聚乙二醇 1000、N-甲基二乙醇胺为原料,

制得异氰酸酯封端的聚氨酯预聚体. 然后引入  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 KH550 改性剂,利用 KH550 中的一  $\text{NH}_2$  与一  $\text{NCO}$  的反应制得了系列有机硅改性阳离子聚氨酯表面活性剂(KCPUS). 本文系统地研究了有机硅用量对聚合物表面活性剂的结构和溶液性质的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,南通润丰石油化工有限公司;聚乙二醇(PEG1000),化学纯,上海西陇化工有限公司;N-甲基二乙醇胺(MDEA)、冰乙酸(HAC),分析纯,上海展云化工有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,淄博库仑分析仪器有限公司;苊,分析纯,郑州阿尔法化工有限公司; $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550),工业级,济南英出化工科技有限公司.

### 1.2 实验步骤

在装有高速搅拌装置的 500 mL 的三口烧瓶中加入 10 g PEG1000 在 120 °C 下真空脱水 2 h;降温至 50 °C,加入 6.67 g IPDI 和溶剂 NMP;在 60 °C~70 °C 下反应 2 h. 后滴加 1.79 g MDEA 亲水扩链剂,滴加完毕后反应 2 h,继续加入不同量的 KH550(1%,3%,5%,7%)反应 1 h. 降温至 35 °C,加入与 MDEA 等物质的量的 HAC 中和反应 30 min;最后加水分散,即得固含量为 30% 的 KH550 改性阳离子水性聚氨酯表面活性剂(KCPUS). KCPUS 合成的反应机理如图 1 所示.

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 红外光谱分析

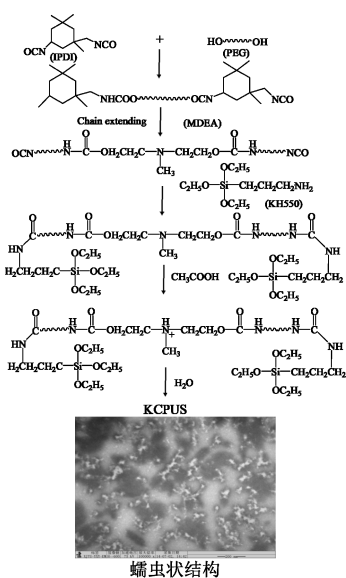


图 1 KCPUS 表面活性剂的制备机理及形貌图

采用 VECTOR-22 型(德国 Bruker 公司)傅立叶变换红外光谱仪测试,扫描范围为  $4\,000\sim500\text{ cm}^{-1}$ ,于  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  测定.用乳液涂膜法将系列 KCPUS 乳液用毛细管均匀地涂在 KBr 压片上,干燥后待测.

### 1.3.2 核磁共振波谱分析

采用 AVANVE 型(德国 Bruker 公司)超导核磁共振波谱仪,分辨率 400 M,溶剂为氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ ),以 TMS 为内标,测定  $^1\text{H}$ NMR 和  $^{13}\text{C}$ NMR.

### 1.3.3 表面张力测定

采用 DCAT 21 型(德国 Dataphysics 公司)全自动表面张力仪测定系列 KCPUS 在不同浓度下的表面张力,在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下测定.

### 1.3.4 动态光散射分析

采用 Zetasizer Nano-ZS 型(英国 Malvern 公司)动态激光光散射仪测定 KCPUS 在不同浓度下的胶束的粒径、分布系数及其所对应的光散射强度.

### 1.3.5 粘度分析

采用 DV-III Ultra 型(美国 Brookfield 公司)粘度计测定表观粘度和剪切速率的关系特性,测试温度为  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 1.3.6 聚集行为测定

采用 Fluoromax-4 型(日本 Horiba 公司)荧光光谱仪对系列 KCPUS 溶液进行荧光光谱测试.配制成不同浓度的 KCPUS 溶液,用芘(浓度约为  $1\times 10^{-6}\text{ mol/L}$ )作为荧光探针,通过超声将其溶于其中.

### 1.3.7 聚集体胶束的形貌

采用 JEM-100CX 型(日本 Hitachi 公司)透射

电镜对乳液胶束形貌进行观测.将试样(KCPUS2)稀释到  $3\text{ g/L}$ ,先涂到铜网上,浸泡  $10\text{ min}$ ,然后用磷钨酸染色  $15\text{ min}$ ,室温下干燥后待测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

#### 2.1.1 红外表征

图 2 为 KCPUS1 和 KCPUS3 乳液的红外光谱图.图 2 中,在  $3\,313\text{ cm}^{-1}$  处为 N—H 伸缩振动吸收峰, $1\,709\text{ cm}^{-1}$  处为 C=O 的特征吸收峰,表明在产物中有一 NHCOO—基团的生成.游离—NCO 的特征吸收峰在  $2\,260\sim2\,280\text{ cm}^{-1}$  处,图 2 中在此区间无吸收峰,说明产物中无游离的—NCO 存在,进而可知反应物中的 IPDI 完全反应. $1\,552\text{ cm}^{-1}$  处为 N—H 的弯曲振动峰, $1\,112\text{ cm}^{-1}$  处为醚键—C—O—C—的振动吸收峰, $946\text{ cm}^{-1}$  处为 Si—O—Si 的特征吸收峰,并且随着 KH550 加入量的增加,其对应的特征吸收峰强度也随之增加,综上表明成功制备了 KH550 改性阳离子聚氨酯.

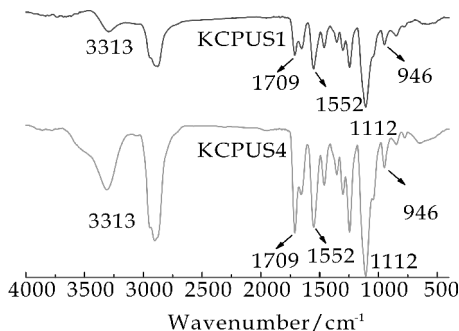


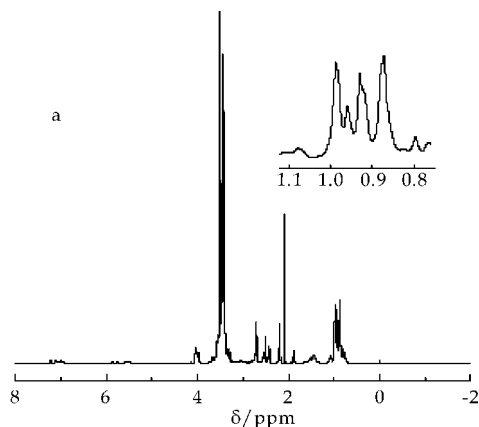
图 2 不同 KH550 含量的 KCPUS 表面活性剂红外光谱

#### 2.1.2 核磁

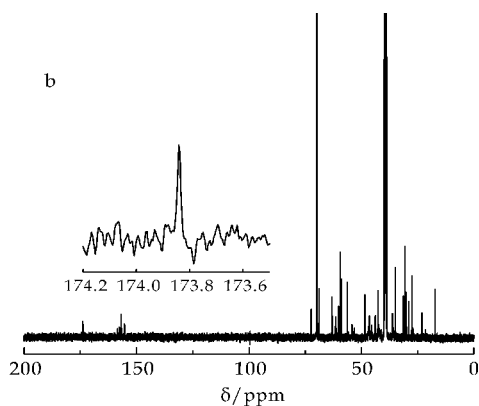
图 3(a)为 KCPUS2 的  $^1\text{H}$  NMR 图谱.由图 3(a)可知, $\delta=3.28\sim4.03$  为与氧相连的—CH<sub>2</sub>—的 H 的化学位移, $\delta=1.87\sim1.96$  为—CH<sub>2</sub>—的 H 的化学位移, $\delta=2.70$  为—NCH<sub>3</sub>—的 H 质子的化学位移, $\delta=0.87$  为—Si—CH<sub>2</sub>—的 H 质子的化学位移, $\delta=0.80\sim1.08$  为—CH<sub>3</sub>—的 H 质子的化学位移.

图 3(b)为 KCPUS2 的  $^{13}\text{C}$  NMR 图谱.图 3(b)中的  $\delta=173.84$  处为—NHCOO—中 C 原子的化学位移, $\delta=69.74$  为—COO—CH<sub>2</sub>—中 CH<sub>2</sub>—中的 C 原子的化学位移, $\delta=48.47$  为—CH<sub>2</sub>N—中 C 原子的化学位移, $\delta=27.38\sim31.46$  为—CH<sub>2</sub>—中 C 原子的化学位移, $\delta=17.17$  为—Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—中的—CH<sub>3</sub>—的 C 原子的化学位移, $\delta$

=55.83 与  $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  相连的  $-\text{CH}_2-$  中的 C 原子的化学位移. KCPUS1、KCPUS3、KCPUS4 的  $^{13}\text{C}$ NMR 图与 KCPUS2 一致. 综上分析表明成功制得了 KH550 改性阳离子聚氨酯.



(a)KCPUS2 的  $^1\text{H}$ NMR 核磁谱图



(b)KCPUS2 的  $^{13}\text{C}$ NMR 核磁谱图

图 3 KCPUS2 的  $^1\text{H}$ NMR 和  $^{13}\text{C}$ NMR 核磁谱图

## 2.2 表面张力分析

图 4 为 25  $^{\circ}\text{C}$  不同 KH550 含量的 KCPUS 溶液的不同浓度表面张力关系图. 由图 4 可知, KCPUS 溶液的表面张力随溶液浓度的增加逐渐减小, 在达到一定浓度时表面张力曲线上出现一个拐点, 拐点对应的浓度为临界胶束浓度 (cmc), 即为最低表面张力.

由 4 图亦可知, KCPUS 溶液的表面张力随着 KH550 含量的增加而降低. 当 KH550 含量为 7% (KCPUS4) 时, 表面张力降至最低为 39.68 mN/m. KCPUS1、KCPUS2、KCPUS3 和 KCPUS4 的临界胶束浓度分别为 2.74 g/L、2.69 g/L、1.98 g/L 和 1.32 g/L. 当 KH550 的浓度为 5% (KCPUS3) 以上时, 临界胶束浓度有所下降, 降低表面张力的效率有所升高. 分子链上  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键含量随着 KH550 含量的增加而增加, 在空气/水界面 KCPUS 分子排列密度增加, 导致表面张力减小, 直到

达到临界胶束浓度后, KCPUS 分子在空气/水界面上的吸附达到饱和不能容纳过多的 KCPUS 的分子吸附排列, 因此, 图 4 中表面张力曲线上出现拐点<sup>[12,13]</sup>.  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  特殊分子结构使整个分子链的柔顺性增强, 硅氧键上的烷基更好地堆积, 有效地降低了分子间作用力, 表面形成一层致密的单分子膜层, 极大地降低了表面张力<sup>[14]</sup>.

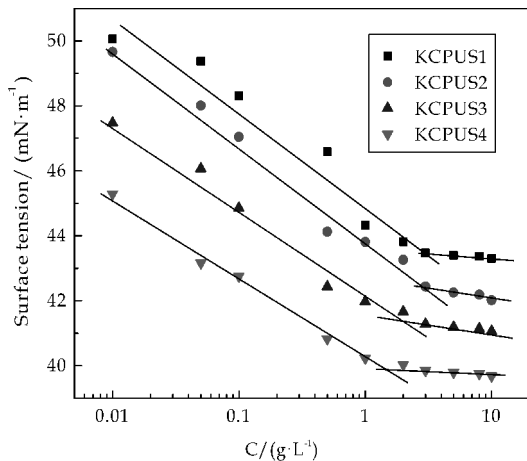


图 4 不同 KH550 含量的 KCPUS 溶液与浓度的表面张力图

## 2.3 动态光散射分析

图 5 为室温下, 不同浓度的 KCPUS 光散射强度图. 由图 5 可知, 在低浓度时溶液 KCPUS 的散射光强缓慢增加, 随着溶液浓度增加时, 分子在溶液中发生缔合, 胶束聚集数越来越多, 散射光强大大增加. 由图 5 亦可知, 随着 KH550 含量的增加, cmc 呈逐渐减小趋势, KCPUS1、KCPUS2、KCPUS3 和 KCPUS4 的临界胶束浓度分别为 2.81 g/L、2.48 g/L、1.82 g/L 和 1.51 g/L. 此法与用表面张力法到的临界胶束浓度基本一致.

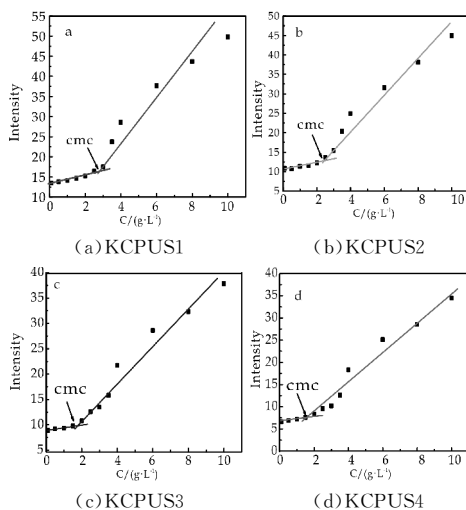


图 5 不同 KH550 含量的 KCPUS 光散射强度与浓度关系图

图 6 为在 cmc 以上不同 KH550 含量的系列 KCPUS 溶液胶束的平均粒径和分布系数与浓度变化的关系图。由图 6 可知,随着 KH550 加入量的增加,胶束的平均粒径(a)和分布系数(b)呈先降低后升高的趋势。当 KH550 的加入量较少时, KH550 上的一  $\text{NH}_2$  与预聚体上的一  $\text{NCO}$  反应,对聚氨酯起到封端的作用,从而使得聚氨酯的分子量降低。随着 KH550 用量继续增加, KH550 上的一  $\text{NH}_2$  之间形成氢键,增加了交联密度从而使得胶束平均粒径上升。

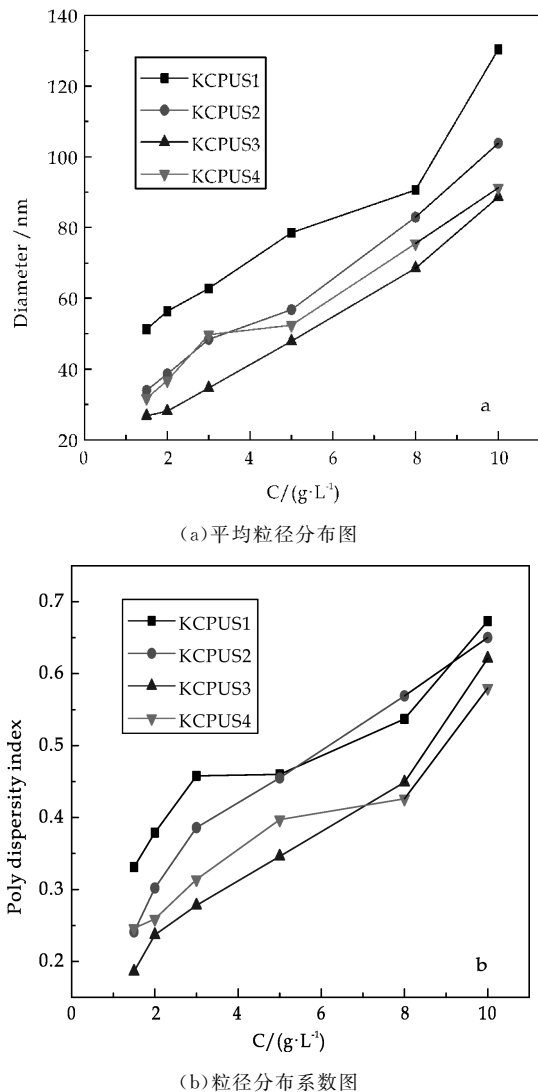


图 6 KH550 含量对 KCPUS 胶束的平均粒径和分布系数影响关系图

#### 2.4 乳液粘度分析

图 7 为不同 KH550 含量对 KCPUS 溶液粘度的影响关系曲线。由图 7 可以看出,随着剪切速率的增加,乳液粘度减小,表现为剪切变稀;同时, KCPUS 乳液的粘度随着 KH550 含量的增加而升高,假塑性也随之增加。其主要在于 KH550 含量

的增加会使硅氧烷数目增多,颗粒间的相互作用变强,造成乳液粘度上升<sup>[15,16]</sup>。

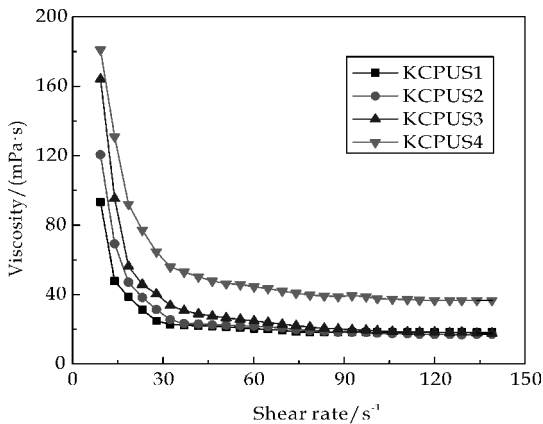


图 7 KCPUS 溶液的粘度曲线

#### 2.5 聚集行为

芘的荧光发射光谱法利用芘探针分子周围环境的变化引起的荧光光谱的变化,可以探测胶束内部的微环境。图 8 为 KCPUS2 在不同浓度下的荧光发射光谱图。由图 8 可知,随着溶液浓度的增大, KCPUS2 荧光发射光强逐渐增强,水溶液中 KCPUS2 分子由单分子状态聚集成为胶束,从而芘探针分子逐渐的从水相中转移到胶束疏内核,引起芘探针荧光强度的增大<sup>[17,18]</sup>。由图 8 亦可看出,随着溶液浓度的增加  $I_3$  的光强增加,同样证明了芘探针分子更多的增溶到胶束内。

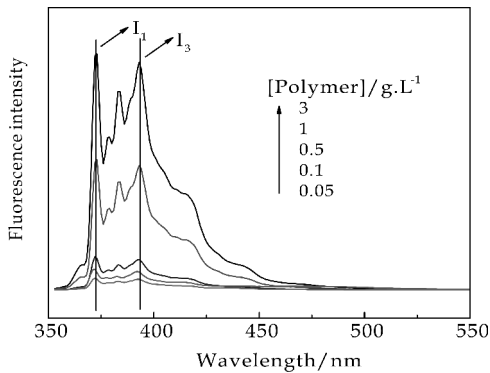


图 8 KCPUS2 的荧光发射光谱

图 9 为 KCPUS 的  $I_1/I_3$  值与浓度的关系曲线。由图 9 可知,在 KCPUS 浓度很低时,  $I_1/I_3$  比值较高并呈现出基本不变的现象;当浓度增加到一定程度时,  $I_1/I_3$  开始急速变小,从 1.81 左右降低至 1.14 左右。这主要是因为,在低浓度下,疏水基团间发生缔合的概率较低,而在高浓度下,疏水基团间的缔合容易发生形成的疏水微区数量增多,芘分子周围环境的极性降低,导致  $I_1/I_3$  降低。由图 9 中各曲线的拐点可获得 KCPUS1、KCPUS2、KCPUS3 和 KCPUS4 的  $cac$  值,分别为 2.70  $\text{g/L}$ 、



2.58 g/L、1.92 g/L 和 1.41 g/L。所测得的 cmc、cac 变化趋势与前两种基本相同。此外,随着 KH550 含量的增加, $I_1/I_3$  值逐渐减小。

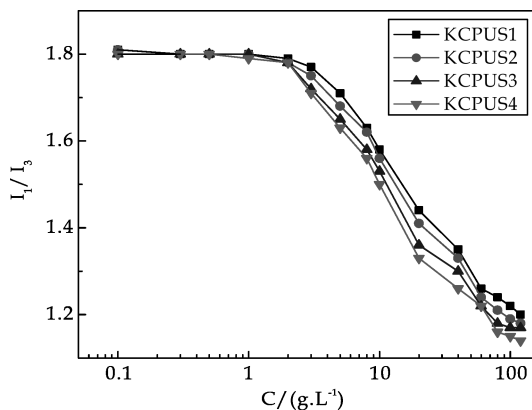


图 9 KCPUS 的  $I_1/I_3$  值与浓度的关系曲线

图 10 为 KCPUS2 的稳态荧光激发光谱图。如图 10 所示,随着 KCPUS2 浓度的增大,激发光强逐渐增大,于 334 nm 处的苊(0,0)吸收峰也随之迁移至 338 nm,说明苊探针分子已经进入到 KCPUS2 的胶束内部。

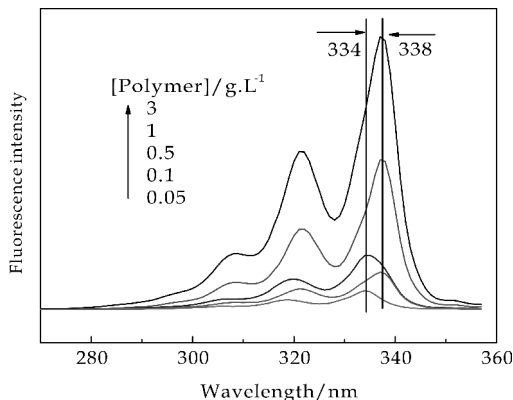


图 10 KCPUS2 的稳态荧光激发光谱图

图 11 为不同 KH550 含量 KCPUS 水溶液的  $I_{338}/I_{334}$  值与浓度的关系图,可以看出在 KCPUS 浓度较低时, $I_{338}/I_{334}$  值变化不大,当浓度从 2 g/L 增大到 60 g/L 时, $I_{338}/I_{334}$  值从 0.45 增大至 1.65 左右。此外,还可发现随着 KH550 含量增加, $I_{338}/I_{334}$  值也逐渐减小。

### 3 结论

通过预聚体法制备了有机硅烷偶联剂改性的阳离子聚氨酯表面活性剂,采用红外光谱和核磁共振谱证实了产物的结构;透射电镜图表明有机硅改性阳离子聚氨酯表面活性剂呈蠕虫状胶束形貌。随着 KH550 用量的增加,KCPUS 的临界胶束浓度和表面张力逐渐减小,其最低值分别为 39.68 mN/m 和 1.32 g/L。通过表面张力法,荧光光谱法

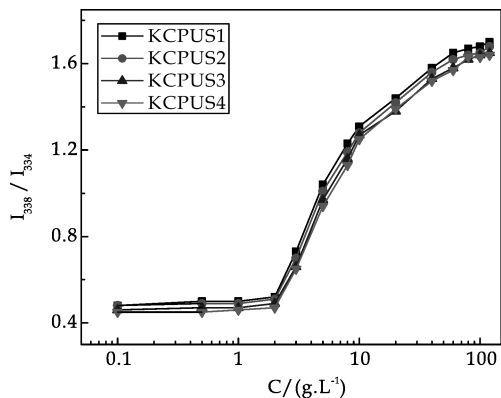


图 11 不同 KH550 含量的系列 KCPUS 水溶液的  $I_{338}/I_{334}$  值与浓度的关系图

以及动态光散射法确定了系列 KCPUS 乳液的 cmc 值。随着 KH550 的增加,KCPUS 乳液粘度也随之增加。

### 参考文献

- [1] 徐坚. 高分子表面活性剂的分子设计[J]. 高分子通报, 1997(2): 90-94.
- [2] 唐林生, 张梅, 张淑芬, 等. 水性涂料研究进展[J]. 现代化工, 2003(23): 14-17.
- [3] Chern C S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics[J]. Progress in Polymer Science, 2006, 31(5): 443-486.
- [4] Báñez M V D P, Robinson K L, Vamvakaki M, et al. Synthesis of novel cationic polymeric surfactants[J]. Polymer, 2000, 41(24): 8 501-8 511.
- [5] Sugano S, Chinwanitcharoen C, Kanoh S, et al. Preparation of aqueous polyurethane dispersions using aromatic diisocyanate[J]. Macromol Symp, 2006(239): 51-57.
- [6] 曾小军, 郁燕萍. 新型非离子水性聚氨酯表面活性剂的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3): 130-132.
- [7] Filip D, Macocinschi D, Vlad S. Micellar behavior of some amphiphilic block polyurethanes in aqueous/nonaqueous media[J]. European Polymer Journal, 2012, 48(3): 464-471.
- [8] Sang E S, Jung H, Lee K, et al. Dispersion polymerization of methyl methacrylate with a novel bifunctional polyurethane macromonomer as a reactive stabilizer[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2004, 279(2): 464-470.
- [9] Hans J A, Karsten J, Bettina V B. Polyurethane macromers new building blocks for acrylic hybrid emulsions with outstanding performance[J]. Progress in Organic Coatings, 2001(43): 251-257.
- [10] Jahny K, Adler H J P, Moritz H U. Kinetics of aqueous heterophase polymerization of styrene with polyurethane emulsifier[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2001, 202(14): 2 915-2 920.

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0085-07

# HRP 引发淀粉接枝水煤浆分散剂的合成及性能

张光华, 赵 馨, 李俊国

(陕西科技大学 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:**以淀粉(St)为主要原料,以对羟基苯磺酸钠(HBS)、丙烯酰胺(AM)以及丙烯酸钠(NaAA)为单体,在辣根过氧化物酶(HRP)/双氧水( $H_2O_2$ )/乙酰丙酮(ACAC)的催化作用下,合成了两种淀粉接枝水煤浆分散剂 St-HBS-AM 和 St-HBS-NaAA。通过红外光谱(FT-IR),核磁共振氢谱( $^1H$ -NMR),凝胶渗透色谱(GPC),热重分析(TGA)等对其结构与性能进行了表征,并考察了分散剂对水煤浆成浆性能的影响。结果表明,合成的分散剂对煤粉具有很好的润湿性,浆体煤粒间的静电斥力明显增强,水煤浆表现出较好的静态稳定性和流变性。当分散剂的用量为 0.4%、制浆浓度为 64%时,水煤浆的分散性和稳定性达到最佳,表观粘度分别为 659 mPa·s 和 751 mPa·s,7 天后的析水率分别为 3.6%和 4.4%。

**关键词:**辣根过氧化物酶; 淀粉接枝共聚物; 水煤浆; 表观粘度

**中图分类号:**TQ536      **文献标志码:**A

## Preparation and properties of coal water slurry dispersant based on starch graft copolymers by HRP-catalyzed system

ZHANG Guang-hua, ZHAO Xin, LI Jun-guo

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

**Abstract:**Two kinds of coal water slurry dispersant (St-HBS-AM and St-HBS-NaAA) were synthesized in the function of horseradish peroxidase (HRP)/ $H_2O_2$ /acetylacetone(ACAC) using starch as raw material and 4-hydroxy benzosulfonate(HBS), acrylamide (AM), sodium acrylate (NaAA) as monomers. The copolymers were characterized by Fourier Transform Infrared Spectrum (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy( $^1H$ -NMR), Gel Permeation Chromatography (GPC) and thermogravimetry analysis (TGA). The effect of dispersant on slurry preparation performance was discussed. The result showed that the dispersant solution had better wet ability for pulverized coal particle, the electrostatic repulsion between particles was significantly improved, the product had better effect on the rheology and static stability. The apparent viscosity would be 659 mPa·s and 751 mPa·s when amount of CWS is 64% and the dosage of dispersant is 0.4%. The bleeding ratio would be 3.6% and 4.4%.

\* 收稿日期:2016-09-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21176148); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2010JS055); 西安市科技计划项目(NC1613(1))

作者简介:张光华(1962—),男,陕西咸阳市人,教授,博士,研究方向:水溶性高分子助剂

after seven days.

**Key words:** horseradish peroxidase; starch graft copolymers; coal water slurry; apparent viscosity

## 0 引言

水煤浆是一种新型的煤基清洁燃料,主要成分有约 70% 的煤、30% 的水和少量添加剂,其中分散剂是必不可少的,也是制浆的关键因素<sup>[1,2]</sup>. 当今市场上应用的分散剂主要有萘系、聚羧酸系、腐植酸系、木质素系以及复配产品<sup>[3]</sup>. 萘系分散降粘作用好,但浆体稳定性差,成本高<sup>[4]</sup>,腐植酸系和木质素系制得的浆体稳定性好<sup>[5]</sup>,但是粘度过大,聚羧酸系和非离子系表面活性剂的分散作用好,但是价格昂贵. 因此,合成普适性好且性价比高的分散剂成为水煤浆领域研究的重点<sup>[6]</sup>. 淀粉是一种可再生的绿色天然高分子,可进行接枝共聚改性,通过引入不同种功能单体以满足应用性能的需要. 传统的引发方法主要是化学引发,包含铈盐体系、过氧化氢体系、高锰酸钾体系及过硫酸盐体系<sup>[7]</sup>. 但是,这些引发方式在使用时存在不同的弊端,限制了淀粉的开发应用,因此,需要寻找一种高效、价廉且条件温和的引发体系<sup>[8]</sup>. 辣根过氧化物酶(HRP)是一种生物酶,具有特殊的催化性能,与过氧化氢( $H_2O_2$ )同时作用时,可使酚类或苯胺类单体在羟基、氨基的邻、对位生成自由基,引发聚合反应,生成的产物由碳-碳直接相连,构成一种大  $\pi$  共轭体系<sup>[9]</sup>. HRP 引发聚合具有引发效率高、使用温度低、选择性高的优势,并且符合环保要求. 目前,国内外已有多位学者进行了 HRP/ $H_2O_2$  催化酚类或芳胺类聚合反应的研究,如 Simona<sup>[10]</sup>、刘均洪等<sup>[11]</sup>通过研究证明了 HRP 可催化酚类或芳胺类物质生成低聚物,且单体转化率高. Shorgren 等<sup>[12]</sup>则进行了进一步的探究,证明了在 HRP/ $H_2O_2$ /乙酰丙酮(ACAC)体系的催化作用下,淀粉可与丙烯酰胺发生接枝共聚反应,进一步扩大了 HRP 应用领域.

本文在 HRP/ $H_2O_2$ /ACAC 催化作用下,进行了淀粉和对羟基苯磺酸钠、丙烯酰胺、丙烯酸钠的接枝共聚的研究,用 FTIR、GPC 等对其结构与性能进行了表征,并进行了应用试验研究.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

(1)主要原料:木薯淀粉,泰国生产,食品级;对羟基苯磺酸钠,上海阿拉丁生化科技股份有限公

司;丙烯酰胺、乙酰丙酮,天津市科秘欧化学试剂有限公司;丙烯酸钠,西亚化学工业有限公司;过硫酸铵、双氧水、碳酸氢钠、氢氧化钠,天津市天力化学试剂有限公司;辣根过氧化物酶,北京博奥森生物技术有限公司,均为分析纯;煤样为陕西彬长煤.

(2)主要仪器:XM-4X 行星球磨机,广东佛山科力陶瓷有限公司;VECTOR-22 傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;400 MHz 核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;G02515-911M 凝胶渗透色谱仪,美国 Waters 公司;Q500 热重分析仪,美国 TA 公司;Malvern 电位粒度分析仪,英国马尔文公司;EasyDrop 接触角测量仪,德国布鲁克公司;DCA21 表面张力测定仪,德国 Dataphysics 公司.

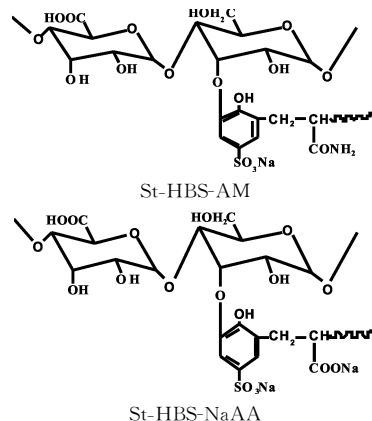
### 1.2 淀粉接枝共聚物的制备

#### 1.2.1 HRP 溶液的配制

将一定量的 HRP 溶于去离子水中,配制成浓度为 0.025 g/L 的溶液,存储温度为 4  $^{\circ}C$ .

#### 1.2.2 淀粉接枝共聚物的合成

在装有搅拌器、通有氮气及恒压滴液漏斗的 250 mL 的四口烧瓶中加入一定量的淀粉和去离子水,升温至 45  $^{\circ}C$ ,加入一定量的氧化剂 $(NH_4)_2S_2O_8$ 保温 30 min,后升温至 90  $^{\circ}C$ ,恒温搅拌 60 min,使淀粉完全被氧化;至体系降至 37  $^{\circ}C$ 时,将一定量的对羟基苯磺酸钠(HBS)溶于其中,加入  $NaHCO_3$  溶液调节体系的 pH 至中性,加入适量的辣根过氧化物酶(HRP)溶液和乙酰丙酮(ACAC),分别用恒压滴液漏斗同时滴加双氧水( $H_2O_2$ )和丙烯酰胺(AM)或丙烯酸钠(NaAA)溶液,约 1.5 h 滴加完毕,后保温 4 h,用 NaOH 溶液将体系的 pH 值调节为 7~9 出料. 产物的结构式如下所示.



1.3 产物分析

1.3.1 固含量测定

取干净的表面皿,称其质量为  $m_1$ ,在表面皿中加入质量为  $m_2$  的样品,然后将其放入烘箱烘至恒重,取出后称取样品和表面皿的总质量为  $m_3$ ,固含量的计算如公式(1)所示.

$$S = \frac{m_3 - m_1}{m_2} \times 100\%$$
 (1)

1.3.2 单体转化率测定

单体转化率的计算如公式(2)所示.

$$C = \frac{W_t \times S - W_u}{M} \times 100\%$$
 (2)

式(2)中: $W_t$  为乳液总质量,g; $W_u$  为体系中不挥发物质的含量,g; $M$  为加入单体的总质量,g; $S$  为固含量,%.

1.3.3 接枝率和接枝效率测定<sup>[13]</sup>

以丙酮为萃取剂,用索氏提取器对质量为  $M_0$  的粗共聚物进行抽提,约 8 h 去除杂质,将萃取物放入烘箱中 80 ℃ 烘至恒重,记录质量为  $M_1$ . 然后将其溶于 1 mol/L 的盐酸溶液中,90 ℃ 进行回流冷凝,去除淀粉长链,再次放入烘箱,于 80 ℃ 下烘至恒重,取出称取质量为  $M_2$ ,接枝率(GP)和接枝效率(GE)的计算如公式(3)和公式(4)所示.

$$GP = \frac{M_2}{M_1} \times 100\%$$
 (3)

$$GE = \frac{M_2}{M_2 + M_0 - M_1} \times 100\%$$
 (4)

式(3)和(4)中: $M_0$  为粗接枝共聚物的质量,g; $M_1$  为纯接枝共聚物的质量,g; $M_2$  为接枝到共聚物上单体的质量,g.

1.4 产物的结构表征

1.4.1 红外光谱分析

用乙醇溶液沉析纯化分散剂,在真空干燥箱中烘至恒重,采用德国 Bruker 公司 VECTOR-22 型红外光谱仪,用溴化钾压片法测定红外光谱.

1.4.2 核磁共振氢谱测定

采用德国 Bruker 公司 400 MHz 核磁共振波谱仪在室温下对分散剂进行分析测定.

1.4.3 相对分子量测定

采用凝胶渗透色谱仪(GPC)测定其相对分子量及分布,流动相为 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 的 NaNO<sub>3</sub> 溶液,流动速度为 1 mL · min<sup>-1</sup>,进样量为 80 μL,配样浓度为 5 mg · mL<sup>-1</sup>,测试温度为 35 ℃.

1.4.4 产物的热稳定性分析

采用美国 TA 公司的 TGAQ500 热重分析仪,在 N<sub>2</sub> 保护下,升温速率为 10 ℃ · min<sup>-1</sup>,测试纯化后的产品在 30 ℃ ~ 580 ℃ 内的热失重.

1.4.5 表面张力测试

分别配置不同质量浓度的 St-HBS-AM 和 St-HBS-NaAA 分散剂的水溶液,采用 DCA21 表面张力测定仪测试淀粉接枝共聚物水溶液在 25 ℃ 时的表面张力.

1.5 成浆实验及成浆性能测试

使用的煤样为彬长煤,煤质分析如表 1 所示.

表 1 彬长煤煤质分析

工业分析/wt%			元素分析/wt%				
M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	O <sub>daf</sub>	N <sub>daf</sub>	S <sub>t,d</sub>
5.71	10.58	23.59	67.84	3.97	10.86	1.04	0.36

采用干法制浆,将煤在球磨机上以 600 r/min 的转速磨制成一定粒径分布的粒子,粒径分布为 20~40 目、40~120 目、120~200 目、200~300 目和 300 目以上,其质量分数分别为 8%、42%、7%、8%和 35%. 将球磨机磨好的煤样按照以上比例混合,使煤粉紧密堆积,是水煤浆制备的一项关键技术,可提高水煤浆的制浆浓度和稳定性<sup>[14,15]</sup>. 将磨好的煤粉按照多峰级比例混合,加入一定量的水和分散剂,机械搅拌 10 min,即得水煤浆.

水煤浆的成浆性能主要表现在最大成浆浓度、表观粘度、流变性能以及稳定性. 水煤浆的表观粘度和流变性用 AG-2000 型流变仪测定,剪切速率为 100 s<sup>-1</sup> 的粘度为浆体的表观粘度. 采用动态接触角仪器测定分散剂滴加到煤表面后的接触角. 用英国马尔文公司的 Zeta 电位分析仪测定煤表面的 Zeta 电位. 水煤浆的稳定性采用析水率法测定.

2 结果与讨论

2.1 分散剂合成工艺的确定

2.1.1 淀粉质量分数对水煤浆表观粘度的影响

控制单体用量不变,改变淀粉用量合成不同的分散剂,制备分散剂用量为 0.4%,浓度为 64% 的水煤浆,其表观粘度如图 1 所示. 从图 1 可以看出,水煤浆的表观粘度随着淀粉量的增加呈现出先降低后增加的趋势,在质量分数为 25% 时,表观粘度达到最低,此时表现出最佳的成浆性. 这是因为分散剂具有两性,疏水链中的芳环可以很好的与煤表面作用,亲水端的磺酸基、羧基、酰胺基以及淀粉亲水长链伸向水中,增大了煤粒表面的负电荷,使得煤粒间的静电斥力作用增加,同时较长的亲水链可



以增加空间位阻效应,防止煤粒的聚集.当淀粉量较少时,煤粒间的静电斥力以及空间位阻都较小,煤粒易团聚,表现为粘度大.当淀粉量过大时,大量的淀粉亲水链吸附更多的自由水,导致流动水减少,粘度增大.对比两种分散剂,St-HBS-AM 效果更佳,这是因为丙烯酰胺的接枝效率相对较高,疏水链可以更好地吸附在煤表面,更多的亲水基团朝向水中,起到更佳的分散降粘作用.

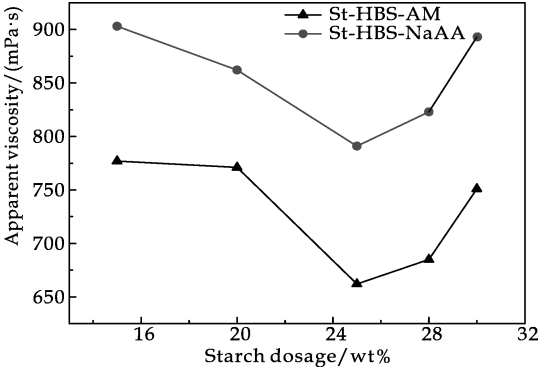


图 1 淀粉用量对水煤浆表观粘度的影响

2.1.2 单体比对水煤浆表观粘度的影响

固定淀粉的质量分数为 25%,改变单体的质量配比,制备分散剂用量为 0.4%,浓度为 64%水煤浆,其表观粘度如图 2 所示.从图 2 可以看出,两种单体质量比(HBS : AM/NaAA)为 3 : 1 时,表观粘度最低,分散效果最佳.水煤浆的表观粘度是煤粒间范德华力作用的结果,单体比例会影响分子结构,进而会改变分子的亲水亲油平衡值(HLB),影响煤水界面性质,最终改变煤粒间的相互作用.实验中两种单体的用量直接影响聚合物中亲水和疏水基团的比例,只有保证这两种基团的比例适中能使分散剂分子与煤粒间的相互作用最强,形成牢固的表面吸附层,使得煤水界面张力大小适中,从而使煤粒在水中稳定地分散.

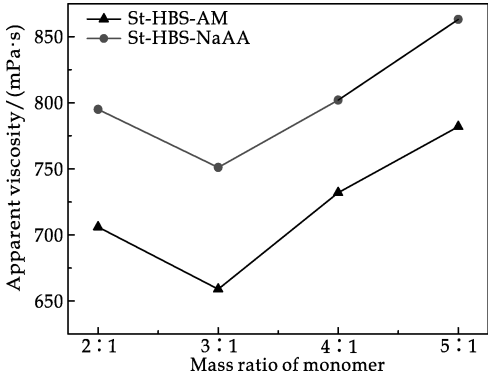
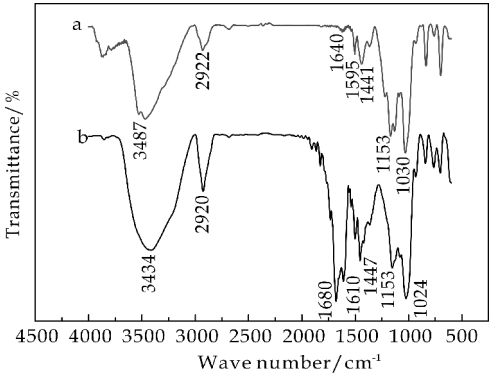


图 2 单体比例(HBS : AM/NaAA)对水煤浆表观粘度的影响

2.2 分散剂的红外表征

用乙醇溶液沉析纯化分散剂,在真空干燥箱中烘至恒重,用溴化钾压片法测定红外光谱.分散剂的红外谱图如图 3 所示.在图 3 中,a 曲线和 b 曲线中 3 487  $\text{cm}^{-1}$  和 3 434  $\text{cm}^{-1}$  是 OH 的伸缩振动,而 b 曲线中 3 434  $\text{cm}^{-1}$  的宽峰是由于 OH 的伸缩振动与  $\text{NH}_2$  的伸缩振动吸收峰叠加产生的,1 640  $\text{cm}^{-1}$  和 1 680  $\text{cm}^{-1}$  是羧基和酰胺上  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰,2 922  $\text{cm}^{-1}$  和 2 926  $\text{cm}^{-1}$  为亚甲基伸缩振动吸收峰,1 595  $\text{cm}^{-1}$ 、1 441  $\text{cm}^{-1}$  和 1 610  $\text{cm}^{-1}$ 、1 447  $\text{cm}^{-1}$  处是芳环骨架伸缩振动吸收峰,1 153  $\text{cm}^{-1}$ 、1 030  $\text{cm}^{-1}$  和 1 024  $\text{cm}^{-1}$  分别为  $\text{S}=\text{O}$  的反对称和对称伸缩振动吸收峰,说明两种产品均为目标产物.



a: St-HBS-NaAA; b: St-HBS-AM

图 3 聚合物红外分析

2.3 核磁共振氢谱分析

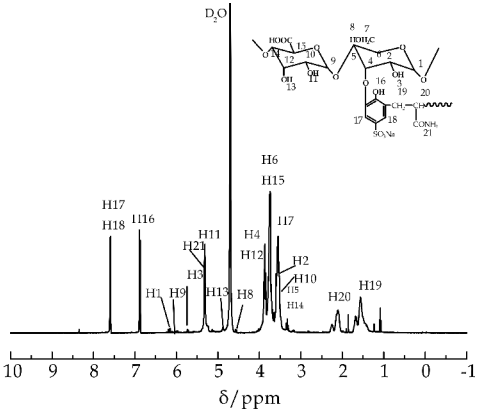
分散剂的核磁共振谱图如图 4 所示.两种分散剂的谱图基本一致,区别在于 St-HBS-AM 分散剂酰胺上的  $\text{H}_{21}$  的出峰位置为  $\delta$ -5.345.对其各峰归属进行分析如下:属于淀粉的氢原子峰依次为,  $\text{H}_1$ - $\delta$  6.152,  $\text{H}_2$ - $\delta$  3.483,  $\text{H}_3$ - $\delta$  5.710,  $\text{H}_4$ - $\delta$  3.862,  $\text{H}_5$ - $\delta$  3.324,  $\text{H}_6$ - $\delta$  3.766,  $\text{H}_7$ - $\delta$  3.545,  $\text{H}_8$ - $\delta$  4.566,  $\text{H}_9$ - $\delta$  6.069,  $\text{H}_{10}$ - $\delta$  3.479,  $\text{H}_{11}$ - $\delta$  5.310,  $\text{H}_{12}$ - $\delta$  3.848,  $\text{H}_{13}$ - $\delta$  4.889,  $\text{H}_{14}$ - $\delta$  3.303,  $\text{H}_{15}$ - $\delta$  3.703, 酚羟基的氢原子  $\text{H}_{16}$ - $\delta$  6.910,苯环的氢原子为  $\text{H}_{17}$ - $\delta$  7.614,  $\text{H}_{18}$ - $\delta$  7.595,碳链上的氢原子为  $\text{H}_{19}$ - $\delta$  2.083,  $\text{H}_{20}$ - $\delta$  1.544.由分析可知,各个氢原子与目标产物所对应.

2.4 分散剂的分子量和物化性能分析

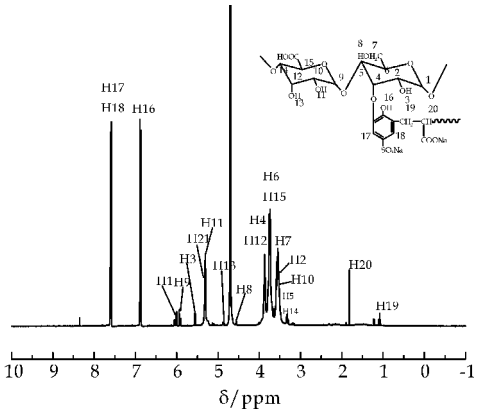
分散剂的分子量如表 2 所示.分散剂的物化性能参数如表 3 所示.

表 2 分散剂的相对分子量及其分布

分散剂	Mw	Mn	Mw/Mn
St-HBS-AM	10 217	6 106	1.67
St-HBS-NaAA	8 589	5 630	1.53



(a)St-HBS-AM



(b)St-HBS-NaAA

图 4 分散剂的核磁共振谱图

表 3 分散剂的物化性能

项目	固含量 /%	单体转 化率/%	接枝率 /%	接枝效 率/%	pH 值
St-HBS-AM	32.26	92.10	90	84.2	8
St-HBS-NaAA	30.05	90.05	86.8	81.3	8

2.5 分散剂的热稳定性分析

分散剂的热重图如图 5 所示。两种聚合物失重 5% 的温度分别是 92 ℃ 和 134 ℃，此阶段是聚合物中少量杂质和未反应的单体开始分解。10% 的失重温度分别为 172 ℃ 和 182 ℃，此时聚合物开始分解。水煤浆分散剂的使用温度在 100 ℃ 以内，从以上分析可知两种分散剂的热稳定性好，可以满足工业需求。

2.6 分散剂的表面张力

配置不同浓度的分散剂溶液，采用 DCA21 表面张力仪测试分散剂溶液在 25 ℃ 时的表面张力，结果如图 6 所示。由图 6 可知，两种分散剂均可降低表面张力，在一定范围内随着分散剂用量的增加，表面张力持续降低，当达到一定浓度后，表面张力不再增大，逐渐趋于平衡。当分散剂用量相同时，St-HBS-AM 较 St-HBS-NaAA 降低表面张力更为显著。

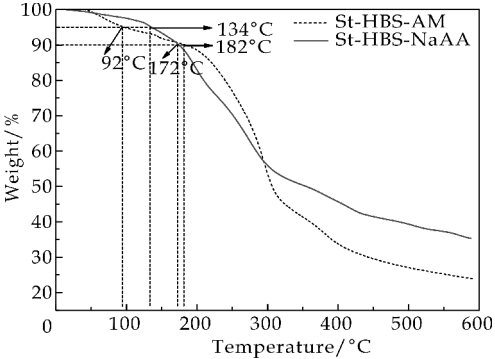


图 5 分散剂的热重曲线图

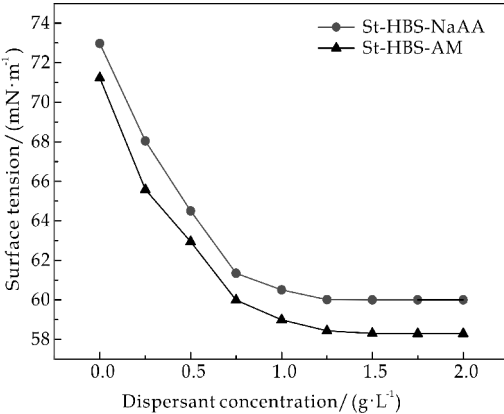


图 6 分散剂用量对表面张力的影响

2.7 分散剂用量对水煤浆表观粘度的影响

固定制浆浓度 64%，改变分散剂浓度制备水煤浆，其表观粘度如图 7 所示。从图 7 可看出，随着分散剂量的增加表观粘度先降低后增加，当分散剂的使用量为 0.4% 时，水煤浆的粘度最低，此时成浆性最佳。随着分散剂的增加，越来越多的分散剂分子吸附在煤粒表面，分散剂所带的负电荷增加了煤粒间的静电斥力作用，同时，吸附层所形成的水化膜增加空间位阻效应，防止煤粒的团聚，宏观表现为粘度的降低。当达到较佳用量值后，分散剂分子能发挥稳定作用的空间位阻效应也就确定，此后，再增加用量，剩余的分散剂会形成反吸附，使亲水基团不能发挥作用，表现为黏度的增大。

2.8 水煤浆浓度对表观粘度的影响

固定分散剂的质量分数为 0.4%，制备不同浓度的水煤浆，结果如图 8 所示。从图 8 可以看出，水煤浆的表观粘度随着浓度的增大而增大。当水煤浆的浓度较小时，煤粒间接触的几率较小，不易团聚，表观粘度低。当水煤浆的浓度较大时，煤粒不能被分散剂完全包裹，粒子间接触概率增大，易发生团聚，同时，煤粒间的流动摩擦力增加，表观粘度较大。在工业中，水煤浆最大粘度不能超过 1 200 mpa·s，否则会影响浆体的流动性，不利于管道运

输,以 1 200 mpa · s 为上限,从图中可以看出 St-HBS-AM 和 St-HBS-NaAA 分散剂的最大成浆浓度分别为 66%和 65%.

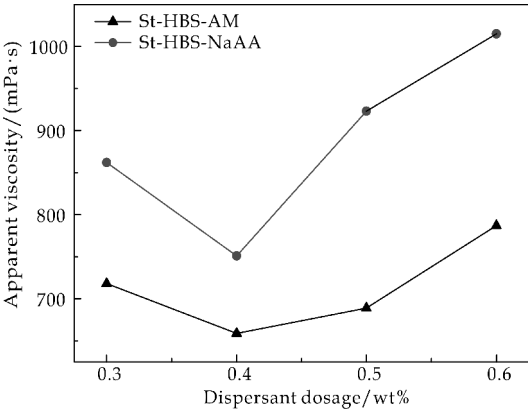


图 7 分散剂用量对水煤浆表观粘度的影响

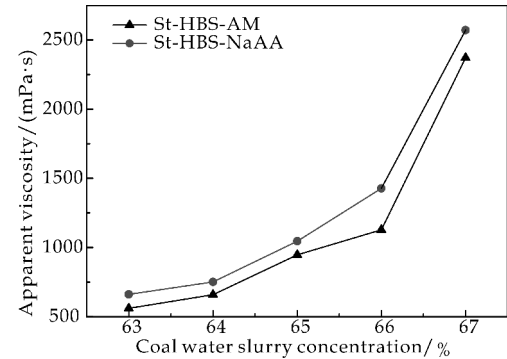


图 8 水煤浆浓度对表观粘度的影响

2.9 水煤浆的流变性分析

水煤浆的流变性是水煤浆的一个重要质量指标,主要研究浆体剪切速率与剪切应力之间的关系,对水煤浆的运输和燃烧起决定性作用. 分别用 St-HBS-AM 和 St-HBS-NaAA 分散剂制备分散剂的量为 0.4%,浓度为 64%的水煤浆,其流变曲线如图 9 所示. 由图 9 可知,两种浆体的表观粘度均随着剪切速率的增加而降低,属于假塑性流体.

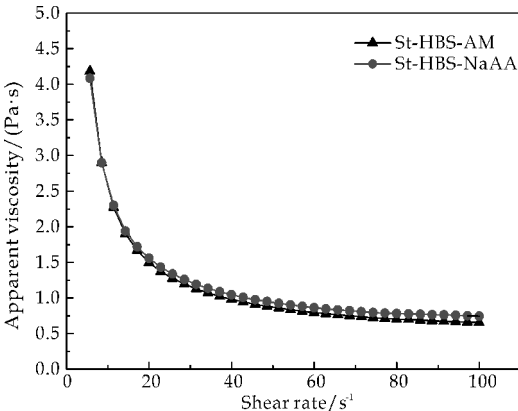


图 9 水煤浆的流变性

2.10 水煤浆的 Zeta 电位分析

分别配制 50 mL 不同浓度的分散剂溶液加入锥形瓶中,同时称取 0.2 g 煤加入其中,25 ℃下在摇床上摇晃 2 h,静置 12 h 后 4 000 r/min 下离心分离,将清液注入电泳池测定 Zeta 电位,测定 3 次取平均值,结果如图 10 所示.

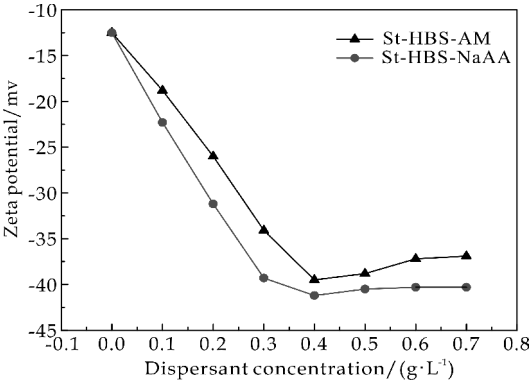


图 10 分散剂用量对水煤浆 Zeta 电位的影响

分散剂分子的疏水端与煤粒作用,亲水端带负电荷朝向水中,形成双电子层,表现为颗粒间的静电斥力,从而达到分散稳定的效果. 静电斥力越大,煤粒就更容易稳定分散. 从图 10 可知,在没有添加分散剂的体系中,Zeta 电位值为 -12.5 mV,说明煤粒表面是正负电荷共存,主体带负电荷,正电荷的量只占一小部分. 随着分散剂的加入,煤表面的电负值急剧增加,当达到某一最佳用量后,再增加分散剂用量,多余的分散剂分子会在煤表面反向吸附,减少煤表面的负电荷,影响水煤浆的成浆性能. 在添加量相同的条件下,St-HBS-NaAA 分散剂的电位值低于 St-HBS-AM 分散剂,是因为羧基的电负性大于酰胺基,表现为电位的降低.

2.11 接触角分析

将 0.5%的分散剂滴到煤表面,用动态接触角仪器观察分散剂在煤表面的接触角变化,并以水为对照,结果如图 11 所示. 由图 11 可知,与水相比,两种分散剂的接触角均较小,更容易在煤表面铺展润湿,说明合成的分散剂可以很好的与煤相溶.

2.12 水煤浆的稳定性分析

在制浆浓度为 64%、分散剂用量为 0.8%的条件下,制成水煤浆,密封放置 7 天,测定析水率,结果如图 12 所示. 从图 12 可以看出,放置 24 h 后,两种水煤浆均只有少量水析出,放置 7 天后,析水率分别只有 3.6%和 4.4%,说明两种分散剂都具有较强的稳定分散作用.

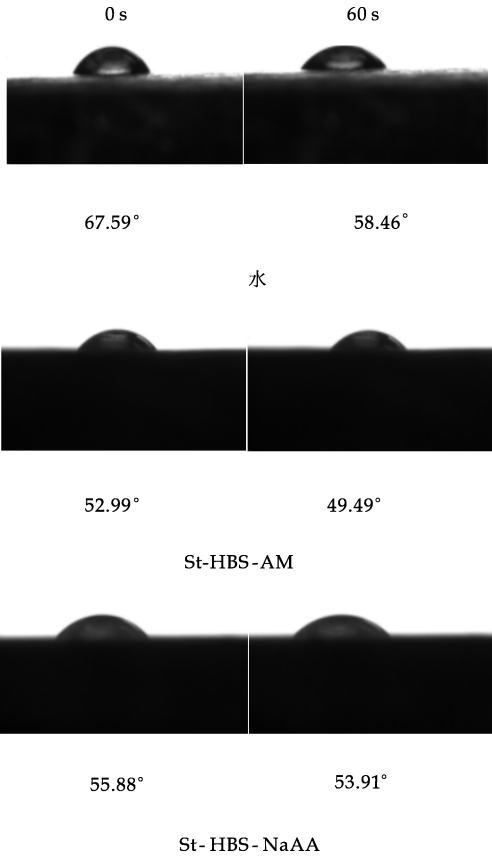


图 11 水和分散剂分别与煤作用后接触角的变化

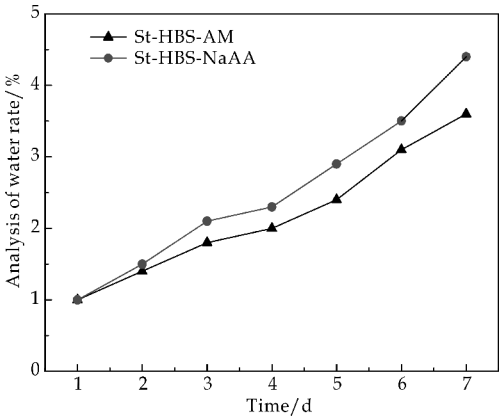


图 12 分散剂对水煤浆稳定性的影响

3 结论

(1)以淀粉为主要原料,以对羟基苯磺酸钠、丙烯酰胺和丙烯酸钠为接枝单体,在 HRP/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ACAC 的催化作用下合成了 St-HBS-AM 和 St-HBS-NaAA 两种分散剂,确定了淀粉的最佳用量为 25%,单体比例为 3 : 1 时,所制得的分散剂性

能最佳。  
(2)把合成的分散剂应用于水煤浆,浆体表观粘度低,流动性好,属于假塑性流体,稳定性佳,7 天后无硬沉淀,析水率分别只有 3.6% 和 4.4%,综合性能达到最佳。

参考文献

[1] 刘明强,刘建忠,王传成,等. 水煤浆添加剂研究及发展动向[J]. 现代化工,2011,31(7):8-13.

[2] 屈倩倩,张光华,朱军峰,等. 聚醚聚羧酸盐水煤浆分散剂的合成及其性能研究[J]. 煤炭科学技术,2014,42(2):106-109.

[3] 谢欣馨,戴爱军,杜彦学,等. 水煤浆分散剂的发展动向[J]. 煤炭加工与综合利用,2010(2):43-46.

[4] 孙美洁,郑剑平,楚天成,等. 分散剂对褐煤水煤浆稳定性的影响研究[J]. 煤炭科学技术,2015,43(7):136-140.

[5] 赵 方,张光华,韩文静,等. 淀粉接枝共聚物水煤浆分散剂制浆性能的研究[J]. 煤炭转化,2012,35(2):51-55.

[6] 张光华,魏 辉,费 菲. 丙烯酸系水煤浆添加剂的合成研究进展[J]. 皮革与化工,2010,27(4):35-38.

[7] 段建平,吕生华,闫小亮,等. 淀粉接枝共聚物研究进展[J]. 西部皮革,2012,34(6):27-33.

[8] 马建中,武文玲,高党鸽. 乙烯基类单体接枝共聚改性淀粉的研究进展[J]. 中国皮革,2012,41(3):59-62.

[9] 吕生华,弓 瑞,闫小亮,等. HRP 引发酚类与淀粉接枝共聚物的制备及结构性能表征[J]. 功能材料,2012,43(2):159-162.

[10] Simona S, Giancarlo F, Sandro C. Horseradishperoxides in ionic liquids reactions with water insoluble phenolic substrates [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2007, 44(3):144-148.

[11] 刘均洪,邱龙辉,孙 岩,等. 过氧化物酶催化木素与酚共聚合反应的分子量调控[J]. 高分子材料科学与工程,2001, 17(3):83-86.

[12] Shorgren R L, Willett J L, Biswas A. HRP-mediate synthesis of starch-polyacrylamide graft copolymers [J]. Carbohydrate Polymers, 2009(75):189-191.

[13] 陈 蒙. 淀粉接枝共聚物水煤浆分散剂的制备及性能[D]. 西安:陕西科技大学,2014.

[14] F Boylu, H Dincer, G Atesok. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries[J]. Fuel Processing Technology, 2004 (85):241-250.

[15] 杨明顺,康善娇,刘 鑫,等. 褐煤水煤浆提浓制备工艺研究[J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(7):116-119.

【责任编辑:蒋亚儒】





\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0092-05

# 封闭型水性聚氨酯纸张表面 增强剂的制备及应用

赵艳娜, 刘雅俊, 杜经武, 张云飞

(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:**以甲乙酮肟为封闭剂,以二羟甲基丙酸为亲水性扩链剂制备了封闭型水性聚氨酯纸张表面施胶剂.利用红外光谱(IR)对水性聚氨酯进行结构表征,通过透射电子显微镜和动态激光光散射仪测定封闭前后乳胶粒子的粒径和形貌.考察了甲乙酮肟用量对施胶效果的影响,应用结果表明以质量分数为 1.5% 的封闭型水性聚氨酯乳液进行表面施胶,纸张施胶度达 42.0 s,抗张指数达到  $50.1 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ ,耐折度达 22 次,烘干时间以 12 min 为宜.

**关键词:**甲乙酮肟; 表面施胶剂; 水性聚氨酯

**中图分类号:**TS727<sup>+</sup>.5

**文献标志码:**A

## Preparation and application of sealed waterborne polyurethane surface sizing agent

ZHAO Yan-na, liu Ya-jun, DU Jing-wu, ZHANG Yun-fei

(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 blocked waterborne polyurethane was prepared using methyl ethyl ketoxime as blocked reagent and 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid as hydrophilic chain extender. The structure of polyurethane was characterized by FT-IR. The FT-IR confirmed that the  $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$  groups were blocked by methyl ethyl ketoxime. Moreover, the applied properties of the paper were measured as follows when the dosage of the sizing agent was 1.5%: paper tensile strength was  $50.1 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ , the sizing value of paper was 37.0 s and folding endurance was 22 times.

**Key words:** Methyl ethyl ketoxime; surface sizing agent; waterborne polyurethane

\* 收稿日期:2016-08-16

**基金项目:**陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2016GY-146); 陕西省重点实验室科研计划项目(2013SZS10-K02); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1217); 西安市科技局科技计划项目(CXY1513(4)); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XS-GP201211)

**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

## 0 引言

常用的水性聚氨酯具有线型结构,分子中含有亲水基团,导致耐水性、耐溶剂性较差,应用受到限制<sup>[1-5]</sup>。封闭型聚氨酯最主要的优点是分散于水中时不会与水发生副反应,制得的水分散体系稳定性好,经高温解封后可与含活泼氢的化合物进行交联以提高涂膜的耐水性和力学性能等<sup>[6-9]</sup>。从理论上讲,含有活泼氢的亲核试剂,均可作为异氰酸酯的封闭剂,关键在于对水溶性和解封温度的选择。封闭剂大致可分为酚类、醇类、胺类、内酰胺、二羰基化合物、硫酚硫醇、无机酸等,但具体选用哪一种封闭剂,要根据实际确定<sup>[10-13]</sup>。表面 33 施胶剂涂于纸张后需要压光、干燥,干燥的温度范围一般为 100℃~120℃。脲类封闭剂较醇类、酚类及己内酰胺类有较低的解封温度,已经得到了广泛地使用<sup>[14-16]</sup>。而且,脲类对异氰酸酯有很高的反应活性,无需用催化剂便可以发生封闭反应。

本论文以甲乙酮脲为封闭剂制得一种封闭型的水性聚氨酯乳液,将其应用于纸张的表面施胶,在施胶烘干时解封得到的一N=C=O基团可与纸纤维的羟基反应,可较大程度提高纸张的表面性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

(1)主要原料:甲乙酮脲(MEKO),分析纯,广州洋铭化工科技有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)进口分装;聚己内酯(PCL,Mn=1 000)、四氢呋喃聚醚(PTMG,Mn=2 000),进口分装;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),分析纯,西安邦希化学有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市津北精细化工有限公司;三乙胺(TEA),分析纯,天津市博迪化工有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

(2)主要仪器:电脑测控耐折度仪(DCP-MIT135A型),四川长江造纸仪器;万能试验机(XWW-20B),傅里叶红外光谱仪(VECTOR-22),德国布鲁克公司;透射电镜(G2F20),美国FEI公司;润湿角测定仪(JJC-1),北京卓川电子科技有限公司;动态激光光散射仪(Zetasizer Nano-ZS),Malvern公司。

### 1.2 封闭型水性聚氨酯的制备

向烘干的三口烧瓶中加入一定量PCL、IPDI、

催化剂二月桂酸二丁基锡、DMF,在80℃下反应2h;加入一定量DMPA和MEKO,在80℃下反应1.5h;滴加二羟甲基丙酸等摩尔量的三乙胺,在60℃下反应0.5h;加入蒸馏水进行乳化,搅拌30min即得封闭型水性聚氨酯纸张表面施胶剂。制备反应如图1所示。

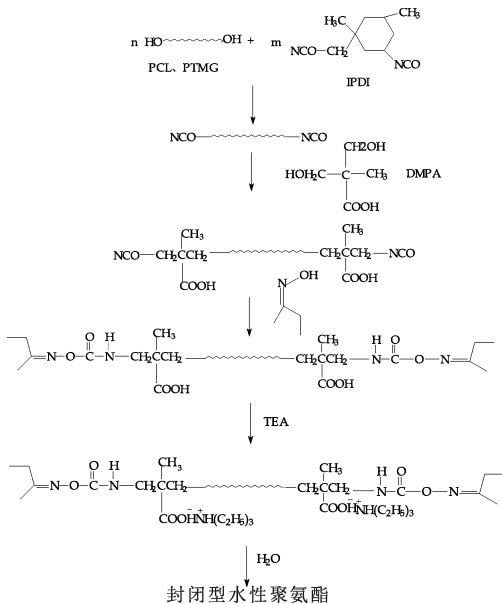


图1 封闭型水性聚氨酯制备反应

### 1.3 表面涂布工艺及纸样性能测定

(1)表面涂布工艺:将封闭型水性聚氨酯乳液1.5%(质量分数)用于纸张施胶,采用手工涂布方式,将所得的纸样测量抗张指数、耐折度和施胶度。

(2)纸样性能测定:实验采用Stockigt法(药液渗透法),利用液体渗透法测定施胶度。采用电脑测控耐折度仪,参照GB/T457-2008测定。在万能试验机上,将待测纸样在裁纸刀上切成15mm×250mm的试样,纵横方向各5条,用作测定抗张指数。

### 1.4 产品性能及表征

(1)红外光谱:封闭型水性聚氨酯红外光谱测试为采用ATR-FT-IR方法,将水性聚氨酯成膜,烘干直接用于测试,记录500~4 500cm<sup>-1</sup>的红外吸收光谱,预聚体的红外光谱测试采用KBr涂膜法。

(2)乳液形貌:将乳液稀释至0.5%(质量分数),用钼酸铵染色,浸涂到载膜铜网上,自然干燥后测定。透射电镜观察乳液粒子形貌。

(3)乳液粒径:将乳液用去离子水按质量比1:100稀释,测试乳液粒径。

(4)接触角的测定:从待测纸样上裁取5个40mm×10mm的纸片,将其固定在载玻片上,用小

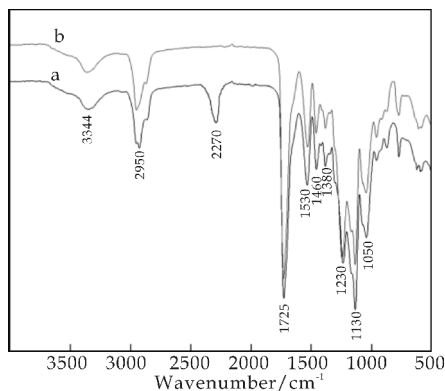
型注射器吸取水轻轻滴在纸片上,15 s 后测定接触角.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纸张施胶剂的结构和性能表征

#### 2.1.1 封闭水性聚氨酯红外光谱

图 2 为未封闭聚氨酯预聚体和经 MEKO 封闭的聚氨酯的红外光谱吸收曲线. 其中,曲线 a 为未封闭的预聚体,曲线 b 为经 MEKO 封闭聚氨酯.



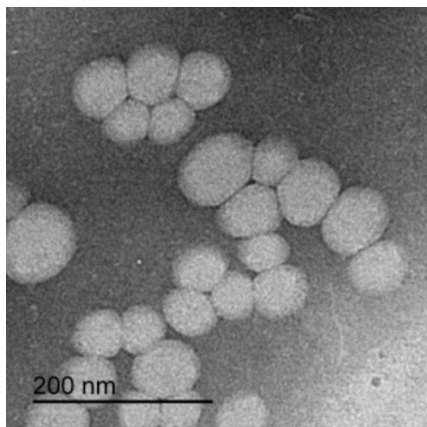
a: 未封闭的预聚体; b: 经 MEKO 封闭的聚氨酯

图 2 预聚体和封闭水性聚氨酯红外光谱

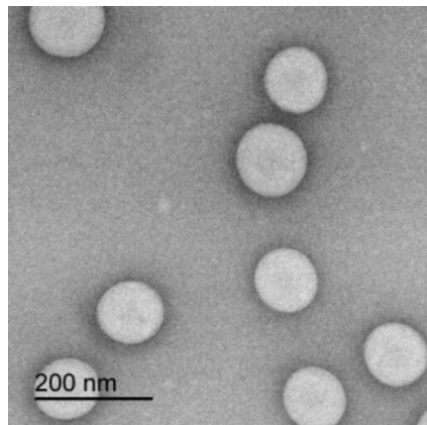
未封闭的预聚体红外谱图如图 1 中曲线 a, 封闭前制备 PU 预聚体时,部分  $-N=C=O$  与 PCL、DMPA 中  $-OH$  反应生成氨基甲酸酯 ( $-NHCOO-$ ),在曲线 a 中  $1725\text{ cm}^{-1}$  处为氨基甲酸酯的  $C=O$  伸缩振动吸收峰,  $3330\text{ cm}^{-1}$  附近为  $N-H$  伸缩振动吸收峰,  $2270\text{ cm}^{-1}$  处仍有  $N=C=O$  的特征吸收峰存在. 加入 MEKO 反应 1.5 h 后所得聚氨酯的红外谱图如图 1 中曲线 b, 可以看出曲线 b 中  $2270\text{ cm}^{-1}$  处  $-N=C=O$  的特征吸收峰消失, 说明聚氨酯预聚体中  $-N=C=O$  与 MEKO 反应.

#### 2.1.2 封闭型水性聚氨酯表面施胶剂乳液的粒径和形貌

图 3 为用透射电子显微镜观察水性聚氨酯表面施胶剂乳液的形貌图片,图 4 为粒径及粒径分布图. 从图 3 中可以看出,封闭后水性聚氨酯乳液粒子形态为均匀规整、轮廓清晰的球形,各胶粒之间分散良好无桥连现象;从图 4 可以看出,乳液平均粒径为  $64.3\text{ nm}$ ,异氰酸酯基团封闭后,乳液粒径为  $72.5\text{ nm}$ ,较封闭前稍有增大,这是因为异氰酸酯若没有封闭,则会部分与水反应,生成氨基甲酸,亲水性较强;封闭后处于封闭状态的  $-N=C=O$  均匀地分散在聚氨酯的分子链端,乳液粒径分布变窄.



(a) 未封闭聚氨酯乳液



(b) 封闭聚氨酯乳液

图 3 水性聚氨酯乳液的 TEM 图片

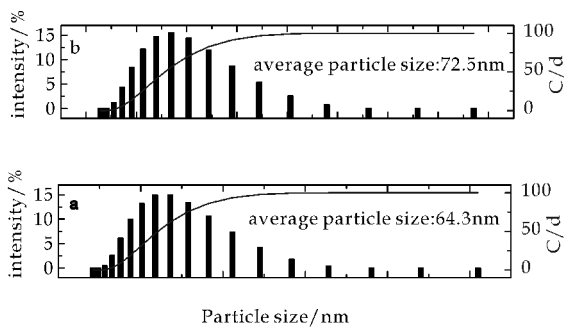


图 4 水性聚氨酯乳液的粒径分布

### 2.2 纸张性能测定

#### 2.2.1 MEKO 用量对纸张抗张指数的影响

图 5 为 MEKO 用量对纸张抗张指数的影响. 从图 5 可以看出,当 MEKO 用量为  $0.8\%$  以下时,随着 MEKO 用量的增大,纸张抗张指数增幅较大,之后 MEKO 用量的加大还会导致抗张指数略有下降. 这是因为 MEKO 的用量与解封后  $-N=C=O$  基团的含量有关,同时也影响着聚氨酯的分子量. MEKO 用量过少,异氰酸酯基得不到有效封闭,随着 MEKO 用量的不断增加,分子链上的异氰酸酯基被封闭,表面施胶干燥过程中温度达到解

封温度后即解封,解封后的 $-N=C=O$ 活性基团还可与纸纤维上的羟基反应,增加了施胶剂与纤维的相互作用;用量过大,MEKO 的封端作用导致聚氨酯分子量变小,成膜力学性能降低,综上所述,MEKO 用量应为总单体量的 0.7%。

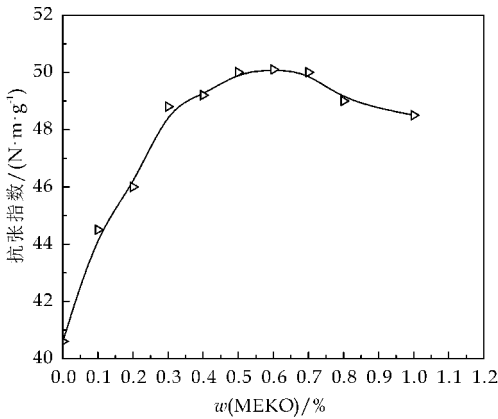


图 5 MEKO 用量对抗张指数的影响

2.2.2 MEKO 用量对纸张耐折度的影响

图 6 为 MEKO 用量对纸张耐折度的影响. 纸张的耐折度取决于用来抄纸的纤维的长度、强度、柔韧性和纤维之间的结合力,当使用同样纤维抄纸时,纤维之间的结合力对纸张耐折度影响较大. 封闭型纸张表面施胶剂在渗入纸纤维间隙的同时,干燥过程解封后的 $-N=C=O$ 基团可与纸纤维的羟基发生交联,大大增加了纤维之间的结合力,因此纸张的耐折度随着 MEKO 用量的增加,耐折度增加,但 MEKO 的用量与表面施胶剂乳液制备时预聚体的 $-N=C=O$ 含量有关,用量过大,会使聚氨酯相对分子量下降.

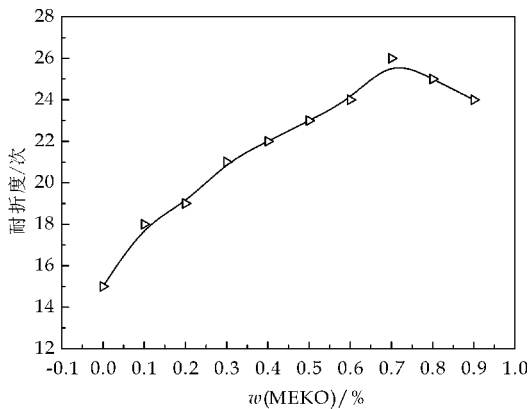


图 6 MEKO 用量对纸张耐折度的影响

2.2.3 MEKO 用量和烘干时间对纸张施胶度的影响

图 7 为 MEKO 用量对纸张施胶度的影响,图 8 为烘干时间对施胶度的影响. 从图 7、图 8 可以看出,随着 MEKO 用量不断的增加,纸张施胶度呈

先上升后下降的趋势,当 MEKO 用量为 0.7% 时,纸张施胶度达 42 s. 这是由于随着 MEKO 用量的不断增加,体系中封闭的异氰酸酯基团越多,施胶剂解封后与纸纤维之间形成化学键合,使得水分子难以渗透,纤维亲水性减弱,导致涂膜耐水性提高,从而使得纸张施胶度增大. 烘干时间的影响对纸张施胶度的影响较大,因为 MEKO 封闭异氰酸酯的解封温度为 105 ℃~120 ℃,干燥时间过短,MEKO 来不及解封,施胶剂在纤维之间起不到化学交联的作用,考虑到生产效率,烘干时间一般控制在 12 min.

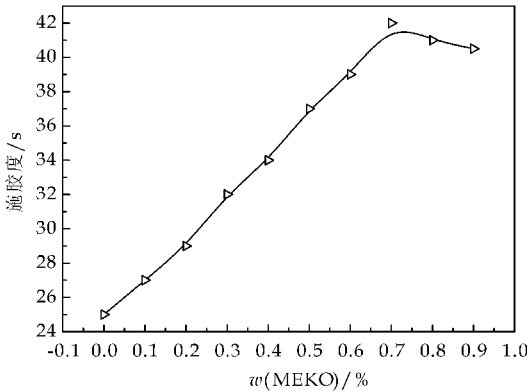


图 7 MEKO 用量对纸张施胶度的影响

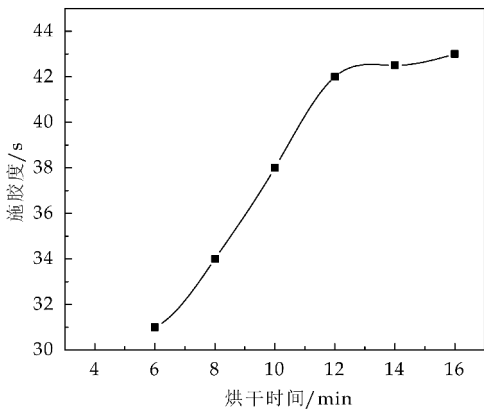


图 8 烘干时间对施胶度的影响

2.2.4 纸张接触角分析

图 9、图 10 为封闭剂 MEKO 用量为 0.4% 和 0.7% 的聚氨酯乳液施胶纸张,烘干时间 12 min,纸张对水的接触角图片.

由图 9、图 10 可见,随着 MEKO 用量的增加,纸张对水接触角增大,这表明 MEKO 用量不足,异氰酸酯基团得不到有效封闭,纸张施胶后解封的异氰酸酯基团有限,施胶剂与纤维之间的化学交联作用就会减少.



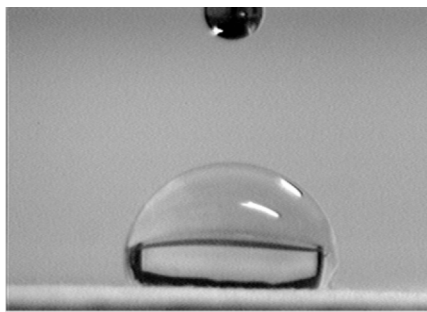


图 9 MEKO 用量为 0.4% 聚氨酯乳液  
施胶纸张对水接触角(99°)

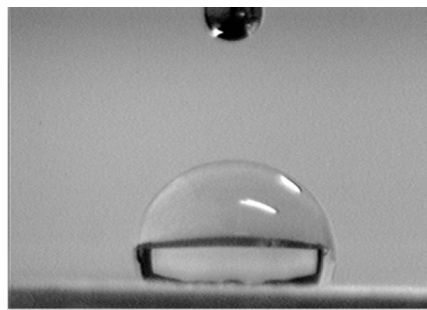


图 10 MEKO 用量为 0.7% 聚氨酯乳液  
施胶纸张对水接触角(109°)

### 3 结论

(1) 红外光谱分析表明 MEKO 对  $-N=C=O$  基团起到封闭作用, 封闭后聚氨酯在  $2\,270\text{ cm}^{-1}$  处  $N=C=O$  的特征吸收峰消失。

(2) 封闭的  $-N=C=O$  基团在施胶过程中解封, 增强了纤维之间结合力, 提高了纸张的力学性能及施胶度, 分析表明 MEKO 用量为单体量的 0.7%, 以质量分数为 1.5% 的 WPU 乳液进行表面施胶, 纸张施胶度达 42 s, 抗张指数达到  $50.1\text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ , 耐折度达 22 次, 烘干时间以 12 min 为宜, 随着 MEKO 用量的增加, 纸张对水接触角增大。

### 参考文献

- [1] Zhen Ge, Yunjun Luo. Synthesis and characterization of siloxane-modified two-component waterborne polyurethane [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76: 1 522-1 526.
- [2] Hou Lijie, Ding Yongtao, Zhang Zhiliang, et al. Synergistic effect of anionic and nonionic monomers on the synthesis of high solid content waterborne polyurethane [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 467: 46-56.

- [3] Yong Zhang, Anila Asif, Wenfang Shi. Highly branched polyurethane acrylates and their waterborne UV curing coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71: 295-301.
- [4] 王丽伟, 李树材. 纳米氧化锌表面改性及其复合水性聚氨酯涂膜性能的研究 [J]. 涂料工业, 2012, 42(3): 5-8.
- [5] Yuhua Guo, Jianjun Guo, Shucui Li, et al. Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with TDI and IPDI [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 427: 53-61.
- [6] 李刚辉, 李 新, 银召霞, 等. 咪唑封闭水性聚氨酯复鞣剂的制备及表征 [J]. 功能材料, 2011, 42(7): 1 215-1 218.
- [7] Subramani I. W., Cheong J. H., Kim. Synthesis and characterizations of silylated polyurethane from methyl ethyl ketoxime-blocked polyurethane dispersion [J]. European Polymer Journal, 2004, 40(12): 2 745-2 755.
- [8] Chattopadhyay D. K., Raju. K. V. S. N. . Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(3): 352-418.
- [9] Guomin Wu, Zhenwu Kong, Jian Chen, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion [J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77: 315-321.
- [10] 杨志勇, 周 燕, 谢益民, 等. 纸用封闭型水性聚氨酯制备过程中的影响因素 [J]. 中华纸业, 2013, 34(16): 31-35.
- [11] 龚立祝, 张旭东, 王 月, 等. 封闭型聚氨酯-环氧树脂复合乳液的合成及其防腐性能研究 [J]. 涂料工业, 2015, 45(5): 12-17.
- [12] Subramani S., Park Y. J., Lee Y. S., et al. New development of polyurethane dispersion derived from blocked aromatic diisocyanate [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 48(1): 71-79.
- [13] Luc Ubaghs, Helmut Keul, Hartwig Hocker. Novel intramolecular blocked isocyanates as stable one-component system for poly (urea urethane) s [J]. Polymer, 2005, 46: 1 459-1 465.
- [14] 杜 郢, 周春利, 吴 兼, 等. 封端型阳离子水性聚氨酯固色剂的合成及性能 [J]. 精细石油化工, 2011, 28(2): 33-37.
- [15] 田 星, 李 杰, 罗运军. 硬脂酸封端超支化水性聚氨酯的合成及表征 [J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(4): 25-28.
- [16] 赵瑞华, 李树材, 刘景芳. 封闭型水性聚氨酯的合成及应用性能 [J]. 涂料工业, 2007, 37(11): 19-21.

【责任编辑: 陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0097-05

# 草酸铜催化苯直接氧化制备苯酚

王伟涛, 石磊磊, 马养民, 任喜迎

(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  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{CuSO}_4$  通过沉淀法制备了草酸铜,并对所制备的化合物进行了 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)的表征.结果表明,制备草酸铜为斜方晶系的草酸铜.以制备的草酸铜为催化剂,研究了其对苯直接氧化制备苯酚的催化性能,并考察了催化剂量、 $\text{H}_2\text{O}_2$  量、反应时间等反应条件对该反应的影响.结果表明,在优化条件下,草酸铜催化剂可以催化双氧水氧化苯得到 13.1% 苯酚,并且该催化剂可以重复使用,回收率高.

**关键词:**草酸铜; 苯; 苯酚; 氧化

**中图分类号:**TQ243.1 **文献标志码:**A

## Direct hydroxylation of benzene to phenol on copper oxalate

WANG Wei-tao, SHI Lei-lei, MA Yang-min, REN Xi-ying

(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:** Copper oxalate was prepared by the precipitation method with  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuSO}_4$ . The prepared copper oxalate was characterized by XRD, SEM and XPS. It revealed that prepared compound was the copper oxalate and was in the orthorhombic system. Its catalytic performance was investigated by the reaction of direct hydroxylation of benzene to phenol. The reaction conditions, which included the dosage of catalyst, the amount of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the reaction time, were optimized. Under the optimal condition, the yield of phenol was 13.1%. Furthermore, the catalyst could be reused with the high recovery.

**Key words:** copper oxalate; benzene; phenol; hydroxylation

## 0 引言

苯酚是一种重要的化工原料,在有机合成、医药、农药、树脂等方面具有广泛的应用<sup>[1,2]</sup>.目前苯酚的工业生产方法主要是异丙苯法,90%以上的苯

酚是通过异丙苯法生产的<sup>[3]</sup>.尽管如此,异丙苯法仍存在步骤多、工艺条件苛刻以及整体效率低等不足,且生产成本受副产物丙酮的价格而波动.随着绿色化学的发展,苯直接氧化制备苯酚以其方法简便、原子经济性高、环境友好等优点<sup>[4]</sup>,引起了国内

\* 收稿日期:2016-08-22

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21403136);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JQ2025);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-26)

**作者简介:**王伟涛(1985—),男,陕西扶风人,讲师,博士,研究方向:绿色催化

外的广泛研究<sup>[5-7]</sup>. 以  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂, 其反应副产物是水. 因此,  $\text{H}_2\text{O}_2$  直接氧化苯制备苯酚被认为是最有希望取代异丙苯法制备苯酚的一种清洁生产工艺<sup>[8]</sup>.

$\text{H}_2\text{O}_2$  直接氧化苯制备苯酚的催化剂主要有杂多酸及其修饰的杂多酸类<sup>[9]</sup>、分子筛类<sup>[10]</sup>、过渡金属氧化物类<sup>[11-14]</sup>等. 其中, 过渡金属氧化物, 以其优良的催化性能在苯直接氧化制备反应中得到广泛的研究<sup>[15-17]</sup>, 特别是铜氧化物的催化剂受到了高度的关注. Makgwane 等<sup>[18]</sup> 合成了  $\text{CuFe}$  氧化物催化剂, 以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂, 催化苯直接氧化制备苯酚的反应, 苯的转化率达到 44%, 苯酚的选择性达到 91%; 但是催化剂的制备方法复杂, 且制备温度较高. Yamada 等<sup>[19]</sup> 制备了  $[\text{Cu}(\text{tmpa})]^{2+}$  嫁接在  $\text{Al-MCM-41}$  的催化剂, 并研究了其在室温下催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  直接氧化苯合成苯酚的反应, 得到的苯酚选择性近乎 100%, 但在其制备过程中合成配体较为困难. 这些催化剂具有较好的催化效果, 但是其制备方法复杂, 催化剂稳定性差, 重复使用性能差. 因此, 开发一种制备方法简单且稳定性好的催化剂对研究苯直接氧化制备苯酚反应具有重要的意义.

草酸铜具有稳定的化学性质, 不易被氧化, 几乎不溶于水、乙酸等溶剂. 因此, 以草酸铜为催化剂, 以期望其在苯氧化制备苯酚反应中具有良好的催化性能和稳定性. 此外, 草酸铜是一种常见的铜盐, 其合成方法简单, 制备成本低, 甚至废水中铜离子的回收就是利用草酸铜沉淀法<sup>[20]</sup>. 因此, 本文通过沉淀法制备了草酸铜, 将其用于苯直接氧化制备苯酚的反应, 并考察了其催化苯直接氧化制备苯酚反应的影响因素及重复使用性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

(1) 主要试剂: 草酸, 五水硫酸铜,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 分析纯, 天津市天力化学有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂; 苯, 乙腈, 甲醇, 高效液相色谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 实验中所用水均为去离子水.

(2) 主要仪器: BS2202S 电子天平 (赛多利斯科学仪器北京有限公司); 高速离心机 (上海安亭科学仪器厂); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 (郑州长城科工贸有限公司); 高效液相色谱仪 (WAY-EELC 3000-2 系列, MB-C18 色谱柱, 250 mm × 4.60 mm).

### 1.2 草酸铜催化剂的制备

采用沉淀法制备草酸铜催化剂. 具体过程如下: 将一定量的五水硫酸铜加入若干水中, 得到溶液 A; 将一定量的草酸加入若干水中, 得到溶液 B; 然后将溶液 B 缓慢滴加到带有磁子搅拌的溶液 A 中, 在室温下反应一段时间, 将生成的沉淀抽滤, 并用水和无水乙醇洗涤三次以上, 在 100 °C 干燥 10 h, 即可得到草酸铜催化剂.

### 1.3 催化剂表征和催化性能测试

(1) 样品表征: 采用 Ultima IV X-射线粉末衍射仪对样品的晶相组成进行测定. 电压 40 kV, 电流 40 mA, 功率 1.6 kW, 狭缝 DS、RS 和 SS 分别为 1 mm、0.15 mm 和 1°, 扫描速度为 8°/min; 采用 Q 45 环境扫描电子显微镜对样品的形貌进行测定, 电压 20 kV, 电流 15 mA; 草酸铜中铜的结合能是采用多功能 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 进行测定的.  $\text{Al K}\alpha$  激发源, 靶电压和靶电流分别为 15 kV 和 8 mA, 真空室气压小于  $2 \times 10^{-6}$  Pa, 分析器传输能量为 50 eV, 测量步长为 0.1 eV, 溅射速度为 0.2 nm/s, 溅射面积为 2 mm × 2 mm.

(2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度测试: 采用高锰酸钾直接滴定法测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度.  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解率 (C) 按下式进行计算:

$$C(\text{H}_2\text{O}_2) =$$

$$\frac{\text{过氧化氢的初始浓度} - \text{过氧化氢的剩余浓度}}{\text{过氧化氢的初始浓度}} \times 100\%$$

(3) 催化性能测试: 苯直接氧化制备苯酚反应的过程如下: 将 1.0 mL 苯 (11.25 mmol) 和 3.0 mL 乙腈先加入到装有磁力搅拌子和回流冷凝管的 50 mL 烧瓶中, 再加入 100 mg 催化剂, 待升温至 70 °C 时, 逐滴加入 5.0 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 恒温搅拌反应 4 h, 反应结束后, 转移至 25 mL 容量瓶中用甲醇定容. 通过 GC-MS 确定反应产物, 利用高效液相色谱进行分析, 按下式计算苯酚产率:

$$Y = \frac{\text{生成苯酚的摩尔数}}{\text{初始苯的摩尔数}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 表示制备的草酸铜催化剂的 XRD 图谱. 从图 1 可以发现, 具有较强的衍射峰,  $2\theta$  角分别为 22.76°、36.08°、46.54°、51.54°, 这些衍射峰与斜方晶系草酸铜晶体结构  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  (JCPDS 21-0297) 的衍射峰相吻合; 这也与文献<sup>[21]</sup>制备的草酸铜的

主要衍射峰基本一致. 因此, 可以确定合成的催化剂主要成分为斜方晶系草酸铜晶体.

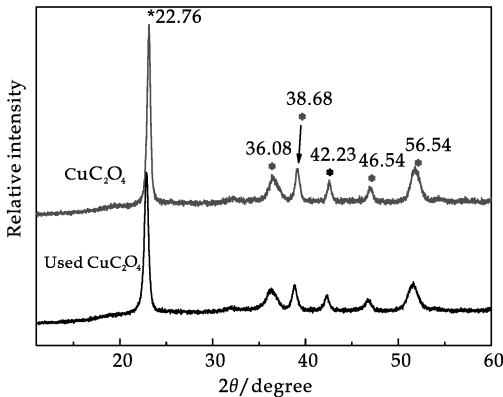
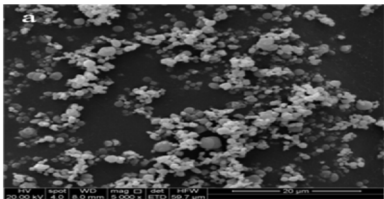


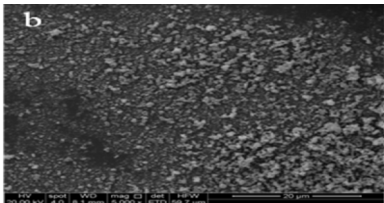
图 1 新制备和使用过一次的草酸铜 XRD 图

2.2 SEM 分析

图 2 为草酸铜粉末放大 5 000 倍的 SEM 照片. 从图 2(a)中可以发现, 新制备的草酸铜粉末颗粒大小基本均匀, 粒径比较小, 而且存在一定程度的团聚现象.



(a)新制备的草酸铜 SEM 图



(b)使用过一次的草酸铜 SEM 图

图 2 草酸铜的 SEM 图

2.3 草酸铜催化性能研究

以草酸铜为催化剂, 探讨反应条件对苯直接氧化反应的影响, 并对重复使用性能进行了考察.

2.3.1 催化剂用量对苯直接氧化反应的影响

催化剂的用量影响着催化反应的性能. 在保持其它条件不变, 考察草酸铜催化剂用量对苯直接氧化制备苯酚反应的影响, 实验结果如表 1 所示. 从表 1 中可以看出, 苯酚的产率随着催化剂用量的增加呈先增加后下降的趋势. 当催化剂的量为 100 mg 时, 苯酚的产率达到最大值为 13.1%. 这是由于过多的催化剂加快了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解, 产生过量的  $\cdot\text{OH}$ , 使苯酚进一步氧化, 从而导致苯酚产率降

低<sup>[22]</sup>. 为了证明这一点, 考察了草酸铜催化剂对  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的影响, 其结果如表 2 所示. 从表 2 可以发现, 在 70 ℃, 没有催化剂时,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解率为 16.8%; 随着催化剂量的增加,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解率升高. 这表明草酸铜能够催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解.

表 1 催化剂量对苯直接氧化制备苯酚反应的影响

实验序号	1	2	3	4	5
mcatal/mg	50	75	100	125	150
Y/%	7.5	8.3	13.1	6.9	5.1

反应条件: 1.0 mL 苯, 3.0 mL 乙腈, 5.0 mL 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 70 ℃, 反应 4 h.

表 2 催化剂对  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的影响实验

实验序号	催化剂的量/mg	C( $\text{H}_2\text{O}_2$ )/%
1	0	16.8
2	75	35.6
3	100	50.8
4	125	65.1

实验条件: 3.0 mL 乙腈, 5.0 mL 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 70 ℃, 反应 0.5 h.

2.3.2  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对苯直接氧化反应的影响

$\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂, 是影响苯直接氧化反应的一个重要因素. 改变  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量, 草酸铜催化苯直接氧化反应的实验结果如表 3 所示. 随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增加, 苯酚的产率明显提高; 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量超过 5.0 mL (48.97 mmol) 时, 苯酚产率有所下降; 这可能是由于过多的  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量使苯酚被进一步氧化, 从而导致苯酚的产率降低. 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  与苯的体积比为 5 : 1 时, 苯酚的产率为 13.1%. 理论上按化学计量比, 1 mol 苯和 1 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  恰好完全反应, 但在实验中  $\text{H}_2\text{O}_2$  和苯的最优体积比为 5 : 1, 对应的摩尔比为 4.35 : 1, 远大于摩尔比 1 : 1, 这是由于在反应过程中  $\text{H}_2\text{O}_2$  会不可避免的分解<sup>[23]</sup>, 使得反应中使用的  $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量增多.

表 3  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对苯直接氧化制备苯酚反应的影响

实验序号	1	2	3	4	5
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{mL}$	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
Y/%	8.4	10.1	13.1	11.5	9.1

反应条件: 1.0 mL 苯, 3.0 mL 乙腈, 100 mg 草酸铜, 70 ℃, 反应 4 h.

2.3.3 反应时间对苯直接氧化反应的影响

由于苯酚更容易被氧化, 属于一个连续反应, 因此, 反应时间对苯直接氧化反应有重要的影响. 在其它反应条件不变时, 草酸铜催化苯直接氧化反应随时间的变化如表 4 所示. 随着反应时间延长, 苯酚的产率明显提高, 进一步延长时间, 苯酚的收率有所下降; 这可能是过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  使苯酚进一步氧化生成副产物所致<sup>[12]</sup>. 从表 4 中可以看出, 最优



的反应时间为 4 h.

表 4 反应时间对苯直接氧化制备苯酚反应的影响

实验序号	1	2	3	4
反应时间/h	2	3	4	5
Y/%	8.9	9.4	13.1	9.1

反应条件:1.0 mL 苯, 3.0 mL 乙腈,100 mg 草酸铜,5.0 mL 30%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,70 ℃.

2.3.4 溶剂对苯氧化反应的影响

溶剂是影响苯直接氧化制备苯酚的一个重要因素. 由于乙酸作为溶剂比乙腈作溶剂的产率高<sup>[24]</sup>,受到人们的关注. 因此,考察了乙酸水溶液作为溶剂对反应的影响. 以 3.0 mL 70%(V/V)的乙酸水溶液为溶剂,其它条件不变的情况下,得到了不足 1%的苯酚产率. 这可能是由于乙酸提供了酸性环境及配位作用影响了苯氧化反应<sup>[22]</sup>.

2.3.5 催化剂的重复使用

重复使用性能是考察催化剂的一个重要指标. 在最优条件下考察了催化剂的重复使用性能. 将使用过一次的催化剂洗涤、干燥后,直接用于下一次反应,在其他相同的条件下考察其催化性能. 将催化剂重复使用 5 次,发现苯酚的产率分别为 12.9%, 9.5%, 8.9%, 8.5%, 8.3%, 如表 5 所示. 这表明催化剂能够循环使用,且回收率较高. 尽管如此,循环使用后催化性能略有下降. 这可能是由于一方面催化剂回收中存在不可避免的损失,另一方面是催化剂有所流失<sup>[25]</sup>.

表 5 催化剂的重复使用实验

重复使用次数	1	2	3	4	5
Y/%	12.9	9.5	8.9	8.5	8.3
催化剂回收率/%	95	95	96	94	92

反应条件: 1.0 mL 苯, 3.0 mL 乙腈,100 mg 草酸铜,5.0 mL 30%的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,70 ℃, 反应 4 h.

通过 XRD 表征使用一次的催化剂,发现和新制备的催化剂衍射峰一致,均为斜方晶系草酸铜晶体(如图 1 所示);这说明使用一次后的催化剂仍然是草酸铜. 通过 SEM 图(如图 2(b)所示)发现使用一次的催化剂的粒径明显比未使用的催化剂的粒径小;这说明了草酸铜与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 发生了相互作用. 在草酸铜催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解实验中,经观察实验现象发现,反应后的溶液为淡蓝色,而催化剂由淡蓝绿色变为黑色. 这表明在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 下,草酸铜有微量流失到溶液中,同时草酸铜中有部分的一价铜产生. 通过 XPS 对使用过一次的草酸铜进行表征,如图 3 所示. 在结合能 935 eV 处的峰对应为 Cu(Ⅱ),结合能在 932.8 eV 处的峰对应为 Cu(Ⅰ)<sup>[26]</sup>,所以使用过一次的催化剂中存在 Cu(Ⅰ)和 Cu(Ⅱ)<sup>[27]</sup>. 使用一次的催化剂中出现 Cu(Ⅰ)峰表明催化剂中的 Cu<sup>2+</sup>有一部分变成了 Cu<sup>+</sup>. 所以,催化剂重复使用中催化性能的下降是由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和催

化剂作用,Cu<sup>2+</sup> 活性成分流失而造成的.

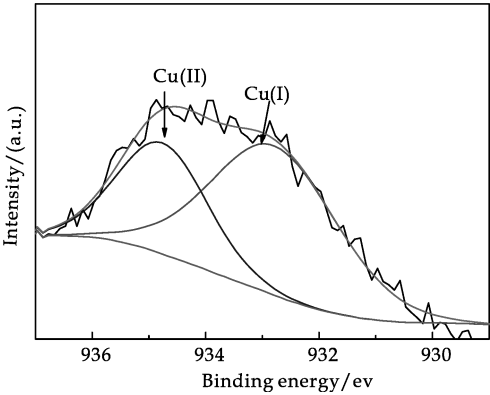


图 3 使用一次草酸铜的 Cu 2p XPS 图

3 结论

采用沉淀法由铜盐和草酸制备草酸铜,该方法具有操作简单,成本低等优点. 通过 XRD、SEM、XPS 等表征手段,证明了制备的化合物为斜方晶系草酸铜晶体,而且颗粒较小,粒径比较均匀. 催化苯氧化实验表明,制备的草酸铜可用作苯直接氧化制备苯酚的催化剂,并且表现出较高的催化活性和催化剂稳定性. 草酸铜催化苯直接氧化制备苯酚的最优反应条件为:苯(1.0 mL)、乙腈(3.0mL)、草酸铜(100 mg)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5.0mL)、反应温度 70 ℃、反应时间 4 h,苯酚的产率为 13.1%. 因此,草酸铜可以作为一种成本低、稳定性好的催化剂催化苯直接氧化制备苯酚反应.

参考文献

[1] 冯素姣,张 丽,任远航,等. Keggin 型杂多酸铯盐催化苯氧化反应[J]. 化学学报,2012,70(22):2 316-2 322.

[2] 蒋斯扬,孔 岩,吴 丞,等. 高 Cu 含量 MCM-41 在苯直接氧化反应中的催化性能[J]. 催化学报,2006,27(5): 421-426.

[3] 王 晓,张天永,姜 爽,等. 含铁催化剂催化苯直接氧化制备苯酚的研究进展[J]. 化工进展,2015,34(2): 381-388.

[4] 翟庆辉,刘 欢,顾婷婷,等. Keggin 结构磷钼钒酸催化苯直接氧化[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2014,27(2): 52-55.

[5] Xu D, Liu L L, Zhao Z L, et al. Preparation and characterization of mesoporous Ag/VO<sub>(x)</sub>-TiO<sub>2</sub> employed for catalytic hydroxylation of benzene[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2014, 14(6): 242-246.

[6] Liu H, Lu G Z, Guo Y L, et al. Effect of pretreatment on properties of TS-1/diatomite catalyst for hydroxylation of phenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in fixed-bed reactor[J]. Catalysis Today, 2004, 93-95(3): 353-357.

[7] Wang D K, Wang M T, Li Z H. Fe-based metal-organic frameworks for highly selective photocatalytic benzene hydroxylation to phenol[J]. Acs Catalysis, 2015, 5(11): 6 852-6 857.

- [8] 任永利,米镇涛. 过氧化氢氧化苯制苯酚的催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2002, 21(11): 827-830.
- [9] Yuan C Y, Gao X H, Pan Z S, et al. Molybdovanadophosphoric anion ionic liquid as a reusable catalyst for solvent-free benzene oxidation to phenol by  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. Catalysis Communications, 2015, 58: 215-218.
- [10] Guo B, Zhu L, Hu X, et al. Nature of vanadium species on vanadium silicalite-1 zeolite and their stability in hydroxylation reaction of benzene to phenol[J]. Catalysis Science & Technology, 2011, 1(6): 1 060-1 067.
- [11] Guo B Y, Bo S, Yan P, et al.  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ @C spheres as an excellent catalyst for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(3): 935-937.
- [12] Borah P.  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  encapsulated in graphene oxide as a heterogeneous catalyst for selective hydroxylation of benzene to phenol[J]. Green Chemistry, 2016, 18(2): 397-401.
- [13] Ma Y M, Ren X Y, Wang W T, et al. Hydroxylation of benzene to phenol on  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ @C with hydrogen peroxide [J]. Reaction Kinetics Mechanisms & Catalysis, 2016, 117(2): 693-704.
- [14] Wang W T, Ding G D, Jiang T, et al. Facile one-pot synthesis of  $\text{V}_x\text{O}_y$ /C catalysts using sucrose for the direct hydroxylation of benzene to phenol[J]. Green Chemistry, 2013, 15(5): 1 150-1 154.
- [15] Hu L Y, Yue B, Chen X Y, et al. Direct hydroxylation of benzene to phenol on Cu-V bimetal modified HMS catalysts[J]. Catalysis Communications, 2014, 43(2): 179-183.
- [16] Xu D, Jia L H, Guo X F. Cu-doped mesoporous VO-TiO<sub>2</sub> in catalytic hydroxylation of benzene to phenol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(2): 341-350.
- [17] Samia A K, Islam H E M, Lateefa A, et al. Preparation and surface characterization of CuO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(19): 7 617-7 624.
- [18] Makgwane P R, Ray S S. Hydroxylation of benzene to phenol over magnetic recyclable nanostructured CuFe mixed-oxide catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2015, 398: 149-157.
- [19] Yamada M, Karlin K D, Fukuzumi S. One-step selective hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide catalysed by copper complexes incorporated into mesoporous silica-alumina [J]. Chemical Science, 2016, 7(4): 2 856-2 863.
- [20] 杨 焰, 李德良, 邓瑞帅. 微蚀废液中铜回收工艺研究 [J]. 中南林业科技大学学报(自然科学版), 2010, 30(5): 160-162.
- [21] 石 磊, 李金英, 赵志军, 等. 反萃沉淀法制备草酸铜超细粉体[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(11): 1 292-1 298.
- [22] Acharyya S S. Facile synthesis of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel nanoparticles: A recyclable heterogeneous catalyst for the one pot hydroxylation of benzene [J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(12): 4 232-4 241.
- [23] Tang Y, Zhang J. Direct oxidation of benzene to phenol catalyzed by vanadium substituted heteropolymolybdic acid [J]. Transition Metal Chemistry, 2006, 31(3): 299-305.
- [24] Chen J, Gao S, Xu J. Direct hydroxylation of benzene to phenol over a new vanadium-substituted phosphomolybdate as a solid catalyst [J]. Catalysis Communications, 2008, 9(5): 728-733.
- [25] Tanarungsun G, Kiatkittipong W, Praserttham P, et al. Ternary metal oxide catalysts for selective oxidation of benzene to phenol [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2008, 14(5): 596-601.
- [26] Ghodselahi T, Vesaghi M A, Shafiekhani A, et al. XPS study of the Cu@Cu<sub>2</sub>O core-shell nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2 730-2 734.
- [27] Martínez J M L, Rodríguez Castellón E, Sánchez R M T, et al. XPS studies on the Cu(I, II)-polyampholyte heterogeneous catalyst: An insight into its structure and mechanism [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2011, 339(1-2): 43-51.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 84 页)

- [11] 王海花,孙成林,费贵强,等. N-甲基二乙醇胺用量对水性阳-非离子聚氨酯溶液性能的影响[J]. 高分子学报, 2015(12): 1 456-1 463.
- [12] Bowers J, Butts C P, Martin P. J, et al. Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids [J]. Langmuir, 2004, 20(6): 2 191-2 198.
- [13] 张 旗. 新型长链头基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及其吸附、聚集行为研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2012.
- [14] 谭景林. 阳离子有机硅表面活性剂的制备及其聚集行为的研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
- [15] 华继军. 水分散有机硅-聚氨酯嵌段共聚物的合成与性能 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [16] 张怀文, 杜 森, 王 楠, 等. 拒水型有机硅改性聚氨酯嵌段共聚物的合成与表征 [J]. 高分子学报, 2013(1): 63-69.
- [17] And Y L, Alexandridis P. Cosolvent effects on the micellization of an amphiphilic siloxane graft copolymer in aqueous solutions [J]. Langmuir, 2002, 18(11): 4 220-4 231.
- [18] Guido Kickelbick, Josef Bauer, Nicola Huesing, et al. Aggregation behavior of short-chain pdms-b-peo diblock copolymers in aqueous solutions [J]. Langmuir, 2003, 19(24): 10 073-10 076.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0102-08

# 基于成本级差分析的油气 储量等级评价方法研究

陈 璐<sup>1</sup>, 陈民锋<sup>1\*</sup>, 王兆琪<sup>1</sup>, 张琪琛<sup>1</sup>, 李春明<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249; 2. 中国石油大庆油田公司 第十采油厂, 黑龙江 大庆 166405)

**摘 要:**储量资源是油气公司的重要资产,对油气储量价值进行合理评估,有利于科学开采油气资源以及优化投资组合.科学地评价油气资源价值就是对油气资源进行价值分级.由于储量资源受地质、所处地理位置、交通运输和油藏开发等不同条件的影响,各储量资源会形成不同的级差成本.基于级差成本原理以及油气田勘探开发生产过程的条件,对储量价值评估指标进行选取,构建指标样本集.采用多元回归和德尔菲法对初步选取的 21 个储量价值评估指标的特征值进行量化表征,应用主成分分析法提取出构成总成本的 5 类成本级差即外部成本级差、集输成本级差、投资成本级差、开采成本级差和生产成本级差,建立了各成本级差与单因素之间的关系以及储量价值评价指标体系的三级分层结构,进而可以确定不同评价指标的影响权重,最终得到对油气储量的优劣等级进行评价.通过基于成本级差的评价体系建立,可定量表征油气储量的价值等级,为合理评估油田储量价值提供有利的支持.

**关键词:**油气储量; 价值等级; 成本级差; 评价体系; 因子特征值

**中图分类号:**TE348      **文献标志码:**A

## Evaluation study on value ranking of oil and gas reserves based on cost differential

CHEN Lu<sup>1</sup>, CHEN Min-feng<sup>1\*</sup>, WANG Zhao-qi<sup>1</sup>, ZHANG Qi-chen<sup>1</sup>, LI Chun-ming<sup>2</sup>

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. Tenth Oil Production Plant, PetroChina Daqing Oil Field Company, Daqing 166405, China)

**Abstract:** Oil and gas reserves is one of the most important assets of oil and gas companies. Rational assessment of reserves value is both conducive to scientific developing and investment portfolio. Consequently, a comprehensive evaluation system and standards for value classification of oil and gas reserves should be established. Scientifically evaluating the oil and gas reserves value is to classify the oil and gas reserves value. Due to various influences by geology, geographical location, transportation and reservoir development, reserve of resources

\* 收稿日期:2016-09-21  
基金项目:国家科技重大专项项目(2016ZX05033005-007)  
作者简介:陈 璐(1991—),女,黑龙江大庆人,在读硕士研究生,研究方向:油气田开发系统理论方法、提高采收率技术  
通讯作者:陈民锋(1971—),男,河南清丰人,副研究员,博士,研究方向:油气田开发系统理论方法、提高采收率技术,cmfllp96@126.com

may gain differential cost. In the light of the theory of cost differential and the characteristic of the exploration and development of the oil and gas resources, reserves value evaluation indicators have been selected and the sample set has also been established. The eigenvalue of reserves 21 value indicators has been quantified by applying multiple regression and delphi method and then 5 main types of cost differential which include external cost differential, transportation cost differential, investment cost differential, exploitation cost differential and production cost differential have been determined by applying principal component analysis. Consequently, not only the relationship between different kinds of cost differential and value indicators, but also the assessment models of oil and gas reserves value has been established. On basis of that, influence weight of total 21 indicators and value ranking of reserves can be derived, which will provide favorable support for scientific and reasonable value evaluation of oil and gas reserves.

**Key words:** oil and gas reserves; value classification; cost differential; assessment system; factor eigenvalue

## 0 引言

油气资源是人类赖以生存和发展的重要自然资源之一,同时也是油气公司最重要的资产.对油气储量价值进行合理评估是石油企业投资决策的基础,能促进企业整体效益的提高与油气储量利用价值的最大化,对科学开采油气资源,节约和充分利用油气资源具有重要的理论和现实意义<sup>[1-3]</sup>.目前,国内外很多学者对油气储量价值评估进行了大量的研究,提出了一些评估方法和模型,对指导油气生产管理起到了一定的作用.国内外常用的方法和模型几乎都是基于油气储量的价值形成方面分析,有其自身的特点和适用条件,但对投资、生产经营中各个方面考虑不全<sup>[4-6]</sup>.

由于油气储量资源受地质条件、储量大小、开采难易程度以及油气田所处地理位置、交通运输条件、自然环境等诸多主、客观因素的影响,将导致不同油气藏勘探成本和开发及开采成本的不同,进而使得不同油气田储量资源在勘探开发过程中形成成本级差,进而影响到油气储量的价值评估结果<sup>[7-12]</sup>.成本级差将油气储量的价值与油气田资源条件的差异紧密地联系起来,因此,为科学合理地评价油气储量价值,可以通过对大量矿场实际数据的比较分析,确定不同条件下油气储量资源的价值等级参数,对油气田资源进行优劣等级评价,即价值分级<sup>[13-16]</sup>.

通过系统调研国内外储量价值的研究方法,总结发现储量价值具体体现在“油田外部条件、储量级别、内部开采条件”等三大类指标上,因此,从“油藏的外部情况”、“储量等级”和“油藏内部开发条

件”三个方面归纳分析影响储量价值的各项指标<sup>[17-21]</sup>.

首先调研收集油田基本信息,初步筛选出 21 个反映油田指标数据,进而应用德尔菲法和多元回归方法定量表征单个影响因素指标的评估价值,并得到各因素评估价值的相对变化特征值;在此基础上,应用主成分分析法提取出构成总成本的 5 类成本级差即外部成本级差、集输成本级差、投资成本级差、开采成本级差和生产成本级差,建立了各成本级差与单因素之间的关系以及评估层级结构.最后结合权重和相对变化特征值,计算分别得到各油田“外部开发条件、储量等级、油藏内部开采条件”三个方面的级差等级值,如图 1 所示,进而可以综合评价油田储量价值.

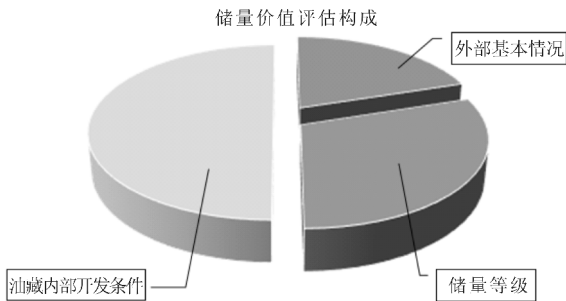


图 1 储量价值评估构成示意图

## 1 油气储量价值分级评价量化矩阵的建立

### 1.1 油气储量价值等级评价的步骤

为结合成本级差,科学合理地评价油气储量价值等级,计算思路及步骤如下:



(1)确定影响储量资源价值的地质、自然和社会经济等方面的客观因素,并对资源条件因素进行基本的分层分类,初步确定油气资源价值的分级模型;

(2)采用多元回归和德尔菲法对全部指标因素进行量化,并在此基础上划分各个指标的下等级,确定其不同等级取值对储量价值影响的特征值,即等级影响程度值;

(3)应用数学方法提取影响储量价值的主成分,根据各主分包含的具体指标明确其基于成本级差概念的物理意义,同时得到下层各因素对上层成本级差影响的权系数,由此建立确定储量价值等级的数学模型;

(4)得出评价油气储量价值分级的数学模型后,在具体评价某一油气田储量价值等级时,只需将所需油气田资料数据输入分级模型,即可计算出资源等级.

1.2 渗流方程及其基本解

分别从“外部开发条件、储量等级、油藏内部开采条件”三个方面对储量价值评估指标进行选取,构建指标样本集,如表 1 所示. 综合分析储量价值评价的构成,共有 30 个影响指标,为保证后续评价层级即影响权重的准确性,需去除同类中相关性较强的指标后得到 21 个指标参数进行研究,如表 1 所示.

表 1 储量价值评估指标样本库

类别		构成		去除相关性较强的指标
储量 价值 评价 指标 集合	外部 开发 条件	基本属性	地貌特征	地貌特征
			油气藏构造	油气藏构造
			海上油藏水深	海上油藏水深
			储层岩性	储层岩性
		集输能力	集输距离	集输距离
			集输方式	集输方式
			集输设备条件	集输设备条件
			地面原油品质	地面原油品质
	储量 等级	储量 等级	储量探明程度	储量探明程度
			探明地质储量大小	探明地质储量大小
			储量丰度	储量丰度
		开采 条件	资源类型	资源类型
			储集类型	储集类型
			驱动类型—开发方式	驱动类型—开发方式
			采油方式	采油方式
			油气藏埋深	油气藏埋深
			目前地层压力	
			地层温度	
油藏 内部 开采 生产 条件		生产 条件	有效厚度	有效厚度
			孔隙度	孔隙度
			渗透率	渗透率
			非均质性	非均质性
地下原油粘度	地下原油粘度			
原油密度	原油密度			
凝固点	凝固点			
含硫量	含硫量			
原油体积系数	原油体积系数			
饱和压力	饱和压力			
采油速度／采气速度	采油速度／采气速度			
经济有效采收率	经济有效采收率			

1.3 评估指标量化处理的特征值表征方法

由于各个评估指标对各级各类成本级差的影响作用程度不同,影响程度值即为评估指标的特征

值. 将评估指标特征值在 0~1 间量化表征,便于后续应用主成分法分析. 21 个指标可以分为以下两类:①评估指标为定性、类别型指标,即非数量因子;②评估指标为定量、数学关系型指标,即数量因

子. 两种不同类型评估指标的特征值量化方法不同.

1.3.1 确定非数量因子的特征值

在确定非数量因子等级尺度和特征值时, 首先列出该因子的各种可能取值情况, 然后采用德尔菲法征询专家不同因子取值对相应成本部分的影响程度, 在收集整理专家意见的基础上得出非数量因子的等级尺度及各等级的特征值<sup>[22,23]</sup>.

德尔菲法, 又名专家评判法, 是一种采用专家匿名发表意见的方式, 通过多轮次调查专家对问卷所提问题的看法, 经过反复征询、归纳、修改, 最后汇总成专家基本一致的看法, 作为最终结果. 这种方法具有广泛的代表性, 较为可靠<sup>[24]</sup>. 德尔菲法的主要步骤包括: 调查表的设计, 专家的选择, 结果处理和预测过程. 接下来以“油气藏构造”为例, 具体阐述利用德尔菲法确定非数量因子的特征值的过程. 主要步骤如下:

(1) 设计调查表结构、设定基准值: 假设对外部成本不考虑其他因素, 以成本最高的特征值为基准 1.

例如在不同油气藏构造类型中, 复合构造的勘探开发时所需成本最高, 则特征值为基准 1, 油气藏构造特征值调查表如表 2 所示.

表 2 油气藏构造特征值调查表	
油气藏构造类型	相当于标准的倍数
简单构造	Z
简单断块、断层	Y
岩性构造	X
复合构造	1

(2) 专家评判: 由专家给出其他因子类型所需成本相对于最高成本的倍数, 如其他油气藏构造所需成本相对于复合构造成本的倍数.

专家评判是德尔菲法的评价结果优劣的关键. 对本模型来说, 专家要有丰富的实践经验和较高理论水平, 专家的代表面要广, 专家总体具有权威性.

(3) 数据统计处理: 假定专家 N 人, 统计变量一般有很多个取值, 对每一个“定类变量”取其“众值(即出现频率最高对应的值)”做为其估计值. 以“简单构造”为例, 不同专家给出成本相对倍数如表 3 所示.

表 3 简单构造特征值专家评价统计表	
简单构造	相当于标准的倍数
专家 1	0.36
专家 2	0.42
...	...
专家 xxx	0.46

对 N 个专家给出的 M 个数据进行分析, 得到

“简单构造”相对于“复合构造”成本相对倍数的频率及累计频率分布, 如图 2 所示.

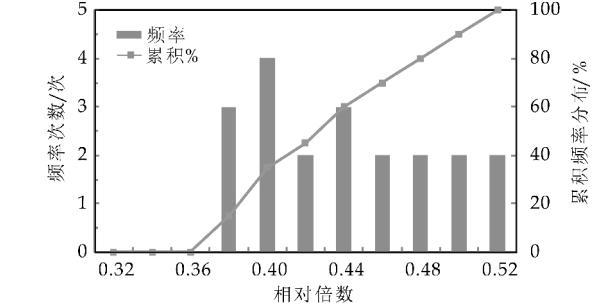


图 2 简单构造特征值频率分布图

可以看出, 专家评判中 0.4 出现频率最高, 为“简单构造”成本相对倍数的众值, 即取做特征值. 同理得到其他两类构造的特征值, 进而得到全部特征值如表 4 所示.

表 4 油气藏构造特征值表	
油气藏构造类型	相当于标准的倍数
简单构造	0.4
简单断块、断层	0.68
岩性构造	0.8
复合构造	1

1.3.2 确定数量因子的特征值

数量因子在量化过程中, 利用多元回归法分析现有的大量数据, 总结得到各个指标分别与勘探开发投资成本的关系, 并由此进行分级和确定其特征值. 下面以“储量大小”为例, 具体阐述数量因子特征值的确定过程.

(1) 建立评价指标与相应成本间的函数关系: 收集样本数据, 用“数学拟合回归”得到储量大小与单位投资成本之间的数量关系, 如图 3 所示.

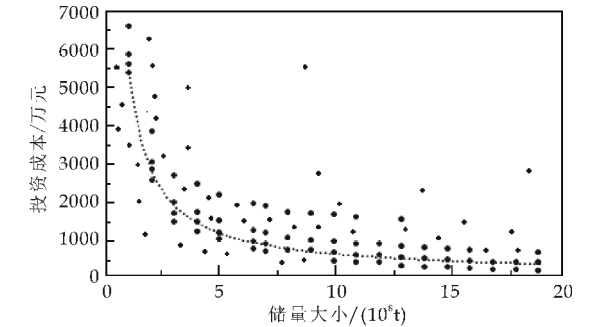


图 3 储量大小与单位投资成本之间的数量关系

$$y = 6.089 + 5\,542.265\,5/x \tag{1}$$

式(1)中:  $x$  为储量,  $y$  为单位储量投资成本.

从回归系数  $a = 6.089$ ,  $b = 5\,542.265\,5$ , 得知“储量大小”为定量正向性指标, 即储量增大, 单位投资成本减小, 与实际情况相符.

确定各指标同单位成本之间的函数关系后, 对

指标进行分级,并确定其相应的特征值. 确定因子等级尺度要注意尽可能使样本数据均匀分布在各等级间.

(2)特征值的确定:按照储量大小分类标准对收集样本分析统计如表 5 所示.

表 5 油气田储量大小分类

油田类型	标准范围 /( $\times 10^8$ t)	油田个数	比例/%
特大油田	$>10$	26	8.6
大型油田	$1\sim 10$	146	48.4
中型油田	$0.1\sim 1$	120	39.7
小型油田	$<0.1$	10	3.3

(3)确定每组储量等级的特征值:上述统计分组的方式为“组距分组”,在“组距分组”中,用“组中值”代表每组的特征,再根据回归得到储量大小与投资成本间的数量关系,量化每组对应的单位投资

表 7 油气储量等级评价特征值量化矩阵

技术参数			参数取值与与成本贡献程度的关系					评估量化表征结果				
类别	构成	成本高	较高	中等	较低	成本低	成本高	较高	中等	较低	成本低	
外部 开发 条件	基本 属性	地貌特征	海上	沼泽	沙漠	丘陵	平原	1	0.60	0.45	0.36	0.12
		油气藏构造	复合构造	岩性构造	断块	简单构造		1	0.80	0.68	0.40	／
		海上油藏水深	超深海 >1 500 m	深海 400～ 1 500 m	滩浅海 0～ 400 m			1	0.33	0.09	／	／
		储层岩性	变质岩	火成岩	碳酸盐岩	砂岩		1	0.78	0.38	0.32	／
	集输 能力	集输距离	长	中长	一般	较短	短	1	0.77	0.50	0.31	0.17
		集输方式	公路	铁路	内陆河运	海上	管道	1	0.09	0.076	0.073	0.036
		集输设备条件	防腐	脱硫	防蜡	防水合物	加热	1	0.80	0.70	0.62	0.45
		地面原油品质	差	较差	一般	较好	好	1	0.60	0.42	0.29	0.18
	储量 等级	储量探明程度	预测储量	控制储量	基本探明	未开发	已开发	1	0.60	0.45	0.36	0.12
		探明地质储量大小	小型油田	中型油田	大型油田	特大油田		1	0.18	0.015	0.01	／
		储量丰度	特低丰度	低丰度	中丰度	高丰度	特高丰度	1	0.60	0.33	0.20	0.10
储量 价值 评估 参数		资源类型	中深海	滩浅海	页岩、致密 油气	煤层气	陆上常规	1	0.50	0.32	0.28	0.18
		储集类型	中深海	滩浅海	页岩、致密 油气	煤层气	陆上常规	1	0.76	0.58	0.35	0.23
	开采 条件	驱动类型一 开发方式	注蒸汽	注热水	注气	注水	自喷	1	0.60	0.45	0.36	0.12
		采油方式	热采管柱	压裂投产	酸化投产	机械采油	抽油机	1	0.80	0.7	0.62	0.45
	油藏 内部 开采 生产 条件	油气藏埋深	超深层 >4 000 m	3 200～ 4 000 m	2 400～ 3 200 m	1 500～ 2 400 m	浅层< 1 500 m	1	0.50	0.32	0.28	0.18
		有效厚度	薄<1	较薄 1～10	中等 10～30	较厚 30～50	厚 >50	1	0.60	0.45	0.36	0.12
		渗透率	超低一致密 <1	特低 1～10	低 10～50	中 50～500	高 >500	1	0.80	0.38	0.19	0.07
	生产 条件	非均质性	强	较强	中等	较弱	弱	1	0.60	0.42	0.29	0.18
		地下原油粘度	特超稠油	普通稠油	高粘	中粘	低粘	1	0.78	0.38	0.32	0.13
饱和压力		高	较高	中等	较低	低	1	0.80	0.70	0.62	0.45	

2 油气储量等级评价体系的建立

2.1 基于主成分分析法的油气储量分级评价

已得到  $n$  个油田的 21 项指标的特征值,形成样本分析库,如表 8 所示,进行主成分分析. 主成分分析法是一种降维的统计分析方法,将原来变量重新组合成一组相互无关的几个综合变量,根据实

成本. 因子各等级尺度所对应的特征值是一个相对值,以成本最高的储量级别为基准,即假设“小型油田”的评估特征值为 1,特征值即为评估对象投资成本与基准投资成本的比值,最终得到各储量大小等级对应的特征值如表 6 所示. 其中,“组中值”为分组上限和下限的算术平均值.

表 6 油气田储量大小特征值

储量大小 /( $\times 10^8$ t)	组中值	单位投资成本	特征值
$>10$	取 10	560	0.01
$1\sim 10$	6.5	858	0.015
$0.1\sim 1$	0.55	10 082	0.18
$<0.1$	取 0.1	55 428	1

基于上述两种方法计算得到全部 21 个指标对相应成本部分的特征值,如表 7 所示.

际需要从中取出几个较少的总和变量尽可能多地反映原来变量的信息,通过计算主成分对各评价指标的方差贡献以及主成分与评价指标间的相关系数,建立起储量价值评价指标体系的分层结构.

选取  $n$  个油田的 21 项指标的特征值,则有原始数据矩阵:

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{np} \end{pmatrix} \quad (2)$$

式(2)中: $x_{ij}$ 的第一个下标*i*是油田样本单位,第二个下标*j*是第*j*个指标变量, $x_{ij}$ 表示第*i*个油田的第*j*个指标影响储量价值的特征值。

为了消除各项指标之间在量纲化和数量级上的差别,对指标数据进行标准化:

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad (3)$$

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (i=1,2,\cdots,n; j=1,2,\cdots,p) \quad (5)$$

得到标准化矩阵:

$$Z = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} & \cdots & z_{1p} \\ z_{21} & z_{22} & \cdots & z_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ z_{n1} & z_{n2} & \cdots & z_{np} \end{pmatrix} \quad (6)$$

根据标准化后的数据矩阵建立协方差矩阵*R*,协方差矩阵是反映数据之间相关关系密切程度的统计指标,值越大,说明有必要对数据进行主成分分析。

对于变量  $x_1, x_2, \cdots, x_p$  的相关系数矩阵:

$$R = \frac{1}{n} Z^T Z \quad (7)$$

根据协方差矩阵*R*求出特征值、主成分贡献率和累计方差贡献率,确定主成分个数。

求解协方差矩阵*R*的特征方程: $|\lambda \cdot E - R| = 0$ ,求出特征值 $\lambda_i$ 。特征值是各主成分的方差,它的大小反映了各个主成分的影响大小,即主成分的贡献率 $\omega_i = \lambda_i / \sum_{j=1}^p \lambda_j$ ,累计贡献率 $\sum_{j=1}^m \lambda_j / \sum_{j=1}^p \lambda_j$ 。根据选取主成分个数的原则,要求特征值大于1或累计贡献率达80%~95%后对应的各成分 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_m$  ( $m \leq p$ ),其中*m*即为主成分的个数。

通过对21个变量采取主成分分析,提取因子,可提取5个主成分作为原有21个变量的主因子。这5个主成分的方差贡献率分别为12.44%、12.26%、27.29%、19.95%和17.54%,可以反映原有21个指标变量89.47%的信息量,具有较高的构建效度。

旋转后的因子得分矩阵如表8所示,反映各主成分在原始变量上的负荷,即各成分与原始21个因子的相关关系。

按照各因子所包括的主要题项的含义对其进行命名,模型结果显示:

主成分1包含了地貌特征、油气藏构造、海上油藏水深、储层岩性等4个变量,由于这些变量都是油气藏的外部条件,外部自然条件差则油田经营获得所需各项生产要素、取得外部支持的难度也大,由此所带来的成本称为外部成本,导致的成本级差称为外部成本级差,因此将主成分1命名为外部成本级差。

主成分2包含了集输距离、集输方式、集输设备条件、地面原油品质4个变量,反映了油田的集输条件的优劣。而油田的集输条件的优劣直接影响了原油生产销售过程中集输成本的高低,集输条件好则集输成本低,反之则高。因此将主成分2定义为由集输条件好坏形成的原油生产经营成本级差——集输成本级差。

主成分3包含了储量探明程度、探明地质储量大小和储量丰度3个变量,直接表征了油田的储量规模,储量规模越大,勘探、开发工程建设投资的规模效益越高,单位储量投资成本、单位产量生产成本就越低,从而带来成本级差。因此将成分3命名为投资成本级差。

主成分4包括资源类型、储集类型、驱动类型即开发方式、采油方式、油气藏埋深5个变量,具体影响着油田的开采成本,因而命名为开采成本级差。

主成分5包括有效厚度、渗透率、非均质性、地下原油粘度以及饱和压力等5个变量,反映油田所需的生产成本,命名为生产成本级差。生产成本即井的产出、油气在地面进行处理、送至外输站所发生的成本费用,包括油田及地面设施的维护管理费、材料、人工费用,包括井下作业及三脱费用等。

根据因子分析结果建立起储量价值评价指标体系的三级分层结构。在该三层结构中,第一层次是目标层,作为一级指标层,即为最终油田的储量价值;第二层次是准则层,作为二级指标层,即5类成本级差;第三级则是各类具体的构成因素,为三级指标层。在储量价值评价过程中,科学有效的评价指标体系的建立是后期评价、得到具体评语的基础,可定量表征油气储量的价值等级,为合理评估油田储量价值提供有利的支持。



表 8 正交旋转后的因子分析结果

技术参数		主成分载荷				
类别	构成	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4	主成分 5
		外部成本级差	集输成本级差	投资成本级差	开采成本级差	生产成本级差
储量 价值 评估 参数	地貌特征	0.667	0.35	−0.108	−0.223	0.16
	油气藏构造	0.553	0.145	0.121	0.388	0.067
	海上油藏水深	0.632	0.119	0.333	0.158	0.439
	储层岩性	0.531	0.132	0.194	0.466	0.09
	集输距离	0.23	0.644	−0.084	0.202	0.082
	集输方式	0.269	0.551	−0.137	0.236	0.102
	集输设备条件	0.168	0.629	−0.017	0.23	0.074
	地面原油品质	0.029	0.751	−0.114	0.269	0.24
	储量探明程度	0.246	0.11	0.716	0.074	0.162
	探明地质储量大小	0.264	0.148	0.798	0.319	0.143
	储量丰度	−0.113	0.142	0.825	−0.123	0.101
	资源类型	0.044	0.052	0.11	0.795	0.166
	储集类型	0.339	0.24	0.35	0.665	−0.033
	驱动类型—开发方式	0.236	0.162	0.145	0.777	0.459
	采油方式	0.359	0.143	0.009	0.773	−0.06
	油气藏埋深	0.194	0.101	0.171	0.785	0.22
	有效厚度	0.024	0.117	0.216	0.274	0.827
	渗透率	0.229	−0.017	0.075	0.092	0.792
	非均质性	−0.006	0.027	0.16	−0.004	0.774
	地下原油粘度	0.337	0.33	0.174	0.284	0.726
	饱和压力	−0.114	−0.014	0.083	0.046	0.679

2.2 储量等级影响因素的权重确定

在利用主成分分析方法建立储量价值评估指标体系的过程中,可以根据主成分的贡献率和因子得分系数得到储量等级影响因素的权重.在统计分析中,因子得分系数矩阵中的回归系数反映了变量的变化对主成分的影响权重,贡献率则表征各主成分对一级目标指标的影响程度.因此,分别对 5 类成本级差的贡献率以及因子得分系数进行归一化处理后,可以得到储量等级不同层级上影响因素的权重分配,结果如表 9 所示.

表 9 储量等级的影响因素及权重分配

技术参数			权重		
类别	构成		一级类别	二级单因素	综合权重
储量 等级 评价 参数	外部 开发 条件	①地貌特征	0.139	0.280	0.039
		②油气藏构造		0.232	0.032
		③海上油藏水深		0.265	0.037
		④储层岩性		0.223	0.031
		①集输距离	0.137	0.250	0.034
		②集输方式		0.214	0.029
		③集输设备条件		0.244	0.033
		④地面原油品质		0.292	0.040
	储量 等级	①储量探明程度	0.305	0.306	0.093
		②探明地质储量大小		0.341	0.104
		③储量丰度		0.353	0.108
	油藏 内部 开采 条件	①开发方式	0.223	0.205	0.046
		②采油方式		0.204	0.045
		③油气藏埋深		0.207	0.046
		④储集类型		0.175	0.039
		⑤资源类型		0.209	0.047
		①有效厚度	0.196	0.218	0.043
		②渗透率		0.209	0.041
		③非均质性		0.204	0.040
		④地下原油粘度		0.191	0.037
		⑤饱和压力		0.179	0.035

2.3 油气储量等级评价体系

根据主成分分析法的原理,利用参数对评价结果累计贡献率可以筛选出哪些指标对于储量价值评价不可或缺.考虑到实际过程中矿场资料的有限以及取值的不确定性,当选取的参数指标对评价结果的权重影响达到全部指标的 85%时,即认为指标可以完整代表油田的属性.故而推荐评价储量价值的指标参数 16 个,包括:地貌特征、海上油藏水深、集输距离、地面原油品质、储量探明程度、探明地质储量大小、储量丰度、开发方式、油气藏埋深、储集类型、资源类型、采油方式、有效厚度、渗透率、非均质性和地下原油粘度.

以 X-C 油田为例,对其储量价值等级进行了测算分析,结果如表 10 所示. X-C 为一陆上断块油

田,探明地质储量 2 200 万吨,储量丰度 191.3 万吨,油层埋深 1 467 米;原油比重 0.859、黏度为 13.4 mPa·s;弹性驱动,现阶段注水开发,开采出的原油采用管线运输.

根据公式(8)可以计算得到储量价值等级值:

$$G=(\lambda_{\text{外}}G_{\text{外}}+\lambda_{\text{集}}G_{\text{集}})+\lambda_{\text{投}}G_{\text{投}}+(\lambda_{\text{开}}G_{\text{开}}+\lambda_{\text{生}}G_{\text{生}})\tag{8}$$

式(8)中: $\lambda_{\text{外}}$ —外部成本级差权重, $\lambda_{\text{集}}$ —集输成本级差权重, $\lambda_{\text{投}}$ —投资成本级差权重, $\lambda_{\text{开}}$ —开采成本级差权重, $\lambda_{\text{生}}$ —生产成本级差权重; $G_{\text{外}}$ —外部成本级差等级值, $G_{\text{集}}$ —集输成本级差等级值, $G_{\text{投}}$ —投资成本级差等级值, $G_{\text{开}}$ —开采成本级差等级值, $G_{\text{生}}$ —生产成本级差等级值.

表 10 X—C 油田储量价值等级

油田	各成本级差等级值					储量价值等级
	外部成本级差	集输成本级差	投资成本级差	开采成本级差	生产成本级差	
X—C	0.26	0.22	0.41	0.28	0.32	0.32

3 结论

通过以上研究,可以得出以下认识:

(1)通过分析储量价值在“外部开发条件、储量等级、油藏内部开采条件”三个方面的主要体现,选取 21 个储量价值评估指标进行量化表征,应用主成分分析法提取出构成总成本的 5 类成本级差即外部成本级差、集输成本级差、投资成本级差、开采成本级差和生产成本级差,进而建立了各成本级差与单因素之间的关系以及评估层级结构,并得到各层评价指标的权重,最终得到对油气田储量资源的优劣等级评价.

(2)基于评价指标对评价结果累计贡献率的不同,筛选出储量价值评价时推荐的评估指标参数指标 16 个,可以在一定程度上解决因资料有限而无法合理评价储量价值等级的问题.

(3)基于成本级差的价值等级评价方法考虑的因素较全面,且不需要复杂的成本、产量等基础资料 and 预测数据,有效地规避了由于经营管理不善所造成的油田储量评估失真.

参考文献

[1] 张中华,刘传喜,袁向春,等. 未开发储量价值量评价思路及方法[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2007,22(1):115-118.

[2] 胡 健,刘永爱,蒲志仲,等. 油气探明储量的价值分级模

型设计[J]. 石油学报,1998,19(1):38-46.

[3] 查全衡. 石油、天然气资源评价与储量计算[M]. 北京:古潜山编辑部,1989:55-78.

[4] 刘 彬. 基于因子分析法的绿色供应商评价指标权重的确定[J]. 流通经济,2011,24(9):99-100.

[5] 胡 健,赵广长. 油气资源多因子综合分级方法和分级模型[J]. 国际石油经济,1994,2(1):44-47.

[6] 刘永爱,刘亚莉. 基于多属性决策的天然气储量评价方法研究[J]. 西安石油大学学报(社会科学版),2011,21(2):5-9.

[7] Dennis Denney Mavor. Rejuvenation of a mature asset[J]. Journal of Petroleum Technology,2010,54(1):33-34.

[8] 陆添超,康 凯. 嫡值法和层次分析法在权重确定中的应用[J]. 软件开发与设计,2009,20(11):19-21.

[9] 王俊魁. 油气藏工程方法研究与应用[M]. 北京:石油工业出版社,1998:66-93.

[10] 刘永爱,董鸣皋. 基于多属性决策的未动用油气储量评价方法研究[J]. 统计与信息论坛,2010,25(9):78-81.

[11] 田水承,薛明月,李广利,等. 基于因子分析法的矿工不安全行为影响因素权重确定[J]. 矿业安全与环保,2013,40(5):113-116.

[12] 李志学,张宝娟. 石油储量价值评估方法及其参数分析[J]. 地质技术经济管理,2004,26(6):58-64.

[13] 杨怀义,赵庆飞,冯 方,等. 石油储量价值评估——超额收益综合法评价石油储量价值[J]. 石油天然气学报(江汉石油学院学报),2006,28(3):415-418.

[14] 王化增,迟国泰,程砚秋. 基于 BP 神经网络的油气储量价值等级划分[J]. 中国人口·资源与环境,2010,20(6):41-46.

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0110-04

# 基于分形理论的致密气藏束缚水饱和度计算模型研究

刘广峰, 王文举, 张红玲, 潘少杰, 白耀星, 王 猛

(中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249)

**摘 要:**运用分形理论建立了致密砂岩气藏束缚水饱和度的理论计算方法,根据毛管束模型,基于毛管大小分布和迂曲度所具有的分形特征,系统考虑毛细管和薄膜两种束缚水存在形式,建立了考虑孔隙分布和温度、压差等条件的束缚水饱和度计算模型,与所对应的核磁共振法实验测试结果相比,新方法的计算结果精度高,可用于计算致密砂岩在不同温度、压差条件下的束缚水饱和度.敏感性分析结果表明,温度越高,压差越大,岩心束缚水饱和度越低,相同驱替压差条件下高温与常温相比,束缚水饱和度最多可降低 15.3%,相同温度条件下驱替压差升高 1 MPa,束缚水饱和度最多可降低 14.1%.

**关键词:**致密砂岩; 束缚水; 分形理论; 计算模型; 核磁共振

**中图分类号:**TE311      **文献标志码:**A

## Study on calculation method of irreducible water saturation in tight sandstone gas reservoirs based on fractal theory

LIU Guang-feng, WANG Wen-ju, ZHANG Hong-ling, PAN Shao-jie,  
BAI Yao-xing, WANG Meng

(MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** The theoretical calculation method of irreducible water saturation of tight sandstone gas reservoir is established by using fractal theory. According to the capillary bundle model based on fractal characteristics of capillary size distribution and tortuosity and considering the existence form of two kinds of irreducible water in capillary and film, the irreducible water saturation calculation model is established with the consideration of the pore distribution, temperature and driving pressure conditions. Compared with NMR method, the calculation method is credible. It can be used to calculate irreducible water saturation of different cores under different temperature and pressure difference. The results of sensitivity analysis show that the higher the temperature, the larger the pressure difference, the lower the irreducible water saturation is. Under the same driving pressure condition, the irreducible water saturation at high temperature can be reduced by up to 15.3% compared with that at normal temperature. Under the same temperature condition, the driving pressure increases 1 MPa, and

\* 收稿日期:2016-11-16  
基金项目:国家自然科学基金项目(51404282); 中国石油科技创新基金项目(2014D-5006-0215); 中国石油大学(北京)科研基金项目(2462015YQ0217)  
作者简介:刘广峰(1970—),男,山东东平人,讲师,博士,研究方向:油气田开发工程

the irreducible water saturation can be reduced by up to 14.1%.

**Key words:** tight sandstone; irreducible water saturation; fractal theory; calculation model; nuclear magnetic resonance

## 0 引言

存在于油气储层岩石表面、孔缝角隅以及微毛细管孔道中不可流动的束缚水对于低渗致密砂岩气藏开发具有重要影响<sup>[1]</sup>。作为气体单相和气水两相渗流的临界参数,束缚水饱和度是储层评价、产能预测和储量计算的基础参数<sup>[2-4]</sup>。为了准确测定低渗气藏束缚水饱和度,开发和应用了核磁共振、气水相渗、压汞、离心毛管力、气驱水等实验方法,然而由于毛管分布、孔喉结构、测量标准、实验条件、控制参数等不尽相同,造成测试结果差异较大<sup>[5-8]</sup>,因此有必要根据毛管分布、孔喉结构等束缚水控制因素,从机理上进行理论研究。基于作为多孔介质的砂岩,其孔隙结构所具有的分形特征<sup>[9,10]</sup>,运用分形理论建立了致密砂岩束缚水饱和度计算模型。

## 1 束缚水赋存状态

束缚水主要以图 1 所示的两种形式存在<sup>[11]</sup>。一种是由于驱动压力不足以克服毛管力而滞留在微小孔隙中造成的毛细管束缚水,如图 1(a)所示;另一种是因亲水岩石表面分子作用力而滞留在大孔隙壁上的薄膜束缚水,如图 1(b)所示。



(a) 毛细管束缚水



(b) 薄膜束缚水

图 1 束缚水赋存状态示意图

由于孔隙结构、驱替压差、气水物性等差异,束缚水饱和度是变化的<sup>[2,3,11]</sup>,临界毛细管半径和束缚水膜厚度计算方法分别为公式(1)和(2)<sup>[12,13]</sup>:

$$r_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{\Delta p} \quad (1)$$

$$\delta = r \times 0.257 \, 63e^{-0.261r} (\Delta p)^{-0.419} \times \mu_w \quad (2)$$

式(2)中: $r_c$ 为临界毛细管半径, $\mu\text{m}$ ;  $\sigma$ 为界面张力, $\text{N/m}$ ;  $\delta$ 为束缚水膜厚度, $\mu\text{m}$ ;  $r$ 为毛细管半径, $\mu\text{m}$ ;  $\Delta p$ 为驱替压差, $\text{MPa}$ ;  $\mu_w$ 为水相粘度,

$\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

水相粘度主要受温度影响,压力影响很小可忽略不计,因此水膜厚度主要受毛细管半径、压差及温度控制。

## 2 模型建立

### 2.1 假设条件

考虑到致密砂岩孔隙结构复杂,基于分形理论建立致密气藏束缚水饱和度计算模型的假设条件如下:

(1)致密砂岩储渗空间由不等径毛细管组成,毛细管分布具有随机性和自相似性,满足分形特征;(2)迂曲度分布不规则,满足分形特征;(3)存在临界毛细管半径 $r_c$ ,半径小于 $r_c$ 的毛细管中为微毛细管束缚水,半径大于 $r_c$ 的毛细管中为薄膜束缚水;(4)忽略界面张力及岩石润湿性的变化;(5)忽略水粘度随压差的变化。

### 2.2 模型推导

根据毛细管束模型<sup>[12]</sup>,岩石孔隙体积表示如下:

$$V_p = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) \pi r^2 L(r) dr \quad (3)$$

式(3)中: $V_p$ 为岩石孔隙体积, $\mu\text{m}^3$ ;  $N$ 为毛细管数; $r_{\max}$ 为最大毛细管半径, $\mu\text{m}$ ;  $r_{\min}$ 为最小毛细管半径, $\mu\text{m}$ ;  $f(r)$ 为毛细管半径分布频率; $L(r)$ 为毛细管实际长度, $\mu\text{m}$ 。

由临界毛细管半径及束缚水膜厚度可得到束缚水总体积 $V_w$ 为:

$$V_w = N \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) \pi r^2 L(r) dr - N \int_{r_c}^{r_{\max}} f(r) \pi (r - \delta)^2 L(r) dr \quad (4)$$

因此,束缚水饱和度 $S_w$ 可表示为:

$$S_w = \frac{N \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) \pi r^2 L(r) dr - N \int_{r_c}^{r_{\max}} f(r) \pi (r - \delta)^2 L(r) dr}{N \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f(r) \pi r^2 L(r) dr} \quad (5)$$

毛细管大小分布频率以及迂曲度可用分形标度律描述<sup>[14,15]</sup>:

$$N(r) = \left( \frac{r_{\max}}{r} \right)^{D_p} \quad (6)$$

$$f(r) = D_p \cdot r_{\min}^{D_p} \cdot r^{-(D_p+1)} \quad (7)$$



$$\tau = \left(\frac{L_0}{2r}\right)^{D_\tau - 1} \tag{8}$$

式中： $N(r)$ 为毛细管大小分布； $f(r)$ 为毛细管大小分布频率； $\tau$ 为迂曲度； $D_p$ 为孔隙分形维数； $D_\tau$ 为迂曲度分形维数。

毛管长度  $L(r)$ 为岩样长度与迂曲度的乘积，即：

$$L(r) = \tau L_0 = (2r)^{1-D_\tau} L_0^{D_\tau} \tag{9}$$

将公式(2)、(7)、(9)代入公式(5)化简，可得束缚水饱和度计算公式：

$$S_w = 1 - \frac{\int_{r_c}^{r_{\max}} r^{2-D_\tau-D_p} (1 - 0.257\,63e^{-0.261r(\Delta p)^{-0.419}} \times \mu_w)^2 dr}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^{2-D_\tau-D_p} dr} \tag{10}$$

其中，孔隙分形维数及迂曲度分形维数可用下式进行计算：

$$D_p = d - \ln \phi / \ln \frac{r_{\min}}{r_{\max}} \tag{11}$$

$$D_\tau = 1 + \ln \bar{\tau} / \ln \frac{L_0}{2r} \tag{12}$$

式(11)~(12)中： $\phi$ 为孔隙度，%； $d$ 为欧几里德维数，取 2； $\bar{\tau}$ 为平均迂曲度； $\bar{r}$ 为平均毛细管半径， $\mu\text{m}$ ； $L_0$ 为岩样长度， $\mu\text{m}$ 。

由公式(10)可以看出，影响束缚水饱和度的主要因素有孔隙半径、压差及温度。上述公式中，迂曲度、孔隙度、平均孔隙半径、岩样长度及不同温度条件下液体粘度均可由实验测得。

3 实验测试

实验采用中石油勘探开发研究院廊坊分院编号为 RecCore-04 核磁共振岩样分析仪，利用离心力模拟驱替压差，在室温 20℃条件下按以下步骤进行束缚水饱和度的测定。

(1)实验准备：选取盒 8 储层代表性的 2 块岩心，测量长度、直径及液测孔隙度等基本物性，测试结果见表 1 所示。

表 1 岩心基本物性

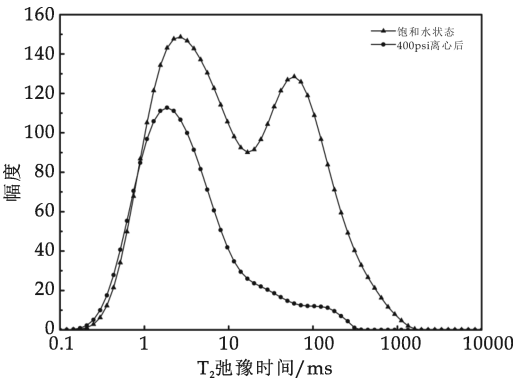
岩心 编号	长度 /cm	直径 /cm	视密度 /(g/cm³)	孔隙度 /%	渗透率 /mD
X55	3.758	2.515	2.45	9.28	0.257
X34	3.683	2.519	2.52	5.09	0.102

(2)核磁共振  $T_2$  谱测试：对饱和水状态和适合苏里格致密砂岩气藏的 2.76 MPa(400 psi)离心力离心后束缚水状态下的  $T_2$  弛豫时间谱测试<sup>[13]</sup>。

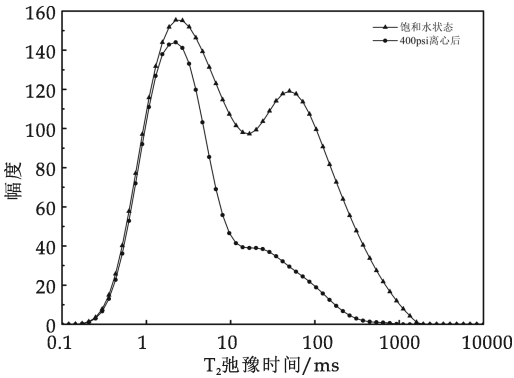
(3)束缚水饱和度确定：束缚水状态与饱和水状态的  $T_2$  时间谱总幅度之比即为束缚水饱和度。

图 2(a)和图 2(b)分别为 X55、X34 核磁共振

测试的  $T_2$  谱曲线。两块致密气藏砂岩束缚水饱和度和值分别为 45.8%、57.3%。



(a) X55



(b) X34

图 2 核磁共振  $T_2$  弛豫时间图谱

4 结果分析

4.1 束缚水饱和度计算结果

以 50 MPa 压汞实验获得的岩心最大孔隙半径  $r_{\max}$ 、最小孔隙半径  $r_{\min}$  分别作为水能进入的最大与最小毛细管半径，同时得到相应平均孔隙半径  $\bar{r}$  和平均迂曲度  $\bar{\tau}$ ，并使用核磁共振实验中的液测孔隙度，见表 1 所示。根据公式(11)、(12)计算得到两块岩心的迂曲度分形维数  $D_\tau$  以及孔隙分形维数  $D_p$ ，计算结果见表 2 所示。

表 2 分形参数及结果对比

岩心 编号	$r_{\max}$ / $\mu\text{m}$	$r_{\min}$ / $\mu\text{m}$	$\bar{r}$ / $\mu\text{m}$	$\bar{\tau}$	$D_\tau$	$D_p$	$S_w$ / %	
							模型 计算	核磁共 振测试
X55	1.486	0.015	0.151	396.7	1.39	1.51	43.6	45.8
X34	1.163	0.015	0.198	1349.5	1.54	1.63	53.9	57.3

为验证模型准确性，以 2.76 MPa 作为驱动压力计算 X55、X34 两块岩心在常温 20℃条件下的束缚水饱和度。束缚水饱和度分别为 43.6%、53.9%。计算结果与测定结果相近，因此可认为束缚水饱和度计算模型准确。

4.2 束缚水饱和度影响因素

以 X55 岩心为例,由表 2 中的分形参数,将不同实验条件下的粘度、压差及临界毛细管半径代入公式(10),计算得到图 3 所示的不同温度、压差条件下束缚水饱和度.从图 3 可知,温度和压差对束缚水饱和度大小有较大影响.在相同驱替压差条件下,束缚水饱和度随温度升高而降低,但降低幅度随温度升高而减小,高温与常温相比,束缚水饱和度最多可降低 15.3%,在相同温度条件下,束缚水饱和度随压差增大而降低,降低幅度随压差增大而减小,驱替压差升高 1 MPa,束缚水饱和度最多可降低 14.1%.因此,用驱替法测定束缚水饱和度时,应尽量模拟地层的温度和压力状况,提升束缚水饱和度的测试精度.

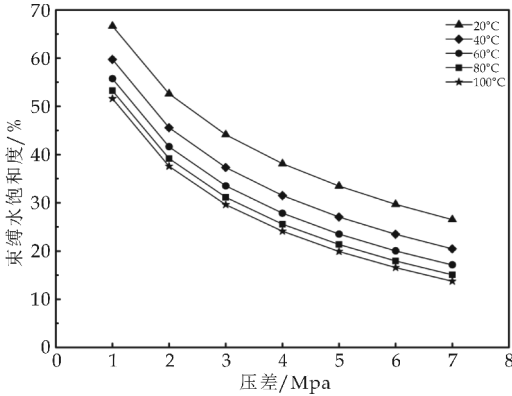


图 3 温度和压差对束缚水饱和度影响关系曲线

5 结论

- (1)根据分形理论建立了致密砂岩气藏束缚水饱和度计算模型,可用于计算不同温度、压差条件下致密砂岩岩心束缚水饱和度.
- (2)束缚水饱和度大小不仅受物性控制,也受温度及压差影响,相同驱替压差条件下高温与常温相比,束缚水饱和度最多可降低 15.3%,相同温度条件下驱替压差升高 1 MPa,束缚水饱和度最多可降低 14.1%.
- (3)运用驱替法进行束缚水饱和度测试时,实

验条件模拟地层的温度压力状况可提升实验结果的可靠性.

参考文献

[1] Tiab D,Donaldson E C. Petrophysics:Theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties [M]. Burlington:Gulf Professional Publishing,2004:258-560.

[2] 杨正明,姜汉桥,周荣学,等.用核磁共振技术测量低渗含水气藏中的束缚水饱和度[J].石油钻采工艺,2008,30(3):56-59.

[3] 孙 怡.成藏动力对束缚水饱和度的影响[J].油气地质与采收率,2007,14(2):64-66.

[4] 鲜德清,傅少庆,谢然红.核磁共振测井束缚水模型研究[J].核电子学与探测技术,2007,27(3):45-48.

[5] 王国亭,何东博,王少飞,等.苏里格致密砂岩气田储层岩石孔隙结构及储集性能特征[J].石油学报,2013,34(4):660-666.

[6] 李 宁,周克明,张清秀,等.束缚水饱和度实验研究[J].天然气工业,2002,22(S1):110-113.

[7] 崔迎春,张 琰.低渗气层岩样束缚水饱和度的室内实现方法[J].石油钻采工艺,2000,22(4):11-13.

[8] 郭 平,黄伟岗,姜贻伟,等.致密气藏束缚与可动水研究[J].天然气工业,2006,26(10):99-101.

[9] 马新仿,张士诚,郎兆新.分形理论在岩石孔隙结构研究中的应用[J].岩石力学与工程学报,2003,22(S1):2 164-2 167.

[10] 贺承祖,华明琪.储层孔隙结构的分形几何描述[J].石油与天然气地质,1998,19(1):15-23.

[11] 郭和坤,刘建坤,李太伟,等.苏里格低渗透砂岩气藏束缚水饱和度研究[J].大庆石油地质与开发,2012,31(2):91-97.

[12] Mo S Y,He S L,Lei G,et al. Effect of the drawdown pressure on the relative permeability in tight gas:A theoretical and experimental study[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering,2015,24:264-271.

[13] 李海波,郭和坤,李海舰,等.致密储层束缚水膜厚度分析[J].天然气地球科学,2015,26(1):186-192.

[14] Yu B,Ping C. A fractal permeability model for bi-dispersed porous media[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer,2002,45(14):2 983-2 993.

[15] Yu B. Analysis of flow in fractal porous media[J]. Applied Mechanics Reviews,2008,61(5):1 239-1 249.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0114-06

# CO<sub>2</sub> 驱注采井网流线分布规律研究

吕玉丽<sup>1</sup>, 廖新维<sup>2</sup>, 李蒙蒙<sup>2</sup>

(1. 中国石化西北油田分公司 采油二厂, 新疆 轮台县 841604; 2. 中国石油大学(北京) 石油工程学院, 北京 102249)

**摘 要:**CO<sub>2</sub> 驱油技术可以有效解决注水开发中的问题,提高油藏采收率. 用流线法求解 CO<sub>2</sub> 驱组分数值模型可有效解决常规有限差分方法求解过程中计算效率低、数值弥散等问题. 本文基于流线方法,建立了不同储层条件和不同井网条件下的 CO<sub>2</sub> 驱理论模型,分析了 CO<sub>2</sub> 驱注采井网流线分布规律. 通过实例,分析了不同生产时间条件下的井网流线分布. 结果表明流线分布图能直观描述注采井间的流动关系,流线密集区域一般分布在注入井和生产井的连线附近,说明流动能力强,驱油效果好. 流线稀疏区域一般分布在远离注采井的区域或生产井之间的压力等势面上,说明剩余油较多. 流线分布规律可为油田开发中后期井网调整提供依据.

**关键词:**二氧化碳驱; 流线法; 注采井网; 流线分布; 实例分析

**中图分类号:**TE341      **文献标志码:**A

## Study on streamline distribution of CO<sub>2</sub> injection-production well pattern

LV Yu-li<sup>1</sup>, LIAO Xin-wei<sup>2</sup>, LI Meng-meng<sup>2</sup>

(1. The 2<sup>nd</sup> Oil Production Plant, SINOPEC Northwest Oil Field Company, Luntai 841604, China; 2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:**CO<sub>2</sub> flooding technology can effectively solve the water injection problems in water flooding and enhance oil recovery. Solving the CO<sub>2</sub> injection compositional model by streamline method can overcome the problems of poor computational efficiency and numerical dispersion by conventional finite-difference method. The theoretical model of CO<sub>2</sub> flooding at different reservoir and well pattern conditions were established based on streamline method and the streamline distribution was analyzed. Through instance analysis, the streamline distribution at different production stages was analyzed as well. The results indicate that the streamline distribution map can quantitatively describe the fluid flowing behavior among the injection and production wells. The streamline denser region is distributed near the connecting line between the injection and production wells, which indicates high flow capacity and displacement efficiency. The streamline is sparsely distributed on the pressure equipotential surface of the production wells or the region far from the injection and production wells,

\* 收稿日期:2016-11-30  
基金项目:国家 973 计划项目(2011CB707302); 国家科技重大专项项目(2011ZX05009)  
作者简介:吕玉丽(1985—),女,山东潍坊人,工程师,硕士,研究方向:油气田开发

which demonstrates a great deal of remaining oil. The streamline distribution can provide beneficial basis for well pattern adjustment in later stage of oil exploitation.

**Key words:**CO<sub>2</sub> flooding; streamline method; injection-production well pattern; streamline distribution; instance analysis

0 引言

流线法数值模拟技术具有广阔的前景,主要原因在于两个方面:一是对于大规模的非均质油藏描述,流线法的模拟速度远快于传统的有限差分方法<sup>[1,2]</sup>;二是流线法可以直接计算质点沿着流线的飞行时间,飞行时间的等值线能直观的表征驱替前缘.在油藏数值模拟的基础上,利用流线方法能定量的表征注采井间动态关系<sup>[3-5]</sup>.

Mathews 等<sup>[6]</sup>在 1989 年应用流线方法模拟了均质多孔介质中的面积流,虽然他们认识到流线位置会随着时间改变,但并没有进一步研究流线追踪的方法. Datta-Gupta 等<sup>[7]</sup>在 1995 年提出了模拟非均质油藏中质点移动的半解析方法,先由传统的有限差分方法得到速度场,然后再在速度场的基础上用流线法进行求解. Crane 等<sup>[8]</sup>在 2000 年建立了全组分流线模型,给出了具体的求解步骤,并与传统的有限差分方法进行比较,指出流线模型的高速高效优势. Jessen 等<sup>[9]</sup>在 2004 年建立了考虑重力分异的全组分流线模型,运用算子劈分技术,分别沿着流线和重力线对饱和度方程进行求解. Osaka 等<sup>[10]</sup>在 2007 年建立了考虑弹性影响因素的全组分流线模型,引入“体积平衡”的概念对模型进行求解. 2010 年, Sayyafzadeh 等<sup>[11]</sup>应用流线密度来表征油藏流体的流动,并根据油藏流体分布规律提出井网加密或者油井转注等调整措施. 2011 年, Kang 等<sup>[12]</sup>通过研究气井生产区域的流线分布,对天然裂缝致密气藏中井的位置进行了优化.

国内应用流线法进行 CO<sub>2</sub> 驱数值模拟的研究起步较晚<sup>[13-15]</sup>,目前国内还没有基于流线法的数值模拟软件,需要进一步探讨和研究. 本文在前人研究基础上,应用流线法对建立的 CO<sub>2</sub> 驱组分数值模型进行求解,并分析了不同储层、不同井网及不同生产时间条件下的井网流线分布规律,为油田开发中后期生产调整提供理论依据.

1 CO<sub>2</sub> 驱油理论模型

为了研究注采流线在不同的井网、不同均质程度的地层中的分布规律,分别设计了均质和非均质两种地层条件下的不同井网模型,进行 CO<sub>2</sub> 驱流

线法组分模型数值模拟. 所建理论模型为一个网格系统为横向 11 个网格、纵向 11 个网格(即 11×11)的二维平面模型,  $x$  方向和  $y$  方向的渗透率均为 2 mD,孔隙度为 0.2,原始地层压力为 20 MPa,原始含油饱和度为 0.5,含水饱和度为 0.42,含气饱和度为 0.08.  $x$  和  $y$  方向的网格长度为 50 m,  $z$  方向的网格长度为 2 m. 储层流体的相渗数据见表 1 和表 2 所示.

表 1 油水相渗数据

编号	$S_w$	$K_{rw}$	$K_{ro}$
1	0.440	0.000	1.000
2	0.470	0.006	0.820
3	0.500	0.012	0.658
4	0.530	0.024	0.474
5	0.560	0.043	0.326
6	0.590	0.065	0.211
7	0.600	0.071	0.166
8	0.620	0.086	0.126
9	0.635	0.095	0.095
10	0.650	0.108	0.068
11	0.665	0.118	0.047
12	0.680	0.127	0.032
13	0.695	0.138	0.020
14	0.710	0.149	0.015
15	0.725	0.160	0.005
16	0.740	0.167	0.000

表 2 油气相渗数据

编号	$S_g$	$K_{rg}$	$K_{ro}$
1	0.000	0.000	1.000
2	0.028	0.003	0.903
3	0.056	0.010	0.810
4	0.084	0.023	0.723
5	0.112	0.040	0.640
6	0.140	0.063	0.563
7	0.168	0.090	0.490
8	0.196	0.123	0.423
9	0.224	0.160	0.360
10	0.252	0.203	0.303
11	0.280	0.250	0.250
12	0.308	0.303	0.203
13	0.336	0.360	0.160
14	0.364	0.423	0.123
15	0.392	0.490	0.090
16	0.420	0.563	0.063
17	0.448	0.640	0.040
18	0.476	0.723	0.023
19	0.504	0.810	0.010
20	0.532	0.903	0.003
21	0.560	1.000	0.000



根据油水、油气两相相渗数据,采用 Stone 三相模型预测了三相体系中的油相相对渗透率。

归一化饱和度可表示为:

$$S_{wn} = \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw} - S_{or}} \quad (1)$$

其中,  $S_w \geq S_{rw}$ , 且

$$S_{on} = \frac{S_o - S_{or}}{1 - S_{rw} - S_{or}} \quad (2)$$

其中,  $S_o \geq S_{or}$ , 且

$$S_{gn} = \frac{S_g}{1 - S_{rw} - S_{or}} = 1 - S_{wn} - S_{on} \quad (3)$$

那么,有

$$\frac{k_{ro}}{k_{rcw}} = S_{on} \beta_w \beta_g \quad (4)$$

其中,  $\beta_w = \frac{k_{row}}{k_{rcw}}$ ,  $\beta_g = \frac{k_{rog}}{k_{rcg}}$ ,  $k_{row} = f(S_w)$  可从油水两相数据中得到,  $k_{rog} = f(S_g)$  可从存在束缚水的油气两相数据中获得, 且  $k_{rcw} = k_{row} |_{S_w=S_{re}} = k_{rog} |_{S_g=0}$ . 即  $k_{rcw}$  是在饱和度  $S_{rw}$  下的油相相对渗透率。

式中:  $S_{wn}$  为三相体系中归一化含水饱和度;  $S_w$  为含水饱和度;  $S_{rw}$  为束缚水饱和度;  $S_{or}$  为残余油饱和度;  $S_{on}$  为三相体系中归一化含油饱和度;  $S_o$  为含油饱和度;  $S_{gn}$  为三相体系中归一化含气饱和度;  $S_g$  为含气饱和度;  $k_{rw}$  为水相相对渗透率;  $k_{ro}$  为油相相对渗透率;  $k_{rg}$  为气相相对渗透率;  $k_{rcw}$  为油水两相中水相相对渗透率;  $k_{rog}$  为油气两相中气相相对渗透率。

## 2 注采井网流线分布规律研究

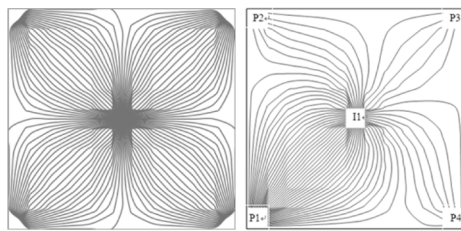
### 2.1 均质地层井网流线分布

在均质地层模型中选用五点法、七点法、九点法以及反七点法井网进行流线法  $\text{CO}_2$  驱组分数值模拟研究,并根据现场的实际生产制度给出各井的控制条件,分析评价不同井网条件下的流线分布规律。

#### (1) 五点法井网的注采流线分布规律

在该井网中,设有五口虚拟井,其中四个角上为生产井,中间为注气井.生产井控制条件为定井底流压(5 MPa)生产,注气井为定注入量(12 t/d),流线条数为 100 条。

图 1(a)表示生产井井底压力相同时流线分布特征.从图 1(a)可以看出,每个 1/4 区域流线分布都对称,每个区域流线条数为 25 条.流线分布密集的区域为注入井和生产井的连线附近,即主流线方向.而在各生产井之间的压力等势面上流线分布稀



(a) 相同井底流压条件 (b) 不同井底流压条件

图 1 不同条件下井网流线分布图

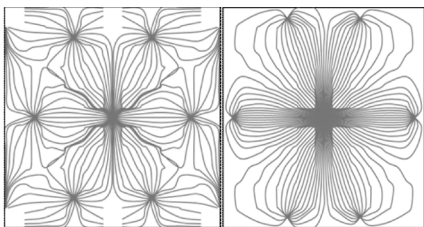
疏,说明流经此区域的注入气流量较小,驱油效果不好,剩余油饱和度较高.在模拟过程中,当生产制度或井网分布不改变时,流线分布不会发生明显变化.因此,减少了频繁的更新流线,节省了模拟时间。

由于每口生产井的井底流压控制条件都是相同的,所以 4 个区域的流线分布也是完全对称的,如果将每口生产井的井底流压分别设为 3 MPa、8 MPa、10 MPa、8 MPa,得到新的流线分布如图 1(b)所示,图 1(b)表示生产井井底压力不相同时的流线分布特征.此时流线在每个 1/4 区域里分布明显不均匀,这是由每口井的控制条件不同造成的.由于每条流线都代表一个相等的流量,所以流线疏密程度就可以表示该区域流量的大小,可以通过简单的统计流线条数来定量的分析每口生产井的受效情况.在图 1(b)中,注入井 I1 流入生产井 P1 的流线为 41 条,流入生产井 P2 的流线为 7 条,流入生产井 P3 的流线为 5 条,流入生产井 P4 的流线为 7 条.其中,生产井 P2 和 P4 井底流压控制条件都为 8 MPa,所以流入 P2 和 P4 的流线条数也相等.这样就能直观地看到注入井对生产井的贡献,定量分析生产井的受效情况.通过与图 1(a)的对比,说明生产制度的改变会引起流线形态发生变化,所以,当生产制度变化时要更新流线。

#### (2) 七点法井网的注采流线分布规律

七点法井网分为正七点和反七点两种井网,在正七点井网中,设有七口虚拟井,其中六口为注入井,中间一口为生产井,生产井控制条件为定井底流压(10 MPa),每口注气井都为定注入量(2 t/d).在反七点井网中,设有七口虚拟井,其中六口为生产井,中间一口为注入井,每口生产井控制条件为定井底流压(3 MPa),注气井为定注入量(12 t/d).流线都是由注入井开始追踪到生产井结束。

图 2(a)表示正七点井网流线分布.由图 2(a)可以看出,正七点井网的注采流线更为复杂,流线密集的地方为中央六边形区域,说明此区域气驱效果较好,剩余油饱和度小.同样,在各注入井压力等



(a)正七点流线分布图 (b)反七点流线分布图

图 2 七点法井网流线分布图

势面上,流线稀疏,注入气波及程度较低,剩余油饱和度较大.图 2(b)表示反七点井网流线分布.由图 2(b)可以看出,流线密集的区域在生产井和注入井的连线上,在四个角上和各生产井等势线上,注入气波及程度较低,剩余油饱和度较高.

(3)九点法井网的注采流线分布规律

以常用的反九点法井网为例,在反九点井网中,设有九口虚拟井,其中八口为生产井,中间一口为注入井,生产井控制条件为定井底流压(2 MPa),每口注气井为定注入量(12 t/d).

图 3 表示反九点井网流线分布.由图 3 可以看出,在反九点法井网中,由于处于中间的注气井离垂直方向上的生产井近,所以注气井的气驱前缘首先到达垂直方向上的四口生产井,四个角上的生产井见气时间较晚.同样,在各生产井压力等势面上,流线条数稀疏,注入气波及程度较低,剩余油饱和度较大.

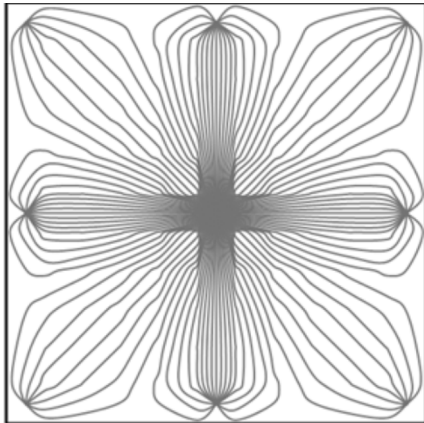


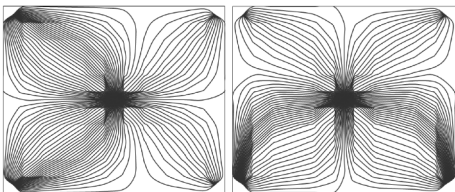
图 3 反九点井网流线分布图

2.2 非均质地层井网流线分布

非均质性一般分为平面非均质性和纵向非均质性.平面非均质性主要是受沉积相和成岩作用的控制,由砂体的形态、规模、连续性、渗透率和孔隙度的平面变化引起的.在二维平面上,储层宏观非均质性主要体现在平面非均质性,下面主要考虑渗透率的平面非均质性对流线分布的影响.分别建立

$x$  方向渗透率非均质和  $y$  方向渗透率非均质的地质模型,以五点法井网作为目标井网,给定井网中各井的控制条件,研究平面非均质性对井网流线分布的影响.

图 4(a)表示沿  $x$  轴方向的非均质储层的流线分布,图 4(b)表示沿  $y$  轴方向的非均质储层的流线分布.为了验证  $x$  方向渗透率非均质性对流线分布的影响,先设所有网格块在  $y$  方向渗透率  $K_y$  为 2 mD.在地层中, $x$  方向渗透率  $K_x$  分布如表 3 所示.由图 4(a)可以看出,在模型的左侧区域流线较密集,说明渗透率大的流动区域流线分布密集,而且在近生产井地带  $x$  方向上的流线条数远远大于  $y$  方向上的流线条数.即  $x$  方向的流量要大于  $y$  方向上的流量.



(a) $x$  方向非均质储层 (b) $y$  方向非均质储层

图 4 非均质储层井网流线分布图

表 3  $x$  方向渗透率( $K_x$ )分布

$x$ 轴网格点	$y$ 轴网格点	渗透率/mD
1-6	1-11	6
		2
7-11		2

设在地层中所有网格块在  $x$  方向渗透率都为 2 mD,在  $y$  方向上的渗透率  $K_y$  分布如表 4 所示.由图 4(b)可以看出,在模型的下方区域流线较密集,说明下方区域渗透率较大,符合假设条件.同样,在近生产井地带  $y$  方向上的流线条数远远大于  $x$  方向上的流线条数.即  $y$  方向的流量要大于  $x$  方向上的流量.

表 4  $y$  方向渗透率( $K_y$ )分布

$x$ 轴网格点	$y$ 轴网格点	渗透率/mD
	1-6	2
1-11		2
	7-11	6

3 油藏实例分析

3.1 区域概况

研究区块是一个略微西倾的白垩纪砂岩油藏,研究区块在开发初期为一次采油阶段.将研究区块划分为图 5 所示的网格系统,考虑油藏中含有油、气、水三相,存在 W1、W2、W3 三口井,其中 W1 为注气井,W2、W3 为生产井,所有井均假设无表皮

影响,总共的模拟时间为 200 天. 油层平均厚度为 6.1 m,地层系数约为  $4.35 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ . 在 2 831.6 m 参考深度下,初始含油饱和度约为 0.5,初始含水饱和度约为 0.42,初始含气饱和度约为 0.08,原始地层压力约为 48.3 MPa. 平均有效孔隙度为 0.22,渗透率为 25 mD. 地层脱气原油的压缩系数为  $7.25 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ ,水的压缩系数为  $4.35 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$ . 油水和油气相对渗透率曲线如图 6 所示.

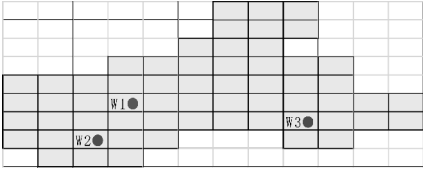
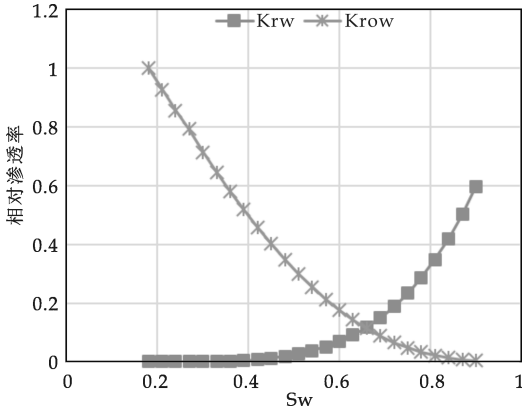
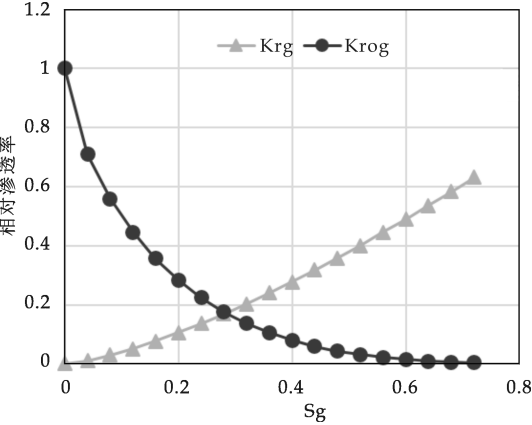


图 5 油藏网格划分图



(a) 油水相渗曲线



(b) 油气相渗曲线

图 6 油水、油气相渗曲线

3.2 流线法数值模拟结果分析

图 7 给出了 W1、W2、W3 三口井分别在模拟时间为 10 天、100 天和 200 天时的井网流线分布. 模拟时间为 10 天时,在注入井 W1 周围流线分布比较密集,此时注入气体波及范围较小,仅限于注入井周围区域. 注入气体使压力升高,产生压力梯

度,发生流体质点的流动,形成流线. 模拟时间为 100 天时,从图 7 可以看出,流线已经到达 W3 井, W1 井与 W2 井之间的流线变稀疏,说明流量已经减小,注入井 W1 由原来只有 W2 井受效,变为 W2 和 W3 井同时受效,但对 W2 井的贡献明显比 W3 井要大. 模拟时间为 200 天时,流线分布范围比之前更广,但在地层边界附近流线分布稀疏,在各井之间的连线上流线分布密集,即在井的连线附近,注入气驱油效果较好.

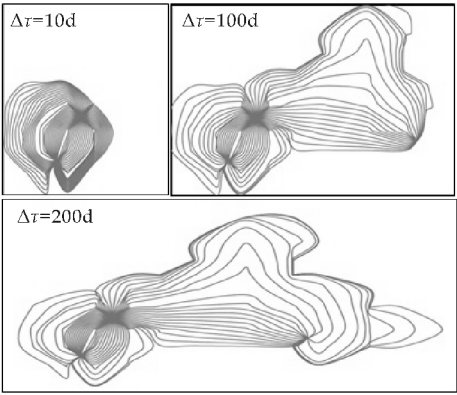


图 7 井网流线分布图

在投产初期,流线分布范围会随着生产时间的增加而逐渐增大,在不改变生产制度和井网的前提下,随着生产时间的增加,流线分布最终会达到稳定. 在达到稳定形态之后,流线不需要进行频繁更新,迭代循环的时间步可适当加大,不影响计算的精度.

4 结论

(1)采用流线法对建立的 CO<sub>2</sub> 驱组分数值模型进行求解,得到了不同储层条件下的井网流线分布规律. 设定每条流线都代表一个相等的流量,流线疏密程度代表该区域流量的大小. 因此,利用直观的流线分布图,可以定量的描述注采井间的流动关系.

(2)均质地层条件下,流线分布密集的区域为注入井和生产井的连线附近,即主流线方向. 而在各生产井之间的压力等势面上流线分布稀疏,剩余油饱和度较高. 对于非均质地层,渗透率大的区域,流线分布越密集. 在近生产井附近,渗透率大的方向上流线分布越密集,产量越高.

(3)通过对某油藏区块进行实例计算分析,得到该区块不同时间段的流线分布. 在投产初期,流线分布范围会逐渐增大,当生产制度不变时,流线分布最终达到稳定. 此时可增大时间步,以减少迭

代次数,加快计算.

参考文献

[1] Peddibhotla S. A. ,Datta Gupta A. ,Wu C. H. Rapid simulation of multiphase flow through fine-scale geostatistical realizations using a new 3D streamline model: a field example[C]//Spe Technical Conference & Exhibition. San Antonio, Texas; Society of Petroleum Engineers, 1996; 195-218.

[2] Yann Gautier, Martin J. B. ,Michael A. C. Nested gridding and streamline-based simulation for fast reservoir performance prediction[J]. Computational Geosciences, 1999, 3 (3): 295-320.

[3] Thiele M R, Batycky R P, Blunt M J. A streamline-based 3D field-scale compositional reservoir simulator[C]//Spe Technical Conference & Exhibition. San Antonio, Texas; Society of Petroleum Engineers, 1997; 471-482.

[4] Grinestaff G. H. Waterflood pattern allocations; Quantifying the injector to producer relationship with streamline simulation[C]//Spe Technical Conference & Exhibition. Anchorage, Alaska; Society of Petroleum Engineers, 1999; 1-5.

[5] Jessen K. ,Orr Jr. F. M. Compositional streamline simulation[C]//Spe Technical Conference & Exhibition. San Antonio, Texas; Society of Petroleum Engineers, 2002; 1-11.

[6] Mathews J. L. ,Emanuel A. S. ,Edwards K. A. ,et al. Fractal methods improve miscible predictions[J]. Journal of Petroleum Technology, 1989, 41 (11): 1 136-1 142.

[7] Datta Gupta A. ,King M. J. A semianalytic approach to

tracer flow modeling in heterogeneous permeable media [J]. International Journal of Multiphase Flow, 1995, 18 (1): 9-24.

[8] Crane M. ,Bratvedt F. ,Bratvedt K. ,et al. A fully compositional streamline simulator [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 2000, 368 (1 631): 133-138.

[9] Jessen K. ,Orr Jr. F. M. Gravity segregation and compositional streamline simulation[C]//Spe/Doe Symposium on Improved Oil Recovery. Tulsa, Oklahoma; Society of Petroleum Engineers, 2004; 1-14.

[10] Osako I. ,Datta Gupta A. A compositional streamline formulation with compressibility effects[C]//Spe Reservoir Simulation Symposium. Houston, Texas; Society of Petroleum Engineers, 2007; 1-18.

[11] Sayyafzadeh M. ,Pourafshary P. ,Rashidi F. Increasing ultimate oil recovery by infill drilling and converting weak production wells to injection wells using streamline simulation[C]//International Oil and Gas Conference and Exhibition. Beijing; Society of Petroleum Engineers, 2010; 1-7.

[12] Kang S. ,Datta Gupta A. ,Lee J. Impact of natural fractures in drainage volume calculations and optimal well placement in tight gas reservoirs[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2013, 109 (9): 206-216.

[13] 李培超, 曾清红, 孔祥言, 等. 一维混相驱的一种新模型及数值模拟[J]. 中国科技大学学报, 2002, 32 (6): 666-671.

[14] 侯建. 一种基于流线方法的 CO<sub>2</sub> 混相驱数学模型[J]. 应用数学与力学, 2004, 25 (6): 635-642.

[15] 郭振宇, 王晓东, 汤昌福, 等. CO<sub>2</sub> 混相驱五点井网流线模拟[J]. 东北石油大学学报, 2012, 36 (5): 88-93.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 109 页)

[15] 孟伟. 油气储量价值分级评价研究[J]. 新疆地质, 2000, 18 (3): 43.

[16] R. Dhir, R. R. Dern Jr. , M. J, et al. Mavor economic and reserve evaluation of coalbed methane reservoirs [J]. Journal of Petroleum Technology, 1991, 12 (43): 78-81.

[17] Ross Stephen A. Uses abuses and alternatives to the net-present value rule [J]. Financial Management, 1995, 24 (3): 96-102.

[18] 胡健, 刘永爱, 李志学. 天然气储量的价值分级: 模型设计与检验[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2005, 35 (4):

479-483.

[19] 秦同洛. 实用油藏工程方法[M]. 北京: 石油工业出版社, 1989; 32-45.

[20] 杨磊, 王化增. 基于 Bayes 逐步判别分析的油气储量价值分级[J]. 技术经济与管理研究, 2011, 10: 11-14.

[21] Dennis Denney Mavor. Improving reserves systems with continual reserves management [J]. Journal of Petroleum Technology, 2010, 62 (12): 68-69.

【责任编辑:陈佳】



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0120-04

# 水蓼化学成分抑菌和抗氧化活性研究

马养民, 李梦云, 郭林新, 乔 珂, 范 超

(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:**为了研究从水蓼中分离得到的 11 个化合物的抑菌活性及其中部分化合物的抗氧化活性,采用 96 孔板二倍稀释法进行抑菌活性测试,以最小抑菌浓度(MIC)考察各化合物的抑菌能力强弱;通过 DPPH 法测定自由基清除率,利用 origin 70 拟合出标准曲线,计算各化合物的 IC<sub>50</sub>,以此反映其抗氧化能力大小. 实验结果显示从水蓼中分离出的 11 个化合物对各细菌表现出不同程度的抑制作用,其中黄酮类化合物的抑菌效果较好,槲皮素对金黄色葡萄球菌的抑制作用最好,最小抑菌浓度为 31.3 μg · mL<sup>-1</sup>;所检测的化合物均表现出良好的抗氧化活性,其中槲皮素、没食子酸和鞣花酸的抗氧化能力强于 Vc. 结果表明从水蓼中分离得到化合物有良好的抑菌和抗氧化活性,其中黄酮类化合物的活性强弱因其结构的不同而表现出明显的差异,烯醇式结构较多的化合物表现出较强的抗氧化能力.

**关键词:**水蓼; 化学成分; 抑菌活性; 抗氧化活性; 构效关系

**中图分类号:**R932                      **文献标志码:** A

## Antibacterial and antioxidant activity of the chemical compositions of *Polygonum hydropiper* L.

MA Yang-min, LI Meng-yun, GUO Lin-xin, QIAO Ke , FAN Chao

(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:**To study on the antibacterial activity of the 11 compounds isolated from *Polygonum hydropiper* L. and some compounds' antioxidant activity was measured by microdilution method on 96-well plates. The minimum inhibiting concentration (MIC) was used for evaluating the degree of antibacterial ability of each compound. The antioxidant capacity was measured by the DPPH radical-scavenging rate. The curves were plotted and the IC<sub>50</sub> of compounds was determined by using origin 70 software, with IC<sub>50</sub> expressing antioxidant capacity of different compounds. The results showed that the 11 compounds from *Polygonum hydropiper* L. manifested different degree of antibacterial activity, and the flavonoids had good antibacterial effect, quercetin showed the best activity to restrain the growth of the *Staphylococcus aureus* with MIC value of 31.3 μg · mL<sup>-1</sup>. The compounds detected showed good antioxidant activity, and the antioxidant effect of quercetin, gallic acid and ellagic acid are

\* 收稿日期:2016-11-19  
基金项目:国家公益性行业(林业)科研专项项目(200904004)  
作者简介:马养民(1963—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:天然产物化学及有机合成

better than vitamin C. Results indicate that these compounds isolated from *Polygonum hydropiper* L. have good antibacterial and antioxidant activity. The different activity of flavonoids is because of their different structures. The more enol structure in the flavonoids, the stronger antioxidant capacity it has.

**Key words:** *Polygonum hydropiper* L.; chemical compounds; antibacterial activity; antioxidant activity; QSAR

## 0 引言

蓼属(*Polygonum*)是蓼科(Polygonaceae)中的药用大属<sup>[1]</sup>. 全世界约300余种,我国有120多种,秦岭产8属,52种,6变种. 在我国,约有81种蓼属植物供药用,且广布于全国各地. 其大多具有活血止痛、清热解毒、散结消肿、收敛止泻、顺气解痉、通经利尿等功效<sup>[2]</sup>. 诸多常用的著名中草药如何首乌(*P. multiflorum* Thunb.)、虎杖(*P. cuspidatum* Sieb. Et Zucc.)、红蓼(又名荭草, *P. orientale* L.)、拳参(*P. bistorta* L.)皆出于蓼属<sup>[3]</sup>. 另有一部分为民间习用药材.

水蓼(*Polygonum hydropiper* L.)是蓼属一年生草本植物,在我国大部分地区均有分布,来源相当广泛<sup>[4]</sup>. 其味辛,冷,无毒,内用可治疗风湿关节痛、疥癣、痢疾、腹泻、脚气、肠胃炎、功能性子宫出血、跌打肿痛,外用可治皮肤湿疹、毒蛇咬伤等<sup>[5]</sup>. 水蓼具有抗微生物、杀虫、抗氧化、抗肿瘤等多种生物活性<sup>[6]</sup>,在植物源农药<sup>[7]</sup>,兽药,医药及食品添加剂等方面均有应用. 但目前国内外对水蓼的研究多集中在该植物主要化学成分的基础研究,对其所含化学成分活性的研究较少. 因此本文通过对从水蓼中分离得到的11种化合物进行体外生物活性检测,以期为进一步开发利用水蓼的药用植物资源奠定一定的理论基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

(1) 仪器及试剂:超净工作台(ZHJH-C11098),上海智城分析仪器制造有限公司;手提式蒸汽压力灭菌锅(YX-2803),江阴滨江医疗设备有限公司;恒温培养箱(DH5000B),天津泰斯特仪器有限公司;酶标分析仪(DNM-9602A),北京普朗新技术有限公司;costar 96孔酶标板(3590),美国Corning Costar公司;baygene 移液枪(S200),北京百晶生物技术有限公司;所用试剂均为国产分析纯.

(2) 测试菌:革兰氏阳性菌:金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)和乳链球菌(*Streptococcus lactis*)以及革兰氏阴性菌:绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*)和大肠杆菌(*Escherichia coli*).

(3) 肉膏蛋白胨培养基:牛肉膏12.0 g,琼脂8.0 g,蛋白胨24.0 g,氯化钠12.0 g,水1200 mL, pH 7.0~7.2, 121℃灭菌20 min.

### 1.2 方法

#### 1.2.1 提取与分离鉴定

干燥水蓼全草13.1 Kg粉碎后用95%酒精浸泡,回流提取4次,合并提取液,减压蒸馏浓缩后得浸膏1.0 Kg. 加水使其悬浮,分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,回收萃取溶剂后得到四个部分:石油醚萃取物92.0 g,乙酸乙酯萃取物81.8 g,正丁醇萃取物59.9 g,萃取后水溶性部分284.0 g. 石油醚、乙酸乙酯及正丁醇萃取物通过硅胶柱色谱洗脱后,石油醚相得到6个组分(Fr. A1~A6),乙酸乙酯相得到8个组分(Fr. B1~B8),正丁醇相得到7个组分(Fr. C1~C7). 再经多次硅胶柱层析、凝胶柱层析、重结晶等手段从Fr. A4和Fr. A5中分别分离纯化得到化合物1和化合物2;Fr. B1~B5中分离纯化得化合物3~9;Fr. C3和Fr. C4中分别分离得到化合物10和化合物11. 通过NMR、MS等波谱手段对以上化合物进行结构鉴定后,依次确定为 $\beta$ -谷甾醇(1)、aniba dimer A(2)、琥珀酸(3)、槲皮素(4)、没食子酸(5)、胡萝卜苷(6)、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(7)、槲皮素-3-O- $\beta$ -半乳糖苷(8)、山柰酚-3-O- $\beta$ -半乳糖苷(9)、富马酸(10)、鞣花酸(11),其中化合物2、9、10和11为首次从水蓼中分离得到.

#### 1.2.2 抑菌活性测试

参照文献[8],用DMSO分别溶解待测化合物,依次配成质量浓度为1000  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液. 将牛肉膏蛋白胨液体培养基加入到96孔板每行的第1至11孔中,每孔100  $\mu\text{L}$ . 向第1孔中加入100  $\mu\text{L}$ 待测样品溶液,混合均匀后吸取100  $\mu\text{L}$ 加入到第2孔中,再从第二孔吸取100  $\mu\text{L}$ 加入到第3孔

中混合均匀. 如此连续稀释至第 10 孔, 从第 10 孔中吸取 100  $\mu\text{L}$  弃去. 第 11 孔和第 12 孔分别作为培养基和 DMSO 溶剂阴性对照. 第 1~10 孔中化合物的质量浓度依次为 500、250、125、62.5、31.3、15.6、7.81、3.91、1.95、0.98  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . 用牛肉膏蛋白胨液体培养基配制浓度为  $10^6 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$  活性测试菌悬液, 向 96 孔板每孔中加入 100  $\mu\text{L}$  菌悬液. 青霉素钠作为革兰氏阳性菌的阳性对照, 硫酸链霉素作为革兰氏阴性菌的阳性对照, 每组样品设置 3 个平行组. 将 96 孔板置于 37  $^{\circ}\text{C}$  培养箱中培养 24 h, 观察并记录实验结果.

1.2.3 抗氧化活性测试

参照文献[9-11], 用甲醇将待测化合物依次配成质量浓度为 2 000  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的溶液, 同时配制 200  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$  的 DPPH 甲醇溶液. 首先向 96 孔酶标板的第一排和第二排每孔中依次加入 100  $\mu\text{L}$  甲醇, 其次, 在两排的第一孔中各加入 100  $\mu\text{L}$  待测样品, 每排第 1 孔混合均匀后吸取 100  $\mu\text{L}$  加入到第 2 孔中, 再从第 2 孔吸取 100  $\mu\text{L}$  加入到第 3 孔混合均匀, 按此法操作至第 11 个孔, 吸取 100  $\mu\text{L}$  溶液弃去, 最后一孔不加样品作为空白对照. 最后,

向第一排每孔中加入 100  $\mu\text{L}$  配制好的 DPPH 溶液, 第二排每孔中加入 100  $\mu\text{L}$  甲醇. 将上述 96 孔酶标板放置在室温、避光条件下反应 30 min 后将酶标仪波长设置成 517 nm 测定其吸光度. 以 Vc 作为阳性对照.

计算自由基清除率: 自由基清除率 =  $[1 - (A_i - A_j) / A_0] \times 100\%$ , 其中  $A_i$  为 DPPH 溶液加待测样品溶液的吸光度;  $A_j$  为甲醇溶液加待测样品溶液的吸光度;  $A_0$  为甲醇溶液加 DPPH 溶液的吸光度. 因所测定化合物的浓度和其对 DPPH 自由基的清除率呈线性关系, 故以自由基清除率为纵坐标, 样品浓度为横坐标可建立量效关系曲线, 通过量效关系曲线可求出自由基清除率为 50% 时样品的浓度 ( $\text{IC}_{50}$ ).

2 结果与讨论

2.1 抑菌活性测试结果

抑菌活性大小由最小抑菌浓度 (MIC) 来判断, 最小抑菌浓度越小表示其抑菌活性越好, 实验结果如表 1 所示.

表 1 单体化合物抑菌活性测试结果

化合物	MIC/( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )			
	革兰氏阳性菌		革兰氏阴性菌	
	金黄色葡萄球菌	乳链球菌	大肠杆菌	绿脓杆菌
$\beta$ -谷甾醇	125	250	125	125
aniba dimer A	250	250	250	250
琥珀酸	125	125	125	125
槲皮素	31.2	62.5	62.5	62.5
没食子酸	62.5	62.5	125	62.5
胡萝卜苷	125	250	250	250
槲皮素-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷	125	62.5	125	125
槲皮素-3-O- $\beta$ -半乳糖苷	125	62.5	62.5	125
山柰酚-3-O- $\beta$ -D-半乳糖苷	125	62.5	125	125
富马酸	62.5	62.5	125	125
鞣花酸	125	125	125	125
青霉素钠	7.8	7.8	—	—
硫酸链霉素	—	—	7.8	7.8

实验结果表明, 所测定的化合物对金黄色葡萄球菌、乳链球菌、大肠杆菌以及绿脓杆菌均有一定的抑制作用. 首次分离得到的化合物 2、9、10 和 11 对不同细菌的抑制作用因其结构不同而表现出一定的差异. 不同黄酮类化合物对革兰氏阳性菌的抑制作用强于革兰氏阴性菌. 槲皮素对金黄色葡萄球菌最小抑菌浓度最小, 为 31.2  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-1}$ , 表明其抑菌效果最好. 当槲皮素上 3-OH 基团被糖苷取代

后抑菌活性有所下降且对不同的细菌影响效果不同. 相关研究<sup>[12,13]</sup>表明黄酮类化合物 3-OH 基团对该化合物的抑菌活性有一定的影响, 实验结果与此结论相符.

2.2 抗氧化活性测试结果

以  $\text{IC}_{50}$  值来衡量样品对自由基的清除能力,  $\text{IC}_{50}$  值越小表示其抗氧化能力越强, 实验结果如表 2 所示.

表 2 单体化合物抗氧化活性测试结果

化合物	拟合方程	R <sup>2</sup>	IC <sub>50</sub> /(μg/mL)
槲皮素	Y=8.538 5x+1.667 4	0.997 5	5.66
没食子酸	Y=8.156 2x+4.120 8	0.994 2	5.62
槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷	Y=1.552 9x+3.662 3	0.988 7	31.23
槲皮素-3-O-β-半乳糖苷	Y=1.760 5x-4.978 9	0.985 1	31.22
山柰酚-3-O-β-D-半乳糖苷	Y=1.211 3x-2.660 5	0.999 3	43.47
富马酸	Y=0.168 9x+3.512 4	0.980 9	275.24
鞣花酸	Y=3.766 5x+29.852 2	0.976 2	5.35
维生素 C	Y=3.080 9x+7.060 3	0.998 0	13.94

实验结果表明,所测定的化合物均有良好的抗氧化活性,首次从水蓼中分离得到的鞣花酸的抗氧化能力强于维生素 C,山柰酚-3-O-β-D-半乳糖苷的抗氧化能力也相对较好.此外,槲皮素和没食子酸的抗氧化活性显著,当槲皮素上 3-OH 被糖苷取代后抗氧化能力有所降低,槲皮素苷类化合物失去 3'-OH 时,抗氧化能力也有所下降.从化合物结构上出发(化合物结构如图 1 所示),分析化合物抗氧化构效关系如下文所述.

抗氧化能力槲皮素>槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷=槲皮素-3-O-β-半乳糖苷>山柰酚-3-O-β-D-半乳糖苷,可能是由于 C 环 3 位上的苷化降低了酚羟基在化合物中的比例,同时增大了空间位阻,减弱了其他酚羟基上氢的活性,从而使它对超氧自由基 O<sub>2</sub>· 的清除作用减弱<sup>[14,15]</sup>.

3 结论

对水蓼中分离得到的化合物单体的体外抑菌和抗氧化活性研究表明,黄酮类化合物有较好的抑制细菌生长的作用,同时具有非常显著的抗氧化作用.首次从水蓼中分离得到的化合物也表现出一定的抑菌活性,且具有良好的抗氧化活性.弥补了秦岭地区水蓼活性研究方面的不足,为进一步开发和利用水蓼的药用植物资源奠定了一定的理论基础.

参考文献

[1] 王慧春. 蓼属植物的黄酮类化合物研究[J]. 青海草业, 2008,17(3):38-41.

[2] 王开金,张颖君,杨崇仁. 蓼属植物的化学成分与生物活性研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2006,18(1):151-164.

[3] 王玉萍,王庆艳,王玉漾. 中国蓼属药用植物综述[J]. 时珍国药研究,1996,7(3):47-48.

[4] 王珂,侯元同,高召兰,等. 中国蓼族(蓼科)植物区系的研究[J]. 广西植物,2007,27(2):197-202.

[5] 杨新周,郝志云,朱以常,等. 辣蓼不同部位的抗氧化活性[J]. 江苏农业科学,2014,42(2):284-285.

[6] 曾维爱,谭济才,谭琳,等. 辣蓼的应用及其功效[J]. 中国农学通报,2006,22(8):369-372.

[7] 曾维爱,周国生,邓正平,等. 蓼科杀虫植物——辣蓼[J]. 中国农学通报,2008,24(10):450-452.

[8] 黄红泓,甄汉深. 中草药辣蓼近年来的研究进展[J]. 中国民族民间医药,2013,22(1):38-40.

[9] 杨秀芳,王改利,马养民,等. 水杨梅中化学成分活性的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(1):123-127.

(下转第 138 页)

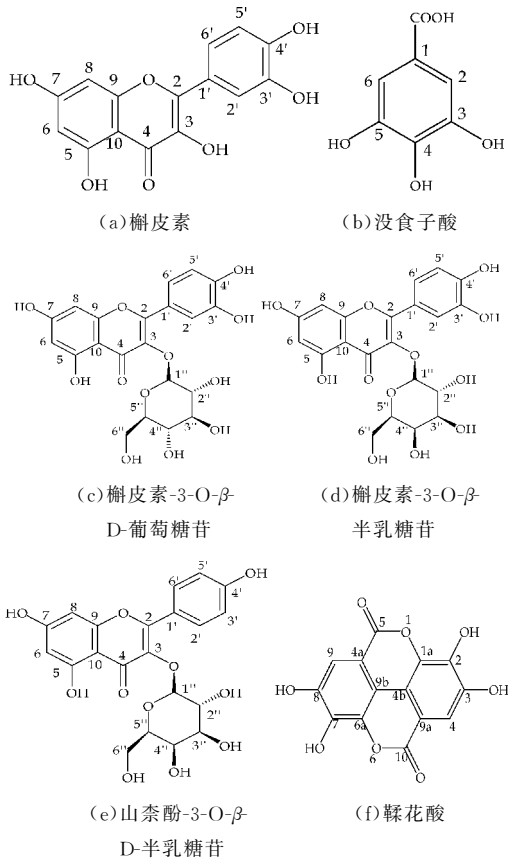


图 1 各化合物结构

槲皮素、没食子酸以及鞣花酸的抗氧化能力相当,原因可能在于三者结构中所具有的酚羟基的比例相当.槲皮素苷和山柰酚苷在结构上的差别在于山柰酚苷比槲皮素苷在 C 环 3' 位上少了一个羟基,从而不难理解两者抗氧化能力上的差异.





\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0124-05

# 绿茶提取液纳米 Ag 的制备及表征

杨 辉, 任雁宇

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用绿茶提取液制备 AgNPs, 借助 UV-Vis 跟踪检测反应液中  $\text{Ag}^+$  的还原和 Ag 单质的生成过程; 采用 XRD、TEM 对所得 AgNPs 进行组成、结构和表面形貌进行表征; 通过 FTIR 分析探索 AgNPs 表面化学作用情况; 测定了绿茶提取液还原性, 对绿茶提取液制备 AgNPs 的机理进行了分析; 采用抑菌圈试验验证所得 AgNPs 的抗菌性. 结果表明: 绿茶提取液制备 AgNPs 快速、简单, 粒径 10~15 nm, 大小分布均匀, 结晶度高; 并对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌具有较强的抑菌性能; 绿茶萃取液具有很强的还原能力, 易将  $\text{Ag}^+$  还原成单质银, 而其中所含的生物大分子则起到了分散剂的作用.

**关键词:**生物合成法; 纳米 Ag 粒子; 绿茶提取液; 抑菌性能表征; 抗氧化

中图分类号: TB383.1

文献标志码: A

## Preparation mechanism and characterization of monodisperse silver nanoparticles synthesized by green tea leaf extract

YANG Hui, REN Yan-yu

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** In this project, green tea extract was used to synthesize AgNPs. UV-Vis was employed to detect and track the reduction of  $\text{Ag}^+$  and the forming process of AgNPs. The synthesize AgNPs with desirable physical and biological properties was characterized using TEM and XRD. FTIR spectroscopy was used to analysis to determine capping of biomolecule on the AgNPs surface of plant extract. Reduction properties of green tea extract were analyzed to study the mechanism of redox reaction. Antibacterial activity of the AgNPs was determined. The results showed that the biosynthesis method of AgNPs is easy and simple. The size of AgNPs between 10~15 nm and it takes spherical shapes and good crystallinity, and has strong antibacterial activity against gram positive bacteria and gram negative bacteria. Antioxidant experiment results showed that green tea extract has strong reduction capacity, able to reduct  $\text{Ag}^+$  into Ag easily, and the biological macromolecules of the extract have stabilizing agent properties.

**Key words:** biosynthesis; silver nanoparticles; green tea leaf extract; antibacterial active; antioxidant

\* 收稿日期: 2016-09-23

基金项目: 陕西科技大学学术带头人团队计划项目(2013XSD19)

作者简介: 杨 辉(1960—)男, 陕西西安人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 材料合成、发酵工程

## 0 引言

纳米 Ag (Silver nanoparticles, AgNPs) 具有尺寸效应、表面效应和隧道效应等特殊的性质, 广泛应用于化工、食品、纺织、电子、建材和医疗卫生等领域<sup>[1,2]</sup>, 纳米 Ag 的制备方法有物理法、化学法、光催化法和生物合成法<sup>[3,4]</sup>, 其中生物合成法因具有高效、快速、稳定、简单易行、环境友好、无毒及价格低廉等诸多优点倍受人们关注和青睐<sup>[3,5]</sup>. Vidhu V. K. 等<sup>[6]</sup>用 *Macrotylomauniflorum* 提取液制备 AgNPs; Ali M 等<sup>[7]</sup>将 *Artemisia absinthium* 提取液与 AgNO<sub>3</sub> 按 6 : 4 的体积比混合, 反应后得到 5 ~ 20 nm 的 AgNPs, 粒径分布较宽; Ashokkumar S. 等<sup>[8]</sup>用 *Tribulus terrestris* 提取液制备得到 15 ~ 40 nm 的 AgNPs. 此外, Murraya Koenigii<sup>[9]</sup>, *Mangifera Indica*<sup>[10]</sup>, *Ziziphora tenuior*<sup>[4]</sup> 等植物提取液也被用来合成 AgNPs 粒子, 研究了具体的合成过程, 并对产物结构进行了表征, 以上研究得到的物尺寸不均匀, 分散性较差, 缺乏对提取液中的有效成分作用的研究.

因此, 本文采用绿茶萃取液还原 AgNO<sub>3</sub> 制备 AgNPs, 采用 UV-Vis、XRD、TEM 手段对 AgNPs 合成过程进行跟踪监测, 对产物组成、结构和表面形貌进行表征, 通过 FTIR 分析探索 AgNPs 表面化学作用情况, 采用抑菌圈试法检验所得 AgNPs 的抗菌性, 测定绿茶提取液的还原性, 对绿茶提取液制备 AgNPs 的机理进行分析.

## 1 实验部分

### 1.1 绿茶萃取液的制备

称取 10 g 绿茶放入装有 100 mL 超纯水的 250 mL 三角瓶中, 80 °C 水浴 30 min 后, 用 10 ~ 15 μm 孔径的定性滤纸过滤, 冷却, 所得萃取液将作为还原剂和分散剂来制备纳米 Ag 材料.

### 1.2 AgNPs 的制备

取 4 份 20 mL 绿茶萃取液分别与 4 份不同浓度 100 mL AgNO<sub>3</sub> (5、10、20、50 mmol/L, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司) 溶液在室温下混合, 磁力搅拌 10 min 后, 放入 30 °C 的水浴中 50 min. 观察发现混合溶液的颜色由淡黄色逐渐变为深褐色, 4 份混合溶液还原反应持续了 40 min, 继续观察至 90 min, 溶液颜色再无任何变化后, 将所得胶体分别记为 S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>、S<sub>3</sub>、S<sub>4</sub>, 将这 4 份胶体溶液 10 000 r/min 高速离心 10 min 后, 所得沉淀分别用 95% 的乙醇溶液和超纯水清洗 3 ~ 4 次, 然后在

85 °C 下干燥 8 h, 得到 AgNPs 粉体.

### 1.3 绿茶萃取液总还原能力测定

将绿茶水提取液用乙酸乙酯萃取后, 浓缩冷冻干燥, 得到绿茶水提取物粉体, 测定其对 DPPH 自由基的清除能力. 用无水乙醇配制 0.1 mmol/L 的 DPPH 溶液, 避光保存, Vc 溶液作为对照. 将样品配制成不同浓度 (0.2 ~ 2.0 mg/mL) 的溶液. 取 2 mL、0.1 mmol/L 的 DPPH 溶液分别加入不同浓度的 2 mL 绿茶提物溶液中, 剧烈震荡后室温下反应 30 min, 测定吸光度 A<sub>i</sub>, 以乙醇作为空白对照组, 自由基清除率按下式计算:

$$\text{DPPH 清除率}(\%) = \frac{1 - (A_i - A_j)}{A_c} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: A<sub>i</sub> 为样品溶液和 DPPH 试剂混合液吸光值; A<sub>j</sub> 为样品溶液和空白溶剂混合液吸光值; A<sub>c</sub> 为 DPPH 试剂与空白溶剂吸光值.

### 1.4 AgNPs 形成过程跟踪及产物表征

反应所得胶体溶液用紫外可见分光光度计 (UV-vis, Unico Instrument, Shanghai) 检测跟踪反应体系中银离子的还原和 AgNPs 的形成. 所得 AgNPs 粉体采用 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD, D/max-2200PC, Rigaku) 分析其晶体组成和结构; 借助透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM, FEI G2 F20 S-Twin, America) 观察其形貌及大小.

### 1.5 AgNPs 抗菌性能表征

利用抑菌圈法检验 AgNPs 对大肠杆菌 (*Escherichia coli*, *E. coli*) 和金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus*, *S. aureus*) 的抗抑菌性. 用移液枪分别取活化培养后的 *E. coli* 和 *S. aureus* 各 10 μL, 稀释 10 倍后各取 50 μL 注射到 2 个 LB 营养琼脂培养基平板上, 用涂布器涂抹均匀后分别依次放入编号 1 ~ 5 直径为 5 mm 的圆形无菌滤纸片. 1 ~ 5 号滤纸片分别含有不同浓度的 AgNPs (7.23 × 10<sup>-6</sup>, 2.89 × 10<sup>-5</sup>, 5.79 × 10<sup>-5</sup>, 1.16 × 10<sup>-4</sup>, 4.63 × 10<sup>-4</sup> mol/L). 将两个实验平板放在 37 °C 的培养箱培养 24 h 后, 测量抑菌圈的直径, 以抑菌圈的直径为标准来衡量 AgNPs 的抑菌性.

## 2 结果与讨论

### 2.1 绿茶提取液还原性分析

DPPH 是一种很稳定的自由基, 其溶液在 517 nm 处有很强的吸收. 自由基清除剂能使 DPPH 自由基单电子配对, 溶液的吸光度减小, 所以 DPPH 自由基吸光值的变化能定量地衡量抗氧化剂对其

清除能力的强弱<sup>[11,12]</sup>,这种强的清除自由基的能力可反映出提取液的强还原性.以 Vc 作为对照,测定绿茶水提取物溶液对 DPPH 自由基的清除能力.如图 1 所示,当样品溶液浓度小于 0.2 mg/mL 时,对 DPPH 自由基清除率小于 25%,随着样品浓度的增加清除率逐渐增强,当样品浓度增加到 1.5 mg/mL 后,清除率达到 90% 以上,并且逐渐趋于平稳.与 Vc 对 DPPH 自由基的清除率相比,绿茶水提取物对其清除率更强,这说明绿茶提取液的抗氧化能力很强,表现出强的还原性,可提高  $\text{Ag}^+$  的还原率.

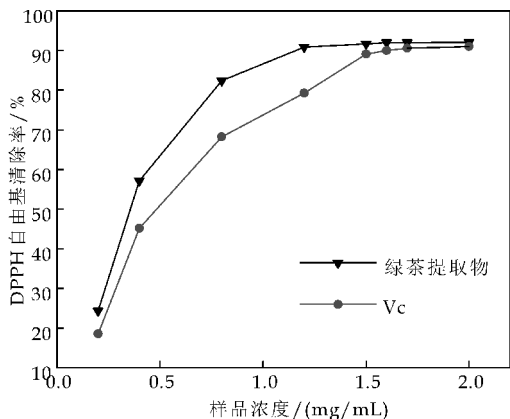


图 1 不同浓度的绿茶提取物溶液对 DPPH 自由基清除率(以 Vc 作为对照)

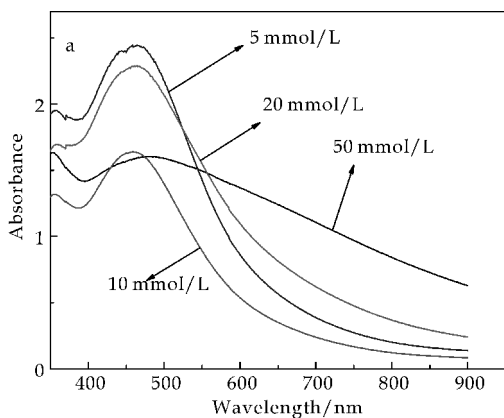
## 2.2 AgNPs 的 UV-vis、TEM 和 XRD 分析

### 2.2.1 AgNPs 形成及形态分析

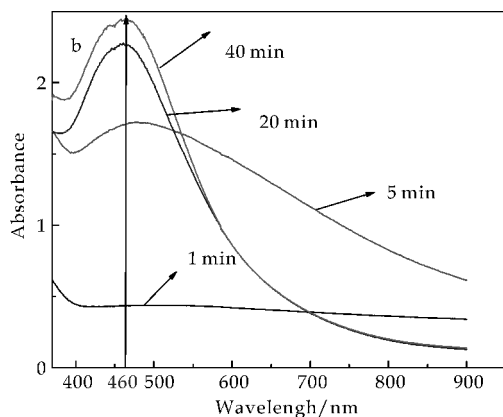
绿茶提取液与  $\text{AgNO}_3$  溶液反应中,胶体溶液  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$  和  $\text{S}_4$  的颜色渐渐加深,这是由于 AgNPs 的表面等离子体共振 (Surface Plasmon Resonance, SPR) 产生的,与块体的单质银不同,微小颗粒的 Ag 粉对光的反射能力差,却能吸收光线呈现黑色,反应中出现黑色表明  $\text{Ag}^+$  被还原为 Ag. 研究表明,当纳米晶粒是球形或近似球形时,UV-vis 的吸收峰只会出现单一的 SPR 共振带,而各向异性颗粒根据它们的形状会表现出两个或三个 SPR 共振带;且当 SPR 共振带较宽时表明溶液中合成的 AgNPs 粒子粒径分布较宽,反之亦然<sup>[6]</sup>.

图 2(a)显示:胶体溶液  $\text{S}_1$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$  和  $\text{S}_4$  在 460 nm 附近都有单一且显著的吸收峰,且随着  $\text{AgNO}_3$  浓度的减小,UV-vis 的吸收峰逐渐变窄,当  $\text{AgNO}_3$  浓度为 5 mmol/L 时吸收峰较尖锐,因此,本文制备的 AgNPs 晶粒较小、分布均匀、且呈现球形或近似球形.图 2(b)表明:当  $\text{AgNO}_3$  浓度为 5 mmol/L 时,混合溶液反应进行到 5 min 时  $\text{Ag}^+$  逐渐被还原为 Ag 单质,当反应进行到 20 min 时,反应基本已经完成,至 40 min 时,反应几乎没有变

化,表明前 20 min 反应很快,此后,反应物浓度逐渐减小,速度随之慢慢降低.



(a)绿茶提取液与不同浓度的  $\text{AgNO}_3$  反应所得纳米 Ag 胶体溶液的 UV-Vis 吸收峰



(b)绿茶提取液与  $\text{AgNO}_3$  (5 mmol/L) 混合溶液不同反应时间段的 UV-Vis 跟踪检测吸收峰

图 2 UV-Vis 跟踪检测混合物反应图谱

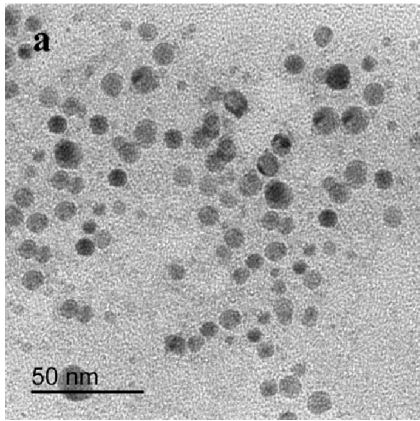
### 2.2.2 AgNPs 的 XRD、TEM 分析

图 3 是所得 AgNPs 的 TEM 图.图 3(a)表明所合成的纳米 Ag 粒子粒径均匀分散,呈球形和近似球形,粒径尺寸 10~15 nm;图 3(b)是高分辨率下的纳米 Ag 粒子的 TEM 图片,从图中可以看到单个纳米晶粒有明显的晶格条纹,且晶格条纹之间的距离为 0.23 nm,这与纯净纳米 Ag 的面心距 (0.235 nm) 接近(JCPDS file No. 04-0783)<sup>[13]</sup>,这表明所合成的 AgNPs 高度结晶.

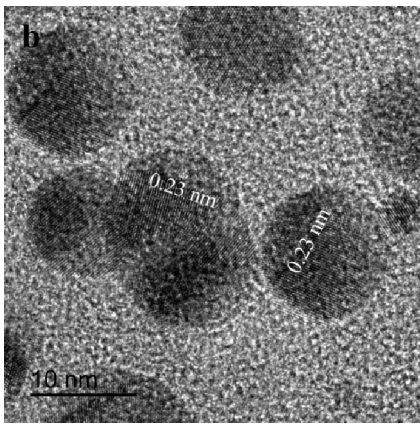
图 4 为所得 AgNPs 晶体的 XRD 衍射图谱.图中五个吸收峰位置与纯纳米 Ag 的标准谱 JCPDS file no. 04-0873 完全对应,表明所得晶体为纯纳米 Ag.以 (111) 晶面衍射参数采用 Debye-Scherrer's 公式计算,AgNPs 粒子平均尺寸为 13.6 nm.这与 XRD 检测结果与 TEM 结果一致. Sun Q 等<sup>[14]</sup>和 Babu S 等<sup>[15]</sup>用绿茶提取液制备得到的纳米 Ag 粒子尺寸分别处于 20~90 nm 和 5~30 nm,都存在纳米晶粒尺寸较大和分布不均匀等缺



点. 与之相比, 本研究改变料液比、硝酸银浓度、绿茶提取液与硝酸银溶液混合比例, 反应温度及其它条件后所制备的 AgNPs 晶粒尺寸更小且分布更均匀, 粒子间分散且结晶度较高, 说明本实验条件更适合 AgNPs 合成.



(a)用绿茶提取液合成 AgNPs 的 TEM 图片



(b)高分辨率下 AgNPs 的 TEM 图片(由图可得 AgNPs 的单个纳米晶体晶格条纹间距是 0.23 nm)

图 3 TEM 检测所合成的 AgNPs 结果

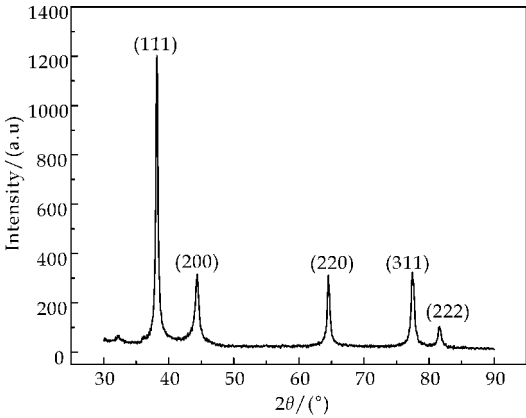


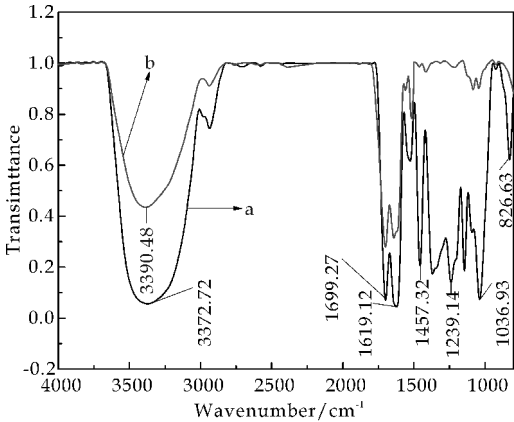
图 4 所得纳米 Ag 级粉体的 XRD 衍射图谱

2.2.3 AgNPs 与提取液中生物大分子作用分析

绿茶提取液中含有茶多酚、维生素、氨基酸等物质, 其中含有具有强的还原性羟基, 使银离子被还原成银, 而含有氨基、羰基的生物大分子从理论

上分析能够与银和银离子形成较强络合作用, 使得提取液中的生物大分子包裹在 AgNPs 颗粒表面, 起到分散和保护作用<sup>[14]</sup>. 分散保护作用的实质是纳米 Ag 颗粒被生物大分子包裹其表面自由能降低, 导致团聚过程在体系能量降低方面是不利的. 因为体积相同的条件下球形具有最小的表面积, 纳米 Ag 颗粒呈球形有利于其处在低能量状态, 不易团聚, 所以, 合成的纳米 Ag 粒子为稳定分散的晶粒.

如图 5 所示, FTIR 分别检测合成 AgNPs 前和反应后的绿茶提取液分别对应图中 a、b 两条图谱曲线. 从图 5 可以看到, a 曲线在  $3\,372.72\text{ cm}^{-1}$  处有一个很强的吸收峰, 这是由于酰胺基团中的 N—H 键伸缩振动引起的, b 曲线中此峰吸收变弱且红移至  $3\,390.48\text{ cm}^{-1}$ , 这是说明 N—H 键与银离子发生络合作用. a 曲线在  $1\,699.27\text{ cm}^{-1}$  处是萃取液中黄酮类和酰胺类的 C=O 的伸缩振动吸收, 在  $1\,457.32$  和  $1\,239.14\text{ cm}^{-1}$  处的吸收是因为芳香族氨基团的 C—N 伸缩振动或者是一 C—N 的伸缩振动; b 曲线在  $1\,699.27\text{ cm}^{-1}$  处吸收减弱, 说明在反应溶液中, C=O 被氧化; 在  $1\,457.32$  和  $1\,239.14\text{ cm}^{-1}$  处的吸收红移或消失, 说明 C—N 或—C—N 与银离子发生络合作用. a 曲线在  $1\,619.12$  和  $1\,036.93\text{ cm}^{-1}$  处分别是来自绿茶萃取液中蛋白质、多酚的 C—OH 和烯烃中的 C—H 伸缩振动吸收峰; b 曲线在  $1\,616.09\text{ cm}^{-1}$  处蓝移至  $1\,625.30\text{ cm}^{-1}$ , 说明烯烃可能发生取代反应, 电子诱导效应导致的; 在  $1\,036.93\text{ cm}^{-1}$  吸收峰消失, 说明蛋白质、多酚的 C—OH 被氧化<sup>[16]</sup>. 因此, FTIR 分析表明在 AgNPs 合成过程中, 绿茶萃取液中酰胺基团、氨基、羰基和多酚类化合物等起还原、分散和保护作用. 也与参考文献[9, 14]的报道一致.



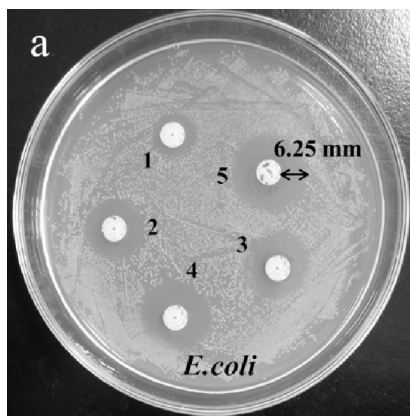
a: 合成纳米 Ag 前; b: 合成纳米 Ag 后

图 5 FTIR 分析检测绿茶萃取液成分在合成 AgNPs 前后的变化

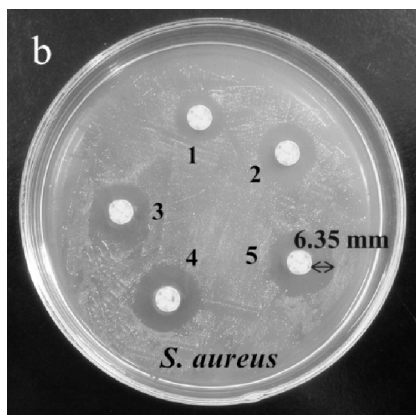


### 2.3 AgNPs 的抑菌性能表征

AgNPs 的抑菌效果如图 6 所示, 1~5 号滤纸片含有 AgNPs 的浓度分别为  $7.23 \times 10^{-6}$ ,  $2.89 \times 10^{-5}$ ,  $5.79 \times 10^{-5}$ ,  $1.16 \times 10^{-4}$ ,  $4.63 \times 10^{-4}$  mol/L. 从图 6 可知, 随着 AgNPs 溶液浓度的逐渐增大, 其对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抑菌圈直径明显增大, 在试验范围内, 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最小抑菌浓度为  $7.23 \times 10^{-6}$ . 纳米 Ag 材料对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最大抑菌圈直径分别是 12.50 mm (图 6(a)) 和 12.70 mm (图 6(b)). 抑菌机理可能是 AgNPs 具有很小的半径, 吸附能力强, 可与细胞组成中的磷脂、蛋白质、DNA 中官能团, 如氨基、羰基、氧负离子、双硫键等形成络合作用, 对细胞的破坏能力极强, 所以 AgNPs 对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌有很强的抑制作用.



(a) AgNPs 对 *E. coli* 的抗菌效果图



(b) AgNPs 对 *S. aureus* 的抗菌效果图

图 6 AgNPs 对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的抗菌效果图

### 3 结论

绿茶提取液与  $\text{AgNO}_3$  在温和条件下可合成 AgNPs, XRD 和 TEM 检测分析表明当  $\text{AgNO}_3$  浓度为 5 mmol/L 时, 用绿茶萃取液可合成结晶度好、球形、尺寸介于 10~15 nm 的纳米 Ag 粒子. 抗

氧化实验分析表明绿茶萃取液中生物大分子具有很强的抗氧化能力, 表现出的强还原性, 可将  $\text{AgNO}_3$  溶液中几乎所有的  $\text{Ag}^+$  还原成银单质, 对此, UV-Vis 跟踪观测反应体系中  $\text{Ag}^+$  的还原进程得到了证实; FTIR 分析表明绿茶萃取液中含有酰胺基团、氨基、羰基和多酚类化合物等起到了还原、分散和保护作用; 抑菌实验结果表明所得纳米 Ag 材料对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌有较强的抑菌作用. 茶提取液大分子物质组成复杂, 分散稳定机理还需进一步研究.

### 参考文献

- [1] Abrigo M, Mcarthur S L, Kingshott P. Electrospun nanofibers as dressings for chronic wound care: Advances, challenges, and future prospects[J]. Macromolecular Bioscience, 2014, 14(6): 772-792.
- [2] Marin S, Vlasceanu G M, Tiplea R E, et al. Applications and toxicity of silver nanoparticles: A recent review[J]. Current Topics in Medicinal Chemistry, 2015, 15(16): 1596-1604.
- [3] Ponarulselvam S, Panneerselvam C, Murgan K, et al. Synthesis of silver nanoparticles using leaves of catharanthus roseus linn. G. don and their antiplasmodial activities[J]. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2012, 2(7): 574-580.
- [4] Sadeghi B, Gholamhoseinpoor F. A study on the stability and green synthesis of silver nanoparticles using Ziziphora tenuior (Zt) extract at room temperature[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 134: 310-315.
- [5] Pandey S, Mewada A, Thakur M, et al. Biogenic gold nanoparticles as fotillas to fire berberine hydrochloride using folic acid as molecular road map[J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2013, 33(7): 3716-3722.
- [6] Vidhu V K, Aromal S A, Philip D. Green synthesis of silver nanoparticles using macrotyloma uniflorum[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 83(1): 392-397.
- [7] Ali M, Kim B, K D B, et al. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using artemisia absinthium aqueous extract-A comprehensive study[J]. Materials Science & Engineering C: Materials for Biological Applications, 2016, 58: 359-365.
- [8] Ashokkumar S, Ravi S, Kathiravav V, et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of silver nanoparticles using tribulus terrestris leaf extract[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 121: 88-93.

(下转第 138 页)

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0129-05

# 具有 $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性益生乳酸菌的筛选

吕嘉枋, 张军蒙, 余 芳, 田延楚

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**通过对从发酵果蔬中初筛得到的 18 株乳酸菌益生性能中的产酸、耐受人工胃肠液能力的研究,得出 18 株乳酸菌所产总酸为 0.8%到 3.2%之间,其中有 2 株植物乳杆菌的总酸在 3%以上,3 株乳酸菌在 1%以下.模拟人体内环境进行人工胃液、肠液耐受性实验中,存活率低于 20%的有 3 株菌株,其余 15 株菌存活率都处于 20%以上的水平.接下来进行  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性研究,最终检测到这 18 种益生乳酸菌对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶都有不同的抑制效果,从 5.71%到 37.48%不等,其中抑制率最高的乳双歧杆菌 1 号菌株达到了 37.48%,最低的为鼠李糖乳杆菌 1 号为 5.71%.最终筛选出乳双歧杆菌 1 号菌株、干酪乳杆菌 2 号菌株、植物乳杆菌 2 号菌株、未培乳酸菌 1 号菌株为具有良好益生特性与  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性的 4 株益生乳酸菌.

**关键词:**乳酸菌;人工胃液;人工肠液; $\alpha$ -葡萄糖苷酶

**中图分类号:**O939.99      **文献标志码:**A

## Screening of probiotic lactic acid bacteria with $\alpha$ -glucosidase inhibition activity

LV Jia-li, ZHANG Jun-meng, YU Fang, TIAN Yan-chu

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**The eighteen lactic acid bacteria strains which preliminary screening from the fermentation of fruits and vegetables,by research on their prebiotic properties of acid production ability and withstand artificial gastrointestinal fluid ability,we found that total acid amount produced by 18 lactic acid bacteria strains was between 0.8% to 3.2%,Which have two lactic acid bacteria strains total acid amount more than 3%,three lactic acid bacteria strains were below 1%.In the research of tolerance with simulation environment of the human artificial gastric juice and intestinal juice test,we found that the survival rate of three strains was less than 20%,the remaining 15 strains survival rate are more than 20%.Then was  $\alpha$ -glucosidase inhibition study,we finally detected that this 18 lactic acid bacteria strains have different  $\alpha$ -glucosidase inhibition activity,ranging from 5.71% to 37.48%,the highest inhibition rate was *Bifidobacterium animalis subsp.lactis* No.1 which reached 37.48%,the lowest for *Lactobacillus rhamnosus* No.1 was 5.71%.Finally we selected four probiotic lactic acid bacteria strains have good probiotic properties and  $\alpha$ -glucosidase inhibition activity which were

\* 收稿日期:2016-09-27

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2011KTCQ03-08);咸阳市科技计划项目(2013K06-09)

作者简介:吕嘉枋(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:应用微生物学

*Bifidobacterium animalis subsp. lactis* No. 1, *Lactobacillus casei* No. 2, *Lactobacillus plantarum* No. 2, *Uncultured lactobacillus* No. 1.

**Key words:** lactic acid bacteria; artificial gastric juice; artificial intestinal juice;  $\alpha$ -glucosidase

## 0 引言

益生菌(Probiotics)是指经摄取适当量后通过改善肠道菌群平衡对宿主的健康发挥有效作用的活性微生物<sup>[1]</sup>. 益生菌的益生特性包括很多种,其中对胃肠液的耐受性是其比较基本的益生特性,乳酸菌作为益生菌中代表性的分支在自然界中大量存在,乳酸菌产生的有机酸能降低肠道内的 pH 和 Eh(氧化还原电势),使肠道处于酸性环境<sup>[2]</sup>,但只有具备胃肠液耐受性的乳酸菌才能定植在人体的肠道中. 所以筛选出具有胃肠液耐受性的乳酸菌是益生乳酸菌研究的一个重要方面.

有的益生乳酸菌由于对小肠上的  $\alpha$ -glucosidase 活力有抑制作用,可延缓碳水化合物的消化和吸收,从而降低餐后高血糖<sup>[3]</sup>. 近年来,已有许多种益生乳酸菌被证实应用于动物模型和临床试验中对糖尿病具有预防或治疗的作用. 益生乳酸菌有利于控制体内葡萄糖代谢过程中相关产物的分解与合成,维持机体血糖平衡<sup>[4]</sup>. 益生乳酸菌引起了越来越多国内外研究者的青睐,具有巨大的研究价值和应用潜力. 但目前国内对于乳酸菌降糖作用的研究较少<sup>[5]</sup>,所以筛选具有  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性作用的益生乳酸菌对于益生乳酸菌的降血糖作用研究能够提供一定的基础.

本研究对从陕西、甘肃等地区采集的自然发酵产品如发酵果蔬、发酵乳样品筛选分离得到的 18 株乳酸菌,模拟人体内环境测试其对人工胃液与人工肠液的耐受性及产酸特性. 通过改进反应体系后研究益生乳酸菌对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶的抑制性,从而筛选出具有  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性作用的益生乳酸菌.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 试验用菌株

从陕西、甘肃等地区采集的自然发酵产品如发酵果蔬、发酵乳样品初筛得到 18 株乳酸菌,植物乳杆菌 1 号(*Lactobacillus plantarum* 简称 LP01),植物乳杆菌 2 号(*Lactobacillus plantarum* 简称 LP02),植物乳杆菌 3 号(*Lactobacillus plantarum* 简称 LP03),植物乳杆菌 4 号(*Lactobacillus plantarum* 简称 LP04),嗜酸乳杆菌 1 号(*Lactobacillus*

*acidophilus* 简称 LA01),鼠李糖乳杆菌 1 号(*Lactobacillus rhamnosus* 简称 LCR01),未培乳酸菌 1 号(*Uncultured lactobacillus* 简称 UL01),未培乳酸菌 2 号(*Uncultured lactobacillus* 简称 UL02),保加利亚乳杆菌 1 号(*Lactobacillus bulgaricus* 简称 LB01),粪链球菌 1 号(*Enterococcus faecalis* 简称 EF01),副干酪乳杆菌 1 号(*Lactobacillus paracasei* 简称 LCP01),干酪乳杆菌 1 号(*Lactobacillus casei* 简称 LC01),干酪乳杆菌 2 号(*Lactobacillus casei* 简称 LC02),嗜热链球菌 1 号(*Streptococcus thermophilus* 简称 ST01),哈尔滨乳杆菌 1 号(*Lactobacillus harbinensis* 简称 LH01),哈尔滨乳杆菌 2 号(简称 LH02),罗伊氏乳杆菌 1 号(*Lactobacillus reuteri* 简称 LR01),乳双歧杆菌 1 号(*Bifidobacterium animalis subsp. lactis* 简称 BA01). 陕西科技大学食品与生物工程学院保藏.

#### 1.1.2 培养基与试剂

(1)培养基:MRS 肉汤培养基,MRS 固体培养基.

(2)试剂:胃蛋白酶(1:10 000)、胰蛋白酶(1:250),来源于黑曲霉的  $\alpha$ -葡萄糖苷酶(10 万 u/g),对硝基苯基- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷(PNPG).

#### 1.1.3 仪器与设备

Leica-DM750 生物显微镜,AC-0629 普通光学显微镜,超净工作台,XW. 80A 旋涡混合器,DHP9080 电热恒温培养箱,LS-C50L 型立式压力蒸汽灭菌锅,UV-2600 紫外可见分光光度计,HC-3018R 冷冻离心机,pH 计,恒温水浴箱,MK3 酶标仪.

## 1.2 方法

### 1.2.1 乳酸菌益生性能的研究

(1)酸度的测定:接种 1% 的菌种后 48 h 后用 0.1 mol/L NaOH 进行滴定后换算酸度,计算方法参考文献[6].

(2)乳酸菌在体外模拟人体胃肠环境耐受性试验样液:人工胃液与人工肠液依据中国药典进行制备<sup>[7]</sup>.

①乳酸菌耐受人造胃液试验:将制取的菌悬液调整至  $10^9$  cfu/mL,取 1 mL 加入 9 mL 制取的人造胃液中<sup>[8]</sup>,充分混匀后取 1 mL 混合液稀释到一定梯度,使用高层琼脂柱法测其 0 h 的活菌数,同

时放置于 37 ℃ 下培育 3 h 后取出,再次测其活菌数,通过与 0 h 的活菌数之比计算出存活率. 公式如下:

菌株存活率(%)=
$$\frac{\text{胃液培育 3 h 后的活菌数}}{\text{胃液培育 0 h 的活菌数}} \times 100\%$$
 (1)

②乳酸菌耐受人工肠液试验:将上述在人工胃液里培育 3 h 后的乳酸菌菌液吸取 1 mL 加入 9 mL 的人工肠液中并在 37 ℃ 下培育,使用高层琼脂柱法<sup>[8]</sup>,分别测定其在 0 h、2 h、6 h 的活菌数,与 0 h 的活菌数进行对比,同上计算其存活率.

菌株存活率(%)=
$$\frac{\text{肠液培育 n h 后的活菌数}}{\text{肠液培育 0 h 的活菌数}} \times 100\% (n=2、6)$$
 (2)

1. 2. 2 益生乳酸菌对 α-葡萄糖苷酶抑制性研究

(1)α-葡萄糖苷酶抑制性试验反应体系的确定  
首先使用紫外分光光度计进行测定,最后再等比例缩小反应体系.

①底物浓度的确定:确定反应体系为 3. 5 mL,其中 1 mL PBS,将底物 1 mL PNPG 浓度稀释为以下梯度,25、20、15、10、5、4、3、2、1、0. 5 mmol/L,体系中其它条件暂定,20 U/mL α-葡萄糖苷酶溶液 0. 5 mL,反应 30 min 后加 1 mL 1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 终止反应 1 min,在 405 nm 下测其 OD 值.

②酶液用量的确定:酶活力 20 U/mL α-葡萄糖苷酶溶液,在以上反应体系加酶液量分别为:0. 3、0. 4、0. 5、0. 6、0. 7 mL,反应 30 min 后再在 405 nm 下测其吸光度.

③反应时间的确定:分别在反应 10、20、30、40、50 min 后再在 405 nm 下测其 OD 值.

④菌体浓度的确定:确定以上条件后,其他条件不变,每株乳酸菌将制取的菌悬液密度分别调整为 1×10<sup>9</sup>、1×10<sup>8</sup>、1×10<sup>7</sup>、1×10<sup>6</sup>、1×10<sup>5</sup> cfu/mL,测试每株菌在浓度为多少时可以使吸光度值在以上反应体系中达到可置信区间.

(2)益生乳酸菌对 α-葡萄糖苷酶抑制性试验

①菌悬液的制备:将筛选出的菌种接种到液体 MRS 培养基中进行连续活化三代后使用,然后在转速为 4 000 r/min 温度为 4 ℃ 的条件下进行离心 10 min,倒掉上清液取沉淀用 0. 85% 的生理盐水进行重悬,制取菌悬液.

②确定了反应体系后等比缩小反应体系,按照计量顺序添加反应物,在总体积 210 μL 的体系中,添加 50 μL PBS(0. 1 mol/L pH6. 8),再加入 50 μL 20 mmol/L 的对硝基苯酚-α-D-吡喃葡萄糖苷

(PNPG)溶液及 25 μL 待测乳酸菌的菌悬液,将混合物于 37 ℃ 孵化 10 min,加入 30 μL α-葡萄糖苷酶溶液 20 U/mL 继续反应 20 min,加入 50 μL 1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为反应终止液,将反应液于 405 nm 处测其吸光值,吸光值与对硝基苯酚 PNP 的游离量成正比,反应体系中采用 pH6. 8 的 0. 1 mol/L PBS 作为 α-葡萄糖苷酶溶液及待测样品的空白对照,进行反应后计算益生乳酸菌对 α-葡萄糖苷酶抑制性,其抑制率计算公式如下:

α-葡萄糖苷酶活抑制率(%)=
$$\left(1-\frac{A-B}{C-D}\right) \times 100\%$$
 (3)

式(3)中:A 为样品组含有样品溶液以及 α-葡萄糖苷酶溶液;B 为样品空白组含有样品溶液不含 α-葡萄糖苷酶溶液;C 为对照组不含有样品溶液含 α-葡萄糖苷酶溶液;D 为空白组不含有样品溶液以及 α-葡萄糖苷酶溶液.

2 结果与讨论

2. 1 乳酸菌的益生特性的研究

2. 1. 1 产酸特性的研究

菌株以 1% 的接种量接种之后,48 h 后测定其发酵液的总酸,通过每株菌产酸量对比得出该菌的产酸特性,其结果如图 1 所示.

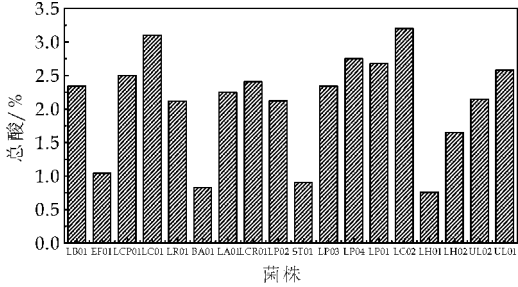


图 1 菌株培养液 48 h 酸度

从图 1 中可以看出,18 株菌株在 48 h 的产酸能力,菌株 48 h 的产酸试验中,LC01 与 LC02 的总酸均在 3% 以上,属于高产酸性乳酸菌<sup>[9]</sup>,菌株 48 h 产酸能力较低的有 EF01、ST01、BA01、LH01 四株菌株. 产酸能力也是益生菌益生性能评价的一个重要指标<sup>[10]</sup>,所产的酸可以使肠道 pH 降低,并且可以有效地抑制肠道内有害菌群的生长. 产酸能力可作为筛选具有 α-葡萄糖苷酶抑制性作用的益生乳酸菌的一个参考指标.

2. 1. 2 乳酸菌耐受人工胃液研究

将 1 mL 菌悬液加入 9 mL 人工胃液之后,分别在 0 h 和 3 h 测定其活菌数,存活率的结果如图



2 所示。

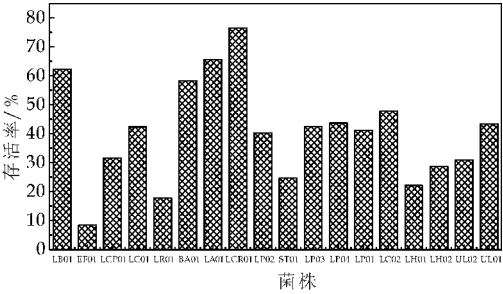


图 2 菌种耐受人工胃液

菌株耐受胃液能力的试验中,EF01 和 LR01 存活率分别为 8.37%与 17.75%,剩余 16 株乳酸菌存活率均在 20%以上,活菌数均在  $10^8$  cfu/mL 以上. 菌株 LB01、LA01、LGG01 存活率均达到了 60%以上. 菌株进入消化道之后,胃液中较低的 pH 会使一部分菌体死亡,而菌株进入肠道定植是其发挥作用的前提,所以存活率越高的菌株越有发挥作用的可能. 通过体外模拟人体肠胃液的试验可以筛选出较有价值的菌株<sup>[11]</sup>.

2.1.3 乳酸菌耐受人工肠液研究

将从人工胃液培育之后的菌株胃液混合液 1 mL 加入 9 mL 人工肠液,分别在 0 h、2 h、6 h 测定其活菌数,存活率的结果如图 3 所示。

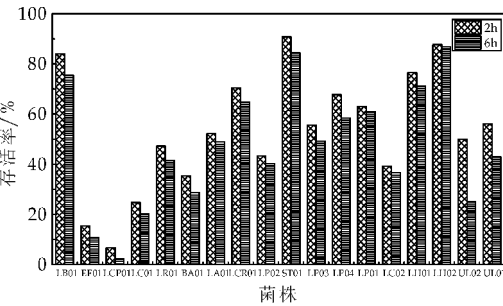


图 3 菌种耐受人工肠液结果

由图 3 中可知,菌株耐受肠液能力的试验中,EF01 菌株 2 h 和 6 h 的存活率分别为 15.38%与 10.73%,LCP01 分别为 6.67%与 2.16%,剩余 16 株乳酸菌存活率均在 20%以上,活菌数均在  $10^8$  cfu/mL 以上. 菌株 LB01、ST01、LH02 存活率均达到了 75%以上。

在以上模拟人体内环境耐受性试验中,EF01 对于胃液与肠液耐受性均比较敏感. LCP01 对于人工胃液耐受性一般,对于人工肠液较为敏感,6 h 存活率仅为 2.16%,LR01 耐受胃液能力较低为 17.75%。

2.2 益生乳酸菌对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性研究

2.2.1  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性试验反应体系的确定

(1)底物浓度的确定

从图 4 可以看出,当底物浓度达到 20 mmol/L 后吸光度值不再增加,所以 20 mmol/L 为该体系底物浓度。

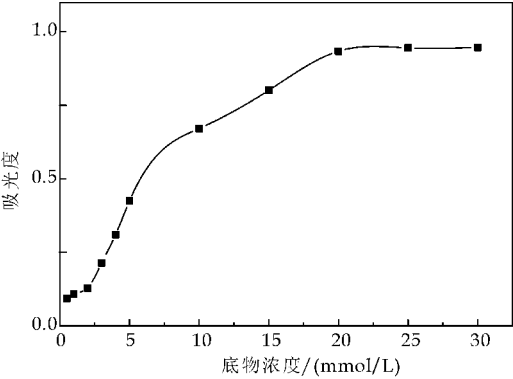


图 4 底物浓度

(2)酶液量的确定

由图 5 可知,当酶液量达到 0.6 mL 时其吸光度值基本保持稳定,选择 0.6 mL 为体系中的酶液量。

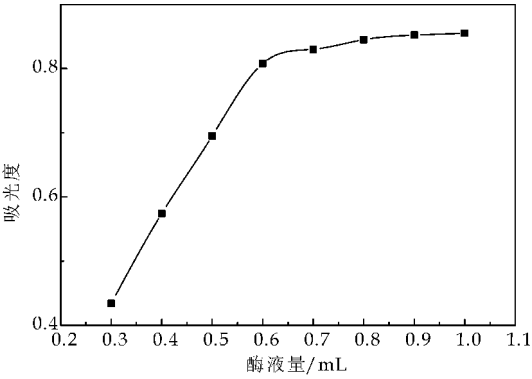


图 5 酶液量

(3)反应时间的确定

由图 6 可知,当反应时间超过 30 min 后其 OD 值基本保持不变,所以选择 30 min 为其体系反应时间。

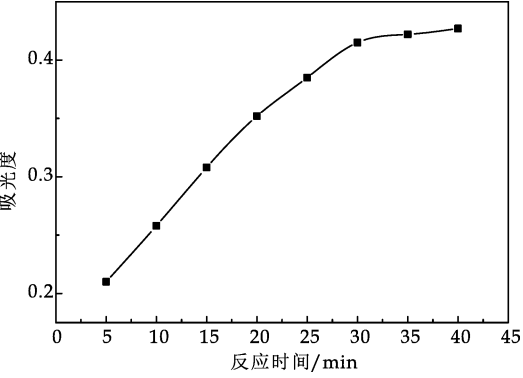


图 6 反应时间

(4)乳酸菌的菌体反应浓度的确定

在以上确定的反应条件下,通过试验得出菌种 BA01 与 LH02 的菌体反应浓度为  $10^7$  cfu/mL,其

余 16 株菌种菌体反应浓度均在  $10^9$  cfu/mL. 此浓度下在体系中吸光度值可以达到置信区间.

2.2.2 菌株对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性研究

按照确定好的反应体系后,依照计量顺序依次加入反应物反应后计算菌株对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制率,其结果如图 7 所示.

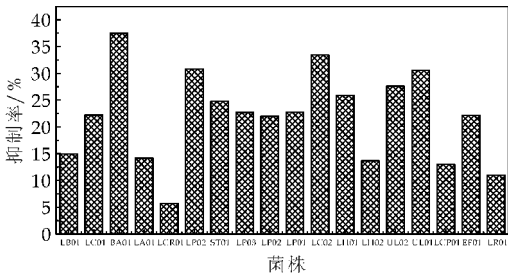


图 7 乳酸菌菌体对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制率

乳酸菌通过人体胃肠液的考验,最终定植于人体肠道内,其活的菌体对小肠上的  $\alpha$ -glucosidase 活力的抑制,可延缓碳水化合物的消化和吸收,从而降低餐后高血糖,其作用是最直接的<sup>[12]</sup>. 从表 1 可以看出这 18 株乳酸菌在不同程度上对于  $\alpha$ -葡萄糖苷酶均有抑制作用,在这 18 株菌株里面 BA01 菌株对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制率最高,达到了 37.48%,其次是 LC012 菌株为 33.79%,LP02 与 UL01 分别为 30.79%与 30.52%,这 4 株益生乳酸菌抑制率均达到了 30%以上.

3 结论

益生乳酸菌占已开发的益生菌数量的绝大部分,其益生性能是多种多样的<sup>[13]</sup>,本研究对从传统发酵产品中筛选到的乳酸菌进行了一系列的测试,通过对这 18 株菌模拟人体内环境进行的人工肠胃液耐受性实验中,可以看出 EF01 对于胃液与肠液耐受性均比较敏感. LCP01 对于人工胃液耐受性一般,对于人工肠液较为敏感,6 h 存活率仅为 2.16%,LR01 耐受胃液能力较低为 17.75%,其余 15 株菌对于胃液与肠液的耐受性都处 20%以上的存活率的水平,活菌数在  $1 \times 10^8$  cfu/mL 以上. Gillilands 等<sup>[14]</sup>研究认为摄入  $1 \times 10^6$  cfu/mL 及以上的益生乳酸菌就可改善肠道微生物平衡,发挥益生作用. 最终检测到这 18 种益生乳酸菌对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶都有不同的抑制效果,从 5.71%到 37.48%不等,这与陈佩等<sup>[15]</sup>所筛选出的 1 株具有潜在降糖作用的干酪乳杆菌 CCFM0412 对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制率为 29.61%相比略高. 也比商业菌株鼠李糖乳杆菌 GG 29.31%的抑制率略高.

益生乳酸菌发挥作用的前提是对人体胃肠液有良好的耐受性,在益生乳酸菌  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性研究中综合考虑,选取耐受性良好且对  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制能力强的乳酸菌菌株进行后续研究,筛选出 BA01 菌株、LC02 菌株、LP02 菌株、UL01 菌株为最终具有良好益生性能与  $\alpha$ -葡萄糖苷酶抑制性的 4 株益生乳酸菌. 本研究为具有降血糖能力的益生菌的筛选研究提供了一定的基础,乳酸菌产酸能力与降血糖的关系也可作为后期研究的一个方向,对于其降血糖其他方面的能力与其机理的研究还需进一步深入探究.

参考文献

[1] 周凌华,王 豪,王荫榆,等. 功能性益生乳酸菌的研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2012,24(7):990-997.  
[2] 郭志杰. 仔猪源乳酸菌的筛选及其对仔猪作用的影响[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2012.  
[3] 范文娅,吴正钧,郭本恒. 乳酸菌的降血糖作用研究进展[J]. 天然产物研究与开发,2012,24(9):1 323-1 329.  
[4] 丁武蓉. 青藏高原传统发酵牦牛奶中乳酸菌多样性及其益生功能研究[D]. 兰州:兰州大学,2014.  
[5] 陈 佩. 益生乳酸菌的降糖作用及其机制的研究[D]. 无锡:江南大学,2014.  
[6] 赵 婧,李 慧,周春丽,等. 高产酸乳酸菌的筛选、鉴定和生长特性研究[J]. 食品工业科技,2013,34(3):173-176.  
[7] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典二部[M]. 京:化学工业出版社,2010.  
[8] 王立平. 内蒙古传统酸马奶酒中乳杆菌潜在益生特性的研究[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学,2005.  
[9] 马春丽,张兰威. 高产酸性能乳酸菌的筛选及产酸机理研究[J]. 食品工业科技,2010,31(1):189-190.  
[10] 李莉媛. 19 株饲用益生菌体外性能评价及优良菌株的筛选[D]. 郑州:河南工业大学,2012.  
[11] Vinderola C G, Reinheimer J A, Farnworth E R. Lactic acid starter and probiotic bacteria: A comparative “in vitro” study of probiotic characteristics and biological barrier resistance[J]. Food Research International, 2003, 36(9-10):895-904.  
[12] 肖 荣,王远亮,李宗军. 益生性乳酸菌黏附性研究进展[J]. 食品与发酵工业,2008,34(5):134-137.  
[13] 林鸿佳. 具有  $\alpha$ -糖苷酶抑制作用的啤酒糟多肽的分离及其作用机理研究[D]. 广州:华南理工大学,2013.  
[14] Gilliland S E, Walker D K. Factors to consider when selecting a culture of *Lactobacillus acidophilus* as a dietary adjunct to produce a hypocholesterolemic effect in humans[J]. J Dairy Sci, 2003, 73(4):905-911.  
[15] 陈 佩,党 辉,张秋香,等. 1 株具有潜在降糖作用的益生菌的筛选[J]. 中国食品学报,2014,14(11):27-33.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0134-05

# 云南苦茶提取物对镉致小鼠肝脏损伤的保护作用

龚 频<sup>1</sup>, 马逢乐<sup>1</sup>, 何蓉蓉<sup>2</sup>, 赵天雷<sup>1</sup>, 常相娜<sup>1</sup>, 陈福欣<sup>3\*</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 暨南大学 中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632; 3. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

**摘 要:**研究旨在探究云南苦茶提取物 1,3,7,9-四甲基尿酸对镉致小鼠肝脏损伤的保护作用. 实验采用腹腔注射氯化镉和灌胃不同浓度四甲基尿酸的方法构建小鼠模型,通过测定其肝脏组织内脂质过氧化(LPO)程度、蛋白羰基化(PCO)程度、超氧化物歧化酶(SOD)活性和过氧化氢酶(CAT)活性,以及一氧化氮(NO)的含量,研究镉对肝脏的氧化损伤程度以及四甲基尿酸的作用效果. 实验结果显示,损伤组小鼠在镉的作用下,肝脏中丙二醛(MDA)、PCO 和 NO 的含量增加( $p < 0.001$ ),而灌胃不同剂量四甲基尿酸的各保护组 MDA、PCO 和 NO 的含量剂量依赖型减少;染镉也致使损伤组中 SOD、CAT 活性明显下降( $p < 0.01$ ),四甲基尿酸则有效缓解 SOD、CAT 活性的下降,其中在四甲基尿酸浓度分别为 20 mg/(kg·d)与 30 mg/(kg·d)时都有明显的保护作用. 镉对小鼠肝脏造成氧化损伤与镉打破机体的氧化和抗氧化之间的平衡,引起氧化压力的增加有关;四甲基尿酸可能通过提高抗氧化酶活性,增强抗氧化系统的抗氧化能力,以及抗炎作用协同保护肝脏.

**关键词:**云南苦茶; 1,3,7,9-四甲基尿酸; 镉; 肝脏; 氧化损伤

**中图分类号:**R285.5

**文献标志码:**A

## Protective effect of theacrine on cadmium-induced mice hepatic damage

GONG Pin<sup>1</sup>, MA Feng-le<sup>1</sup>, HE Rong-rong<sup>2</sup>, ZHAO Tian-lei<sup>1</sup>,  
CHANG Xiang-na<sup>1</sup>, CHEN Fu-xin<sup>3\*</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Ji'nan University, Guangzhou 510632, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The study aims to investigate the protective effect of theacrine, the active extractive from Yunnan Bitter Tea, on cadmium-induced liver injury. Animal model were established by treating mice with CdCl<sub>2</sub> and different concentrations of theacrine. According to the levels of LPO, PCO and activities of SOD, CAT as well as the content of NO, the degree of Cd-induced hepatic injuries and the protective effect of theacrine were assessed. The results indicates that

\* 收稿日期:2016-10-11

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21407104, 81402815)

**作者简介:**龚 频(1983—),女,湖南邵阳人,副教授,博士,研究方向:药理生理

**通讯作者:**陈福欣(1981—),男,河北吴桥人,副教授,博士,研究方向:药理生理,chenfuxin1981@163.com

LPO and PCO content increase significantly in damage group compared to control group, and theacrine can reduce this tendency which shows a dose-dependent manner. Meanwhile, the activities of SOD and CAT reduced obviously in the damage group, theacrine can ameliorate these changes effectively. In conclusion, 20 mg/(kg · d) or 30 mg/(kg · d) theacrine show an obviously protective effect against the injuries caused by Cd, however, the low concentration 10 mg/(kg · d) had no effect. The intoxication of Cd on mice liver might result from the interruption of the balance between oxidation and anti-oxidation, and then increase the oxidative stress; theacrine shows synergistic protective effect on mice liver by increasing the activity of antioxidant enzymes, enhancing the capacity of antioxidant system and anti-inflammatory properties.

**Key words:** Yunnan Bitter Tea, theacrine; cadmium; liver; oxidative damage

0 引言

镉(cadmium, Cd)是一种人体非必需且有毒的重金属元素。机体吸收后主要在肝脏和肾脏蓄积,且具有代谢率低,生物半衰期长等特点。镉对机体许多组织器官都具有毒性作用<sup>[1]</sup>,肝脏则是低剂量慢性镉暴露最主要的受损器官之一,本课题组之前的研究也已经证明了镉对肝脏的损伤作用<sup>[2]</sup>; Habeebu 等给成年雄性小鼠注射氯化镉 (30 μmol/L),小鼠肝脏细胞凋亡结果呈时间-效应关系<sup>[3]</sup>。大量的研究表明镉进入机体后会产生活性氧自由基,进而对机体造成氧化损伤<sup>[4]</sup>。

云南苦茶具有多种潜在的医疗用途,其主要活性提取物 1,3,7,9-四甲基尿酸是一种嘌呤生物碱,结构式如图 1 所示。其结构上类似于咖啡因而作用强于咖啡因,已有研究证明 1,3,7,9-四甲基尿酸具有抗炎和止痛的作用<sup>[4,5]</sup>。有研究表明大鼠长期口服苦茶碱单体对大鼠镉染毒产生的氧化损伤的保护反应,或将为苦茶碱开发为药物提供基础<sup>[6]</sup>。因此本实验拟通过构建镉诱导的小鼠肝脏损伤模型,研究四甲基尿酸对镉致肝脏的氧化损伤的保护作用,为四甲基尿酸开发成为重金属镉中毒防治药物提供一定的数据支持和理论依据。

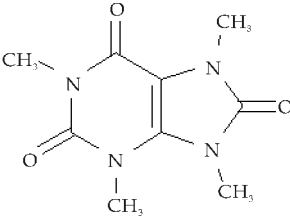


图 1 1,3,7,9-四甲基尿酸化学结构式

1 材料和方法

1.1 实验材料

健康清洁级昆明小鼠购自西安交通大学医学院实验动物中心;1,3,7,9-四甲基尿酸(theacrine)提取于云南苦茶;氯化镉(CdCl<sub>2</sub>)购自天津市福晨化学试剂厂;Coomassie Brilliant Blue G250 购于瑞士 Adamas 公司;4,6-Dihydroxy-2-mercaptopyrimidine(TBA)购于 Alfa Aesar;2,4-Dinitrophenylhydrazine(DNPH)购自东京化成工业株式会社;焦性没食子酸购自天津市科密欧化学试剂有限公司;过氧化氢 30% 购自天津市天力化学试剂有限公司;磺胺购自阿达玛斯公司;N-1-萘乙二胺盐酸盐购自天津市科密欧化学试剂有限公司;其他试剂均为分析纯。

1.2 动物分组和模型构建

昆明小鼠 30 只,雄性,体重 20~30 g,动物模型构建具体如表 1 所示。所有小鼠被随机分成 5 组,每组 6 只,每天早晨定时给药 1 次,CdCl<sub>2</sub> 的给药量为 2 mg/(kg · d),四甲基尿酸的给药量分别为 10 mg/(kg · d)、20 mg/(kg · d)、30 mg/(kg · d),持续给药 14 天,末次注射后禁食 24 h,称重,颈椎脱臼法处死,解剖并切取肝脏样品,于-80 °C 冰箱保存待用。

表 1 镉致小鼠肝脏氧化损伤模型的给药方式及给药量

组别	给药方式	
	腹腔注射	灌胃 [mg/(kg · d)]
空白对照组	生理盐水	生理盐水
损伤组	CdCl <sub>2</sub>	生理盐水
保护组 I	CdCl <sub>2</sub>	TC(10)
保护组 II	CdCl <sub>2</sub>	TC(20)
保护组 III	CdCl <sub>2</sub>	TC(30)

1.3 测定指标及方法

称取肝脏样品用 Ph=7.4 的磷酸缓冲溶液制



备成 10% 的组织匀浆,蛋白质含量测定采用考马斯亮蓝 G-250 法,LPO 采用 TBA 法测定 MDA 含量的方法来测定,PCO 的测定采用 DNPH 法,SOD 活性测定采用联苯三酚自氧化法,CAT 活性采用钼酸铵显色法测定,NO 含量采用 Griess 反应来测定。

1.4 统计学方法

用 mean±SE 表示实验数据.用单向方差分析法(one-way analysis of variance,ANOVA)和相应的 Student's t-test 进行统计学分析( $P<0.05$  具有统计学意义)。

2 结果与讨论

2.1 镉的毒性对氧化指标的影响以及四甲基尿酸的保护作用

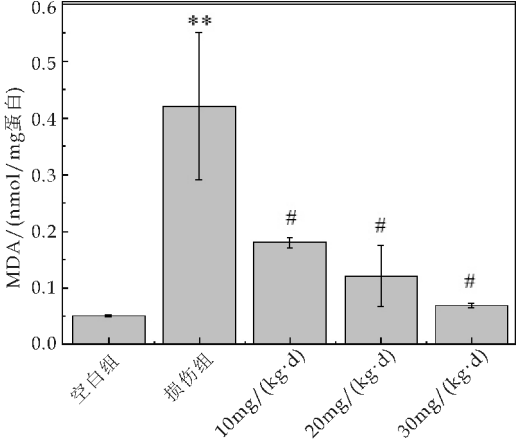
脂质和蛋白质是活性氧的主要攻击目标.镉的毒性与细胞脂质过氧化反应密切相关<sup>[7]</sup>,脂质过氧化可以形成以 MDA 为主的终极产物,MDA 的在体液和组织中的含量可以反映体内脂质氧化损伤水平.脂质过氧化之外,蛋白质的过氧化也是机体氧化损伤的结果之一,蛋白质发生氧化后,可在氨基酸链上形成羰基,因而蛋白质羰基化合物的含量可以作为衡量蛋白质氧化损伤程度的指标。

由图 2 可以看出,小鼠注射氯化镉 14 天后,损伤组体内 MDA 含量明显高于空白组( $p<0.001$ ),在喂饲不同浓度的四甲基尿酸以后,能够缓解体内 MDA 含量的增高( $p<0.05$ ),而且随着四甲基尿酸浓度的升高,MDA 的含量呈浓度依赖性的减少,当浓度为 30 mg/(kg·d),保护作用显著( $p<0.05$ )。这表明了镉的毒性可以诱发肝脏的脂质过氧化反应,同时四甲基尿酸的保护作用与剂量呈依赖关系。

同样,从图 3 可以看出镉损伤组蛋白羰基化含量高于空白组( $p<0.001$ ,说明镉对小鼠肝脏有明显的氧化损伤作用,当给予不同剂量(20,30 mg/(kg·d))的 TC 作用后,能够剂量依赖的减少肝脏中 PCO 的程度( $p<0.05$ , $P<0.05$ ),其中当 TC 的浓度为 30 mg/(kg·d)时,与损伤组相比,PCO 的含量降低了 54%( $p<0.05$ ),结果证明,镉可以使肝脏 PCO 程度增加,而四甲基尿酸起到保护作用,且与剂量呈依赖关系。

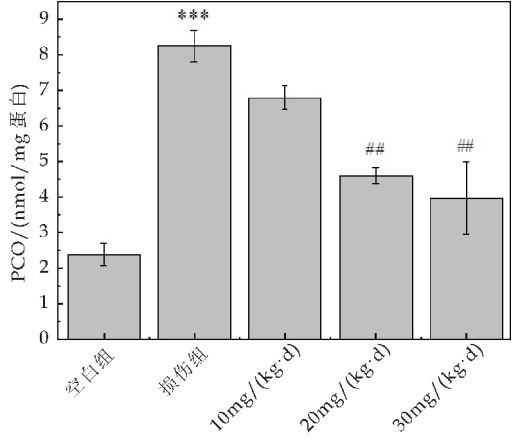
本实验测定了 MDA 和蛋白羰基化合物的含量,结果显示,镉的毒性作用能明显引起损伤组小鼠肝脏 MDA 和 PCO 含量增加,表明镉可能诱导小鼠体内脂质和蛋白质氧化损伤的发生;而四甲基尿酸剂量依赖抑制 LPO 和 PCO 含量的增加,对肝

脏起到了一定保护作用。



与空白组相比, \*\*  $P<0.01$ ;与镉损伤组相比, #  $P<0.05$

图 2 镉致小鼠肝脏氧化损伤模型中各组别的脂质过氧化程度



与空白组相比, \*\*\*  $P<0.001$ ;与镉致损伤组相比, ##  $P<0.01$

图 3 镉致小鼠肝脏氧化损伤模型中各组别的蛋白羰基化程度

2.2 镉的毒性对抗氧化酶的影响以及四甲基尿酸的保护作用

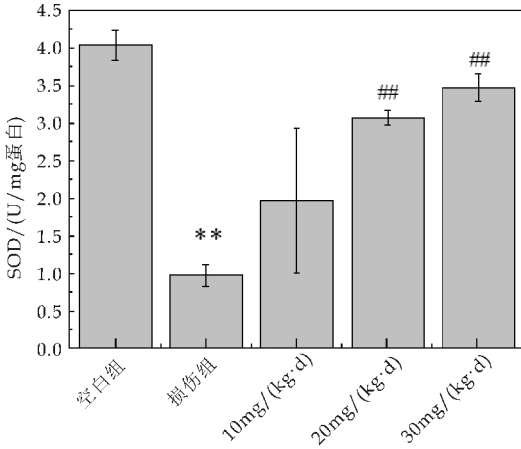
SOD 和 CAT 都是生物体内重要的抗氧化酶,广泛存在动物的各个组织中.SOD 是生物体内清除活性氧的首要物质.CAT 是过氧化物酶体的标志酶,在肝脏中以高浓度存在,细胞内的 CAT 可催化过氧化氢的分解,使其生成 H<sub>2</sub>O 从而无毒化以此减轻过氧化氢对细胞的氧化损伤,因此,CAT 是机体抗氧化防御体系中的一个重要组成部分。

由图 4 可以看出,建模 14 天后,损伤组肝脏 SOD 活性明显低于空白组( $p<0.01$ ),而四甲基尿酸可以有效缓解 SOD 的这种下降趋势,在浓度为 30 mg/(kg·d),保护效果最为明显,这说明四甲基尿酸在体内可以很大程度的增强 SOD 的活性,减少了 SOD 的损耗,从而起到保护作用。

由图 5 可以看出,镉的毒性可以造成小鼠体内

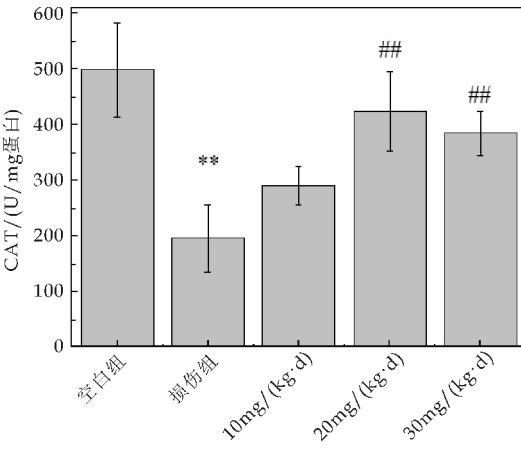
CAT 含量的急剧下降( $p<0.01$ ),给与不同浓度四甲基尿酸保护后,缓解了小鼠体内 CAT 含量的减少,在四甲基尿酸浓度为  $20\text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$  时,效果最明显( $p<0.01$ ).

实验结果显示,染镉组肝脏中 SOD 和 CAT 活性水平明显降低,可能由于镉与 SOD 分子中的金属辅基 Zn 发生竞争性替代作用<sup>[8]</sup>,消耗并抑制住了 SOD 的活性,镉毒性作用进而导致肝脏中酶系统正常生理功能的破坏,CAT 的活性也受到影响;四甲基尿酸的给予能够有效改变肝脏中 SOD 和 CAT 的活性水平,从而减少了酶活性的损耗.



与空白组相比, \*\*  $P<0.01$ ; 与镉损伤组相比, ##  $P<0.01$

图 4 镉致小鼠肝脏氧化损伤模型中各组别的超氧化物歧化酶活性



与空白组相比, \*\*  $P<0.01$ ; 与镉致损伤组相比, ##  $P<0.01$

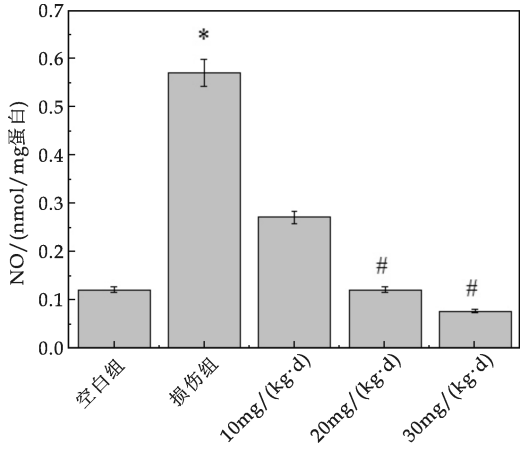
图 5 镉致小鼠肝脏氧化损伤模型中各组别的过氧化氢酶活性

2.3 镉对小鼠肝脏炎症因子的影响及四甲基尿酸的保护作用

NO 是一种活性氧成分,在肝细胞的应激损伤中起着重要作用,可与其他自由基结合形成毒性更强的自由基复合物<sup>[9]</sup>.如图 6 所示,与空白组相比,镉的毒性能够诱发损伤组小鼠肝脏 NO 含量显著

升高( $p<0.01$ ),当给予不同剂量( $20, 30\text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ )的四甲基尿酸作用后,能够剂量依赖的减少肝脏中 NO 的程度( $p<0.05, p<0.05$ ),在浓度为  $30\text{ mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ,保护效果最为明显.

本研究表明镉毒性可以诱发小鼠肝脏 NO 含量的急速增加,造成对肝脏的损伤,而四甲基尿酸可以降低 NO 含量,说明镉的毒性与 NO 含量有关.



与空白组相比, \*  $P<0.05$ ; 与镉损伤组相比, #  $P<0.05$

图 6 镉致小鼠肝脏氧化损伤模型中各组别的一氧化氮含量

3 结论

镉是一种生物蓄积性强,毒性持久,具有多种危害的有毒重金属,肝脏是镉毒性作用的首要靶器官<sup>[10,11]</sup>. 镉损伤过程中能够诱导产生氧自由基和脂类自由基<sup>[12,13]</sup>,增加氧化压力,同时改变机体内多种酶的活性,破坏抗氧化系统,造成机体内多器官的氧化损伤与炎症反应. 本试验结果表明,镉的毒性能够引起肝脏的过氧化损伤,破坏酶和非酶性抗氧化系统的抗氧化能力,而四甲基尿酸可以有效的缓解镉诱导肝脏氧化损伤,可能与四甲基尿酸改变了部分体内抗氧化酶系统的氧化环境与抗氧化能力相关<sup>[14]</sup>,如增强抗氧化酶 SOD 和 CAT 的活性,拮抗机体的氧化压力,减少 NO 的生成等. 最终通过抗氧化以及抗炎作用协同保护肝脏<sup>[15,16]</sup>,这进一步阐明了镉致肝脏氧化损伤的作用机制,也为云南苦茶及四甲基尿酸的开发提供了一定的理论依据.

参考文献

[1] Hartwig A. Mechanisms in cadmium-induced carcinogenicity: recent insights[J]. Biometals, 2010, 23(5): 951-960.  
[2] Gong P, Chen F X, Ma F G, et al. Endomorphin 1 effec-

tively protects cadmium chloride-induced hepatic damage in mice[J]. *Toxicology*, 2008, 251: 35-44.

[3] Habeebu S M, Liu klaassen C D. Cadmium-induced apoptosis in mouse liver[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 1994, 128: 169-181.

[4] Nordberg G F, Nogawa K, Nordberg M, et al. Cadmium [M]. 3rd. US: Academic Press, 2007: 446-486.

[5] 宋晓虹, 王园园, 叶创兴, 等. 苦茶碱的制药应用[P]. 中国专利: CN101543498, 2009-09-06.

[6] 徐 军, 王国恩, 章时杰, 等. 1, 3, 7, 9-四甲基尿酸激活 SirT<sub>3</sub>/AMPK/ACC 信号通路减少高脂饮食小鼠肝脏脂肪化[J]. *中国药理学通报*, 2014, 30(6): 791-795.

[7] Stohs S, Bagchi D. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions[J]. *Free Radical Biol Med*, 1995, 18: 321-336.

[8] Zhan J, Zhou Q X, Wei S H. Advanced study of toxicity mechanism of cadmium on cardiovascular damage Asian [J]. *Ecotoxicol*, 2011, 5: 466-470.

[9] 吴希美. 一氧化氮与肝细胞氧化应激[J]. *国外医学生理、病理科学与临床分册*, 1997, 17(3): 279-281.

[10] 杜丽娜, 余若祯, 王海燕, 等. 重金属镉污染及其毒性研究

进展[J]. *环境与健康杂志*, 2013, 30(2): 167-174.

[11] 杨 望, 赵先英, 张定林, 等. 镉的毒性及损伤机制研究进展[J]. *职业与健康*, 2013, 29(8): 1 001-1 003.

[12] 马 卓, 陈万芳. 镉致小鼠肝损伤过程中自由基的产生及硒的清除效应[J]. *中国兽医学报*, 1997, 17(1): 50-53.

[13] 关 颖, 李 菁, 朱伟杰. 镉离子介导急性肝损伤与抗损伤机制的研究进展[J]. *新乡医学院学报*, 2006, 23(4): 423-426.

[14] Li W X, Li Y F, Zhai Y J, et al. Theacrine, a purine alkaloid obtained from *camellia assamica* var. *kucha*, attenuates restraint stress-provoked liver damage in mice[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61: 6 328-6 335.

[15] 王 兰, 金 赛, 龚 频, 等. 姜黄素对镉引导的小鼠肝脏损伤的保护作用[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2014, 32(5): 129-132.

[16] 洪 峰. 镉与氧化损伤研究进展[J]. *国外医学地理分册*, 2002, 23(3): 97-103.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 123 页)

[10] 曾维才, 石 碧. 天然产物抗氧化活性的常见评价方法[J]. *化工进展*, 2013, 32(6): 1 205-1 213, 1 247.

[11] 陈玉霞, 刘建华, 林 峰, 等. DPPH 和 FRAP 法测定 41 种中草药抗氧化活性[J]. *实验室研究与探索*, 2011, 30(6): 11-14.

[12] 张金桐, 宋仰弟. 黄酮类化合物的生物活性与电子结构关系的量子化学研究[J]. *山西农业大学学报*, 1993, 13(2): 137-140, 185.

[13] Liao H R, Chang Y S, Yang L L, et al. QSAR analysis of the lipid peroxidation inhibitory activity with structure

and energetics of 36 flavonoids derivatives[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2006, 53(6): 1 251-1 261.

[14] 陆 曦, 王 磊, 魏 红, 等. 黄酮类化合物抗氧化活性的构效关系[J]. *食品科学*, 2006, 27(12): 233-237.

[15] Rong Y, Wang Z, Wu J, et al. A theoretical study on cellular antioxidant activity of selected flavonoids[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 93: 235-239.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 128 页)

[9] Philip D, Unni C, Aromal S A, et al. Murraya Koenigii leaf-assisted rapid green synthesis of silver and gold nanoparticles[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2011, 78(2): 899-904.

[10] Philip D. *Mangifera indica* leaf-assisted biosynthesis of well-dispersed silver nanoparticles [J]. *Spectrochimica acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2011, 78(1): 327-331.

[11] Rajaraman D, Sundarajan G, Rajkumar R, et al. Synthesis, crystal structure investigation, DFT studies and DPPH radical scavenging activity of 1-(furan-2-ylmethyl)-2, 4, 5-triphenyl-1H-imidazole derivatives[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 1 108: 698-707.

[12] Musa K H, Abdullah A, Ali-haqi A. Determination of DPPH free radical scavenging activity: Application of artificial neural networks[J]. *Food Chemistry*, 2016, 194: 705-711.

[13] Philip D. Rapid green synthesis of spherical gold nanop-

articles using *Mangifera indica* leaf[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2010, 77(4): 807-810.

[14] Sun Q, Cao X, Li J, et al. Green synthesis of silver nanoparticles using tea leaf extract and evaluation of their stability and antibacterial activity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 444: 226-231.

[15] Babu S, Claville M O, Ghebreyessus K. Rapid synthesis of highly stable silver nanoparticles and its application for colourimetric sensing of cysteine[J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2015, 10(16): 1 242-1 255.

[16] Wu Y, Zeng S L, Wang F F, et al. Heterogeneous fenton-like oxidation of malachite green by iron-based nanoparticles synthesized by tea extract as a catalyst[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 154: 161-167.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0139-06

# 苹果切片干燥品质试验研究

袁越锦<sup>1,2</sup>, 焦 丹<sup>1</sup>, 董继先<sup>1,2</sup>, 李 靖<sup>1</sup>, 刘 欣<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**对苹果切片在热风真空组合干燥方式下进行了品质试验研究,对比分析了不同热风温度、真空温度、中间转换点含水率、真空度对 VC 含量等的影响;运用 MATLAB 软件对试验结果进行 R 法分析,得出了苹果切片在热风真空组合干燥方式下品质最优的工艺参数:热风温度 60 ℃,中间转换点含水率 40%,真空温度 55℃,真空度 0.08 MPa;并对试验结果进行方差分析,得出试验因素对 VC 含量等影响的显著性情况。  
**关键词:**苹果; 热风; 真空; 组合干燥; VC  
**中图分类号:**TS255.3      **文献标志码:** A

## Experimental study on drying quality of apple slices

YUAN Yue-jin<sup>1,2</sup>, JIAO Dan<sup>1</sup>, DONG Ji-xian<sup>1,2</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, LIU Xin<sup>1</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** In this article, taking apples as raw materials, we conducted a experimental research on drying quality of apple slices during hot-air vacuum combined drying methods, and compared different hot air temperature, intermediate conversion moisture content, vacuum temperature, vacuum degree affect VC content and other drying qualities. Range analysis of test results is performed by using the MATLAB software. The optimized technological parameters of hot-air vacuum combined drying methods are 60 ℃ hot-air temperature, 40% intermediate conversion moisture content, 55 ℃ vacuum temperature and 0.08 Mpa vacuum degree. The software is also used to analyze the test results of the analysis of variance, the significance of experimental factors on the content of VC is obtained.  
**Key words:** apple; hot-air; vacuum; combined drying; VC

0 引言

苹果是世界四大水果之一,是我国最主要的果品,也是世界上种植最广、产量最多的果品<sup>[1,2]</sup>. 苹果的性味温和,含有丰富的碳水化合物、维生素和微量元素,是所有蔬果中营养价值最接近完美的一

\* 收稿日期:2016-08-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51276105); 陕西省自然科学基金项目(2016JM4012); 陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(16JK1090); 陕西省重大科技创新项目(2012ZKC-10-1)

作者简介:袁越锦(1975—),男,湖南汉寿人,教授,博士,研究方向:干燥技术与设备



个<sup>[3]</sup>。然而,我国在苹果深加工工艺方面仍处于技术欠缺的局面,造成了大量成品苹果积压甚至出现大量的腐烂浪费情况<sup>[4,5]</sup>。

目前,脱水苹果常用的干燥方法主要是热风干燥法、远红外线干燥法、微波干燥法、真空干燥法等。干燥工艺直接关系到苹果干制品的口感品质及贮藏稳定性<sup>[6-8]</sup>。联合干燥技术是目前干燥技术的研究热点之一,具有最大程度保留物料原有的品质和色泽的特点<sup>[9-12]</sup>。随着人们对于苹果休闲食品兴趣的提高,生产高品质的苹果干制品已经成为目前亟待解决的重要问题<sup>[13]</sup>。因此,本文拟对影响热风真空组合干燥苹果片 VC 含量等品质特性的因素进行试验研究,探讨因素在干燥过程中对苹果片 VC 含量等干燥品质的影响程度,从而得出苹果在热风真空组合干燥时所需要的最佳工艺条件,为我国今后苹果干制品的加工和生产应用所需要的相关设备提供技术和理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料、试剂与设备

(1)试验材料:“红富士”苹果,购于西安市当地市场。要求新鲜,大小及成熟度均匀,果型完整无损,无腐烂。

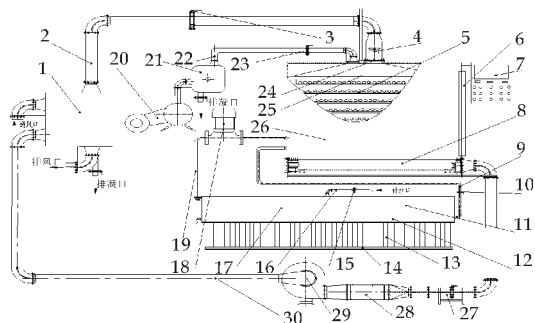
(2)试验试剂:柠檬酸,纯度 99.5%,相对分子质量为 210.14;无水氯化钙,纯度 96.0%,相对分子质量为 110.99;亚硫酸氢钠,纯度 99.7%,相对分子质量为 104.06;氯化钠,纯度为 99.5%,相对分子质量为 58.5;购自于天津市凯通化学试剂有限公司(原四通化工厂);10 g/L 草酸溶液;20 g/L 草酸溶液;0.1 mg/mL 标准抗坏血酸溶液;2,6-二氯酚靛酚溶液。

(3)仪器设备:太阳能热风真空组合干燥设备(自制)、冠亚牌 SFY 系列快速水分测定仪(深圳市冠亚电子科技有限公司)、电子天平(精度为 0.001 g)、温度计、电子秒表、滤纸、镊子、烧杯、玻璃棒、研钵、容量瓶(100 mL、500 mL、1 000 mL)、量筒(5 mL、10 mL)、移液管、锥形瓶(50 mL)、滴定管、漏斗、滴定台。

自制太阳能果蔬热风-真空组合干燥设备如图 1 所示,主要由空气预热器、排风管、排湿风机、智能控制器、太阳能热水器、水泵、真空泵、干燥箱、热风辅助加热器、引风机等组成。

按照物料含水率的不同,可将干燥的过程分为

热风干燥和真空干燥阶段,将被干燥的果蔬物料放入到干燥箱内,关闭箱门。先进行热风干燥:开启排湿风机,打开排风控制阀,关闭真空排湿控制阀,由引风机将环境冷空气压入到干燥箱中,吸入的冷空气由加热器进行热交换后,对物料进行热风干燥。然后进行真空干燥:开启真空泵和捕水器,打开真空排湿阀门,关闭排风控制阀。干燥箱内物料蒸汽蒸发出来的水蒸气通过真空排湿部分的捕水器除去<sup>[14]</sup>。



1. 空气预热器 2. 排风管 3. 排风控制阀 4. 排湿风机 5. 物料及物料盘 6. 箱门 7. 智能控制器 8. 均风通道 9. 高温进水管 10. 给热水控制阀 11. 太阳能热水器 12. 电加热器 13. 太阳能真空热水管 14. 太阳能支座 15. 补水控制阀 16. 补水管 17. 水箱 18. 水泵 19. 低温回水管 20. 真空泵 21. 捕水器 22. 真空排湿管 23. 真空排湿控制阀 24. 排湿百叶窗 25. 加热盘管 26. 干燥箱 27. 风量控制阀 28. 热风辅助加热器 29. 引风机 30. 进风管

图 1 太阳能果蔬热风真空组合干燥设备的结构

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 评价指标

(1)含水率:采用冠亚牌 SFY 系列快速水分测定仪(深圳市冠亚电子科技有限公司)进行测量,将仪器的加热温度调至 110 ℃,研判时间设定为 40 s,取大于 0.5 g 的样品,放在料盘上进行测量,待红外灯泡熄灭并发出报警时,按下“显示”键读出样品的水分值。快速水分测定仪的测定含水率  $X$  的原理为:

$$X = \frac{m_o - m_t}{m_o} \quad (1)$$

式(1)中: $m_o$ —初始重量,g; $m_t$ —一时重量,g。

(2)复水比:随机选取干燥后的苹果片将其浸渍在 20 ℃ 的纯水中进行复水试验,每隔半小时将其用镊子取出,用滤纸沥干其表面水分,称量此时苹果片的质量,与复水前的质量进行比较,计算得出其复水比  $R_f$  为:

$$R_f = \frac{g_f}{g_d} \quad (2)$$

式(2)中: $g_f$ —苹果片复水后的质量,g; $g_d$ —苹果片复水前的质量,g.

(3)VC 含量:用 2,6-二氯酚靛酚滴定含有维生素 C 的酸性溶液,当溶液由无色变为微红色时即表示溶液中的维生素 C 刚好全部被氧化,此时即为滴定终点,从滴定时 2,6-二氯酚靛酚溶液的消耗量,可以计算出被检物质中还原型维生素 C 的含量.计算公式如下:

$$\text{VC 含量} = \frac{V \times (V_1 - V_0) \times \rho}{V_s \times m} \times 100$$

(mg/100 g) (3)

式(3)中: $V_1$ —滴定样品消耗的染料体积,mL; $V_0$ —空白滴定消耗的染料体积,mL; $\rho$ —1 mL 染料溶液相当于抗坏血酸的质量,mg/mL; $V_s$ —滴定时所取样品溶液体积,mL; $V$ —样品提取液总体积,mL; $m$ —样品质量,g.

(4)指标隶属度计算公式如下:

$$\text{指标隶属度} = \frac{\text{指标值} - \text{指标最小值}}{\text{指标最大值} - \text{指标最小值}} \quad (4)$$

可见,指标最大值的隶属度为 1,而指标最小值的隶属度为 0,所以  $0 \leq \text{指标隶属度} \leq 1$ .

1.2.2 试验设计

试验流程:新鲜苹果→清洗→去除外皮→切片→护色→测量初始数据→热风干燥→测量中间数据(中间含水率)→真空干燥→测量终了数据(含水率、复水比、VC 等).

将新鲜苹果用清水清洗干净,去皮、去核,将其切片(厚度约为 5 mm),进行护色处理.护色液按料液比为 1 : 5 进行配制,护色剂由质量分数为 0.5%柠檬酸、0.4%氯化钙、0.5%氯化钠、0.2%亚硫酸氢钠和 0.2%的抗坏血酸组成.将苹果切片浸入护色液中,经过 0.5 h 后,将其捞出,用清水喷淋后沥干.取新鲜苹果样品大于 0.5 g,放置在冠亚牌 SFY 系列快速水分测定仪上,测出苹果的初始含水率.然后将苹果切片均匀铺在物料盘上,放入热风真空组合干燥箱内进行干燥,控制温度设置 50 ℃、60 ℃、70 ℃三个水平.热风干燥一定时间后,达到一定的含水率后,关闭热风干燥,然后进行真空干燥,真空干燥时干燥温度设置为 55 ℃、63 ℃、70 ℃三个水平,真空度设置为 0.08、0.085、0.09 MPa 三个水平.直到苹果切片含水率降至 10% 以下后停止干燥.

1.2.3 单因素试验

选取苹果片干燥过程中的热风温度、中间转换

点含水率、真空温度、真空度作为试验因素,控制一个因素变化,而其余的因素保持不变进行单因素试验,以苹果切片干燥的时间、复水比和 VC 含量为试验指标,研究各因素对试验指标的影响.

1.2.4 正交试验组合

选取苹果切片干燥过程中的热风温度、中间转换点含水率、真空温度、真空度作为试验因素,以干燥时间、复水比以及 VC 含量为综合评价指标,进行 3 水平 4 因素的苹果片热风真空组合干燥正交试验,如表 1 所示.综合评分满分为 1,由干燥时间、复水比及 VC 含量三大指标通过以下公式计算得到:

$$\begin{aligned} \text{综合分数} = & \text{干燥时间隶属度} \times 0.2 + \text{复水比隶属度} \times \\ & 0.4 + \text{VC 含量隶属度} \times 0.4 \end{aligned} \quad (5)$$

选用  $L_9(3^4)^{[15]}$  正交表安排试验,重复 2 次,共 18 组,每组试验中各取已备好的苹果片 600 g,进行试验.

表 1 苹果片组合干燥正交试验因素水平表

水平	因素			
	热风温度 A/℃	中间转换点 含水率 B/%	真空温度 C/℃	真空度 D/MPa
1	50	20	55	0.08
2	60	30	63	0.085
3	70	40	70	0.09

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 热风温度

在中间转换点含水率 30%,真空温度 63 ℃和真空度 0.085 MPa 时,不同热风温度下苹果片的干燥曲线及复水曲线如图 2 所示.由图 2(a)可以看出,热风温度越大,所需干燥时间越短;同时由图 2(b)也可看出,随着热风温度的增大,苹果片复水曲线变平缓,即苹果片的复水性变差.这主要是因为,热风温度越高,温度梯度变大,干燥速率越快,破坏了苹果片内部的孔道网格结构.

热风温度为 50 ℃、60 ℃和 70 ℃时,维生素 C 含量分别为:8.92 mg/100 g、10.215 mg/100 g 和 6.725 mg/100 g.60 ℃干燥后的苹果片 VC 含量最多,50 ℃干燥的 VC 含量低于 60 ℃,原因是干燥时间太久,导致 VC 破坏更严重.

2.1.2 中间转换点含水率

在热风温度 60 ℃,真空温度 63 ℃和真空度 0.085 MPa 时,不同中间转换点含水率下苹果片的干燥曲线及复水曲线如图 3 所示.由图 3(a)可以看出,随着中间转换点含水率的减小,苹果片所

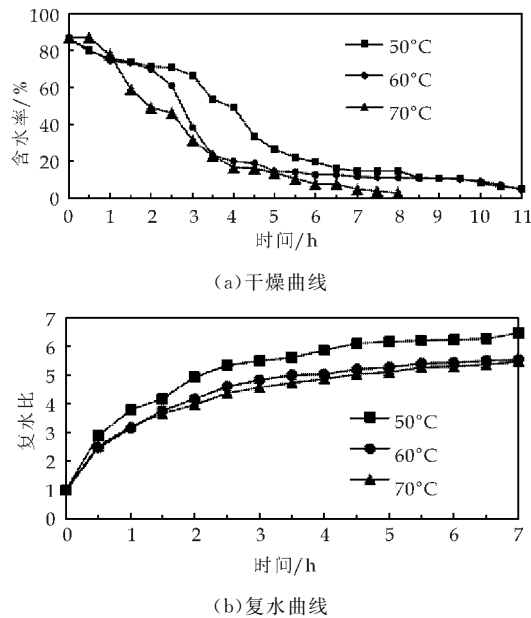


图 2 不同热风温度下的苹果片干燥曲线及复水曲线

需干燥时间越短;但同时由图 3(b)也可看出,在中间转换点含水率为 40%时,苹果片的复水性最好;随着中间转换点含水率的增大,苹果片的复水性变强.这是因为中间转换点含水率越高则热风干燥时间较短,真空干燥时间较长,热风干燥容易使苹果片的营养物质及水分流失,真空干燥可以很大程度保持物料味道及保护其内部组织.

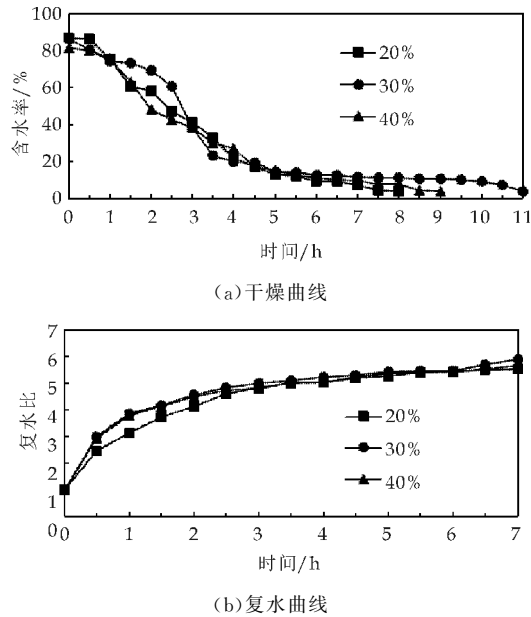


图 3 不同中间转换点含水率下的苹果片干燥曲线及复水曲线

中间转换点含水率为 20%、30%和 40%时,维生素 C 含量分别为 4.55 mg/100 g、10.215 mg/100 g 和 9.15 mg/100 g. 由此可知,当中间转换点含水率为 30%时,维生素 C 的含量最高,而当中间

转换点含水率为 20%时,维生素 C 的含量最低,且与其他两个水平相差较大. 由于真空干燥过程中,水的沸点较低,苹果片的干燥温度较低,有利于保存苹果片中 VC 等营养成分.

2.1.3 真空温度

在热风温度 60 °C,中间转换点含水率 30%和真空度 0.085 MPa 时,不同真空温度下苹果片的干燥曲线及复水曲线如图 4 所示. 由图 4(a)可以看出,真空温度越高,苹果片干燥曲线变得较陡,即苹果片所需干燥时间越短;由图 4(b)也可看出,随着真空温度的减小,苹果片的复水曲线也变得更陡,即苹果片复水比随着真空温度的增大而减小,苹果片的复水性变差.

真空温度为 55 °C、63 °C和 70 °C时,维生素 C 的含量分别为 7.25 mg/100 g、10.215 mg/100 g 和 6.925 mg/100 g. 由此可知,当真空温度为 63 °C时,维生素 C 的含量最高,而当真空温度为 55 °C和 70 °C时,二者的维生素 C 含量相差不大. 与热风温度影响相似,随着真空温度的升高,VC 损失越严重.

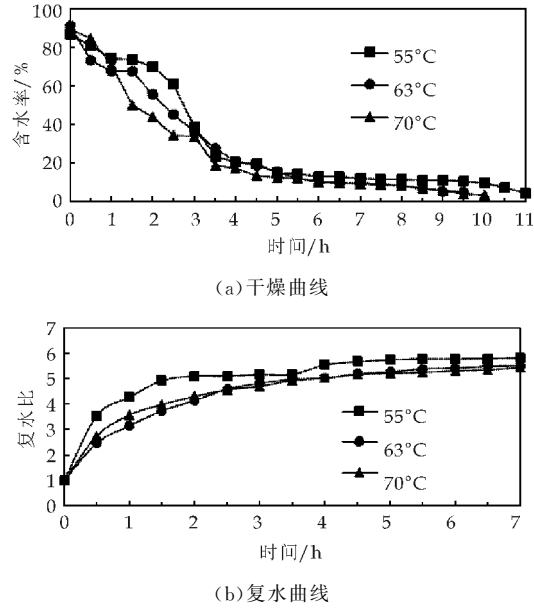


图 4 不同真空温度下的苹果片干燥曲线及复水曲线

2.1.4 真空度

在热风温度 60 °C,中间转换点含水率 30%和真空温度 63 °C时,不同真空度下苹果片的干燥曲线及复水曲线如图 5 所示. 由图 5(a)可以看出,随着真空度的减小,苹果片的干燥曲线变得较陡,即干燥时间变短;由图 5(b)还可看出,随着真空度的减小,苹果片的复水曲线也变得更陡,即苹果片复水比随着真空度的减小而增大,苹果片的复水性变好.

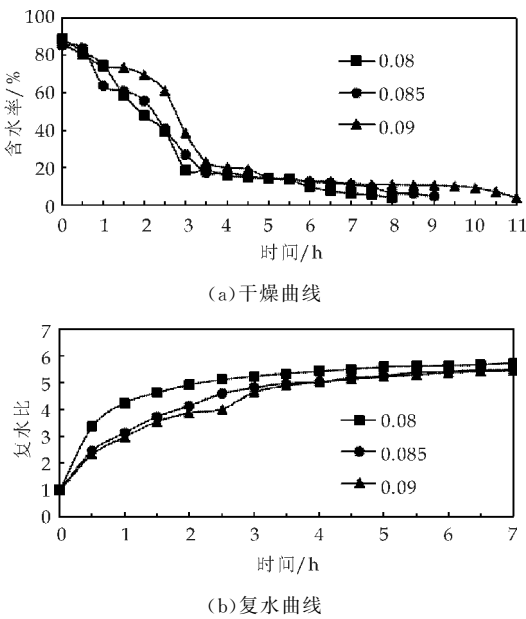


图 5 不同真空度下的苹果片干燥曲线及复水曲线

真空度为 0.08、0.085 和 0.09 MPa 时,维生素 C 含量分别为 5.61 mg/100 g、10.215 mg/100 g 和 9.13 mg/100 g. 由此可知,当真空度为 0.085 MPa 时,维生素 C 含量最高,但其与当真空度为 0.09 MPa 时的维生素 C 含量相差不大. 而当真空度为 0.08 MPa 时,维生素含量最低. 这是由于真空度越高,水的沸点越低,可使苹果片保持在较低的干燥温度下,因而使苹果片中的 VC 等营养成分保持良好.

2.2 正交试验

2.2.1 试验结果的极差分析

热风真空组合干燥苹果片的正交试验方案及极差分析结果如表 2 所示<sup>[16,17]</sup>. 运用 MATLAB 软件对综合得分进行极差分析后可知,在热风真空组合干燥方式下,各试验因素对苹果切片干燥品质影响的主次顺序为 A、B、D、C;优方案为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>D<sub>1</sub>C<sub>1</sub>;即综合指标下最佳的干燥工艺参数为热风温度 60 ℃,中间转换点含水率 40%,真空温度 55 ℃,真空度 0.08 MPa.

表 2 苹果片组合干燥正交试验方案及极差分析

试验号	因素				干燥时间 T/h	复水比 R <sub>f</sub> /%	VC 含量 /(mg/100 g)	干燥时间 隶属度	复水比 隶属度	VC 含量 隶属度	综合分
	A	B	C	D							
1	1	1	1	1	12.5	4.49	11.9	0.93	0.00	0.73	0.48
2	1	2	2	2	10.25	4.69	7.25	0.53	0.34	0.11	0.29
3	1	3	3	3	8.25	4.84	6.41	0.18	0.59	0.00	0.27
4	2	1	2	3	9.09	4.60	9.2	0.32	0.18	0.37	0.28
5	2	2	3	1	7.93	4.66	7.31	0.12	0.29	0.12	0.19
6	2	3	1	2	9	4.84	8.28	0.31	0.58	0.25	0.39
7	3	1	3	2	7.25	5.09	11.19	0.00	1.00	0.64	0.66
8	3	2	1	3	7.5	4.77	12.43	0.04	0.46	0.81	0.52
9	3	3	2	1	12.93	4.77	13.88	1.00	0.46	1.00	0.78
T <sub>1</sub>	1.03	1.42	1.39	1.45							
T <sub>2</sub>	0.87	0.99	1.36	1.34							
T <sub>3</sub>	1.96	1.45	1.11	1.07							
t <sub>1</sub>	0.34	0.47	0.46	0.48							
t <sub>2</sub>	0.29	0.33	0.45	0.45							
t <sub>3</sub>	0.65	0.48	0.37	0.36							
优水平	2	3	1	1							
R	1.09	0.46	0.28	0.38							
主次顺序					ABDC						

2.2.2 验证试验

根据正交试验极差分析结果,选取最优水平,即热风温度 60 ℃,中间转换点含水率 40%,真空温度 55 ℃,真空度 0.08 MPa 进行验证试验,在此条件下,干燥时间为 9.5 h,复水比为 4.92,VC 含量为 8.03 mg/100 g,此时的综合分为 0.46.

2.2.3 试验结果的方差分析

运用 MATLAB 软件对试验数据进行方差分析,表 3~5 所示分别为其干燥时间方差分析结果、

复水比方差分析结果以及 VC 含量方差分析结果.

据表 3 分析可知,对于干燥时间,因素 A,  $F_A=129.200\ 8$ ; 因素 B,  $F_B=106.859\ 7$ ; 因素 C,  $F_C=399.551\ 1$ ; 因素 D,  $F_D=407.672\ 9$ . 而  $F_{0.01}=8.021\ 5$ , A、B、C、D 的 F 值均远大于  $F_{0.01}$ , 说明因素 A、因素 B、因素 C、因素 D 对干燥时间的影响均“高度显著”.

据表 4 分析可知,对于复水比,因素 A,  $F_A=746.529\ 4$ ; 因素 B,  $F_B=213.588\ 2$ ; 因素 C,  $F_C=$



626.882 4; 因素  $D, F_D=861.588\ 2$ . 而  $F_{0.01}=8.021\ 5$ ,  $A、B、C、D$  的  $F$  值均远大于  $F_{0.01}$ , 说明因素  $A、B、C、D$  对干燥时间的影响均“高度显著”.

据表 5 分析可知, 对于 VC 含量, 因素  $A, F_A=$

1 975.729 9; 因素  $B, F_B=287.759\ 4$ ; 因素  $C, F_C=608.163\ 3$ ; 因素  $D, F_D=438.249\ 8$ . 而  $F_{0.01}=8.021\ 5$ ,  $A、B、C、D$  的  $F$  值均远大于  $F_{0.01}$ , 说明因素  $A、B、C、D$  对干燥时间的影响均“高度显著”.

表 3 干燥时间的方差分析表

	方差来源	平方和	自由度	均方差	$F$ 值	$F_{\alpha}$	显著性
干燥时间	$A$	8.606 2	2	4.303 1	129.200 8	$F_{0.05}(2,9)=4.256\ 5$	高度显著
	$B$	7.118	2	3.559	106.859 7	$F_{0.01}(2,9)=8.021\ 5$	高度显著
	$C$	26.614 5	2	13.307 3	399.551 1		高度显著
	$D$	27.155 5	2	13.577 8	407.672 9		高度显著
	误差 $e_2$	0.299 75	9				
	误差 $e$	0.299 75	9	0.0333 06			
	总和	69.794 1	17				

表 4 复水比的方差分析表

	方差来源	平方和	自由度	均方差	$F$ 值	$F_{\alpha}$	显著性
复水比	$A$	0.141 01	2	0.104 4	746.529 4	$F_{0.05}(2,9)=4.256\ 5$	高度显著
	$B$	0.0403 4	2	0.030 2	213.588 2	$F_{0.01}(2,9)=8.021\ 5$	高度显著
	$C$	0.118 41	2	0.087 6	626.882 4		高度显著
	$D$	0.162 74	2	0.122 9	861.588 2		高度显著
	误差 $e_2$	0.000 85	9				
	误差 $e$	0.000 85	9	$9.444\ 4\times 10^{-5}$			
	总和	0.463 36	17				

表 5 VC 含量的方差分析表

	方差来源	平方和	自由度	均方差	$F$ 值	$F_{\alpha}$	显著性
VC 含量	$A$	67.799 8	2	33.899 9	1 975.729 9	$F_{0.05}(2,9)=4.256\ 5$	高度显著
	$B$	9.874 8	2	4.937 4	287.759 4	$F_{0.01}(2,9)=8.021\ 5$	高度显著
	$C$	20.869 9	2	10.435	608.163 3		高度显著
	$D$	15.039 1	2	7.519 6	438.249 8		高度显著
	误差 $e_2$	0.154 42	9				
	误差 $e$	0.154 42	9	0.017 158			
	总和	113.738 1	17				

3 结论

(1)在干燥过程中,干燥温度越高,干燥时间越长,苹果片的 VC 含量损失越严重;另外,真空度越高,能保证苹果片处在一个较低的干燥温度,从而使苹果片中的 VC 含量等干燥品质保持良好.

(2)采用 MATLAB 对试验结果进行极差分析,得出在整个热风真空组合干燥苹果片的过程中,试验因素对苹果切片干燥品质影响的主次顺序为  $A、B、D、C$ ; 优方案为  $A_2B_3D_1C_1$ ; 即综合指标下最佳的干燥工艺参数为:热风温度  $60\ ^\circ\text{C}$ , 中间转换点含水率  $40\%$ , 真空温度  $55\ ^\circ\text{C}$ , 真空度  $0.08\ \text{MPa}$ .

(3)采用 MATLAB 对试验结果进行方差分析,得出热风真空组合干燥苹果片的试验因素:热风温度、中间转换点含水率、真空温度、真空度对试验指标干燥时间、复水比与 VC 含量的影响均显著.

参考文献

[1] 庞韵华. 组合干燥法生产苹果片的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.

[2] 袁越锦, 刘欣, 徐英英, 等. 苹果片真空干燥过程的热质传递模型及模拟[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(2): 143-147.

[3] 吴征镒, 陈心启. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1995.

[4] 马 焯. 苹果热风真空组合干燥的试验分析[J]. 北京农业, 2013(21): 54-55.

[5] 徐英英, 曹博涛, 袁越锦, 等. 茼蒿组合干燥工艺参数的响应面法优化[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(3): 110-114.

[6] 陈君琛, 杨艺龙, 翁敏劼, 等. 即食杏鲍菇热风-真空联合干燥工艺优化[J]. 农业工程学报, 2014, 30(14): 331-338.

[7] 胡庆国, 张 魁, 杜卫华, 等. 不同干燥方式对颗粒状果蔬品质变化的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25(2): 265-268.

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0145-06

# 照明系统控制策略的研究与实现

张玉杰, 李 栋, 春江锋

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对传统照明系统不能兼顾大面积照明环境的舒适性及节能性的问题,将模糊控制算法与粒子群算法结合的照明控制策略应用到照明控制系统中<sup>[1]</sup>.利用模糊控制算法确定百叶窗的开度,最大限度的利用自然光,同时粒子群算法通过对多传感器采集的照度信息进行寻优处理,确定照明设备的最佳亮度组合.经过测试,系统在满足舒适性的同时,具有很好的节能效果,能够实现舒适性和节能性的综合最优.

**关键词:**照明系统;模糊控制;粒子群算法;舒适性;节能

**中图分类号:**TN915      **文献标志码:**A

## Research and realization of control strategy of lighting system

ZHANG Yu-jie, LI Dong, CHUN Jiang-feng

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

**Abstract:** Aiming at the problem that the traditional lighting system cannot take into account the large area lighting environment comfort and energy saving, the lighting control strategy combined the fuzzy control algorithm with the particle swarm optimization algorithm is applied to the lighting control system. By using the fuzzy control algorithm to determine the opening of the shutter, natural light is used to the maximum extent. Meanwhile, the illumination information collected by the multi sensors is optimized by the particle swarm optimization algorithm and the optimum combination of brightness of the lighting device is determined. The comfort of the system is satisfied and energy saving effect is obvious by test. The comprehensive optimization of comfort and energy saving is realized.

**Key words:** lighting system; fuzzy control; particle swarm optimization algorithm; comfort; energy saving

## 0 引言

随着全球经济的飞速发展,人民生活水平的不断提高,人们对照明环境舒适性的要求也越来越高,然而,全球范围内的能源却日益紧缺,因此在满

足照明环境舒适性的前提下最大限度的节约照明用电,降低能耗,将逐渐成为设计照明方案需着重考虑要点.

目前,照明控制系统技术在不断的发展和完善,然而对于大面积多传感器照明区域,传统照明

\* 收稿日期:2016-09-29

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2014K07-17);西安市科技计划项目(CXY1436(1))

作者简介:张玉杰(1966—),男,陕西武功人,教授,硕士生导师,研究方向:信息采集与处理、模式识别、嵌入式系统开发

系统却不能很好地实现舒适性与节能性双重要求,因此需要优化照明控制策略<sup>[1]</sup>. 本系统将自然光与人工照明紧密结合,通过调节百叶窗的开度,依靠自然光最大限度的满足舒适性需求<sup>[2]</sup>;通过人工照明对作业面进行补光,通过采用改进型的粒子群寻优算法搜索灯具的最佳亮度组合,在满足照明环境舒适性同时实现节能的目的<sup>[3]</sup>. 建立办公场所模型,通过粒子群算法进行仿真分析,验证了照明控制策略的有效性,实现绿色节能.

1 照明系统结构框架

照明系统主要由传感网、应用控制器、驱动器、灯具节点组成,系统结构如图 1 所示. 传感网包括亮度传感器和照度传感器,亮度传感器用来采集百叶窗外环境的亮度,作为计算百叶窗开度时其中一个输入变量;照度传感器收集室内作业区域的照度值,用来约束判断是否满足照明环境的舒适性要求. 将传感器信息传送到应用控制器,控制器执行照明控制策略,确定每一个灯具的最优亮度值,实现照明区域内舒适性与节能性的综合最优<sup>[4]</sup>.

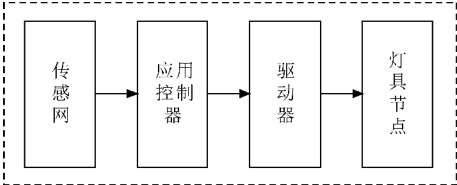


图 1 照明系统结构图

2 模糊控制器的百叶窗开度控制策略

自然光一直是人类最习惯、感觉最舒适的光源<sup>[5]</sup>,同时为了充分利用自然资源,实现节能,本系统在避免直射造成人员眩晕的前提下,通过调节百叶窗开度最大限度的利用自然光实现照明需求<sup>[6]</sup>. 百叶窗开度与太阳高度角、天空光模式等因素有关. 其中,天空模式很难用一个精确量来描述,而模糊控制对这类问题往往可以得到较好的控制效果,因此本系统采用了模糊控制策略<sup>[7]</sup>,其过程如下:

(1)确定输入输出变量,模糊化处理

本系统模糊控制器主要是根据太阳高度角以及天空光模式来确定百叶窗的开度.

太阳高度角是太阳直射光线与地球水平面的夹角,计算公式:

$$\sin H = \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos t \tag{1}$$

式(1)中: $H$  为太阳高度角; $\varphi$  为当地纬度, $\delta$  为太阳直射点的纬度; $t$  表示时角,正午时刻  $t=0$ ,每小时变化  $15^\circ$ . 以西安为例,论域取  $[0, 80^\circ]$ .

天空光模式是指 CIE 规定的标准全晴空、标准全阴天空及一般混合的天空模式,可以用天顶

亮度的相对值来表示<sup>[8]</sup>,这里由亮度传感器测量得到,论域为  $[0, 45\ 000]$ .

百叶窗的开度可以定义为百叶窗的叶片与竖直方向形成的夹角,夹角为  $0$  时,开度最小,夹角为  $90^\circ$  时,开度最大,百叶窗开度的论域为  $[0, 90^\circ]$ .

对输入输出量模糊化处理,定义变量模糊集如表 1 所示.

表 1 变量模糊集定义

模糊变量	模糊集
太阳高度角 $H$	特别小 TS、一般小 VS、较小 S、适中 M、较大 L、一般大 VL、特别大 TL
天空光模式 $EH$	负大 NB、负中 NM、负小 NS、零 Z、正小 PS、正中 PM、正大 PB
百叶窗开度 $U$	特别小 TS、一般小 MS、较小 S、适中 M、较大 L、一般大 ML、特别大 TL

(2)确定隶属度函数

本系统模糊变量的隶属度函数均选用规则的三角形函数.

(3)建立模糊规则库

规则库是模糊控制的核心,定义了输入与输出变量间的模糊关系<sup>[9]</sup>. 在灯具关闭的情况下,通过照度传感器,确定不同作业面的照度分布,选取照度最大的作业面作为基准面,在避免直射的前提下,根据基准面的照度需求不断地更新规则库,直到能够最大限度地满足人的舒适性,如此确定模糊规则如表 2 所示.

表 2 模糊规则库

百叶窗 开度 $U$		太阳高度角 $H$						
		TS	VS	S	M	L	VL	TL
天空光 模式 $EH$	NB	TS	TS	MS	S	S	M	M
	NM	TS	MS	MS	S	M	M	M
	NS	MS	MS	S	M	M	L	L
	Z	MS	S	S	M	L	L	L
	PS	MS	S	M	L	L	ML	ML
	PM	S	M	M	L	ML	ML	TL
	PB	S	M	L	ML	ML	TL	TL

(4)去模糊化处理

通过模糊推理得到的是一个综合输出模糊集合,反映了推理结果的模糊特性,必须从模糊输出隶属度函数中找出一个最能代表这个模糊集合可能性分布的开度值<sup>[10]</sup>. 本系统采用重心法进行去模糊化处理,重心法具有更平滑的输出推理控制. 即对应于输入信号的微小变化,其推理的最终输出一般也会发生一定的变化,重心法是取模糊隶属度函数曲线与横坐标围成面积的重心为模糊推理最终输出值,即开度角为:

$$v_0 = \frac{\int \mu_v(v) v dv}{\int \mu_v(v) dv} \tag{2}$$

3 改进型粒子群算法的照明控制策略

3.1 建立照度模型

模型中的灯具采用近似点光源,忽略各个作业面的反射对检测点照度的影响后<sup>[11]</sup>,第*i*个灯具在检测点*A*处产生的水平照度如图 2 所示。

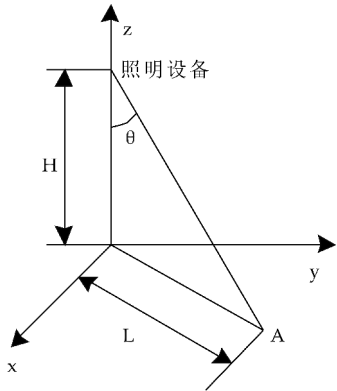


图 2 灯具与检测点照度计算示意图

检测点*A*处水平照度的数学模型:

$$E_i(A) = \frac{I_i(\theta_i)H}{(L_i^2 + H_i^2)^{\frac{3}{2}}} = f \cdot I_i(\theta_i) \tag{3}$$

式(3)中: $E_i(A)$ 为第*i*个灯具在*A*点处的水平照度值; $I_i(\theta_i)$ 为第*i*个灯具在 $\theta_i$ 下的光强; $H_i$ 和 $L_i$ 分别是第*i*个灯具到*P*点的垂直距离和水平距离。

照明区域内有多个灯具,监测点的水平照度值为每一个灯具在该处产生的水平照度值的线性组合<sup>[12]</sup>,即

$$E(A) = \sum_{i=1}^n E_i(A) \tag{4}$$

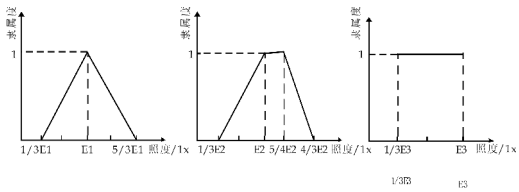
式(4)中: $E(A)$ 为*A*点的总照度值; $n$ 为所有灯具的数量。

3.2 建立舒适性函数

作业面上不同的照度有不同的评价指标,通过采用模糊控制的方法来对这些指标进行评价.作业面一般包括工作面、临近区域以及背景区域,通常,临近区域为工作面周围 0.5 米的范围内,背景区域为过道或者其他非工作区域<sup>[13]</sup>。

根据 CIE 标准以及前期的研究经验对变量模糊化处理以后,作业面照度的隶属度曲线如图 3 所示。

照明控制策略的前提是要满足人员的舒适性,因此要对舒适性进行分析并建立舒适性函数.由于不同的环境有不同的照明需求,在忽略其他因素对舒适性的影响下,舒适性函数为:



(a)工作面 (b)临近区域 (c)背景区域

图 3 作业面照度的隶属曲线

$$f_p = w_1 \cdot u(E_1) + w_2 \cdot u(E_2) + w_3 \cdot u(E_3) \tag{5}$$

式(5)中: $f_p$ 表示人员的舒适性; $w_i$ ( $i=1,2,3$ )表示各指标的权重值; $u(E_n)$ ( $n=1,2,3$ )表示不同照度下的评价指标,由隶属度曲线确定; $E_1$ 表示工作面照度; $E_2$ 表示临近区域照度; $E_3$ 表示照明设备背景区域照度。

选取大小为 8 m×6 m×4 m 的空间模型,其中,空间内有 6 个灯具,4 个办公桌,百叶窗大小为 3 m×2 m,底部离地面高 1 m,空间内的灯具、办公桌及百叶窗的分布如图 4 所示,每个作业面都装有照度传感器。

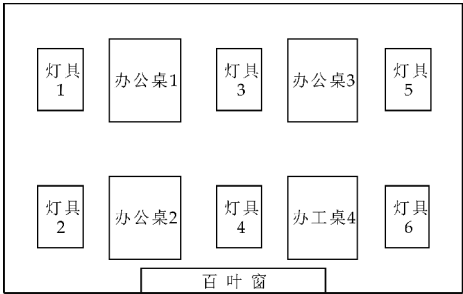


图 4 空间模型内灯具及办公桌分布图

灯具的最大亮度为 5 000 lm,功率为 20 W,可实现 0~255 级 PWM 调光,灯具与办公桌面的垂直距离*H*为 2 m,灯具与桌面之间的水平距离*L*的关系如表 3 所示。

表 3 灯具与办公桌水平距离

水平距离	灯具编号					
	1	2	3	4	5	6
桌号	1	1.25	1.25	3.75	3.35	4.8
	2	3.75	1.25	1.25	4.8	3.35
	3	3.35	3.35	4.8	1.25	1.25
	4	4.8	3.35	3.35	3.75	1.25

检测点照度与光源光强间的关系为:

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \\ E_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1 & f_1 & f_2 & f_3 & f_3 & f_4 \\ f_2 & f_1 & f_1 & f_4 & f_3 & f_3 \\ f_3 & f_3 & f_4 & f_1 & f_1 & f_2 \\ f_4 & f_3 & f_3 & f_2 & f_3 & f_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ I_4 \\ I_5 \\ I_6 \end{bmatrix} \tag{6}$$

式(6)中: $I_i$ 表示每个灯具的亮度, $E_i$ 表示所



有灯具在办公桌面  $i$  产生的水平照度, 经过计算,  $f_1 = 0.152\ 4$ ,  $f_2 = 0.026\ 1$ ,  $f_3 = 0.033\ 7$ ,  $f_4 = 0.014\ 2$ .

### 3.3 改进型的粒子群算法

粒子群算法 (PSO) 是一种仿生优化算法, 由 Eberhart 博士和 Kennedy 博士于 1995 年提出, 因其具有独特的信息共享机制, 同时粒子位置与速度能够模型化而被广泛采用<sup>[14]</sup>. 但 PSO 在优化过程中容易出现早熟收敛, 即局部收敛的问题, 针对这一问题, 本系统采用带惯性权重的 PSO, 数学公式为:

$$v_i(t+1) = w(t)v_i(t) + c_1 r_1 [pb_i(t) - x_i(t)] + c_2 r_2 [gb_i(t) - x_i(t)] \quad (7)$$

$$x_i(t+1) = x_i(t) + v_i(t+1) \quad (8)$$

$$w(t) = w_{\max} - \frac{w_{\max} - w_{\min}}{N} \cdot k \quad (9)$$

式(7)~(9)中:  $v_i(t)$  表示当前灯具亮度组合在  $t$  迭代时刻的亮度变化;  $w(t)$  为  $t$  迭代时刻的惯性权重;  $pb_i(t)$  表示当前灯具亮度组合到  $t$  迭代时刻所经历的最佳值;  $gb_i(t)$  表示所有灯具亮度组合到  $t$  迭代时刻的最佳亮度组合, 表现了粒子间的信息共享机制<sup>[15]</sup>;  $c_1$ 、 $c_2$  表示加速系数, 通常为常数;  $r_1$ 、 $r_2$  是两个在  $[0, 1]$  均匀分布的随机数;  $x_i(t)$  表示  $t$  迭代时刻的当前灯具亮度组合的亮度;  $w_{\max}$ 、 $w_{\min}$  分别是最大、最小惯性权重;  $N$  为迭代次数;  $k$  为当前时刻的迭代次数.

将加速系数  $c_1$  和  $c_2$  的动态更新也考虑进去, 实现系统高速全局收敛的性能<sup>[16]</sup>,  $c_1$  和  $c_2$  的数学公式表示为:

$$C_1 = (C_{1\text{start}} - C_{1\text{end}}) \cdot \frac{N-K}{N} + C_{1\text{end}} \quad (10)$$

$$C_2 = (C_{2\text{start}} - C_{2\text{end}}) \cdot \frac{N-K}{N} + C_{2\text{end}} \quad (11)$$

设计适应性函数  $f$  时, 要考虑到舒适性和能量消耗的双重要求, 假设照明区域内的用户有  $m$  个, 人员的舒适性需求为  $u_j$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ), 则目标(适应性)函数为:

$$\max f = s. t. \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{G} \\ \left| \frac{f_p - u_j}{u_j} \right| \leq 10\% \end{array} \right\} (j = 1, 2, \dots, m) \quad (12)$$

式(12)中:  $G = \sum_{k=1}^n I_k$  为照明区域内所有灯具的能耗;  $I_k$  为第  $k$  个灯具的光强, 它与灯具的亮度成正比;  $n$  为灯具的数量;  $f_p$  为人员的舒适性.

最佳灯具亮度组合寻优过程:

步骤 1: 对照明区域内所有灯具的亮度组合初始化, 包括随机位置和速度;

步骤 2: 评价初始化后的灯具亮度组合的适应度;

步骤 3: 对每组灯具亮度组合, 将其适应度值与其经过的最好灯具亮度组合作比较, 如果较好, 则将其作为当前的最好位置, 否则不更新;

步骤 4: 对每组灯具亮度组合, 将其适应度值与种群中经过的最好灯具亮度组合作比较, 如果较好, 则将其作为当前的最好位置, 否则不更新;

步骤 5: 根据(7)、(8)式, 调整灯具亮度组合变化的速度和位置;

步骤 6: 未满足结束条件跳转到步骤 2.

## 4 仿真分析

### 4.1 实验仿真

在 MATLAB2014a 环境下进行实验仿真, 其中初始化粒子个数  $M = 500$ , 粒子迭代次数  $N = 20$ , 加速系数  $C_{1\text{start}} = C_{2\text{end}} = 2.5$ ,  $C_{1\text{end}} = C_{2\text{start}} = 0.5$ , 惯性因子最大值  $w_{\max} = 0.9$ , 惯性因子最小值  $w_{\min} = 0.4$ , 要求照度检测点照度值 500 lx 左右, 照度误差控制在 10% 以内.

在测试中选取上午 10 点为场景模式一, 中午 12 点时为场景模式二, 通过调节百叶窗开度, 最大限度的实现照明需求, 再通过粒子群算法搜索最佳亮度组合, 实现作业面的补光处理.

(1) 场景模式一

通过计算, 若太阳高度角为  $45^\circ$ , 亮度传感器读取亮度值为 3 250 lm, 则百叶窗开度仿真结果如图 5 所示.

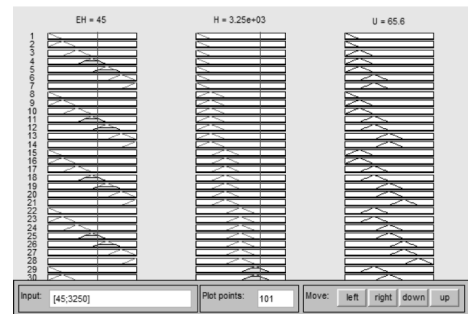
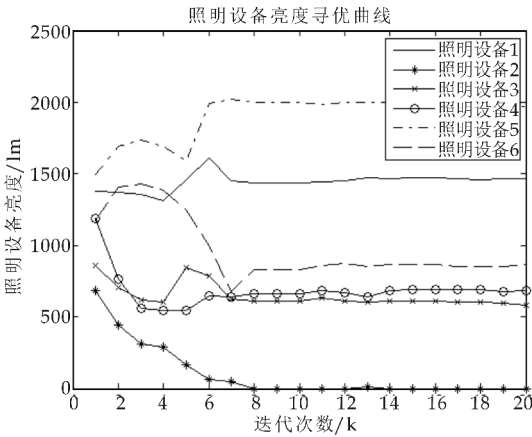


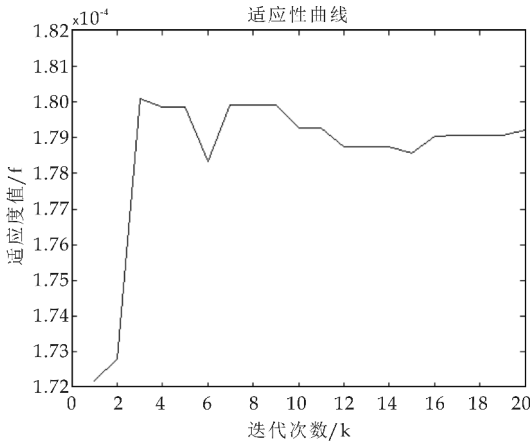
图 5 场景模式一百叶窗开度仿真结果

根据照度需求, 1~4 号照度检测点需要补光的照度分别为 70 lx, 40 lx, 65 lx, 105 lx, 利用粒子群算法搜索出最优的 1~6 号灯具亮度组合为 1 498 lm, 0 lm, 570 lm, 697 lm, 1 974 lm, 849 lm,

如图 6 所示,照度检测点实际补光照度为 64 lx,45 lx,60 lx,98 lx,满足照度误差要求.



(a)灯具亮度组合



(b)适应性函数曲线

图 6 场景模式一粒子群算法仿真结果

(2)场景模式二

本模式下太阳高度角为 0°,同时亮度传感器读取亮度值为 4 473 lm,百叶窗开度仿真结果如图 7 所示.

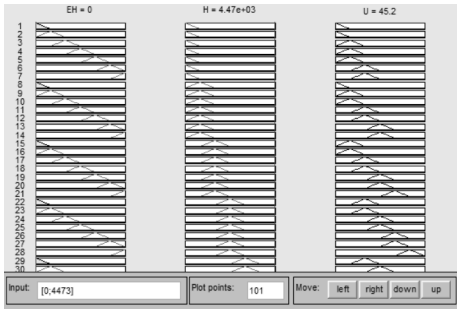
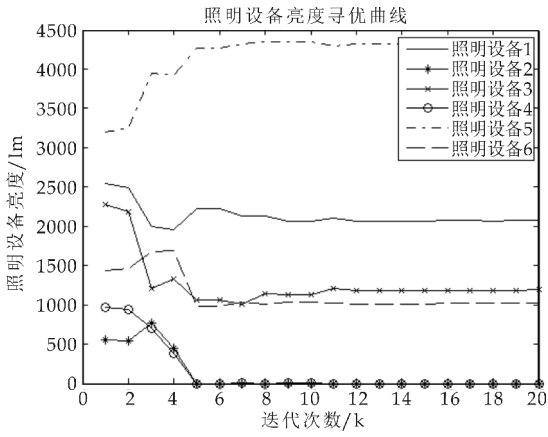


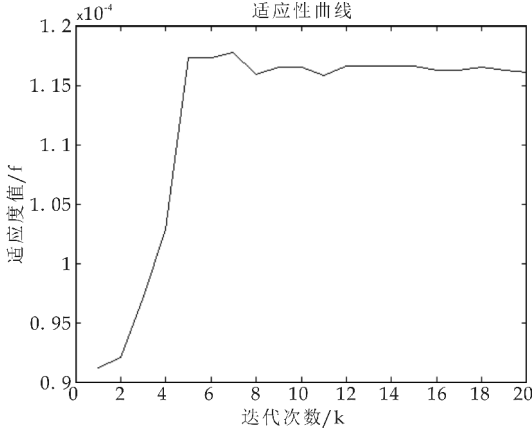
图 7 场景模式二百叶窗开度仿真结果

随着外界自然光的变化,室内自然光的照度及照度检测点的补光强度也会随之发生变化.经过照度采集,照度检测点需要补光的照度分别为 100 lx,70 lx,90 lx,190 lx,利用粒子群算法搜索出最优的灯具亮度组合为 2 069 lm,0 lm,1 200 lm,0

lm,4 316 lm,1 019 lm,如图 8 所示,实际补光照度为 96 lx,73 lx,86 lx,183 lx,满足照度误差要求.



(a)灯具亮度组合



(b)适应性函数曲线

图 8 场景模式二粒子群算法仿真结果

由仿真结果可以看出:①通过粒子群算法只需搜索 8~10 次就可以得到最佳灯具亮度组合;②由于中午 12 点外界自然光的光强过强,为避免人员对光线产生眩晕而减小百叶窗的开度,从而使整体进入办公区域的光线减少,因此场景模式二比模式一需要更多的补光光强;③由于传感器测量存在误差,同时外界自然光不稳定,从而使适应度曲线在迭代 10 次以后仍有小幅波动.

4.2 节能分析

对控制策略的节能效果进行分析.如果没有采用改进后的照明控制策略,不考虑亮度调节功能,每天工作时段为 9:00~12:00、15:00~18:00、20:00~23:00,共 9 h,则一天的耗电量为:

$$W_{d1} = \frac{9 \times 6 \times P}{1\,000} = 1.080 \text{ kW} \cdot \text{h} \quad (13)$$

采用改进后的照明控制策略后,每隔 5 s 对灯具亮度组合采集一次,则一天的耗电量为:

$$W_{d2} = \frac{P}{5\ 000} \frac{\sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^6 I_{jk}}{1\ 000} \frac{12 \times 60}{M} \quad (14)$$

式(14)中: $M=9 \times 60 \times 60 \div 5=6\ 480$  为采集的次数, $I_{jk}$  为第  $j$  次采集第  $k$  灯具的亮度。

经计算,一天的耗电量  $0.582\ \text{KW} \cdot \text{h}$ ,节能  $47\%$ ,具有良好的节能效果。由节能分析可知,本文中应用于照明系统的控制策略能够实现舒适性与节能性的综合最优。

## 5 结论

本文对照明系统的控制策略进行改进,通过基于模糊控制器的百叶窗开度的控制策略,实现了最大限度的利用自然光来满足照明需求,在自然光不能满足室内照明区域的需求时,通过建立照度模型,提出了一种基于改进型粒子群算法的照明控制策略,在满足舒适性的前提下,确定了灯具的最佳亮度组合,实现节能。通过实验验证,实现了大面积照明区域内照明环境舒适性与节能性的综合最优,控制策略改进后有利于照明控制系统的应用及推广。

## 参考文献

- [1] 陈超,刘剑.粒子群算法在智能照明系统中的概述[J].科技创新导报,2014(6):227.
- [2] 丁新东.办公照明天然采光特性及控制策略研究[D].重庆:重庆大学,2008.

- [3] 张飞.混合照明环境下室内照度均匀性控制[D].郑州:郑州大学,2014.
- [4] 郭鹏伟.基于智能控制的建筑外遮阳节能系统研究[D].武汉:武汉轻工大学,2014.
- [5] A K Athienitis, A Tzempelikos. A methodology for simulation of daylight room illuminance distribution and light dimming for a room with a controlled shading device[J]. Solar Energy, 2002, 72(4): 271-281.
- [6] 张磊,孟庆林.百叶外遮阳太阳散射辐射计算模型及程序实现[J].土木建筑与环境工程,2009,31(6):92-95.
- [7] 钟源宇.根据自然光照自动调节室内照明的方法及实现[D].广州:华南理工大学,2014.
- [8] 包仁标,马小军,徐胜,等.基于模糊控制的采光控制策略仿真研究[J].南京工业大学学报,2016,24(3):55-58.
- [9] 和瑞.建筑光环境的智能照明控制模型研究[D].西安:西安建筑科技大学,2015.
- [10] 潘磊.结合天然采光的室内智能照明控制策略研究[D].郑州:郑州大学,2014.
- [11] 秦德全.粒子群算法研究及应用[D].广州:华南理工大学,2011.
- [12] 吴洲,叶倩,罗堃,等.基于粒子群算法的室内环境节能优化控制[J].微计算机信息,2010,26(7):159-161.
- [13] 冯冬青,潘磊.基于改进粒子群算法的智能照明控制策略研究[J].郑州大学学报,2013,34(3):14-17.
- [14] 薛洪波,伦淑娴.粒子群算法在多目标优化中的应用综述[J].渤海大学学报(自然科学版),2009,30(3):265-269.
- [15] 黄婉平.自适应粒子群优化算法及其应用研究[D].杭州:浙江大学,2006.
- [16] 高芳.智能粒子群优化算法研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 144 页)

- [8] 王章斌,侯小桢.热风与微波联合干燥香蕉片的工艺研究[J].食品与机械,2010,26(2):97-99.
- [9] Metwally M N, Helali A B. Herbs drying using a heat pump dryer[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(16): 2 629-2 643.
- [10] Wojdylo A, Figiel A, Oszmianski J. Effect of drying methods with the application of vacuum microwaves on the bioactive compounds, color and antioxidant activity of strawberry fruits[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(4): 1 337-1 343.
- [11] 关志强,郑立静,李敏,等.罗非鱼片热泵-微波联合干燥工艺[J].农业工程学报,2012,28(1):270-275.
- [12] 黄建立,黄艳,郑宝东,等.银耳热风-微波真空联合干

燥工艺优化的研究[J].中国农学通报,2009,25(22):88-91.

- [13] 袁越锦,徐英英,党新安,等.热风真空组合干燥苹果片试验研究[J].食品科技,2012,37(4):80-82.
- [14] 任守军.豇豆干加工技术[J].农村新技术,2005(7):38.
- [15] 徐向宏,何明珠.试验设计与 Design-Expert、SPSS 应用[M].北京:科学出版社,2010:109-111.
- [16] 王岩,隋思涟.试验设计与 MATLAB 数据分析[M].北京:清华大学出版社,2012.
- [17] 龚江,石培春,李春燕.使用 SPSS 软件进行多因素方差分析[J].农业网络信息,2012(4):31-33.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0151-07

# 能量双向流动的蓄电池充放电系统设计

史永胜, 高婧茹, 刘言新

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**针对现有蓄电池充放电装置存在的交流侧电流波形畸变严重、功率因数低等问题,设计了一种能量可以双向流动的充放电装置,前级采用三相 PWM 整流器,后级采用 Buck-Boost 双向 DC/DC 变换器,根据蓄电池充放电方式研究了前后两级的联合控制策略,实现蓄电池的恒压或恒流充电以及放电控制,并利用 PLECS 软件进行仿真. 仿真结果表明:该系统具有较高功率因数及低谐波畸变率.

**关键词:**充放电; 能量双向流动; PWM 整流器; Buck-Boost 变换器

**中图分类号:**TM461      **文献标志码:** A

## Design of charging and discharging system with bidirectional energy flow for battery

SHI Yong-sheng, GAO Jing-ru, LIU Yan-xin

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

**Abstract:** According to the existing problems of battery charging and discharging device, a battery charging and discharging system with bidirectional energy flow is designed in this paper. The pre-stage adopts a three-phase PWM rectifier and the last stage adopts a Buck-Boost bidirectional DC/DC converter. The combined control strategy of pre and post stages is studied according to the method of charging and discharging. The battery constant current, constant voltage, charge control and discharge control are achieved. Using PLECS software to simulate and the simulation results show that the system has high power factor and low total harmonic distortion.

**Key words:** charging and discharging; bidirectional energy flow; PWM rectifier; Buck-Boost converter

0 引言

随着能源短缺和环境污染问题的出现,蓄电池开始被大量应用于储能电站、电动汽车以及新能源领域,目前国内使用最广泛的大功率蓄电池充放电技术是通过晶闸管的相控整流来实现的<sup>[1-3]</sup>,这种装置交流侧电流波形畸变严重,功率因数低,严重污染电网;且自动化程度低,操作复杂,易出现故障,可靠性不高.

本文针对现有充放电装置存在的问题,研究了能量可以双向流动的一种充放电装置,既可以实现对蓄电池进行充电,也可以实现对蓄电池放电.其

\* 收稿日期:2016-10-16

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015GY173); 西安市科技计划项目(CXY1513(5))

作者简介:史永胜(1964—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:特种电源和先进光电器件



前级采用了三相 PWM 整流器,可以将交流电转换为直流,也可将直流电逆变回馈到电网,并且都能保证电流畸变率小,减小对电网中引入的无功电流.后级采用 Buck-Boost 变换器,可将 PWM 整流器的高电压进行降压和蓄电池匹配<sup>[4-9]</sup>,也可以将蓄电池电压升高再通过 PWM 整流器将能量回馈到电网.

1 充放电系统结构

当充电时,PWM 整流器工作于整流状态,通过控制功率管 VT1,并保持 VT2 始终断开,这时 Buck-Boost 电路实质上就是一个 Buck 电路,将 PWM 整流器的电压降压之后给蓄电池充电.当需要放电时,PWM 整流器工作于逆变状态,控制功率管 VT2,同时保持 VT1 始终关断,这时 Buck-Boost 电路实质上就是一个 Boost 电路,通过它将蓄电池的电压升高到电网电压峰值以上,再控制

PWM 整流器将蓄电池的电回馈到电网中,其结构如图 1 所示.

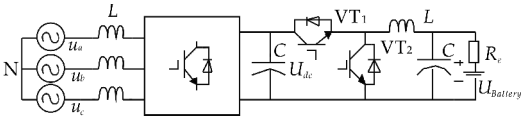


图 1 充放电结构图

2 核心算法设计

本文需要控制 PWM 整流器和 Buck-Boost 变换器实现对蓄电池的充放电.因为本系统前后两级相互独立,因此两者可以分开控制.

2.1 三相 PWM 整流器控制策略

三相电压源型 PWM 整流器一般采用双闭环控制结构的设计方案,内控制环为电流闭环控制,外控制环为电压闭环控制<sup>[10-15]</sup>.本文交流侧电流内环采用基于电流前馈解耦的旋转坐标下的 PI 控制,直流侧电压外环采用 PI 控制,系统控制框图如图 2 所示.

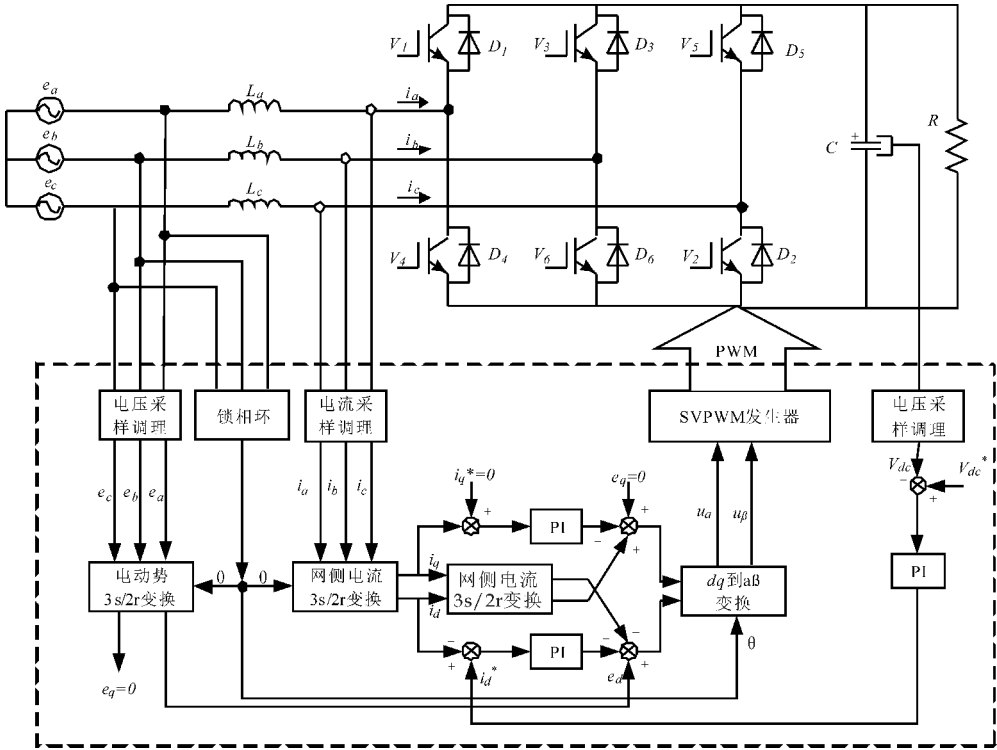


图 2 PWM 整流器前馈解耦控制框图

2.1.1 电流内环设计

针对电流内环设计而言,得到电流解耦之后的系统内环传递函数框图,如图 3 所示.

图(3)中  $K_P$  以及  $K_I$  分别代表电流比例积分调节器的比例以及积分系数, $1/(sL+R)$ 代表控制模型的输入输出关系.以  $i_d$  电流环做为例子,系统闭环输入输出关系为:

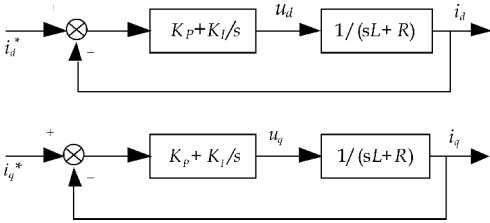


图 3 电流内环控制框图

$$G_{id}(s) = \frac{\left(K_P + \frac{K_I}{s}\right) \cdot \frac{1}{sL + R}}{1 + \left(K_P + \frac{K_I}{s}\right) \cdot \frac{1}{sL + R}} = \frac{K_P s + K_I}{Ls^2 + (K_P + R)s + K_I} \quad (1)$$

选择合适的  $K_P$  以及  $K_I$  系数,令  $K_I/K_P=R/L$ ,即可将式(1)简化成一阶惯性环节,如式(2)。

$$G_{id}(s) = \frac{K_P s + K_I}{Ls^2 + (K_P + R)s + K_I} = \frac{K_P (K_P s + K_I)}{(K_P s + K_I)(Ls + K_P)} = \frac{K_P}{Ls + K_P} = \frac{1}{1 + T_c s} \quad (2)$$

根据典型一阶惯性单元特性可知,其调节时间  $t_s = 3T_c$ ,令  $t_s = 0.002$  s,则  $T_c = 0.00067$ ,可得  $K_P$  以及  $K_I$  跟  $T_c$  的关系如式(3)。

$$\begin{cases} K_P = \frac{L}{T_c} \\ K_I = \frac{R}{T_c} \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中等效电阻  $R$  的表达式为:

$$R = \frac{U_{dc}^2}{3e_a i_a} \quad (4)$$

式(4)中: $U_{dc}$  表示 PWM 整流器直流侧电压,  $e_a$  表示电网  $a$  相电压,  $i_a$  表示 PWM 整流器交流侧  $a$  相电流。代入数值后,可得  $R = 26.455 \Omega$ 。将电感及等效电阻值代入式(3)就可以求得电流内环控制器参数为  $K_P = 4.48$ ,  $K_I = 39485.08$ 。

### 2.1.2 电压外环设计

如果设  $V_{dc}^*$  为电压外环的期望值,  $V_{dc}$  为电压外环的反馈值,  $i_c$  为电容电流值,可得电压外环控制的输入输出关系框图,如图 4 所示。

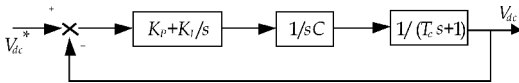


图 4 电压外环控制框图

设比例控制系数为  $K_P$ ,积分参数为  $K_I$ ,那么可以求得系统闭环传递函数为:

$$G(s) = \frac{K_P s + K_I}{T_c C s^3 + C s^2 + K_P s + K_I} \quad (5)$$

令

$$\begin{cases} T_c C \omega_n^2 = K_P \\ C \omega_n^2 = 2\xi \omega_n K_P + K_I \\ \omega_n K_P + 2\xi K_I = \omega_n K_P \end{cases} \quad (6)$$

令闭环传递函数降阶,变为典型二阶系统,可以得到

$$G(s) = \frac{\omega_n^2}{s^2 + 2\xi \omega_n s + \omega_n^2} \quad (7)$$

一般选取  $\xi = 0.707$ ,电流内环调节时间  $t_s = 0.002$  s,电压外环需要给电流内环留出足够的调节时间去跟踪给定电流,因此令电压外环调节时间  $t_s = 0.1$  s,典型二阶系统调节时间为:

$$t_s = \frac{3.5}{\xi \omega_n} \quad (8)$$

通过计算可以得到  $\omega_n = 49.5$ 。

因此,可以得出:  $K_P = 0.0368$ ,  $K_I = 0.12$ 。

## 2.2 Buck-Boost 变换器控制器设计

Buck-Boost 变换器给定量以及输出电压或电流都是直流量,可以采用通常所使用的 PID 控制,就可以获得良好的静态以及动态响应,因此这里不再讨论别的控制算法,而是直接选用 PID 控制作为变换器的控制算法。下面就计算具体的控制器参数。

### 2.2.1 Buck 部分恒压控制

根据第三章中推导得到的传递函数并将其变形为:

$$G_{ud}(s) = \frac{V'(s)}{d'(s)} \bigg|_{V_g(s)=0} = \frac{1}{\frac{LC}{V_g} s^2 + \frac{L}{RV_g} s + \frac{1}{V_g}} \quad (9)$$

可以看出这是一个二阶系统,写出 PID 的传递函数为:

$$G_c(s) = K_P + \frac{K_I}{s} + K_D s \quad (10)$$

将其改写成式(11)的形式:

$$G_c(s) = \frac{T_c K_D s^2 + T_c K_P s + T_c K_I}{T_c s} \quad (11)$$

为了降低系统阶次,可以令  $T_c K_D = LC/V_g$ ,  $T_c K_P = L/(RV_g)$ ,  $T_c K_I = 1/V_g$ ,从而可以得到,  $K_P = L/(T_c RV_g)$ ,  $K_I = 1/(T_c V_g)$ ,  $K_D = LC/(T_c V_g)$ 。

这时,可以求出系统的开环传递函数为:

$$G(s) = \frac{1}{T_c s} \quad (12)$$

不难发现,利用 PID 的零极点对消将系统校正成了一个积分单元,那么它的闭环传递函数就将是一个一阶惯性环节,消除了 Buck 变换器的谐振峰值,使系统更加稳定,而且不会出现超调,也就不会对蓄电池产生过电压充电,有利于保护蓄电池安全,不会对其寿命造成影响,闭环传递函数为:

$$G(s) = \frac{1}{T_c s + 1} \quad (13)$$

同样  $T_c$  决定了 Buck 变换器的响应速度,由于只含有一个参数,并且也知道参数对系统的影响变化规律,因此就可以很容易地根据仿真与实验找到合适的  $T_c$  值,令  $\omega_c T_c = 1$ , $\omega_c$  代表 Buck 电路截止频率,本文取  $\omega_c = 20$  rad/s。并将本文装置的实际参数代入,可以求得 PID 参数  $K_P = 0.116$ ,  $K_I = 0.278$ ,  $K_D = 0.019$ 。

### 2.2.2 Boost 部分恒压控制

前面求得 Boost 变换器输出对占空比的传递函数如公式(14)。

$$G_{ud}(s) = \frac{\hat{u}_o(s)}{\hat{d}(s)} = \frac{\frac{U_I}{D'^2} \left(1 - s \frac{L}{RD'^2}\right)}{s^2 \frac{LC}{D'^2} + s \frac{L}{RD'^2} + 1} \quad (14)$$

式(14)中:代表 Boost 输出端等效电阻,令式(11)中  $T_c K_D = LC/D'^2$ ,  $T_c K_P = L/(RD'^2)$ ,  $T_c K_I = 1$ ,从而可以得到,  $K_P = L/(T_c RD'^2)$ . 因此可以求得系统的开环传递函数如式(15).

$$G(s) = \frac{\frac{U_I}{D'^2} \left(1 - s \frac{L}{RD'^2}\right)}{T_c s} \quad (15)$$

容易求得系统的闭环传递函数为:

$$G(s) = \frac{-s \frac{L}{RD'^2} + 1}{\left(\frac{T_c D'^2}{U_I} - \frac{L}{RD'^2}\right)s + 1} \quad (16)$$

要使得系统稳定,就必须令闭环传递函数的所有极点在复平面的左半平面,即要满足:

$$\frac{T_c D'^2}{U_I} - \frac{L}{RD'^2} > 0 \quad (17)$$

因为  $D'^2$ 、 $R$ 、 $L$ 、 $U_I$  均大于零,所以可以求得:

$$T_c > \frac{U_I L}{RD'^4} \quad (18)$$

只要  $T_c$  满足上式则系统就是稳定的,将系统参数代入可计算得到  $T_c > 0.231$ ,本文取  $T_c = 1$ ,可以计算得出  $K_P = 0.415$ ,  $K_I = 1$ ,  $K_D = 0.007$ .

3 仿真分析

3.1 PWM 整流器整流状态仿真

图 5 为利用 PLECS 搭建的三相 PWM 整流器模型,图 6 是 PWM 整流器运行于整流状态,直流侧带电阻负载测试的波形和数据. 对蓄电池充电时,需要控制 PWM 整流器直流侧电压能稳定在某一个恒定值上. 在 0.2 s 之前将直流侧电压给定值为 150 V,图 7 中  $U_{dc}$  就是实际的直流侧电压,可以看到在 0.2 s 之前直流侧电压波形一直稳定在 150 V 基本没有误差,稳态性能达到了期望的需求. 在 0.2 s 时,给定电压突变为 200 V,实际的直流侧电压会跟随给定电压上升,最后经过大约 0.08 s 就基本达到了 200 V,其动态响应较快,电压纹波约 4 V.

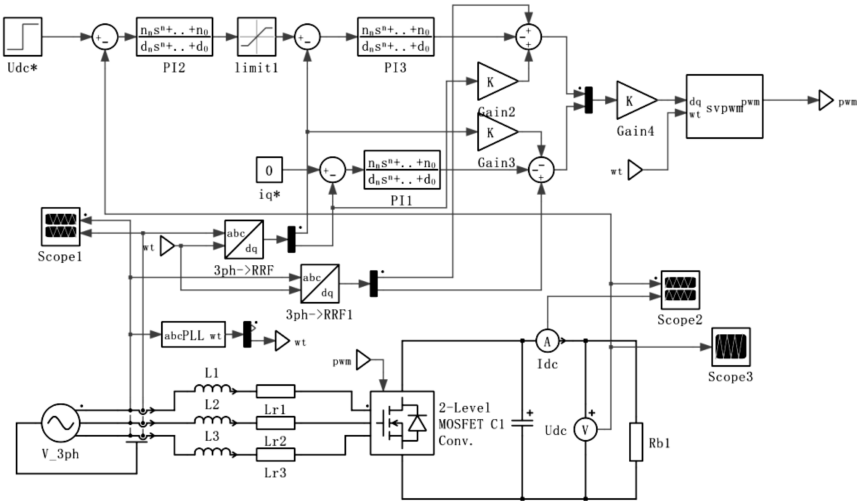
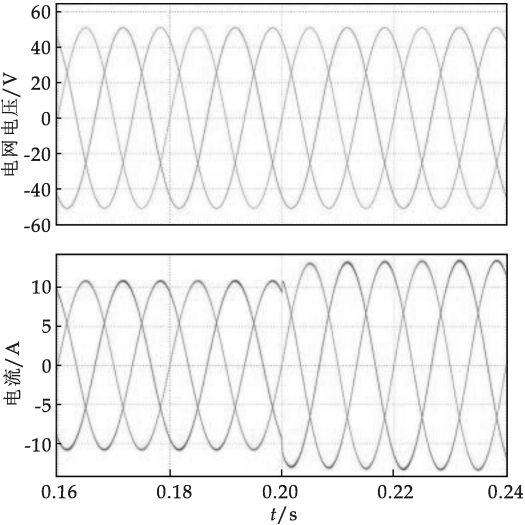
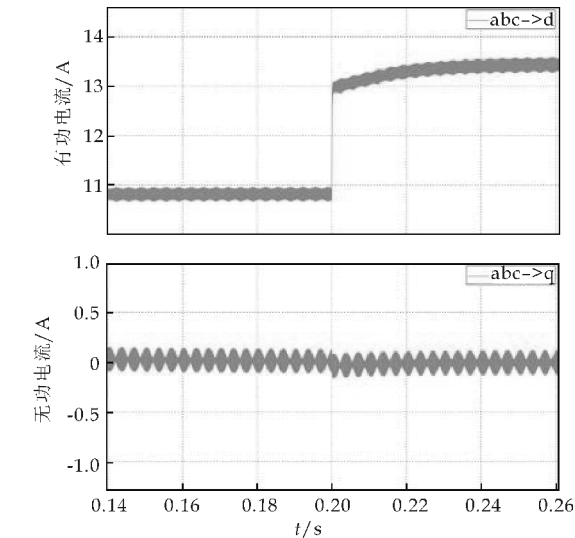


图 5 PWM 整流器模型

图 6(a)是 PWM 整流器运行于整流状态时的电流波形. 图中上半部分是电网电压波形,下半部分是其交流侧电流波形,可以看出电网电压是标准的三相正弦电压波形. 0.2 s 之前能看出其的交流侧电流波形也是较为标准的正弦波,没有明显的畸变,而且其电流与电网电压是同频同相的,即实现了交流侧单位功率因数的目的. 电流波形在 0.2 s 发生了变化,abc 三相电流都在瞬间变大了,这是因为在 0.2 s 时将直流侧电压给定增大到了 200 V,而直流侧电阻没变,对应的直流侧消耗的功率增大了,所以交流侧电流也会增大,这就是我们这里看到的电流波形变大的原因. 图 6(b)是 PWM 整流器有功和无功电流波形,其中上半部分是有功电流,下半部分是无功电流. 从图中看以发现有功电流在 0.2 s 之前是大约 10.9 A,在 0.2 s 之后变



(a)整流状态三相电流波形



(b) 整流状态 dq 坐标系下电流波形

图 6 整流状态 PWM 整流器电流波形为大约 13.4 A,而在整个过程中无功电流一直保持在 0 附近,其误差峰值大约为 0.2 A,从这个图中就能清晰准确的看出前级使用 PWM 整流器后,不会对电网造成无功电流污染。

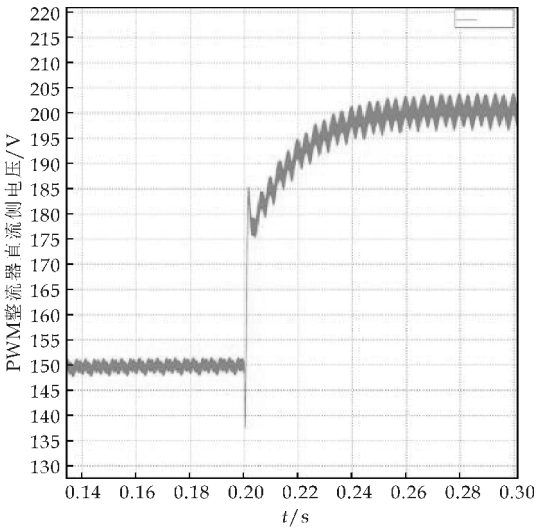


图 7 直流侧电压波形

3.2 PWM 整流器逆变状态仿真

图 8 为 PWM 整流器逆变状态模型。首先令 PWM 整流器交流侧电流为 5 A,在 0.2 s 的时候再将其改为 8 A,就能看出其稳态和动态性能。

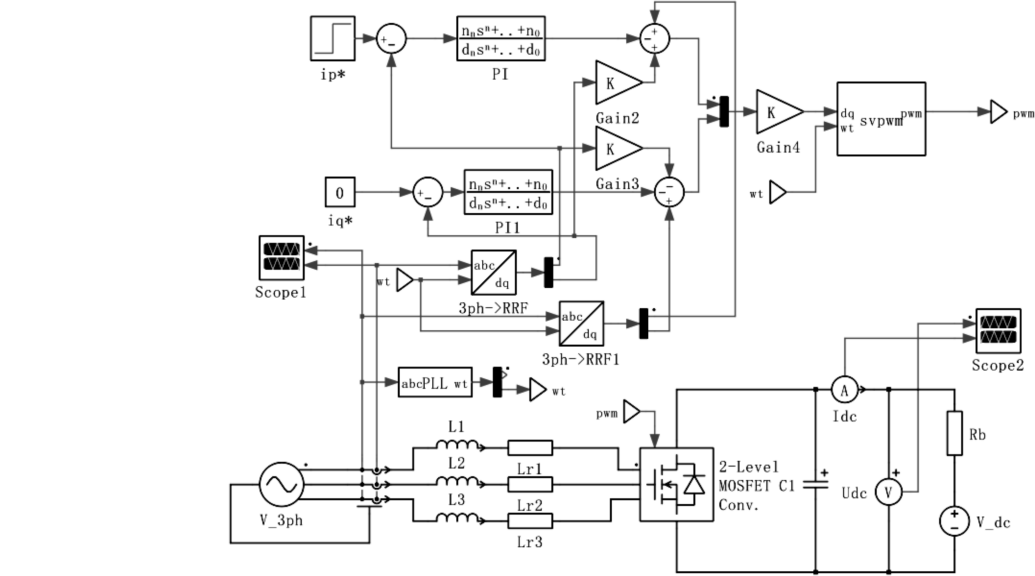


图 8 PWM 整流器逆变状态模型

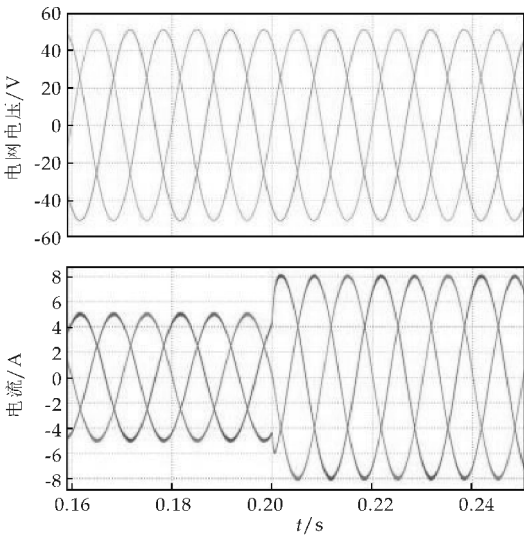
图 9(a)上半部分是电网电压,下半部分是电网电流波形,从图中可以看到系统的电流是与电网电压同频反相的,前面可以看到在整流状态时,电流是与电网电压同频同相的,但在逆变时是反相的,这和交流侧电流的正方向定义有关。本文中定义 PWM 整流器交流侧电流输入为正,那么当电流与电网电压同相时其功率就为正,代表了此时功率是从电网流向 PWM 整流器,而当电流与电网电压反相则代表功率为负,此时功率是从 PWM 整流器流向电网的。因此图 9(a)中所示的电流波形就代表了此时电能是从 PWM 整流器的直流侧流向电网的,即将蓄电池的电能回馈到了电网。在 0.2 s

时,将网侧电流幅值突然由 5 A 变到了 8 A,可以看到 PWM 整流器可以瞬间响应电流变化,变为 8 A 的交流电流。

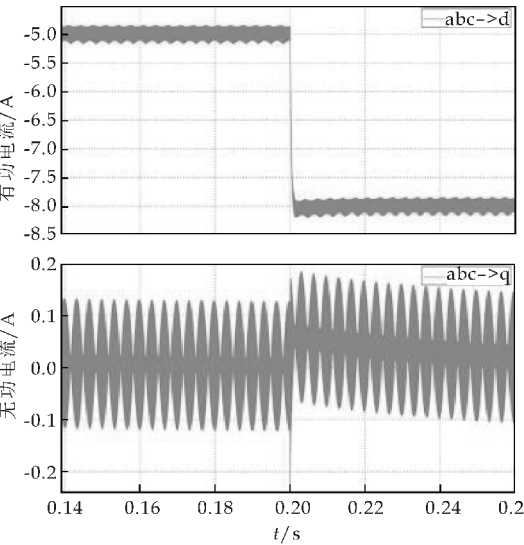
图 9(b)是系统 dq 坐标系下的实际电流,在电网电压定向时,令 d 轴和电网电压综合电压矢量重合,因此 d 轴上的电流就是系统的有功电流,q 轴电流是系统的无功电流,实现将蓄电池电能以单位功率因数的电流回馈到电网,即系统无功电流为 0。从图中也可以看出无功电流始终保持在 0 附近,有功电流则在 0.2 s 时从 -5 A 变为 -8 A。

0.23 s 前 PWM 整流器的交流侧电流各次的谐波电流和电压相对于基波而言基于一零,电流谐





(a) 逆变状态三相电流波形



(b) 逆变状态 dq 坐标系下电流波形

图 9 逆变状态电流波形

波中 5 以及 7 次谐波的含量是最大的, 占到了基波的约 0.5%, 其余各次谐波则是更小。由此可见 PWM 整流器运行于逆变状态同样也可以使其交流侧电流波形正弦化, 畸变率完全满足要求。0.23 s 之后的电流谐波分析结果, 而这时的 5 次谐波占了基波电流的越 0.3%。可见当系统电流变大了之后, 电流畸变率还反而在减小, 因为当电流变大后, 控制误差就会相对的减小。

通过上面的分析发现, 无论是模拟对蓄电池充电还是对蓄电池放电, 前级的 PWM 整流器都能满足之前预期的要求, 这即证明了系统方案选择的正确性, 也证明了前面控制其设计的合理性。

3.3 Buck 变换器恒压控制仿真

图 10 为 Buck 恒压控制模式的系统模型。图 11(a) 是恒压 Buck 模式的仿真结果, 在 0.1 s 之前给定直流电压为 80 V, 0.1 s 之后变为 86.8 V, 从仿真结果能够看出, 系统能够准确地跟踪参考电

压, 并且当电压变化时, 可以在约 0.01 s 达到新的稳态值。图 11(b) 为电压电流放大图, 在 86.8 V 时电压纹波约 1.1 V。

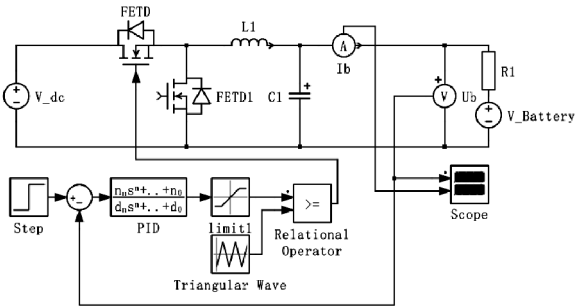
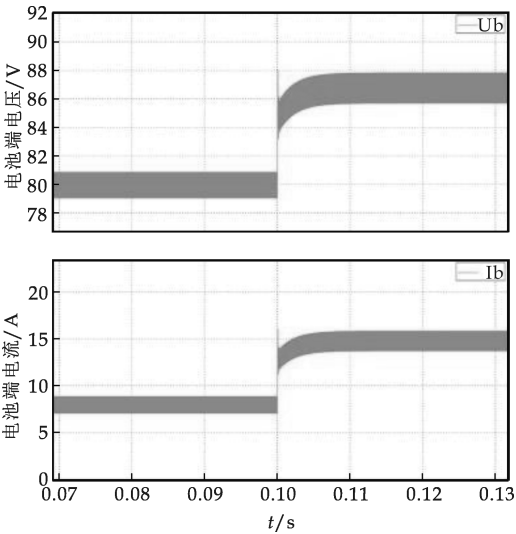
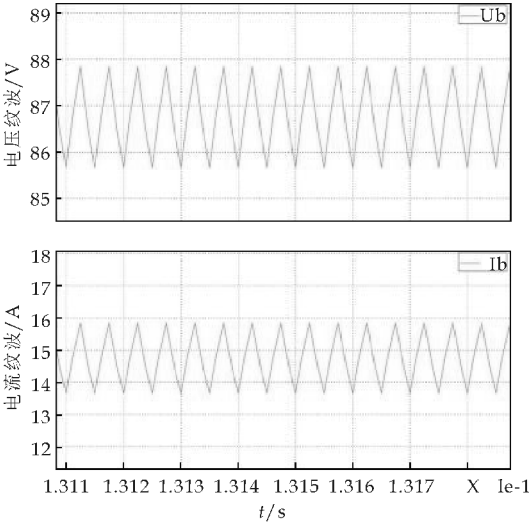


图 10 恒压控制模式



(a) 充电电压电流波形



(b) 电压电流放大图

图 11 充电电压电流波形

3.4 Buck 变换器恒流控制仿真

图 12 为恒流充电模型。图 13(a) 是恒流控制时的结果, 0.1 s 之前电感电流可以稳定在 8 A, 0.1 s 之后将给定电流改变为 10 A, 从图中可以看

出电流几乎在小于 0.005 s 的时间内就能够跟踪给定并稳定在 10 A.图 13(b)为电压电流放大图,电流纹波约 0.25 A.

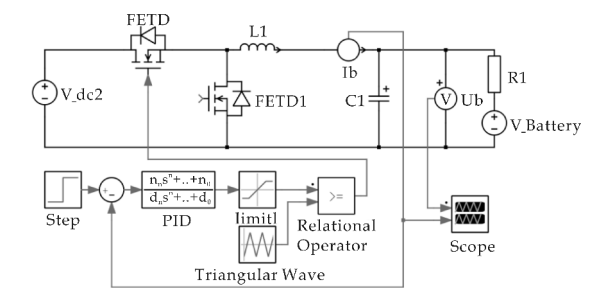
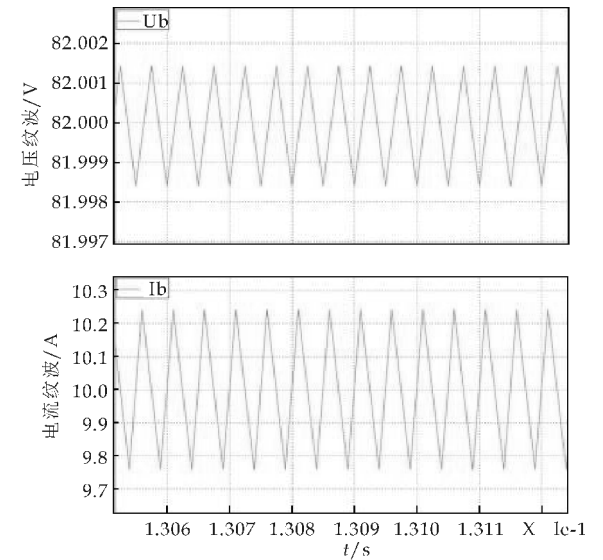
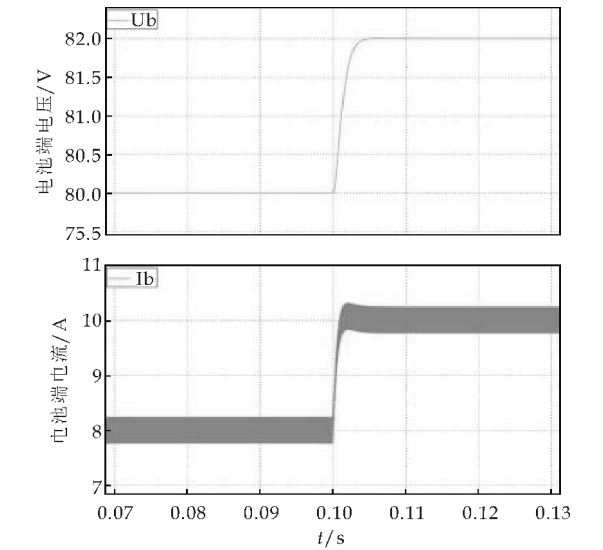


图 12 恒流充电模型



(a) 充电电压电流波形



(b) 电压电流放大图

图 13 充电电压电流波形

#### 4 Boost 变换器仿真

图 14 为 Buck-Boost 变换器处于 Boost 模式的系统模型,即放电模型.图 15(a)为仿真结果,在 1s 之前将电压设置为 150 V,Boost 电路可以将输

出电压稳定在 150 V,在 1 s 的时候将电压给定突然改变为 200 V,Boost 变换器经过调节之后也会输出到 200 V,在调解过程没有超调,调节时间约为 0.1 s.另外将 200 V 时电压放大,如图 15(b)所示,可以看出其电压纹波为 6.5 V.

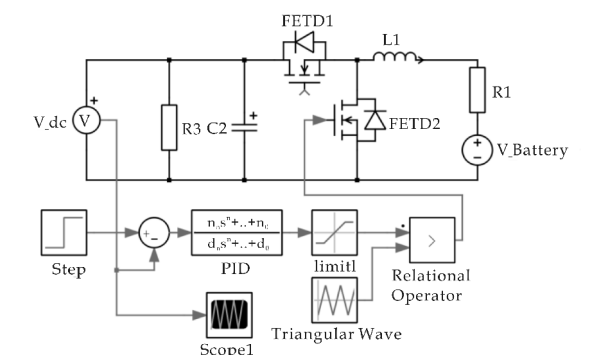
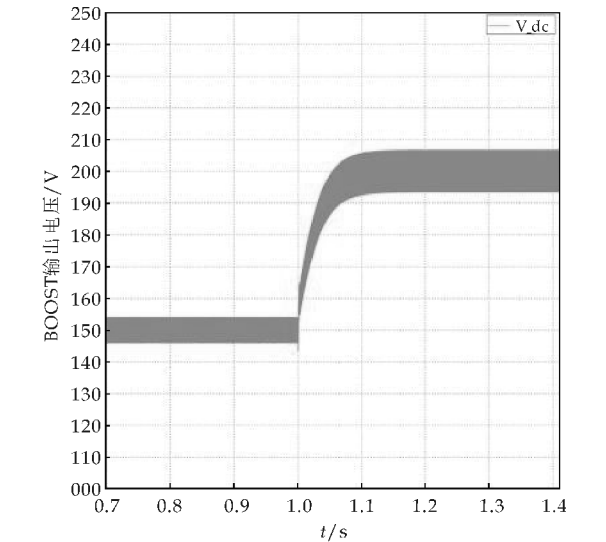
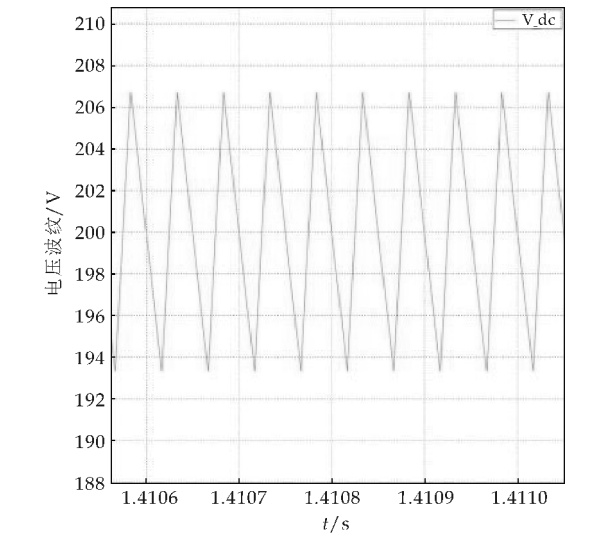


图 14 放电模型



(a) Boost 输出电压波形



(b) 电压局部放大图

图 15 输出电压波形

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0158-08

# 双抽汽轮机热电负荷解耦协调控制研究

李 艳<sup>1,2</sup>, 张晓婕<sup>1</sup>, 李可可<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**在双抽汽轮机热电负荷协调控制问题的研究中,输出电负荷、抽汽高压热负荷和低压热负荷之间存在着严重的耦合关系,每个负荷的变化都会对其他负荷产生不同程度的影响,引起热、电负荷的频繁波动,从而影响到整个系统的控制性能.为了解决上述问题,提出了一种将简单的前馈补偿解耦和模糊神经网络相结合的改进多变量解耦控制方案.前馈补偿实现动静态解耦,神经网络实时调整模糊控制规则,从而提高了系统的控制效果和自适应能力. MATLAB 仿真结果表明,改进的解耦控制方案解决了热电负荷的强耦合问题,提高了系统的鲁棒性和自适应能力,具有较强的实用价值.

**关键词:**汽轮机; 热电负荷耦合; 数学模型; 前馈补偿; 模糊神经网络

**中图分类号:**TP273<sup>+</sup>.4      **文献标志码:**A

## Research on the thermo-electric load decoupling and coordination control of double exhaust steam turbine

LI Yan<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiao-jie<sup>1</sup>, LI ke-ke<sup>1</sup>

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Resarch Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**In the research of control of double extraction steam turbine thermal-electric load coordinated,serious coupling relationship exists among the output of power load,pumping the high pressure heat load and low heat load,change of any load will have different degrees of impact on other loads,due to the frequent fluctuation of heat and electricity load,thus affecting the control performance of the whole system. In order to solve the above problems, this paper proposed a multi variable decoupling control scheme which combines the feed-forward decoupling and simple fuzzy neural network. The system dynamic and static decoupling is achieved through feed-forward compensation. The fuzzy control rules is adjusted in real time by neural network. Consequently,the control effect and adaptive ability of the system are improved. Matlab simulation results show that the improved control method solvest he strong coupling problem of the power load,improves the robustness and adaptability of the system and has great practical value.

**Key words:**turbine; thermoelectric coupling load; mathematical model; feed-forward compensation; fuzzy neural network

\* 收稿日期:2016-09-08

基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2013K07-28); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1094)

作者简介:李 艳(1972—),女,四川仁寿人,副教授,硕士生导师,研究方向:工业自动化、智能检测与智能控制

0 引言

双抽式汽轮机广泛应用于中小型热电站,以及各工业部门的企业自备电站、区域性热电联产、燃气-蒸汽汽轮机联合循环电站、城市垃圾电站等领域,是目前工业热电联产的主要形式.其能源利用合理,循环热效率高,受到广泛的应用和重视,具有十分良好的应用前景.双抽式汽轮机结构复杂,影响因素众多,热负荷和电负荷之间存在强耦合特性,因此,寻找合适的解耦控制方法是现阶段的研究重点<sup>[1]</sup>.

目前,工业上很多地方仍采用 PID 单回路控制方式对双抽汽轮机进行控制,由于热、电负荷的强耦合问题造成了热、电负荷的频繁波动,从而影响整个系统的控制性能.针对此问题,已有一些学者对双抽汽轮机热电负荷耦合问题进行了研究<sup>[2-5]</sup>.文献[2]采用对高中低压调节阀开度的匹配和对解耦系数的调整来实现热电负荷解耦,但该方法只实现了热电负荷的静态解耦,并且解耦效果依赖于解耦系数的匹配.文献[3]采用对角线矩阵综合法实现热电负荷解耦控制,但该方法严重依赖数学模型.文献[4]利用电液控制电信号处理方便的优点,采用 DDV 电液伺服阀控制技术实现汽轮机电负荷与热负荷之间的解耦控制,但也以精准的模型作为前提.文献[5]采用神经网络的任意曲线逼近能力实现了良好的双抽汽轮机解耦效果,然而网络结构难确定,计算量大.

上述文献虽为双抽汽轮机热电负荷解耦协调控制研究做出了很大贡献,但由于传统解耦控制大多数是建立在精确完整的模型基础上,而双抽式汽轮机系统参数不好精确测量,很难对实际生产过程建立精准的数学模型,因此无法实现对双抽汽轮机热电负荷的全部解耦.

为了解决上述问题,本文提出了一种将简单的前馈补偿解耦和模糊神经网络相结合的改进多变量解耦控制方法.模糊控制和神经网络控制均不依赖控制对象精确的数学模型,是处理控制系统中不确定性、非线性和强耦合性的一种有效方法.串联前馈补偿解耦是一种简单、方便和实用的解耦方法.因此将模糊神经网络作为控制器,结合串联前馈补偿实现整个系统的解耦控制,可以在实现全部解耦的基础之上,发挥模糊控制的快速调节性能和强鲁棒性以及神经网络的自学习能力、泛化能力和非线性映射能力的优点.以某造纸厂热电厂#1机

组为例,汽轮机是青岛捷能汽轮机集团股份有限公司生产的 CC12-4.90/11.27/0.686 双抽凝汽式汽轮机组,通过数字仿真对解耦控制性能进行了比较研究.

1 双抽汽轮机工作原理及热电负荷解耦协调控制模型

1.1 双抽汽轮机工作原理

图 1 是 12 MW 双抽式汽轮机结构示意图.该汽轮机组采用喷嘴调节方式,从锅炉来的主蒸汽经自动主汽门和高压调节阀进入高压缸,在其中膨胀做功,然后分成两部分,一部分供给高压抽汽,另一部分通过中压调节阀进入中压缸;中压缸的排汽也分成两部分,一部分供给低压抽汽,另一部分通过低压旋转隔板进入低压缸,低压缸的排汽到冷凝器<sup>[6]</sup>.工程上通常采用单回路控制方式来分别控制热、电负荷,即通过改变阀门 1 的开度来控制电负荷,通过改变阀门 2 和阀门 3 的开度来分别控制高压热负荷和低压热负荷.从图 1 可见,改变其中任何一个阀门的开度除了能引起本回路的负荷变化以外,还会引起其它两个回路负荷的变化.因此,三个变量之间存在严重的耦合.

目前,国内外许多研究学者对耦合问题进行了广泛深入的研究<sup>[7-10]</sup>,但大部分是针对双人双出耦合系统来进行研究的,对 3 入 3 出的耦合系统研究较少.对双抽汽轮机耦合控制仍存在亟待解决的问题;首先,在已有文献研究中,针对双抽汽轮机热电负荷解耦协调控制的研究较少,对双抽汽轮机数学模型的讨论也较少,未得出相对精确的数学模型.其次,双抽汽轮机热电负荷解耦协调控制为 3 入 3 出控制系统,耦合关系复杂.

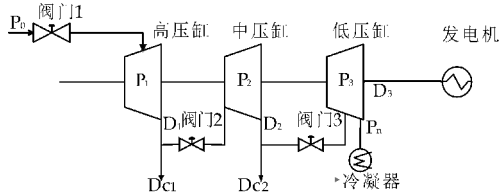


图 1 12 MW 双抽式汽轮机结构示意图

1.2 热电负荷解耦协调控制模型

针对上述问题,本文提出的双抽汽轮机电、热负荷解耦协调控制策略概图如图 2 所示.图 2 中分别用汽轮机的转子转速、高压热网的压力和低压热网的压力来表示电负荷、高压热负荷和低压热负荷.控制原理是首先采用简单的前馈补偿方法实现系统的动静态解耦,然后将模糊控制和神经网络控



制相结合作为补偿控制器来弥补模型精度的不足,从而实现全部解耦控制。

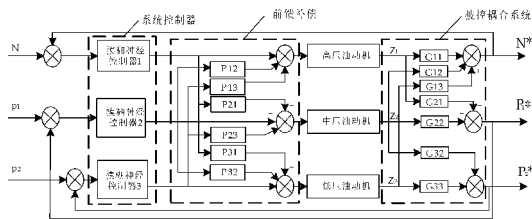


图 2 双抽汽轮机热电负荷解耦协调控制策略概图

## 2 控制系统对象模型的建立

为了在后续的前馈补偿解耦模块和控制器设计工作中,能够方便的使用已经建立好的较精确的模型,在建立双抽汽轮机热电负荷耦合控制模型时,根据系统工艺结构示意图将系统分解为三个子系统模块,即转子模块、蒸汽容积模块和抽汽容积模块。

### 2.1 转子模块

根据能量平衡原理<sup>[11]</sup>,得相应转子功率平衡方程为:

$$J\omega \frac{d\omega}{dt} = N_T - N_f - N_e \quad (1)$$

$$N_T = N_1 + N_2 + N_3 \quad (2)$$

式(1)~(2)中: $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$ —高、中、低压缸功率; $N_e$ —电功率; $N_f$ —额外功耗(包括摩擦、鼓风损及主油泵功耗等),是一个与 $\omega$ 有关的非线性量。

功率方程为:

$$N_1 = \Delta H_H D_1 \eta_H \quad (3)$$

$$N_2 = \Delta H_I D_2 \eta_I \quad (4)$$

$$N_3 = \Delta H_L D_3 \eta_L \quad (5)$$

式(3)~(5)中: $\Delta H_H$ 、 $\Delta H_I$ 、 $\Delta H_L$ —高、中、低压缸的焓降; $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ —高、中、低压缸流量; $\eta_H$ 、 $\eta_I$ 、 $\eta_L$ —高、中、低压缸效率。

将非线性函数 $N_f$ 在工作点附近( $\omega_0$ ,  $N_{T0}$ ,  $N_{f0}$ ,  $N_{e0}$ )用 Taylor 级数展开,忽略高阶导数项,则得式(1)的增量线性化方程:

$$\Delta N_T - \frac{\partial N_f}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_0} \Delta \omega - \Delta N_e = J \Delta \omega \frac{d\Delta \omega}{dt} \quad (6)$$

如果将系统的工作点作为起始点,令 $\beta = \frac{\partial N_f}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_0}$ ,  $T_a = J\omega_0$ , 可得增量线性化方程为:

$$T_a \frac{d\omega}{dt} = N_T - \beta \omega - N_e \quad (7)$$

式(7)中: $T_a$ 为转子时间常数。

### 2.2 蒸汽容积模块

双抽式汽轮机的蒸汽容积包括:高压容积、中压容积、低压容积。首先建立高压蒸汽容积方程。

根据气体流动的连续性,流入容器与流出容器的蒸汽流量之差应该等于该容器内气体密度 $\rho$ 的变化率与其体积 $V$ 的乘积<sup>[12]</sup>,即动态方程为:

$$Q_{h1}(p_0, s_{z1}, p_1) - Q_{h2}(p_1) = V_1 \frac{d\rho_1}{dt} \quad (8)$$

式(8)中: $Q_{h1}(p_0, s_{z1}, p_1)$ —高压容积进汽流量,是主蒸汽进气管道压力 $P_0$ 、高压缸蒸汽压力 $P_1$ 和高压进气阀阀门开度 $s_{z1}$ 的非线性函数; $Q_{h2}(p_1)$ —高压容积出汽流量,是高压缸蒸汽压力 $P_1$ 的非线性函数。

将非线性函数 $Q_{h1}$ ,  $Q_{h2}$ 在工作点附近用 Taylor 级数展开,然后忽略高阶导数项得:

$$Q_{h1}(p_0, s_{z1}, p_1) = Q_{h10} + \frac{\partial Q_{h1}}{\partial p_0} \Big|_{p_0=p_{00}} \Delta p_0 + \frac{\partial Q_{h1}}{\partial s_{z1}} \Big|_{s_{z1}=s_{z10}} \Delta s_{z1} + \frac{\partial Q_{h1}}{\partial p_1} \Big|_{p_1=p_{10}} \Delta p_1 \quad (9)$$

$$Q_{h2}(p_1) = Q_{h20} + \frac{\partial Q_{h2}}{\partial p_1} \Big|_{p_1=p_{10}} \Delta p_1 \quad (10)$$

$$\text{令 } k_1 = \frac{\partial Q_{h1}}{\partial p_0} \Big|_{p_0=p_{00}}, k_2 = \frac{\partial Q_{h1}}{\partial s_{z1}} \Big|_{s_{z1}=s_{z10}}, k_3 = \frac{\partial Q_{h1}}{\partial p_1} \Big|_{p_1=p_{10}}, k_4 = \frac{\partial Q_{h2}}{\partial p_1} \Big|_{p_1=p_{10}}, \text{将式(9)、(10)代入式(8),并令 } k_5 = k_3 - k_4 \text{ 可得增量线性化方程为:}$$

$$V_1 \frac{d\rho_1}{dt} = \Delta Q_{h1} - \Delta Q_{h2} = k_1 \Delta p_0 + k_2 \Delta s_{z1} + k_5 \Delta p_1 \quad (11)$$

式(11)中: $V_1$ —高压容积体积, $\rho_1$ —高压蒸汽容积密度。

假定容积中的过程指数为 $n$ 的多变过程,高、中、低压蒸汽容积的蒸汽压力与其相应的蒸汽密度存在对应关系,即 $\frac{p}{\rho^n} = \text{常数}$ 。则

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dt} - \frac{n}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d\rho}{dt} = \frac{\rho}{n p} \frac{dp}{dt} \quad (12)$$

式(12)中: $n$ —绝热指数。

将式(12)代入式(11),并令 $T_1 = \frac{V_1 \rho_{10}}{n p_{10}}$ —高压缸容积时间常数,得高压容积的增量线性方程:

$$T_1 \frac{d\Delta p_1}{dt} = k_1 \Delta p_0 + k_2 \Delta s_{z1} + k_5 \Delta p_1 \quad (13)$$

如果将系统的工作点作为起始点,则(13)式可写为:

$$T_1 \frac{dp_1}{dt} = k_1 p_0 + k_2 s_{z1} - k_5 p_1 \quad (14)$$

同理得中压蒸汽容积运动方程为:

$$T_2 \frac{dp_2}{dt} = k_6 p_1 + k_7 s_{z2} - k_8 p_2 \quad (15)$$

低压蒸汽容积运动方程为

$$T_3 \frac{dp_3}{dt} = k_9 p_2 + k_{10} s_{z3} - k_{11} p_3 \quad (16)$$

### 2.3 抽汽容积模块

抽汽容积模块包括高压抽汽容积和低压抽汽容积两部分,首先建立高压抽汽容积模型.

根据流量平衡关系,得动态方程为:

$$V_{c1} \frac{dp_{c1}}{dt} = Q_{h2}(p_1) - Q_{l1}(p_1, s_{z2}, p_2) - Q_{c1}(p_{c1}, t) \quad (17)$$

式(17)中:  $Q_{I1}(p_1, s_{z2}, p_2)$ —中压容积进汽流量,是关于中压缸进气管道压力  $P_1$ 、中压缸压力  $P_2$  和中压进气阀阀门开度  $S_{z2}$  的非线性函数;  $Q_{c1}(p_{c1}, t)$ —高压抽汽蒸汽流量,是关于抽汽压力  $P_{c1}$  和时间  $t$  的非线性函数。

同 1.2 得高压抽汽增量线性方程为:

$$\begin{aligned}
V_{c_1} \frac{d\Delta p_{c_1}}{dt} &= \Delta Q_{h2}(p_1) - \Delta Q_{l1}(p_1, s_{z2}, p_2) - \\
\Delta Q_{c1}(p_{c1}, t) &= \left. \frac{\partial Q_{h2}}{\partial p_1} \right|_{p_1=p_{10}} \Delta p_1 - \left. \frac{\partial Q_{l1}}{\partial p_1} \right|_{p_1=p_{10}} \Delta p_1 \\
&- \left. \frac{\partial Q_{l1}}{\partial s_{z2}} \right|_{s_{z2}=s_{z20}} \Delta s_{z2} - \left. \frac{\partial Q_{l1}}{\partial p_2} \right|_{p_2=p_{20}} \Delta p_2 - \\
\left. \frac{\partial Q_{c1}}{\partial p_{c1}} \right|_{p_{c1}=p_{c10}} \Delta p_{c1} &- \left. \frac{\partial Q_{c1}}{\partial t} \right|_{t_0=t_{10}} \Delta t = k_{12} \Delta p_1 - \\
k_{13} \Delta s_{z2} - k_{14} \Delta p_2 &- k_{15} \Delta p_{c1} - k_{16} \Delta t \quad (18)
\end{aligned}$$

式(18)中: $V_{c1}$ —高压抽汽容积体积, $\rho_{c1}$ —高压抽汽容积密度.

假定容积中的过程为指数为  $n$  的多变过程<sup>[13]</sup>, 则式(18)变为:

$$\begin{aligned}
k_{12} \Delta p_1 &= \frac{V_{c1} \rho_{c1}}{n p_{c1}} \frac{d \Delta p_{c1}}{d t} + k_{13} \Delta s_{z2} + \\
&k_{14} \Delta p_2 + k_{15} \Delta p_{c1} + k_{16} \Delta t
\end{aligned} \quad (19)$$

如果将系统的工作点作为起始点,则(19)式可写为:

$$T_{c1} \frac{dp_{c1}}{dt} = k_{12} p_1 - k_{13} s_{z2} - k_{14} p_1 - k_{15} p_{c1} + k_{16} \Delta t \quad (20)$$

式(20)中:  $T_{c1} = \frac{V_{c1} \rho_{c10}}{n p_{c10}}$  — 高压缸容积时间常数. 同理, 得低压抽汽容积运动方程为:

$$T_{c2} \frac{dp_{c2}}{dt} = k_{17} p_2 - k_{18} s_{z3} - k_{19} p_3 - k_{20} p_{c2} + k_{21} \Delta t \quad (21)$$

根据转子运动方程(7)、蒸汽容积方程(14)、(15)、(16)以及抽汽蒸汽容积方程(20)、(21),得出双抽式汽轮机热电负荷耦合控制结构框图如图3所示。

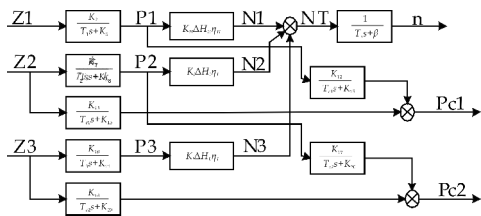


图 3 双抽式汽轮机热电负荷耦合  
控制结构框图

### 3 改进的多变量模糊神经网络控制器设计

### 3.1 前馈补偿解耦控制

前馈补偿解耦控制器结构如图 3 中间的虚线框所示,其基本思想是将另外两个变量对单个变量产生的影响视为扰动,并按前馈补偿的方法消除扰动影响<sup>[14]</sup>.根据前馈控制的扰动补偿原理(不变性原理),得解耦环节的数学模型为:

$$G_{gao}G_{21} + P_{21}G_{di}G_{22} = 0 \quad (22)$$

假设高中压油动机相同,整理得:

$$G_{21} + P_{21}G_{22} = 0 \quad (23)$$

$$\begin{aligned} & \text{求出 } P_{22} = -\frac{G_{21}}{G_{22}}, \text{同理求出 } P_{12} = -\frac{G_{12}}{G_{11}}, \\ & P_{13} = -\frac{G_{13}}{G_{11}}, P_{32} = -\frac{G_{32}}{G_{33}}. \end{aligned}$$

针对 CC12 双抽式汽轮机,根据前面理论及参考相关文献得:

$$\begin{aligned} P_{31} &= P_{23} = 0, P_{12} = -\frac{0.16s+1}{0.11s+1}, \\ P_{13} &= -\frac{0.16s+1}{0.19s+1}, P_{21} = \frac{0.18s+1}{0.15s+1}, \\ P_{32} &= \frac{0.09s+1}{0.28s+1}. \end{aligned}$$

### 3.2 模糊神经网络控制器

模糊控制因其不依赖于数学模型,具有较强的鲁棒性而被广泛运用,其控制性能的好坏很大程度上依赖于模糊规则,而模糊规则是依据专家经验编写的,如果环境条件或者工况发生变化,或经验有误将很难获得良好的控制性能. 本文将神经网络与模糊控制相结合,运用神经网络的强大推理能力给出模糊规则,此时模糊规则的给出只依赖于系统运行的实际输入输出数据,避免了因模糊规则编写不当或环境因素发生变化使得控制效果变差的现象.

其控制框图如图 4 所示<sup>[15]</sup>.

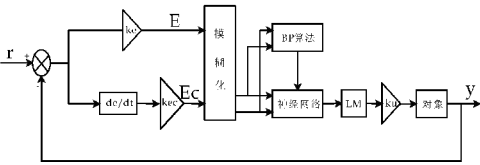


图 4 模糊神经网络控制器系统结构框图

3.2.1 模糊控制器的设计

本文采用 Mamdani 二维模糊控制器,控制器输入量分别为偏差信号  $E$  和偏差变化率  $Ec$ ,输出则用  $u$  表示. 本文将  $E$ 、 $Ec$  和  $u$  的模糊论域统一设定为  $[-6, 6]$ , 模糊集合的语言值定为 7 个, 即负大、负中、负小、零、正小、正中和正大. 由于三角形形状的隶属度函数曲线形状较尖, 模糊子集分辨率高, 控制灵敏度高, 所以当误差较小时选用三角形隶属度函数 (trimf), S 型函数和 Z 型函数曲线形状较缓, 控制稳定性较好, 所以在偏差较大的区域选择 S 型函数和 Z 型函数, 模糊变量的隶属度函数如图 5 所示.

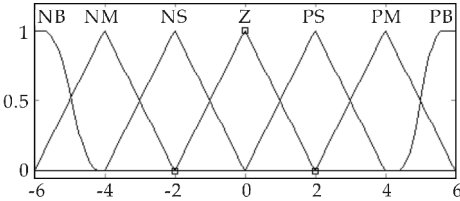


图 5 隶属度函数图

3.2.2 神经网络控制器的设计

由于单隐层 BP 神经网络具有结构简单、训练时间短、能以任意精度逼近任意有理函数的特点, 所以采用单隐层 BP 神经网络和模糊控制相结合, 控制结构如图 6 所示.

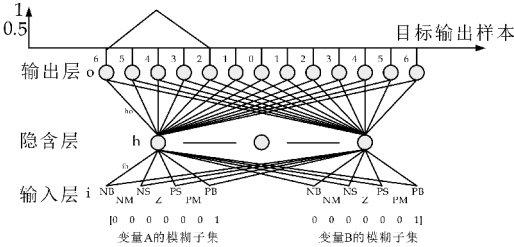


图 6 模糊神经网络控制结构

(1) 输入层

输入层神经元 14 个, 分别为偏差  $E$  和偏差变化率  $Ec$  的模糊语言变量, 记为  $x_{ab}$  ( $a=1, 2; b=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ ), 定义样本数据个数  $k=1, 2, \dots, m$ , 输入为:

$$x_n(k) = x_{ab}(k) \quad (24)$$

( $n=1, 2, \dots, 14$ ; 用  $n$  代表  $a, b$  组合)

(2) 隐含层

根据经验公式  $p=2n+1$  ( $p$  为隐含层节点数,  $n$  为输入节点数) 及特性因素考虑, 选取隐含层神经元为 30 个, 输入和输出计算式分别为:

$$hi_h(k) = \sum_{i=1}^{14} \omega_{hi} x_i(k) \quad h=1, 2, \dots, 30 \quad (25)$$

$$ho_h(k) = f(hi_h(k)) \quad h=1, 2, \dots, 30 \quad (26)$$

其中, 激活函数  $f(z) = \frac{1}{1 + \exp(-z)}$ .

(3) 输出层

设输出层神经元 7 个, 为控制变量  $u$  的 7 个模糊语言变量, 输入和输出计算式分别为:

$$yi_o(k) = \sum_{i=1}^{30} \omega_{ho} ho_o(k) \quad o=1, 2, \dots, 7 \quad (27)$$

$$yo_o(k) = f(yi_o(k)) \quad o=1, 2, \dots, 7 \quad (28)$$

(4) 权值修正

本文采用 BP 神经网络学习算法, 定义误差函数为:

$$e = \frac{1}{2} \sum_{o=1}^q (d_o(k) - yo_o(k))^2 \quad (29)$$

其中  $d_o(k)$  表示期望的输出模式,  $yo_o(k)$  为模糊神经网络实际输出. 偏差  $e$  对  $\omega_{ho}$  求偏导得:

$$\frac{\partial e}{\partial \omega_{ho}} = \frac{\partial e}{\partial yi_o} \frac{\partial yi_o}{\partial \omega_{ho}} = -\delta_o(k) ho_h(k) \quad (30)$$

$$\frac{\partial e}{\partial yi_o} = \frac{\partial \left( \frac{1}{2} \sum_{o=1}^q (d_o(k) - yo_o(k))^2 \right)}{\partial yi_o} = -(d_o(k) - yo_o(k)) f'(yi_o(k)) - \delta_o(k) \quad (31)$$

$$\frac{\partial yi_o(k)}{\partial \omega_{ho}} = \frac{\partial \left( \sum_{h=1}^p \omega_{ho} ho_h(k) \right)}{\partial \omega_{ho}} = ho_h(k) \quad (32)$$

$$\Delta \omega_{ho}(k) = -\mu \frac{\partial e}{\partial \omega_{ho}} = \mu \delta_o(k) ho_h(k) \quad (33)$$

得隐含层到输出层的权值调整公式为:

$$\omega_{ho}^{N+1} = \omega_{ho}^N + \mu \delta_o(k) ho_h(k) \quad (34)$$

偏差  $e$  对  $\omega_{ih}$  求偏导得:

$$\frac{\partial e}{\partial \omega_{ih}} = \frac{\partial e}{\partial hi_h(k)} \frac{\partial hi_h(k)}{\partial \omega_{ih}} \quad (35)$$

$$\frac{\partial e}{\partial hi_h(k)} = \frac{\partial \left( \frac{1}{2} \sum_{o=1}^q (d_o(k) - yo_o(k))^2 \right)}{\partial ho_h(k)} \frac{\partial ho_h(k)}{\partial hi_h(k)} = -\left( \sum_{o=1}^p \delta_o(k) \omega_{ho} \right) f'(hi_h(k)) - \delta_h(k) \quad (36)$$

$$\frac{\partial hi_h(k)}{\partial \omega_{ih}} = \frac{\partial \left( \sum_{i=1}^n \omega_{ih} x_i(k) \right)}{\partial \omega_{ih}} = x_i(k) \quad (37)$$

$$\Delta \omega_{ih}(k) = -\mu \frac{\partial e}{\partial \omega_{ih}} = -\mu \frac{\partial e}{\partial hi_h(k)} \frac{\partial hi_h(k)}{\partial \omega_{ih}} = \delta_h(k)x_i(k)$$

得隐含层到输出层的权值调整公式为:

$$\omega_{ih}^{N+1} = \omega_{ih}^N + \mu \delta_h(k)x_i(k)$$

全局误差公式为:  $E = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^m \sum_{o=1}^q (d_o(k) - y_o(k))^2$ , 判断网络误差是否满足要求, 当误差达到预设精度 0.001, 则结束算法. 否则, 选取下一个学习样本及对应的期望输出, 进入下一轮学习.

(5)网络训练

对模糊神经网络输入表 1 所示模糊控制规则样本作为教师信号, 通过网络训练, 调整  $\omega_{ih}, \omega_{ho}$ , 使输入输出达到期望的映射关系.

表 1 模糊控制规则表

u	E						
	NB	NM	NS	Zero	PS	PM	PB
Ec	NB	NB	PM	PM	NS	Zero	Zero
	NM	NB	PM	PM	NS	Zero	Zero
	NS	NB	PM	PS	Zero	NS	NM
	Zero	PB	PM	PS	PW	NM	NB
E	PS	PM	PM	PS	Zero	PW	NM
	PM	PM	PS	Zero	NS	PS	NB
	PB	PS	Zero	NS	NM	PM	NB

对于双抽式汽轮机, 将其每个控制规则看成一个输入输出对, 即一个样本数据, 输入为偏差 E 和偏差变化率 Ec, 经过模糊化之后得模糊矢量 A 和 B 组成的矢量, 输出为控制器的输出 u, 它们对应的模糊矢量如表 2 所示. 可以看出共有 49 个这样的输入输出对, 即 49 个样本数据, 然后送入 BP 神经网络进行网络训练. 例如: 当 E 对应 NB, Ec 对

应 Zero 时, 输出 u 应该为 PB, 则这个样本可表示为:

$$x = [1, 0.5, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0.5, 1, 0.5, 0, 0]^T$$
$$y = [0, 0, 0, 0, 0, 0.5, 1]^T$$

表 2 E、Ec 和 u 对应的模糊矢量表

	NB	1	0.5	0	0	0	0	0
NM	0.5	1	0.5	0	0	0	0	0
NS	0	0.5	1	0.5	0	0	0	0
Zero	0	0	0.5	1	0.5	0	0	0
PS	0	0	0	0.5	1	0.5	0	0
PM	0	0	0	0	0.5	1	0.5	0
PB	0	0	0	0	0	0.5	1	0

3.2.3 清晰化

本文采用加权平均法对该网络输出进行解模糊化, 相应的公式为:

$$u = \frac{\sum_{j=1}^k \mu_x(u_j) u_i}{\sum_{i=1}^k u_i}$$

式(40)中:  $\mu_x$  表示隶属度;  $u_j$  表示控制矢量 u 中第 j 个分量.

4 双抽式汽轮机前馈补偿模糊神经网络解耦仿真结果

4.1 前馈补偿模糊神经网络解耦

为了验证前馈补偿的多变量模糊神经网络控制器的控制效果, 本文借助 MATLAB R2013a 的 Simulink 工具箱, 对双抽式汽轮机热电负荷协调控制系统进行仿真研究. 控制器仿真模型如图 7 所示, 图中模糊神经控制器的仿真模型如图 8 所示.

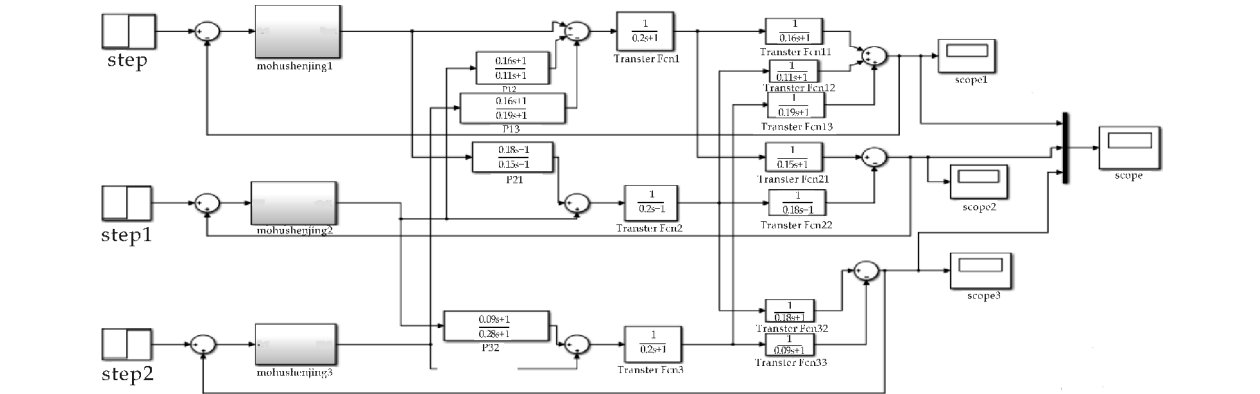


图 7 多变量模糊神经网络控制器仿真模型

参考相关文献[16], 图 7 中各参数取值分别为: 油动机时间常数, 蒸汽容积和各个变量之间的耦合关系的时间常数为: 0.1~0.3 s. 图 8 中 fuzzification 块是用于对偏差 E 和偏差变化率 Ec 进行模糊化, 得到的模糊集合作为神经网络的输入.

Neural Network 块是由 gensim 函数生成的已经训练好的网络, 其输入为 14 维的向量, 输出为 7 维的向量. distinct 块是利用加权平均法将神经网络输出的模糊集合解模糊化后得到一个输出作为被控对象的输入.



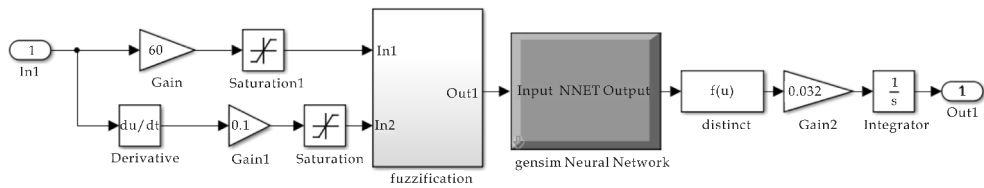


图 8 模糊神经控制器仿真模型

仿真时首先对网络进行训练,训练到第 413 步时精度达到设定值,如图 9 所示.为了更好地模拟现场扰动的情况,仿真时输入设定值为:电负荷信号为 0 时刻、幅值为 1 的阶跃信号,高压热负荷信号为 30 s 时刻、幅值为 1.5 的阶跃信号,低压热负荷信号为 60 s 时刻、幅值为 2 的阶跃信号,将仿真时间设定为 150 s,运行仿真结果如图 10~12 所示.

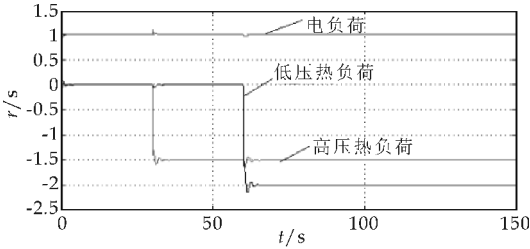


图 12 多变量模糊神经网络控制  
仿真结果曲线

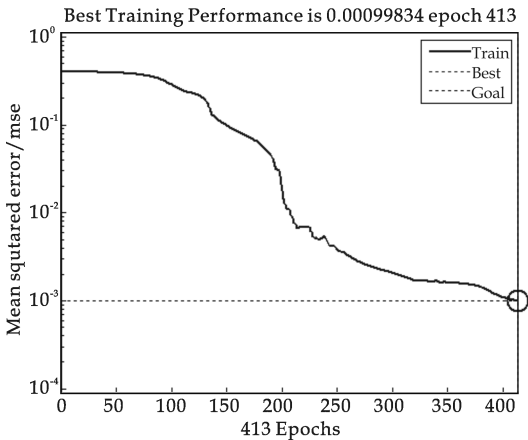


图 9 网络训练误差曲线图

就趋于稳定值,即消除了高压热负荷和低压热负荷对电负荷的影响,同理,也消除了电负荷对热负荷的影响.不但实现了热电负荷之间解耦控制,其响应速度也变快,超调量明显减小,控制效果更好.由图 12 与图 11 对比,可以看出前馈补偿的多变量模糊神经网络控制在响应速度、超调量、稳态值方面均优于传统的 PID 控制.

4.2 鲁棒性仿真分析

当油动机时间常数  $T_a$  改变 25% 时,仿真曲线如图 13 所示.当被控对象中任意一个蒸汽时间常数  $T_s$  发生变化 25% 时,仿真曲线如图 14 所示.

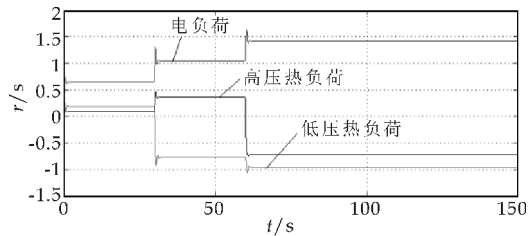


图 10 未解耦仿真结果曲线图

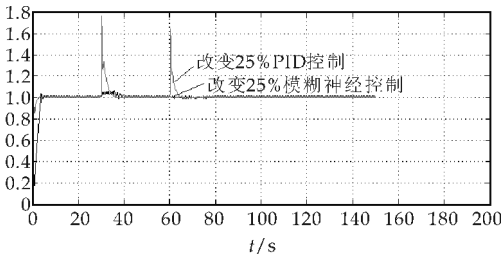


图 13 改变 25% 时控制仿真曲线图

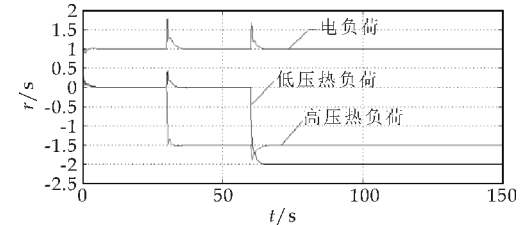


图 11 PID 解耦仿真结果曲线图

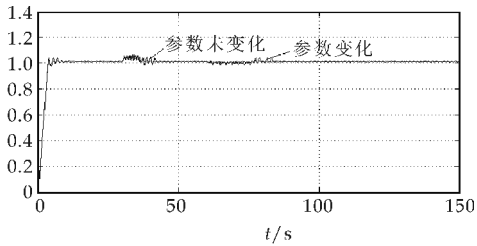


图 14 改变 25% 时控制仿真曲线图

由图 10 可以看出,系统未解耦时,稳态值偏差极大,热负荷信号出现(中低压缸进气阀开度增大)时,对电负荷干扰极大.图 11~12 当高压热负荷和低压热负荷分别在 30 s 和 60 s 处阶跃扰动时,采用前馈补偿的多变量模糊神经网络控制器,电负荷变化几乎为零,仅有不到 5% 的小波动,而且很快

从图 13~14 可以看出,当控制对象模型和参数发生变化时,系统仍然具有良好的鲁棒性,在控制系统的响应速度、超调量、稳态精度等方面均有良好的控制品质.从而看出前馈补偿的多变量模糊神经网络解耦控制较传统解耦控制的鲁棒性更优,具有良好的整体控制性能.

5 结论

针对双抽式汽轮机热电负荷协调控制这样一个多变量强耦合的复杂被控对象,应用常规解耦控制方法基本上不可能实现完全解耦控制. 本文在建立双抽式汽轮机数学模型的基础上,首先利用串联前馈补偿解耦,从原理上实现了系统的动静态解耦,再根据对象参数很难精确测量的问题,将模糊神经网络控制运用到双抽式汽轮机的热电负荷解耦控制中,利用神经网络强大的推理能力,根据实际工况和现场数据实时地调整模糊规则,以提高系统的自适应能力. MATLAB 仿真结果表明,本文提出的改进的热、电负荷协调控制方案即实现了系统的动静态解耦,又提高了系统的鲁棒性和自适应能力,为双抽式汽轮机的热电负荷协调控制提供了一种有效的方法.

参考文献

[1] 黎子锋. 浅谈抽汽式汽轮机电液调节系统的解耦关系与应用[J]. 广西电力, 2006, 29(4): 39-41.  
[2] 唐 丽. 抽汽式汽轮机热电牵连接耦控制的研究与应用[J]. 电站系统工程, 2009, 35(1): 641-63.  
[3] 王 迅. 50MW 双抽机组解耦策略及调试方案[J]. 中国高新技术企业, 2010(22): 39-41.  
[4] 纪云锋. 抽汽汽轮机组 DEH 系统的解耦控制[J]. 液压与

气动, 2007(5): 49-50.

[5] 吴优福, 裘得隽. 用神经网络实现双抽汽轮机的负荷解耦控制及仿真[J]. 能源研究与利用, 2003(1): 29-32, 40.  
[6] 刘 欣, 于 彤, 袁景洪, 等. 300MW 汽轮机主汽调门组模型的建立与应用[J]. 控制工程, 2012, 19(6): 1 183-1 186.  
[7] 张 玲, 张文苑, 郑恩让. 一种模糊解耦控制系统的设计与仿真研究[J]. 计算机仿真, 2010, 27(8): 118-121.  
[8] 杨林璐, 蒋小平, 彭朝阳. 基于双变量系统的解耦方法的研究[J]. 科技视界, 2015(36): 16, 13.  
[9] 李伯群, 富剑华, 李济翰, 等. 活套多变量系统建模与智能解耦控制研究[J]. 控制工程, 2015, 22(1): 102-107.  
[10] 张 会, 付东翔, 王亚刚. 变风量空调系统恒温解耦控制优化[J]. 计算机仿真, 2014, 31(10): 255-258, 432.  
[11] 张 曦, 黄卫剑, 朱亚清. 汽轮发电机组流量特性试验分析与研究[J]. 控制工程, 2013, 20(3): 461-465.  
[12] Venanzi S. New technique for clearance influence analysis in spatial mechaism [J]. ASME Journal of Mechanical Design, 2005, 127(3): 446-455.  
[13] 李 宁, 李崇祥, 戴义平, 等. 一次调节抽汽透平数字电液控制系统的设计及特性研究[J]. 汽轮机技术, 1997, 39(4): 23-28.  
[14] 陈子珍, 阎威武. 多变量解耦控制系统设计与仿真[J]. 控制工程, 2014, 21(5): 93-95, 99.  
[15] 徐文力, 李明辉, 张洪兴. 基于模糊神经网络的造纸配浆控制及仿真[J]. 纸和造纸, 2015, 34(10): 11-14.  
[16] 钟艳春. 3 000 KW 工业汽轮机数字式电液控制系统研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2007.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 157 页)

5 结论

通过仿真分析可知, 本装置可以实现对蓄电池的充放电控制, 且系统具有较高功率因数及低谐波畸变率. 验证了方案和控制器的正确性, 也验证了本系统的可行性.

参考文献

[1] 李武峰, 罗小英, 边孝成, 等. 电动汽车蓄电池充放电装置研究[J]. 电力电子技术, 2013, 47(8): 89-91.  
[2] 熊佩鑫, 李正明, 焦道海. 基于 ARM&DSP 的分布式蓄电池储能系统设计[J]. 电测与仪表, 2014, 51(5): 83-86.  
[3] 杨孝志. 一种节能型蓄电池充放电装置的研究[J]. 电气传动自动化, 2008, 30(1): 8-10.  
[4] 彭思敏. 大型蓄电池储能系统接入微电网方式及控制策略[J]. 电力系统自动化, 2011, 35(16): 38-43.  
[5] 冯 韬. 高功率因数锂离子电池充放电系统的研制[D]. 北京: 北京交通大学, 2008.  
[6] Suhara E M, Nandakumar M. Analysis of hysteresis current control techniques for three phase PWM rectifiers [C]//IEEE International Conference on Signal Processing, Informatics, Communication and Energy Systems. Kozhikode: IEEE Kerala Section and National Institute of

Technology Calicut (NITC), 2015: 1-5.

[7] 张伟华. 基于 PWM 整流器的机车蓄电池充电装置研究[J]. 电力电子技术, 2009, 43(9): 76-78.  
[8] 朱永亮, 马 惠, 张宗谦. 三相高功率因数 PWM 整流器双闭环控制系统设计[J]. 电力自动化设备, 2006, 26(11): 87-91.  
[9] Singh B, Singh B N, Chandra A, et al. A review of three-phase improved power quality AC-DC converters [J]. IEEE Transaction on Industrial Electronics, 2004, 51(3): 641-660.  
[10] 董丽凤, 李艳丽. 三相电压型 PWM 整流器的滑模变结构无源控制[J]. 电测与仪表, 2014, 51(5): 46-50.  
[11] 郑忠玖. 三相电压型 PWM 整流器控制策略及应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.  
[12] 任晓鹏. 三相光伏并网逆变器关键技术的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2014.  
[13] Georgios Tsengenes. A three-level space vector modulated grid connected inverter with control scheme based on instantaneous power theory [J]. Simulation Modelling Practice and Theory, 2012, 25: 134-147.  
[14] 张方华, 朱成花. 双向 DC-DC 变换器的控制模型[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(11): 46-49.  
[15] 黄 罡. 三相高功率因数 PWM 整流器及其控制策略研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0166-08

# 基于极坐标计盒维数的圆形通孔缺陷检测

周 强,杜晞盟,胡江涛

(陕西科技大学 电气与信息工程学院,陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对实际生产过程对金属零件圆形通孔的高精度检测要求,在实现硬件系统优化成像质量的基础上,提出了一种基于极坐标变换的圆边缘信息判断方法,并通过计盒维数分类零件通孔圆边缘信息来识别通孔缺陷.该方法具体过程为:首先对工业 CCD 相机采集到的通孔图像进行预处理得到其轮廓,再通过最小二乘法确定其圆心,并以此为中心将图像转换到极坐标下,然后采用层次聚类 and 计盒维数的方法分析提取圆边缘特征信息,进而判断通孔缺陷类型.实验证明,该圆边缘信息检测的方法能够有效地检测通孔缺陷,并提高通孔缺陷检测的准确性和效率.

**关键词:**圆形通孔缺陷;圆边缘信息;极坐标变换;最小二乘法;层次聚类;计盒维数

**中图分类号:**TP391.4      **文献标志码:**A

## The round hole defect detection based on polar coordinates and box-counting dimension

ZHOU Qiang, DU Xi-meng, HU Jiang-tao

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

**Abstract:**For high accuracy requirement measuring the round hole of metal parts in practical application, this paper proposed a method for round edge information judgement and defect classification based on polar coordinate transformation and box-counting dimension after optimizing the hardware system, to eventually recognize hole's defects by examining the edge information of metal parts' round holes. It got the image contour of the round hole captured by CCD camera, and then confirmed the center of the round hole through least square method. Depending on that, it transformed the image into the condition of polar coordinate to accurately judge hole's defects according to the edge information of round hole by using cluster and box-counting dimension. Experiments have shown that the efficiency and accuracy of the examination are improved through this method.

**Key words:**circle hole defect; round edge information; polar coordinate transformation; least square method; hierarchical clustering; box-counting dimension

\* 收稿日期:2016-11-27

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2012KTCQ01-19)

作者简介:周 强(1969—),男,重庆潼南人,教授,博士,研究方向:智能信息处理技术

## 0 引言

燃料棒端塞、微小型齿轮等很多金属零件都含有圆形通孔,对于这些金属零件,通孔中是否沾有异物、通孔是否为完整的圆形对于金属零件的直接使用或者深加工有着重要的影响,而通孔是否存在堵塞、异物、毛刺等通孔缺陷并确定缺陷的类型,对于判断加工机械设备的运行状态是非常重要的信息,因此要在使用前对其进行严格检测和筛选。

金属零件通孔缺陷的检测,目前已有渗透、微磁检测等检测方法,在许多行业投入使用并获得很好的经济效益<sup>[1-3]</sup>。但是这些方法存在自动化程度低、操作复杂、人力成本高、难以进行量化和统计等缺点,而且也不适用于微小零件的测量。近年来,随着 CCD 技术、机器视觉快速发展,运用数字图像处理技术来对小金属零件圆形通孔的检测成为了一种更好的选择<sup>[4,5]</sup>。

通孔缺陷可以分为堵塞缺陷、异物缺陷、毛刺缺陷等几类,其中异物缺陷和毛刺缺陷因面积较小、图像边缘模糊、边界线不规则而难以检测。目前,对圆形通孔缺陷的机器视觉检测方法以对“圆形”的检测为主,应用最多的是 Hough 变换及其改进方法,其检测圆的基本思想是将图像空间中的边缘点映射到有限的三维空间中,然后将该三维空间所有坐标点元素对应的累积值进行累积统计,根据累加值判断圆的大小和圆心位置<sup>[6]</sup>。该算法的优点是具有较高的精确性,但是圆形图像的 Hough 变换需要在三维坐标上进行累计计算,计算量和运算存储量巨大<sup>[7]</sup>。针对这个问题,Xu L 等<sup>[8]</sup>提出了随机 Hough 变换(RHT),在图像空间随机地选取不在一条直线上的几个点映射成参数空间的一个点,避免传统 Hough 变换一对多的巨大计算量。但在处理复杂图像时,RHT 会引入大量无效采样。文献<sup>[9,10]</sup>分别采用梯度预判和概率抽样的方法改进随进 Hough 变换,减少无效的采样次数,以提高算法效率。但是当对圆边缘信息的检测精度要求较高时,Hough 变换及其改进方法对圆边缘上的细节往往无法识别,对于金属零件的圆型通孔往往会出现漏检和错检的情况。

针对以上问题,本文提出一种基于极坐标变换的圆形通孔缺陷的检测方法,通过极坐标变换将直角坐标转换到极坐标,凸显缺陷特征,便于对缺陷的精确辨识和定量描述。对于变换后的缺陷部分,通过层次聚类和计盒维数的分析,对较难检测和辨识的异物缺陷和毛刺缺陷进行分类。其变换原理简

单,计算速度快,占用存储量较少,便于提取圆形边缘的细节信息,从而检测通孔缺陷以及判断缺陷类型,大大提高了金属零件圆形通孔的检测效率。

## 1 圆形通孔缺陷检测的硬件系统优化

获得高质量的通孔图像是通孔缺陷检测的前提,其检测硬件系统结构框图如图 1 所示,包括 CCD 工业相机、光源系统和计算机 3 大部分。

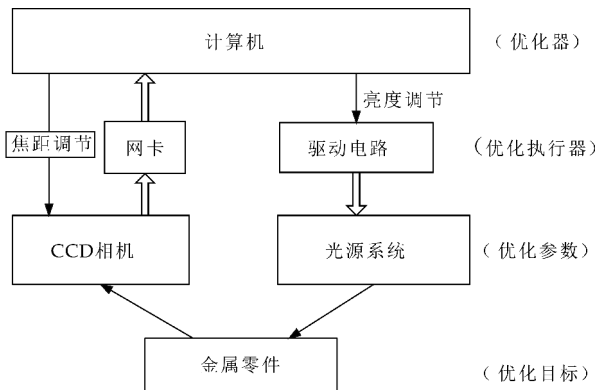


图 1 中心通孔检测硬件系统结构框图

(1)CCD 工业相机:选用 MV-EM120M 面阵相机,镜头:AFT-ZML1024,物距:116 mm;通过网线将拍摄的图像传送给计算机;

(2)具有动态优化功能的光源系统:选用 LED 面光源(发光面 100×100 mm)以背光源的方式照射机械零件的通孔。为了获得高质量的通孔图像,本系统具有拍摄系统的在线优化功能。以图像的成像质量为优化目标,目标参数为最小可分辨对比度(Minimum Resolvable Contrast, MRC)用以评价成像质量<sup>[11]</sup>,以表面各个区域亮度为优化参数。如公式(1)所示:

$$MRC = L_{\text{target}} / L_{\text{background}} \quad (1)$$

式(1)中: $L_{\text{target}}$ 、 $L_{\text{background}}$ 分别表示图像的目标亮度和背景亮度。

在工作过程中,作为优化器的计算机,接收 CCD 相机拍摄的图像,计算其 MRC 值评价其清晰度,根据 MRC 值对光源系统进行优化,根据优化结果通过调节 LED 光源各区域的驱动电路的输出功率,自动调整光源强度分布,获得清晰图像从而实现金属零件通孔成像质量的优化控制。

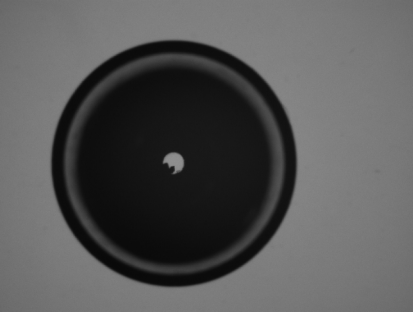
图 2(a)、(b)分别是光源系统优化前后,CCD 相机获得的燃料棒端塞俯视图像。可见优化后的成像质量明显优于优化前拍摄的图像。

## 2 圆形通孔缺陷的检测方法

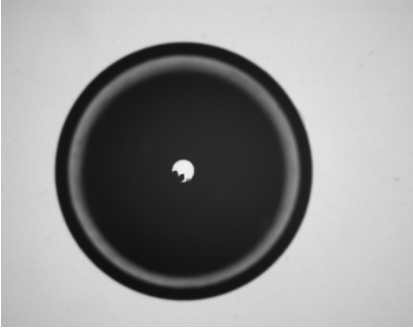
图 3 是标准圆形通孔(图 3(a)所示)、存在异



物缺陷的通孔(图 3(b)所示)和存在毛刺缺陷的通孔(图 3(c)所示)的图像.

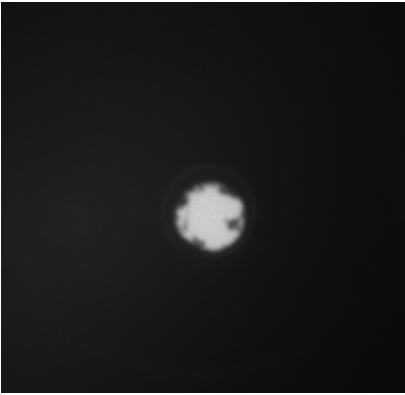


(a)优化前拍摄图像

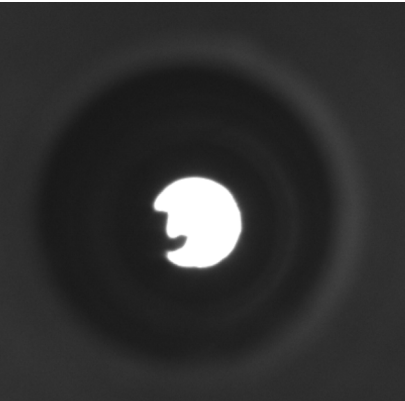


(b)优化后拍摄图像

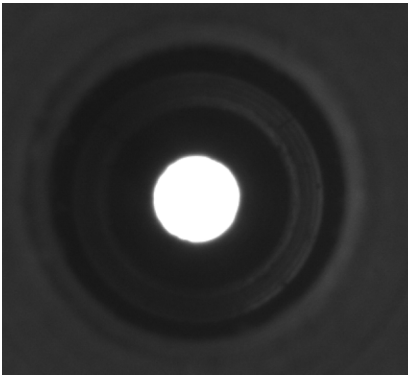
图 2 光源系统优化前后 CCD 相机拍摄燃料棒端塞的图像比较



(a)标准通孔(无缺陷)



(b)异物缺陷



(c)毛刺缺陷

图 3 圆形通孔缺陷类型

计算机采集到的原始图像(如图 2 所示),其中不仅含有中心通孔信息,而且还含有其他边缘信息,所以需要先进行图像的预处理,提取出我们感兴趣的部分,然后再进行圆边缘信息的检测. 通孔缺陷检测流程框图如图 4 所示.

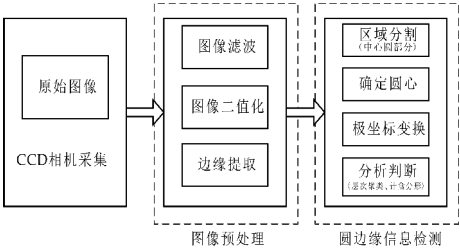


图 4 通孔缺陷检测流程框图

2.1 图像的预处理

为了使缺陷特征更好的被提取处理,需要对采集的原始图像进行图像滤波、阈值分割、边缘提取等方面的预处理.

本文检测目标是金属零件中心部分的通孔缺陷,对于图像中其他部分的信息可以不予考虑. 因此,可以通过中值滤波后,选择适当的阈值对滤波后的图像进行二值化,从而使图像变得简单,凸显出感兴趣的目标(通孔)的轮廓.

文献[12]提出一种基于图像的双峰灰度直方图来确定二值化阈值的方法. 相比常用的确定二值化阈值的大津发(Otsu 法),双峰灰度直方图法的计算量较少,同时能准确的双峰状定位灰度直方图的二值化阈值. 但是,本文目标的灰度图并非标准的双峰状,很多时候甚至会出现“三峰”或“多峰”等情况,所以对文献[12]的算法做了一些改进,在保持其快速性的情况下,使算法适用于本文目标. 改进后的算法步骤如下:

(1)求出滤波后图像的灰度平均值( $avg$ )和标准差( $sigma$ );

(2)以灰度平均值作为分界点,分别求出左、右

部分的最大灰度值位置( $t_1, t_2$ );

(3)在  $t_1$  和  $t_2$  灰度级中间,寻找像素个数最小的灰度值,并以此值为二值化的阈值。

对于二值化后的图像再进行边缘检测。常用的边缘检测算子有 Sobel、Roberts、Prewitt、Canny、Log 等算子等。Roberts 算子虽然定位精度高,但是对噪声比较敏感,Canny 算子对各种噪声图像最敏感,Prewitt 算子和 Sobel 算子都是一阶的微分算子,这两者对灰度渐变低噪声的图像有较好的检测效果<sup>[13]</sup>。对于圆形测量,而且只需要检测出中心孔和边界圆即可,所以本文采用  $3 \times 3$  邻域的 Sobel 算子进行边缘检测。

原始图像经过中值滤波、二值化、边缘检测后,图像有用信息被最大化保留,噪声和部分与本检测无关的信息被选择性过滤掉,方便接下来的算法处理。

## 2.2 基于极坐标变换的圆形检测

由于传统的 Hough 变换检测圆需要将平面参数映射到三维坐标空间,计算量和内存需求都很大,效率不高。目前对于传统 Hough 变换检测圆有很多改进方法。比如随机 Hough 检测算法,随机 Hough 变换是根据三点确定一个圆的原理,随机地选取三个点,取代逐点搜索以减少运算量。虽然以牺牲变换精度提高了 Hough 变换检测圆的效率,但是随机 Hough 变换仍使用累加运算来确定目标圆的参数,所以其思想与传统 Hough 变换相同,故对于圆边界的细节信息依旧无法检测出来,不适合于本文检测对象。

所以,本文提出用极坐标变换检测圆参数的方法,通过圆边缘信息来分析判断零件通孔缺陷。检测算法分为以下两个步骤:

(1)确定通孔圆心,并基于圆心对圆边缘点进行极坐标变换;

(2)根据变换后数据,分析圆边缘信息,定量判断零件孔通曲线。

### 2.2.1 最小二乘法确定圆心

在模式识别和图像处理方面,确定圆心的算法主要有重心法、Hough 变换法等<sup>[14]</sup>。其中重心法最为简单,但是对于不完整圆的检测误差较大;而 Hough 变换法如之前所述,检测时间长,效率低;最小二乘法比 Hough 变换法更有效率,最重要的是最小二乘法的鲁棒性很强,对不完整的圆仍可使用<sup>[15]</sup>。所以,本文确定圆心的算法采用最小二乘法来确定圆心。

假设待测圆形通孔的边界方程为:

$$(x-a)^2 + (y-b)^2 = r^2 \quad (2)$$

此时,圆边缘点到拟合圆心的距离与拟合半径的残差为:

$$\epsilon_i = (x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 - r^2 \quad (3)$$

式(3)中: $i \in E$ ,  $E$  表示所有待拟合圆边缘点集合,  $(x_i, y_i)$  表示所有边缘点的坐标,残差平方和为:

$$Q = \sum_{i \in E} \epsilon_i^2 = \sum_{i \in E} [(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 - r^2]^2 \quad (4)$$

根据最小二乘法原理,有:

$$\frac{\partial Q}{\partial a} = \frac{\partial Q}{\partial b} = \frac{\partial Q}{\partial r} = 0 \quad (5)$$

即:

$$\begin{cases} \frac{\partial Q}{\partial a} = 2 \sum_{i \in E} [(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 - r^2](-2)(x_i - a) = 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial b} = 2 \sum_{i \in E} [(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 - r^2](-2)(y_i - b) = 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial r} = 2 \sum_{i \in E} [(x_i - a)^2 + (y_i - b)^2 - r^2](-2)r = 0 \end{cases} \quad (6)$$

化简公式(6)可得:

$$\begin{cases} a^2 - 2\bar{x}a + b^2 - 2\bar{y}b - r^2 + \bar{x}^2 + \bar{y}^2 = 0 \\ \bar{x}a^2 - 2\bar{x}^2a + \bar{x}b^2 - 2\bar{x}\bar{y}b - \bar{x}r^2 + \bar{x}^3 + \bar{x}\bar{y}^2 = 0 \\ \bar{y}a^2 - 2\bar{x}\bar{y}a + \bar{y}b^2 - 2\bar{y}^2b - \bar{y}r^2 + \bar{x}^2\bar{y} + \bar{y}^3 = 0 \end{cases} \quad (7)$$

其中各参数可以表示如下:

$$\bar{x}^m \bar{y}^n = \sum_{i \in E} x_i^m y_i^n / \sum_{i \in E} 1 \quad (8)$$

对公式(7)消掉二次项后整理为

$$\begin{cases} (\bar{x}^2 - \bar{x}^2)a + (\bar{x}\bar{y} - \bar{x}\bar{y})b = (\bar{x}^2\bar{x} + \bar{x}\bar{y}^2 - \bar{x}^3 - \bar{x}\bar{y}^2)/2 \\ (\bar{x}\bar{y} - \bar{x}\bar{y})a + (\bar{y}^2 - \bar{y}^2)b = (\bar{x}^2\bar{y} + \bar{y}\bar{y}^2 - \bar{x}^2\bar{y} - \bar{y}^3)/2 \end{cases} \quad (9)$$

由公式(9)可以推出  $a, b$  的表达式,再结合公式(8)可得到:

$$\begin{cases} a = \frac{(\bar{x}^2\bar{x} + \bar{x}\bar{y}^2 - \bar{x}^3 - \bar{x}\bar{y}^2)(\bar{y}^2 - \bar{y}^2) - (\bar{x}^2\bar{y} + \bar{y}\bar{y}^2 - \bar{x}^2\bar{y} - \bar{y}^3)(\bar{x}\bar{y} - \bar{x}\bar{y})}{2(\bar{x}^2 - \bar{x}^2)(\bar{y}^2 - \bar{y}^2) - 2(\bar{x}\bar{y} - \bar{x}\bar{y})} \\ b = \frac{(\bar{x}^2\bar{y} + \bar{y}\bar{y}^2 - \bar{x}^2\bar{y} - \bar{y}^3)(\bar{x}^2 - \bar{x}^2) - (\bar{x}^2\bar{x} + \bar{x}\bar{y}^2 - \bar{x}^3 - \bar{x}\bar{y}^2)(\bar{x}\bar{y} - \bar{x}\bar{y})}{2(\bar{x}^2 - \bar{x}^2)(\bar{y}^2 - \bar{y}^2) - 2(\bar{x}\bar{y} - \bar{x}\bar{y})} \\ r = \sqrt{a^2 - 2\bar{x}a + b^2 - 2\bar{y}b + \bar{x}^2 + \bar{y}^2} \end{cases} \quad (10)$$

最小二乘法拟合圆心对所有需要拟合的点只循环一次就可以计算出各参数。算法运行速度较快,对于边缘有缺陷的仍可以准确的找到圆心。

在本文中,边缘检测出来的图像可能含有不止一个圆,各个圆看似是同心圆,但实际上由于拍摄角度,光照等问题,会有一定的偏差。所以,先通过如下步骤将中心圆区域提取出来,然后再确定圆心,以得到更为精确的结果。

对于边缘检测后的图像,用最小二乘法求出圆心坐标( $a_0, b_0$ )和半径  $r_0$ ,该圆心和半径是所有数据拟合出来的结果,所以更加倾向于最外面圆的参数。提取出只还有中心圆的区域(正方形),其定点

坐标为 $(x_1, y_1)$ 、 $(x_2, y_2)$ 、 $(x_3, y_3)$ 、 $(x_4, y_4)$ ：

$$\begin{cases} (x_1, y_1) = (a_0 - \delta * r_x, b_0 - \delta * r_y) \\ (x_2, y_2) = (a_0 - \delta * r_x, b_0 + \delta * r_y) \\ (x_3, y_3) = (a_0 + \delta * r_x, b_0 - \delta * r_y) \\ (x_4, y_4) = (a_0 + \delta * r_x, b_0 + \delta * r_y) \end{cases} \quad (11)$$

式(11)中： $r_x = r_0 * \sin(\pi/4)$ 、 $r_y = r_0 * \cos(\pi/4)$ ， $\delta$ 为调整系数，当圆个数大于两个时，需要调整 $\delta$ 值，保证选取的区域只含有中心圆，本文取 $\delta = 0.5$ 。

再对所截取的图像重新用最小二乘法拟合圆心，因为此时图像只含有中心圆，即可确定圆心。

2.2.2 极坐标变换

由以上部分可以得到中心通孔圆心 $(a_0, b_0)$ 和半径 $r_0$ 。从本质上讲，人眼对于圆边缘信息的提取，是一个沿圆边缘检索的非线性过程。对于机器视觉来说，对直线的检索从效率上远高于对于圆形检索<sup>[16]</sup>，所以对圆的边界点做极坐标变换，如公式(12)：

$$\begin{cases} r_i = \sqrt{(x_i - a_0)^2 + (y_i - b_0)^2} \\ \theta_i = \arctan(y_i - b_0) / (x_i - a_0) \end{cases} \quad (12)$$

式(12)中： $i \in E$ ， $E$ 表示所有待拟合圆边缘点集合， $(x_i, y_i)$ 表示所有边缘点的坐标， $r_i$ 表示边缘点到圆心的距离(单位：像素)即半径， $\theta_i$ 是对应的角度(单位：弧度)。

经过变换将直角坐标的点 $(x_i, y_i)$ 转换到极坐标上的点 $(r_i, \theta_i)$ ，这样，直角坐标中圆的边缘点在极坐标中被转换为一条近似直线。此时，可以通过聚类 and 分形维数的方法对这些数据进行定量分析，得到圆边缘的信息，进而辨识通孔缺陷。

2.2.3 对极坐标图像的进一步分析

很多时候，不仅要求检测出金属零件的圆形通孔缺陷，更要求可以对不同的缺陷类型进行分类。

对于圆的边缘点经过极坐标变换后的数据，本文采用聚类和分形维数的方法来判断缺陷类型。由于毛刺缺陷和异物缺陷在形态特征上差异较大；毛刺缺陷分布不均匀，而且一般幅度较小；异物缺陷分布相对集中，且幅度较大。所以基于以上两个特征，可以通过聚类和分形维数的方法来检测圆边缘信息，从而判断通孔的缺陷类型。

分析判断的基本步骤如下：

- (1)找出变换后极坐标上的点 $(r_i, \theta_i)$ 中，半径超出允许误差范围的点，即圆边缘缺陷点集 $r_q$ ；
- (2)对 $r_q$ 进行聚类分析，可以得到缺陷的分布情况；
- (3)用分形维数的方法计算每一类的不规则程

度，得到缺陷幅值的大小；

(4)结合步骤(2)、(3)结果，得到圆边缘缺陷信息，判断缺陷类型。

以下是对(2)、(3)步骤的具体说明：

聚类是模式识别中最基本的方法，本文针对一维数据，采用层次聚类法对 $r_q$ 进行分类。层次聚类法的基本思路是每个样本先自成一类，然后按距离准则逐步合并，减少聚类数，直到达到分类的要求为止。本文聚类采用的距离准则为平均距离准则。即：

$$D_{HK} = \frac{1}{n} \sum_{i \in R} r_q(i) \quad (13)$$

式(13)中： $r_q(i)$ 表示每一类中的所有样本， $D_{HK}$ 表示该类的平均距离。

由于极坐标上的点 $(r_i, \theta_i)$ 无法用特定的函数表示，所以在计算缺陷幅值的时候，从图像的角度切入更为方便。由于缺陷的分布随机，且形状不规则，用传统的欧几里得几何很难表示。而针对不规则度的计算，分形维数是一个很好的工具。

分形(Fractal)最早是Mandelbrot<sup>[17]</sup>提出并使用的。用来表示经典欧几里得几何无法表示的复杂、不规则的事物。分形维数有很多定义方法，比如Hausdorff维数、信息维数、相似维数、计盒维数等。Mandelbrot定义分形为其Hausdorff维数严格大于其拓扑维数的集合R中的有界集合A。A具有自相似性，相似维数 $D_s$ <sup>[18]</sup>：

$$D_s = \ln N_r(A) / \ln(1/r) \quad (14)$$

式(14)中： $N_r(A)$ 为A中相似元素数目， $r$ 为相似比。

由于Hausdorff维数在数学上定义较为严格，所以在工程中常常用等价或者近似的维数。在图像分形方面，计盒维数应用最为广泛。计盒维数有一系列的等价定义，其中包括网络覆盖法，又称像素点覆盖法<sup>[19]</sup>。

将缺陷集 $r_q(i)$ 的点看做二值化后的图像像素，那么就可以用像素覆盖法求计盒维数的方法来计算不规则度，基本步骤如下：

- (1)将分析区域(包含所有缺陷集 $r_q(i)$ 的最小区域)按行、列分为若干块，是每一块的行、列数均为 $k$ ，通常取 $k=1, 2, 4, \dots, 2^i$ ；
- (2)对于每一个 $k$ 值，把所有包含 $r_q(i)$ 的分块的个数记作 $N_k$ ；在双对数坐标内，用最小二乘法拟合数据点 $(\log k, \log N_k)$ ，得到斜率的负值 $D$ ，即可代表不规则度。

研究表明，在金属零件圆形通孔的各种缺陷中，异物缺陷的聚类结果集中，且计盒维数数值较

大;而毛刺缺陷经过聚类算法的结果较为离散,且计盒维数数值相对较小.所以综合聚类算法和计盒分维结果,根据适当选择的计盒分维阈值就可以对这两种缺陷进行准确判断,具体仿真结果如下.

3 仿真结果及分析



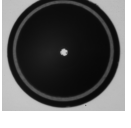


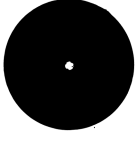



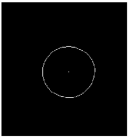

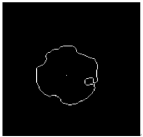
3.1 图像预处理和确定圆心的实验结果

以下是 CCD 采集的原始图像经过中值滤波、

灰度二值化、边缘检测确定圆心的实验结果,如表 1 所示.

由表 1 可知,经过滤波和二值化后的图像可以很好过滤掉图像中“无关”的信息,保留了完整的圆形通孔信息,在通过 sobel 算子边缘检测后,可以将图像的边缘检测出来,便于后续的处理.实验结果可以看出,即使圆边缘不完整,最小二乘法也可以准确的找到圆心.

表 1 各步图像预处理实验结果

预处理步骤	缺陷类型		
	标准(无缺陷)	异物缺陷	毛刺缺陷
中值滤波后的图像			
基于灰度直方图确定的二值化阈值	$T=251$	$T=251$	$T=101$
滤波和二值化后图像			
边缘检测后图像			
中心圆区域提取及最小二乘法确定圆心算法结果			

标准(无缺陷)通孔图像、异物缺陷通孔图像、毛刺缺陷通孔图像的极坐标变换结果分别为图 5~7 所示.

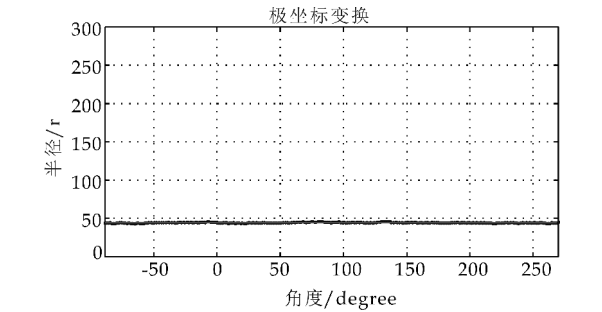


图 5 标准(无缺陷)坐标变换结果

其中,红色的直线是用最小二乘法拟合出来的半径  $r_0$ . 对于中心孔圆边缘完整的,极坐标变换后分布为一条水平线,幅度近似等于  $r_0$ ;而通孔存在有缺陷的,极坐标变换后分布不均匀.

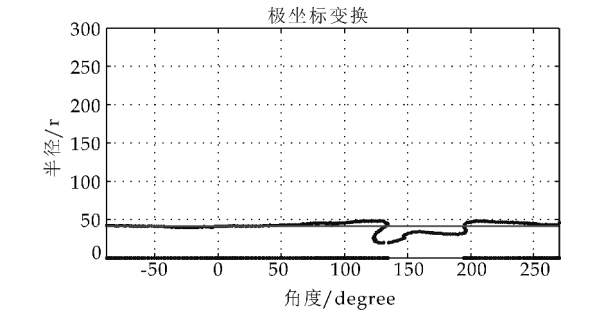


图 6 异物缺陷坐标变换结果

3.2 极坐标图像分析实验结果

在极坐标  $(r,\theta)$  中,缺陷集  $r_q$  如图 6 和 7 中红色部分.标准(无缺陷)圆没有缺陷集.存在缺陷的,对缺陷集  $r_q$  进行层次聚类,结果如表 2 所示.



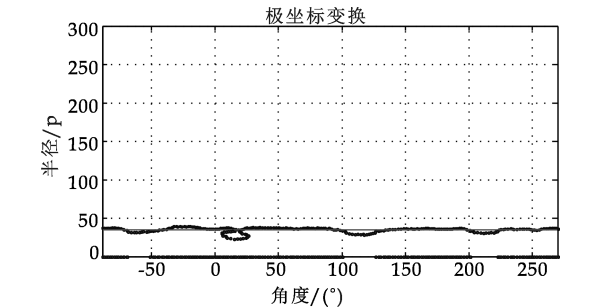


图 7 毛刺缺陷坐标变换结果

表 2 缺陷集  $r_q$  的聚类结果

聚类结果	缺陷类型		
	标准(无缺陷)	异物缺陷	毛刺缺陷
聚类个数	(无)	1	4
聚类中心	(无)	(145,24)	(-59,31)
坐标( $r,\theta$ )			(15, 33)
			(116,29)
			(213,31)

由聚类结果可以看出来,异物缺陷分布较为集中,其聚类结果较少;毛刺缺陷分布分散,其聚类结果往往较多.

对于不同缺陷的聚类结果,用像素点覆盖法分析其不规则度的结果如图 8~9 所示.

(1)异物缺陷

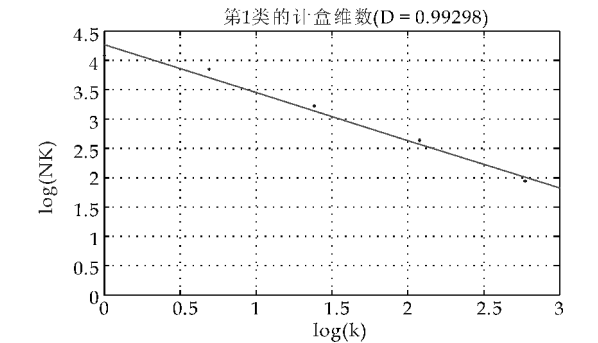
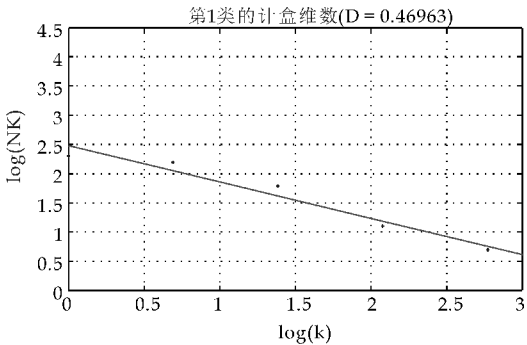


图 8 异物缺陷的分类计盒维数

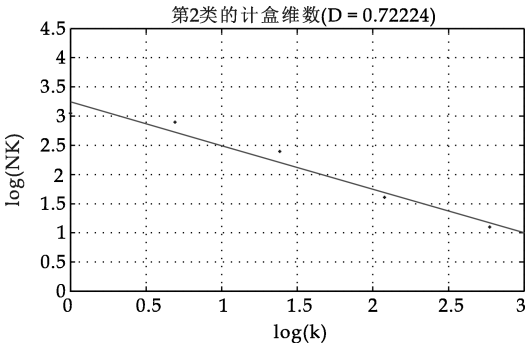
(2)毛刺缺陷

由图 8 和 9 及表 2 可以看出,对于检测样本,异物缺陷聚类结果只有一类,其不规则度为 0.993. 毛刺缺陷经聚类后被分为四类,对应图 7 中四处缺陷. 第二个聚类缺陷不规则度为 0.722,与其他三处(0.470,0.649,0.514)缺陷相比更大,但又小于异物缺陷的不规则度. 所以设定计盒维数  $D$  的阈值  $T_D$  就可以将异物缺陷和毛刺缺陷辨识出来. 本文选择的阈值为  $T_D=0.8$ . 同时,对于毛刺缺陷也可以通过计盒维数的大小定量描述各局部缺陷的大小.

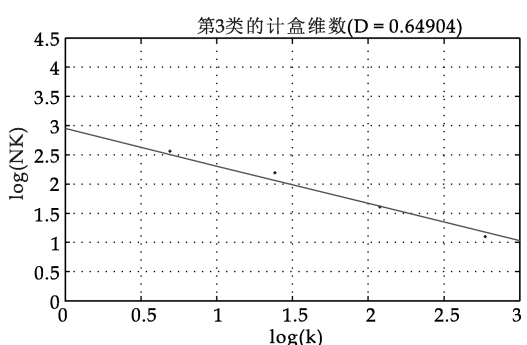
综上所述,可以通过聚类和不规则度来判断缺陷类型.



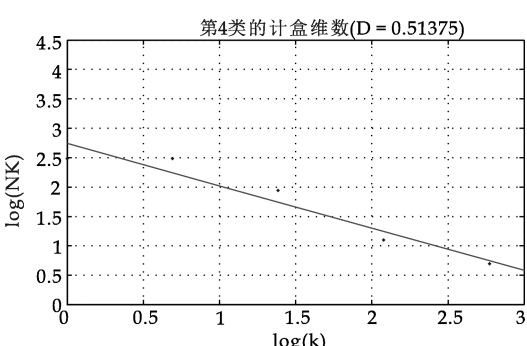
(a)第一类的计盒维数



(b)第二类的计盒维数



(c)第三类的计盒维数



(d)第四类的计盒维数

图 9 毛刺缺陷的分类计盒维数

3.3 算法效率分析

本文提出的利用极坐标变换检测圆的算法可分为三个部分,确定圆心、坐标变换和分析判断. 理论上,可以用时间复杂度定量描述该算法的运行时间,一般情况下,算法中基本操作重复执行的次数是问题规模  $n$  的某个函数,若有辅助函数  $f(n)$ ,使

$n \rightarrow \infty$  时,  $T(n)/f(n)$  的极限为不等于零的常数, 则称  $f(n)$  是  $T(n)$  的同数量级函数. 记作  $T(n) = O(f(n))$ , 称  $O(f(n))$  为算法的渐进时间复杂度, 简称时间复杂度. 这三部分算法的时间复杂度分别为  $O(n)$ 、 $O(n)$ 、 $O(n^2)$ , 所以总的时间复杂度为  $O(n + n + n^2) = O(n^2)$ . 但是, 仅从坐标变换的角度看, 本算法坐标部分的时间复杂度为  $O(n)$ , 而传统 Hough 变换检测圆算法的时间复杂度则为  $O(n^3 + n^2) = O(n^3)$ , 所以理论上分析表明: 本算法效率较高.

表 3 是用 matlab 在 2.10 GHz 的 PC 机上程序的平均运行时间对比(该算法时间均不含之前图像预处理的时间).

表 3 检测圆算法的平均运行时间对比

算法执行时间	标准 (无缺陷)	异物缺陷	毛刺缺陷
Hough 变换/s	0.746	0.986	0.822
本文算法总时间/s	0.040	0.296	0.203

由实验数据可得, 本算法的运行时间少于 Hough 变换, 同时具有 Hough 变换不具备的功能——判断缺陷类型. 所以, 总体来看, 本算法具有较高的时间效率.

4 结论

本文以小型金属零件圆形通孔为研究对象, 针对传统检测圆方法无法检测圆边缘信息的问题, 提出一种基于极坐标变换和分形维数的金属零件圆形通孔缺陷检测算法, 实质上是对圆边缘信息的一种判断. 通过与 Hough 变换检测圆算法效率的比较和大量实验, 验证了该算法的效率和准确性.

本算法不仅可以应用到判断通孔缺陷, 还可以用到很多需要检测圆边缘信息的场合. 相比于传统检测圆的算法, 该算法不仅能够准确的检测到圆的参数信息, 还能够判断出边缘缺陷的类型. 从而可以反馈到生产过程, 对实际生产具有指导意义.

参考文献

[1] Hu Bo, Yu Run Qian, Zou Heng Cai. Magnetic non-destructive testing method for thin-plate aluminum alloys [J]. Ndt & E International, 2012, 47(2): 66-69.

[2] 仪向向, 曾金晶, 杨随先. 基于涡流热成像的表面缺陷定量分析仿真[J]. 无损检测, 2015, 37(4): 24-27.

[3] 张荣华, 刘 珊, 张 牧, 等. 基于空间分布熵的电磁脉冲涡流无损检测方法[J]. 仪器仪表学报, 2015, 36(4): 804-811.

[4] 葛文谦, 赵慧洁. 高曲率微小零件表面缺陷及外形尺寸测量系统研究[J]. 红外与激光工程, 2008, 37(S1): 274-278.

[5] 段雨晗, 付跃刚. 基于机器视觉的微小零件形貌检测方法[J]. 长春理工大学学报(自然科学版), 2015, 38(4): 22-27.

[6] 章毓晋. 图像工程[M]. 北京: 清华大学出版社, 2013.

[7] 周勇亮, 金 燕, 何 萍, 等. 随机 Hough 变换圆检测累计加速算法[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2014, 26(4): 574-580.

[8] Xu L, Oja E. Randomized hough transform (RHT): Basic mechanisms, algorithms and complexities [J]. Vision Graphic Image Process: Image Understanding, 1993, 57(2): 131-154.

[9] 袁 理, 曹智睿. 改进的随机 Hough 变换圆检测算法[J]. 计算机应用, 2010, 30(S1): 174-176.

[10] Jiang L. Efficient randomized Hough transform for circle detection using novel probability sampling and feature points[J]. Optik, 2012, 123(20): 1 834-1 840.

[11] 罗 华, 张 元. 基于测量最小可分辨对比度的 CCD 相机成像质量的评价[J]. 光子学报, 2009, 38(3): 681-684.

[12] 梁华为. 直接从双峰直方图确定二值化阈值[J]. 模式识别与人工智能, 2002, 15(2): 253-256.

[13] 段瑞玲, 李庆祥, 李玉和. 图像边缘检测方法研究综述[J]. 光学技术, 2005, 31(3): 415-419.

[14] I. Frosio, N. A. Borghese. Real-time accurate circle fitting with occlusions[J]. Pattern Recognition, 2008, 41(3): 1 041-1 055.

[15] 孔 兵, 王 昭, 谭玉山. 基于圆拟合的激光光斑中心检测算法[J]. 红外与激光工程, 2002, 31(3): 275-279.

[16] V. Javier Traver, Alexandre Bernardino. A review of log-polar imaging for visual perception in robotics[J]. Robotics and Autonomous Systems, 2010, 58(4): 378-398.

[17] Mandelbrot B. The fractal geometry of nature[M]. 上海: 上海远东出版社, 1998.

[18] Liu Yu, Chen Lingyu, Wang Heming, et al. An improved differential box-counting method to estimate fractal dimensions of gray-level images [J]. Journal of Visual Communication & Image Representation, 2014, 25(5): 1 102-1 111.

[19] 曹文伦, 史忠科, 封建湖. 分形维数及其在图像分类中的应用研究[J]. 计算机应用研究, 2007, 24(4): 156-157.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0174-04

# 基于积分投影和模板匹配的人眼定位算法研究

亢 洁, 李 静

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以驾驶员疲劳检测为背景,针对灰度投影算法对人脸戴眼镜、姿态变化敏感,以及模板匹配算法计算量过大的问题,提出基于积分投影和模板匹配的人眼定位算法.利用图像网络分析算法检测出人脸区域,再对人脸区域进行灰度积分投影,并结合人脸结构特征实现眼睛的粗定位,然后采用模板匹配算法精确定位人眼.仿真结果表明此算法相较于传统的模板匹配算法对戴眼镜、姿态变化的人脸图像可快速地实现较好地人眼定位.

**关键词:**人眼定位;灰度积分投影;模板匹配

**中图分类号:**TP391      **文献标志码:**A

## Eye location algorithm based on integral projection and template matching

KANG Jie, LI Jing

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

**Abstract:** Under the background of driver fatigue detection, aiming at the problems that gray projection algorithm is sensitive to posture change and the complex calculation of template matching, eye location algorithm based on integral projection and template matching is proposed. Face region is detected by using image network analysis algorithm, the eye area is roughly located through the method of gray-level integral projection and face geometry character, then precisely located by using template matching. Simulation shows that this algorithm has good location effect for wearing glasses and posture change image compared with the traditional template matching algorithm.

**Key words:** eye location; gray-level integral projection; template matching

0 引言

根据交通事故年鉴:疲劳驾驶经常导致严重的交通事故,其中有 17%致命的交通事故是疲劳驾驶引起的<sup>[1]</sup>.快速、准确的人眼定位算法可以提高

疲劳驾驶状态的检测速度,对减少交通事故的发生具有重要意义.

对给定图像中的人眼进行准确定位和状态分析是驾驶员疲劳状态检测、视线跟踪等研究的关键技术之一.人眼定位的常用方法有基于几何特征算

\* 收稿日期:2016-10-21

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JM8329);陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1092);咸阳市科技计划项目(2011K07-03);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ10-10)

作者简介:亢洁(1973—),女,陕西潼关人,副教授,博士,研究方向:数字图像处理、模式识别

法、积分投影算法和模板匹配算法等<sup>[2]</sup>. 基于几何特征算法是利用人眼区域的灰度特征明显区别于其他区域的特点,通过构造几何特征向量定位人眼,但对人眼闭合、戴眼镜情况时的定位效果较差<sup>[3]</sup>. 灰度积分投影算法是根据图像在水平和垂直方向上的投影分布特征,并结合人脸结构特征对人眼进行定位. 该方法定位速度快,但很难对旋转的人脸图像进行有效的人眼定位<sup>[4]</sup>. 模板匹配法是利用图像的灰度信息计算已知模板和原图像的均方误差之和判断相似性,具有较好的检测效果和鲁棒性,但算法复杂,检测速度较慢.

针对灰度投影对人脸配戴眼镜、姿态变化敏感,以及模板匹配算法虽精度较高,但计算量过大的缺点,本文提出一种基于积分投影和模板匹配的人眼定位算法,该算法在一定程度上适应人脸图像光照和旋转角度的变化,排除眼镜的干扰,具有较好的鲁棒性.

## 1 人脸检测和人脸定位

本文首先利用中值滤波、直方图均衡化对人脸图像进行预处理,然后用图像网络分析算法对驾驶员的脸部进行检测. 对检测出的人脸图像采用灰度积分投影算法分别进行水平和垂直方向的投影,通过水平和垂直方向的坐标投影结合人脸几何特征分布知识,将研究区域缩小到只有眉毛和眼睛的小区域. 人脸图像样本构建模板采用手动方式采集,其大小为  $26 \times 16$ ,用模板匹配法搜索定位出的眉眼区域与其最相似的匹配块,实现对检测到的眉眼区域人眼精定位. 本文算法流程如图 1 所示.

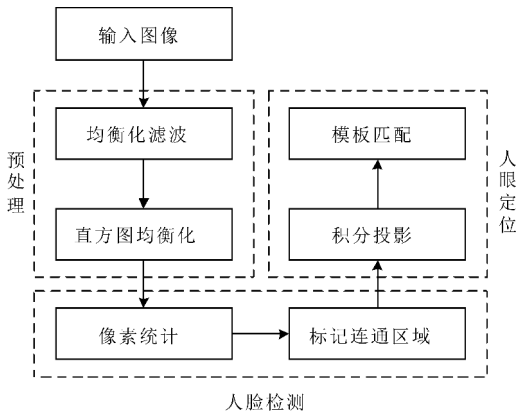


图 1 本文算法流程图

### 1.1 人脸检测

人脸中包含着重要的信息,准确的人脸检测对后续的人眼定位和状态分析等研究有着重要的意义<sup>[5]</sup>. 本文采用图像网络分析算法实现人脸检测,算法的主要步骤为:

Step1: 对不同光照环境下戴眼镜和有一定倾斜的人脸图像采用滤波窗口大小  $3 \times 3$  的中值滤波

算法、直方图均衡化等进行预处理,效果图如图 2(a)所示.

Step2: 对预处理后的图像二值化,对所得图像采用  $10 \times 10$  的网格进行分块处理,图 2(b)为  $10 \times 10$  分块处理效果图.

Step3: 统计每个小方块的黑色像素在图像中的比例,将满足面部检测要求的小方块提取出来组成新的图像,找到人脸面积最大的联通区域,即为人脸区域,图 2(c)为人脸检测效果图.



(a) 预处理图像 (b) 分块处理 (c) 人脸检测

图 2 人脸检测效果图

### 1.2 灰度积分投影粗定位眉眼区域

灰度积分投影法算法容易受人脸姿态旋转和戴眼镜等因素的干扰,因此本文将积分投影曲线与人脸的几何结构特征相结合,对检测到的人脸图像进行眉眼区域的粗定位.

采用灰度积分投影法算法对检测出的人脸图像分别进行水平和垂直方向的投影,得到两个方向上的像素灰度的累加值曲线,然后根据曲线中波峰波谷的分布及人脸面部几何特征知识定位人眼区域<sup>[6]</sup>. 设在大小为  $92 \times 112$  的图像上,  $I(x, y)$  为图像上  $(x, y)$  像素点的灰度值,其中区间  $[x_1, x_2]$  即为  $[0, 91]$ , 区间  $[y_1, y_2]$  即为  $[0, 111]$ ; 水平和垂直积分投影函数分别表示为  $H(x)$  和  $V(y)$ .

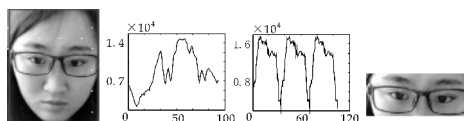
$$H(x) = \frac{1}{x_2 - x_1} \sum_{x_1}^{x_2} I(x, y) \quad (1)$$

$$V(y) = \frac{1}{y_2 - y_1} \sum_{y_1}^{y_2} I(x, y) \quad (2)$$

人脸图像分别往水平、垂直方向投影,在进行水平方向投影时,可以看到主要出现两个极大值点,分别对应两个眼睛;而对垂直方向投影时,可以看到有大概 3 个明显的极大值点,分别大致对应着眉毛、眼睛和嘴巴<sup>[7]</sup>. 眼睛区域根据人脸特征分布的几何知识在人脸的上半部,所以在垂直方向灰度积分投影时应该取前半部分的最大值. 通过水平和垂直方向的坐标投影结合人脸几何特征分布知识,实现人眼区域的粗定位,图 3、图 4、图 5 分别为戴眼镜、头部不偏转和偏转图像眉眼区域粗定位的过程图.

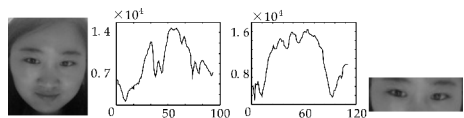
利用灰度积分投影曲线的分布结合人脸的结构特征,排除了嘴巴和背景的干扰,实现较为准确的眉眼粗定位.





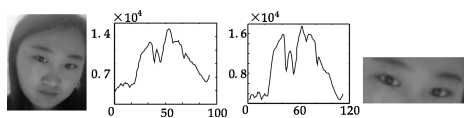
(a)人脸图像 (b)水平投影 (c)垂直投影 (d)眉眼粗定位

图 3 戴眼镜图像的眉眼粗定位



(a)人脸图像 (b)水平投影 (c)垂直投影 (d)眉眼粗定位

图 4 头部不偏转图像的眉眼粗定位



(a)人脸图像 (b)水平投影 (c)垂直投影 (d)眉眼粗定位

图 5 头部偏转图像的眉眼粗定位

### 1.3 模板匹配

传统的模板匹配是对整幅图像与目标图像相同位置的像素灰度值或颜色值进行比较,该方法存在计算的复杂度高,对目标的旋转比较敏感,干扰因素较多等问题.本文中因为已粗略定位出眉眼区域,排除了嘴和背景干扰,有利于提高模板匹配算法在人眼检测方面的速度和准确率.图 6 为部分在 ORL 标准人脸库和实验室自建人脸库中裁剪的大小为  $26 \times 16$  的人眼图像模板.



图 6 人眼图像模板

采用模板匹配算法对定位出的眉眼区域搜索与人眼构建的模板最相似的匹配块,即寻找最大允许误差的位置.利用归一化互相关计算粗定位眉眼图像与人眼模板之间的相关系数来度量它们之间的匹配程度,相关系数  $r$  表示两个向量的相关程度<sup>[8]</sup>即:

$$r = \frac{\sum_{n=1}^{N-1} (f_n - \bar{f})(I_n - \bar{I})}{\sqrt{\sum_{n=1}^{N-1} (f_n - \bar{f})^2} \sqrt{\sum_{n=1}^{N-1} (I_n - \bar{I})^2}} \quad (3)$$

式(3)中: $f_n$  为模板图像的灰度; $I_n$  为目标图像的灰度; $\bar{f}$  和  $\bar{I}$  分别为模板图像和目标图像的灰度均值.采用均方误差(MSE)和平均绝对误差(MAD)作为匹配算法搜索最佳匹配的价值函数<sup>[9]</sup>.其中  $N$  为块边长像素数, $C_{ij}$  和  $R_{ij}$  分别为目标图像宏块和模板宏块相应像素的灰度值.

$$MSE = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} (C_{ij} - R_{ij}) \quad (4)$$

$$MAD = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} |C_{ij} - R_{ij}| \quad (5)$$

模板匹配的具体步骤如下:

Step1:假定原眉眼图像  $I(x, y)$  和人眼模板图像的起始点都在左上角;

Step2:当  $x$  和  $y$  变化时,根据归一化互相关矩阵计算  $F(k, j)$  在图像  $I$  区域中移动所有的  $r$  值;

Step3: $r$  取最大值时即是人眼模板图像与原眉眼图像匹配的最佳位置,从该位置开始在原眉眼图像相应搜索区域中寻找最小的价值函数(MAD)<sup>[10]</sup>,即可找到匹配图像;图 7 为人眼精确定位的效果图.



(a)眉眼区域人眼定位

(b)人脸图中人眼定位

图 7 人眼定位

采用模板匹配算法对眉眼区域实现人眼定位,利用模板图像、眉眼区域图像、人脸图像之间的坐标关系变换,完成在人脸图像中的眼睛定位.

### 2 仿真结果及分析

本算法在 MATLAB2015b 实验平台下,从 ORL 人脸库和自建库中选取(12 人,120 幅)包括戴眼镜、头部偏转、闭眼等情况的单人脸图像.

#### 2.1 人眼定位

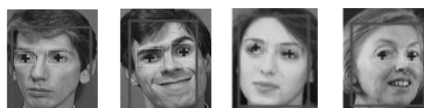
图 8 为 ORL 库和自建库中部分人眼定位正确效果图,图 9 为自建库中部分人眼定位错误效果图.矩形框标记出人脸和眼睛区域,十字符号标记出眼睛的位置.



(a)佩戴眼镜图像



(b)闭眼图像



(c)头部偏转图像

图 8 人眼定位正确图像

从图 8 的仿真结果可以看出,对 ORL 库中戴眼镜、头部偏转、闭眼图像,本文算法可以准确地对

人眼进行定位. 当对大量图像进行仿真分析时, 如图 9 所示当实际拍摄图像受背景复杂、图像分辨率低、遮挡等因素影响时, 部分图像的人眼定位检测误差较大.



图 9 人眼定位错误图像

2.2 人眼定位效果评价

采用 Jesorsky 等<sup>[11]</sup>的眼睛定位正确性度量标准, 设手工标定的左右眼睛准确位置分别为  $E_L$  和  $E_R$ , 算法检测到的左右眼睛位置分别为  $E_{L'}$  和  $E_{R'}$ ;  $d_l$ 、 $d_r$  和  $d_{lr}$  分别为  $E_L - E_{L'}$ 、 $E_R - E_{R'}$  的距离, 定位的相对误差定义为

$$eer = \frac{\max(d_l, d_r)}{d_{lr}} \tag{6}$$

$eer \leq 0.25$ ,  $eer \leq 0.10$  分别对应定位的眼睛坐标在眼镜框、眼球内<sup>[11]</sup>. 为了达到疲劳检测系统的实用要求, 本文采用的人眼定位算法的评价标准为  $eer \leq 0.10$ , 定位准确率及平均定位时间如表 1 所示, 分层采样图像的人眼定位计算坐标与实际坐标之间的相对误差如表 2 所示.

表 1 人眼定位方法对比

图像	$eer \leq 0.25$		$eer \leq 0.10$		平均时间
	总数	正确定位数 准确率/%	正确定位数 准确率/%		
传统模板匹配	120	103 85.83	95 79.12		136.83
本文算法	120	116 96.67	112 93.33		55.78

表 2 分层抽样图像的人眼定位计算坐标与实际坐标之间的相对误差

人脸图像序号	计算坐标(x,y)		实际坐标(x,y)		eer
	左眼(x,y)	右眼(x,y)	左眼(x,y)	右眼(x,y)	
1	(27,46.5)	(59.3,48.5)	(28,46.5)	(59,48)	0.035 9
20	(24.5,62.5)	(42.5,82)	(27,62)	(41,82)	0.074 9
40	(32,57)	(62.5,56)	(30.5,57)	(62,56)	0.047 6
60	(39,51)	(73.5,50.7)	(39,51.5)	(73,51)	0.171 4
80	(28.5,53)	(61,52.5)	(26,51)	(62,53)	0.088 7
100	(25.5,47.5)	(65.8,50)	(29,47.5)	(65.5,50.5)	0.095 5
120	(26,51.2)	(58.9,49)	(27,51)	(60,49.5)	0.036 5

表 1 仿真结果表明本文算法对眼睛的定位准确率比较高, 平均检测时间约 56 ms, 相较于传统的模板匹配算法较好的提高了定位速度, 具有较好的定位准确性; 表 2 为分层抽样图像的计算坐标与实际坐标之间的相对误差; 其中对所采用的 120 幅人眼定位平均相对误差  $eer = 0.078 4$ , 小于本文采用的人眼定位准确评价标准  $eer \leq 0.10$ , 满足驾驶员疲劳检测应用的需要.

3 结论

针对传统的人眼检测方法易受戴眼镜、头部偏转变化的影响, 本文提出了一种基于积分投影和模板匹配的眼睛定位算法, 相较于传统的模板匹配算法可快速地对戴眼镜、姿态变化的人脸图像实现较好的人眼定位, 在一定程度适应图像旋转角度变化, 有较好的鲁棒性. 由于眼睛状态变化只是疲劳表现的一个方面, 在后期驾驶员疲劳判断时, 采用多特征融合的方法将是其研究的重点.

参考文献

[1] Peng Yan,Zhou Tian,Wang Shaopeng,et al. Implementation of a real-time eye tracking system[J]. The Journal of China Universities of Posts and Telecommunications, 2013,20(S1):1-5.

[2] Song Fengyi,Tan Xiaoyang,Liu Xue,et al. Eyes closeness detection from still images with multi-scale histograms of principal oriented gradients [J]. Pattern Recognition, 2014,47(9):2 825-2 838.

[3] 牛清宁,周志强,金立生,等. 基于眼动特征的疲劳驾驶检测方法[J]. 哈尔滨工程大学学报,2015,36(3):394-398.

[4] Liu Chunsheng,Chang Faliang,Chen Zhenxue,et al. Improved gaussian skin color model and its application in face detection [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument,2012,33(5):1 117-1 121.

[5] 李玲玲. 基于多视觉信息融合的驾驶员疲劳检测方法研究与实现[D]. 北京:北方工业大学,2012.

[6] 张文聪,邓宏平,李 斌,等. 基于径向对称变换的眼睛闭状态检测[J]. 中国科学技术大学学报,2013,40(5):460-465.

[7] R. Barea, L. Boquete, S. Ortega, et al. EOG-based eye movements codification for human computer interaction [J]. Expert Systems with Applications, 2012, 39 (3): 2 677-2 683.

[8] 张 伟. 基于机器视觉的驾驶人疲劳状态识别关键问题研究[D]. 北京:清华大学,2011.

[9] 吴 强,任 琳,张 杰. 快速归一化互相关算法及 DSP 优化实现[J]. 电子测量与仪器学报,2011,25(6):495-499.

[10] 刘 莎. 基于最小值区域的人眼定位新算法[J]. 微型机与应用,2011,30(20):37-43.

[11] Jesorsky O,Kirchberg J,Frishholz R W. Robust face detection using the hausdorff distance, audio and video based person authentication[J]. Lecture Notes in Computer Science,2001,47(9):90-95.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0178-05

# 基于 AdaBoost-SVM 的葡萄酒品质 分类模型优化设计

杨 云<sup>1</sup>, 卢美静<sup>1</sup>, 穆天红<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 青海省农牧业市场信息中心, 青海 西宁 810008)

**摘 要:**针对传统葡萄酒品质分类中低品质类葡萄酒样本识别率低的问题,提出一种基于集成支持向量机的葡萄酒品质分类优化算法. 首先,通过“一对多”支持向量机实现多分类;其次,把支持向量机作为基分类器,反复训练支持向量机分类样本,通过 AdaBoost 得到多个支持向量机基分类器组合的强分类器,运用 AdaBoost 算法动态调整样本权值,适当提高低品质类样本权重,使低品质类中错判的样本代价增大,从而改进不平衡样本分类性能;最后,以 Wine Quality 数据集为研究对象,建立以多分类器优化集成为核心的葡萄酒品质分类模型. 仿真结果表明,与传统的 SVM 算法相比,所提方法显著提高了低品质类葡萄酒分类精度.

**关键词:**分类; 支持向量机; 集成学习; 葡萄酒品质; 不平衡数据

**中图分类号:**TP391      **文献标志码:**A

## Optimal design of wine quality classification model based on AdaBoost-SVM

YANG Yun<sup>1</sup>, LU Mei-jing<sup>1</sup>, MU Tian-hong<sup>2</sup>

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Qinghai Agriculture and Animal Husbandry Market Information Center, Xining 810008, China)

**Abstract:** Focused on the issue that traditional classification algorithms for wine quality classification have a low recognition rate to low-quality wines, an optimization algorithm based on ensemble Support Vector Machine (SVM) was proposed. Firstly, muti-class was accomplished by 1-against-the rest SVM; Secondly, SVM was repeatedly trained as weaker classifier and a strong classifier was gotten by grouping a number of base classifiers based on SVM. The sample weight were dynamically adjusted by using AdaBoost algorithm, the sample weight of low quality were appropriately increased, and then the cost of misjudge samples was also increased for improving classification performance of unbalanced datasets; Finally, the wine quality datasets of UCI database was taken as research object, the classification

\* 收稿日期:2016-08-19  
基金项目:陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2015SF277, 2016SF-444); 陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2014K15-03V06); 西安市科技计划项目(NC1403(2), NC1319(1))  
作者简介:杨 云(1965—),女,山东青岛人,教授,博士,研究方向:嵌入式应用、材料计算机应用

model of wines quality was established that using muti-classifiers optimal integration as the core. The simulation results show that compared with the standard SVM algorithm, classification accuracy of low quality wine was significantly improved based on AdaBoost-SVM.

**Key words:** classification; support vector machine; ensemble learning; wine quality; unbalanced data

0 引言

随着我国市场经济的蓬勃发展和人们对葡萄酒消费需求的迅速增加,葡萄酒行业正处于一个高速发展的时期<sup>[1]</sup>.葡萄酒品质一直以来都是消费者以及生产者最关心的问题,尤其是对于中高档的葡萄酒来说,葡萄酒品质高低近乎决定了其价值的高低<sup>[2]</sup>.传统葡萄酒品质分类方法主要通过感官分析法,但这种方法易受到评酒人员嗜好、经验等因素的影响,通常使得评定存在一定主观性和不确定性<sup>[3]</sup>.因此有学者研究基于数据挖掘的葡萄酒品质分类方法.最初,Cortez 等<sup>[4]</sup>提出采用支持向量分类算法建立葡萄酒品质分类模型.之后,徐海涛<sup>[5]</sup>在 Cortez 工作基础上进行了优化,提出采用改进的近似支持向量机方法进行葡萄酒品质分类,其目标是改进其分类精度;刘延玲<sup>[6]</sup>提出基于一种新的 Hopfield 神经网络分类模型,使得该模型能够在较短收敛时间内实现葡萄酒品质分类.

现有研究虽然能够取得较高分类准确率,但没有考虑样本数据分布不平衡的特点,忽略了低品质类葡萄酒样本分类精度.实际在葡萄酒品质分类过程中,高品质葡萄酒被误判为低品质葡萄酒所产生的成本远小于忽视低品质问题而造成的损失.本文采用与上述文献同样的数据集,充分考虑葡萄酒样本数据分布,以提高低品质类葡萄酒识别率为目标,提出一种基于集成学习改进的支持向量机葡萄酒品质分类优化模型.提取样本数据特征,建立数据分析模型,通过实验验证,该方法可以准确识别葡萄酒品质类别,有效提高低品质葡萄酒分类精度.

1 不平衡数据分类

不平衡数据是指样本类之间呈现不相等的数  
据分布,其中某些类的样本数远远多于其他类的  
样本数.通常标准的分类算法是偏向样本数量多  
的类,没有将数据分布考虑在内并且使用总体精  
度作为训练目标<sup>[7]</sup>.在最坏的情况下,少样本  
类会被视为多样本类的异常点而被忽略,从而导  
致少样本类分类性能下降.

随着集成学习理论体系的不断发展完善,集成学习方法通过使用不同权重加权的投票策略,有效解决了非平衡数据集分类问题<sup>[8]</sup>.对于多类不平衡数据集分类问题,可以通过分解策略将多类分类问题转化为更容易解决的二分类问题<sup>[9]</sup>.文中提出采用一对多支持向量机方法,在一类样本与剩余的多类样本之间构造分类平面,从而达到多类识别的目的.

2 理论基础

2.1 支持向量机原理

支持向量机(Support Vector Machine,SVM)是 Vapnik 等提出的一种应用于二类平衡数据集分类的有效算法,其核心思想是基于结构风险最小原理寻找最优分类平面<sup>[10]</sup>.如图 1 所示,以二元线性可分问题为例,所谓最优分类面,就是能将两类样本点正确分类,且要使两类的分类空隙最大<sup>[11]</sup>.线性分类平面描述如式(1)所示.

$$\omega^T \cdot x + b = 0, x \in R^d \tag{1}$$

式(1)中: $\omega$  和  $b$  分别表示权重向量和最优超平面偏移.

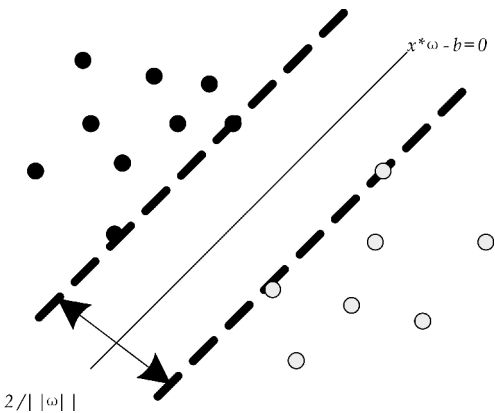


图 1 最优分类超平面示意图

对于非线性分类问题,支持向量机通过引入核函数,通过一个非线性函数  $\phi(\cdot)$  将训练数据集  $X$  映射到某个高维线性特征空间,在变换空间求最优分类面,并得到分类器的决策函数<sup>[12]</sup>.采用适当的核函数  $K(x_i, x_j)$ ,并使  $K(x_i, x_j) = \varphi(x_i) \cdot \varphi(x_j)$ ,把优化问题中的所有点积运算都运用核函数运算代替,得到对偶最优化问题见式(2).



$$\begin{aligned} \max W(\alpha) &= \sum_{i=1}^n \alpha_i - \\ &\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \alpha_i \alpha_j y_i y_j K(x_i, x_j) \\ \text{s. t. } 0 &\leq \alpha_i \leq C, \sum_{i=1}^n \alpha_i y_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n) \end{aligned} \tag{2}$$

采用拉格朗日乘法,得到最优判别函数见式(3).

$$f(x) = \text{sign} \left[ \sum_{i=1}^n \alpha_i^* y_i K(x_i, x) + b^* \right] \tag{3}$$

2.2 AdaBoost 算法

集成学习的基本思想是对同一问题通过集成多个基分类器共同决策的机器学习技术,通过调用简单的分类算法,获得多个不同的基分类器,并使用某种策略将基分类器组合成一个强分类器<sup>[13]</sup>. Boosting 算法<sup>[14]</sup>是被广泛使用的集成学习算法, AdaBoost 算法<sup>[15]</sup>是 Boosting 算法的代表算法,其核心原则是反复修改训练样本集权重分布拟合一系列基分类器.在每次迭代过程中,增大错分类样本权重,减小正确分类样本权重,使得基分类器聚焦在那些很难分的样本上,根据调整权重后的训练样本重新进行学习,这使得分类器在下次迭代过程中更关注被错分的样本,循环迭代此过程,所有弱基分类器的预测通过加权多数投票法,最终得到一个强分类器<sup>[16]</sup>.该方法对非平衡数据集分类有利.

3 AdaBoost-SVM 分类算法设计

运用 AdaBoost-SVM 分类算法进行集成分类器设计,主要有两个问题,一是核函数及参数选择;二是改善标准支持向量机对非平衡数据集分类效果不佳问题. AdaBoost-SVM 算法是把基于径向基核函数(RBF)的 SVM 作为 AdaBoost 的基分类器,并应用网格搜索法<sup>[17]</sup>进行参数优化.主要的设计思路:(1)基于随机采样,由原始样本  $D$  产生  $m$  个训练子集;(2)训练子集由  $D_i (i=1, 2, \dots, m)$  产生子分类器  $SVM_i$ ; (3)采用加权多数投票法组合得到强分类器.具体实现过程如图 2 所示.

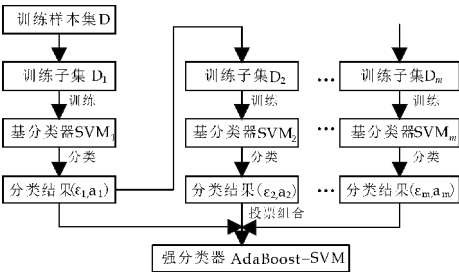


图 2 AdaBoost-SVM 算法流程图

AdaBoost-SVM 具体算法描述如下:

输入: 训练集  $D = \{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_m, y_m)\}$ ; 基分类器 RBFSVM, 训练循环次数  $T$ .

Step1: 初始化. 训练集权值分布  $D_i(i) = 1/N$ , 循环次数  $t = 1$ ;

Step2: 参数选择. 利用网格搜索方法在  $D$  上进行十折交叉验证法求得 SVM 基分类器建模最优参数  $(C, \sigma)$ ;

Step3: 训练基分类器.

Step3.1: For  $t = 1, 2 \dots T$ ;

Step3.2: 通过具有权值分布  $D_t(i)$  的训练集得到第  $t$  次弱学习器  $H_t = L(D, D_t)$ ;

Step3.3: 根据式(4)计算  $H_t$  的错误率  $\epsilon_t$ ;

$$\epsilon_t = \sum_{i=1}^m D_t(i) (H_t(x_i) \neq y_i) \tag{4}$$

Step3.4:

IF:  $0 < \epsilon_t \leq 0.5$ , 根据式(5)计算权重值  $\alpha_t$ , 根据式(6)更新样本权重;

$$\alpha_t = \frac{1}{2} \ln \frac{1 - \epsilon_t}{\epsilon_t} \tag{5}$$

$$D_{t+1}(i) = \frac{D_t(i)}{|D_t|} \cdot \begin{cases} \exp(-\alpha_t), & h_t(x_i) = y_i \\ \exp(\alpha_t), & h_t(x_i) \neq y_i \end{cases} \tag{6}$$

$t++$ ; 跳转至 Step3.2 继续执行.

ELSE: 跳转至步骤 4, 结束循环.

Step4: 构建基分类器的线性组合. 训练  $T$  轮后得到  $T$  组弱分类器  $H_t(x)$ , 由  $T$  组弱分类器组合得到强分类器  $H(X)$  如式(7)所示.

$$\text{输出: } H(x) = \text{sign} \left( \sum_{t=1}^T \alpha_t H_t(x) \right) \tag{7}$$

4 AdaBoost-SVM 葡萄酒品质分类算法实现

基于 AdaBoost-SVM 的葡萄酒品质分类系统如图 3 所示, 包括了分类器设计的核心模块. 如上文所述, 葡萄酒品质分类属于多类分类问题, 文中采用一对余类支持向量机 (1-against-the rest SVM) 方法将其转换为多个二类分类, 在某类样本与剩余多类样本间构造决策平面, 从而达到多类分类的目的. 如图 3 所示, AdaBoost-SVM 分类器: AdaBoost-SVM<sub>1</sub> 表示低等级(类 0)和中(类 1)、高(类 2)等级间的分类器; AdaBoost-SVM<sub>2</sub> 表示中等级(类 1)和高等级(类 2)间的分类器.

假设第  $k$  类样本看做正类 ( $j=0, 1, 2$ ), 而将其余  $k-1$  类样本合并看做负类, 通过二分 SVM 方法求出一个决策函数如式(8)所示:

$$f_j(x) = \omega_j \cdot \phi(x) + b = \sum_{SV} a_j^i y_j K(x_i, x) + b_j \tag{8}$$

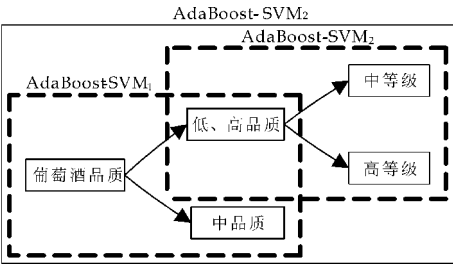


图 3 葡萄酒品质分类系统框图

5 仿真实验

5.1 数据采集及预处理

实验数据来自 UCI 数据库<sup>[18]</sup>中的 Wine Quality 数据集,该数据集共 4 898 个样本数据,每一个样本由 11 个理化指标(特征变量)和 1 个感官指标(目标变量)组成,具体的理化指标统计量如表 1 所示.感官指标指的是品酒师的感官评价结果,也就是葡萄酒的品质等级,按照十分制的评分标准将葡萄酒分为 0(最差)到 10(最优),样本数据共 7 个等级:3~9. 由于数据集中有些类别样本数过少,为了方便研究,文中依据感官评价结果将葡萄酒品质分为 3 个等级,具体等级划分标准以及每个等级的样本分布如表 2 所示,三类样本的非平衡比例约为 1 : 20 : 6.

表 1 葡萄酒理化指标

Attribute/(units)	Mean	Min	Max	SD
酒石酸/(g/dm <sup>3</sup> )	6.86	3.80	14.20	0.84
醋酸/(g/dm <sup>3</sup> )	0.29	0.08	1.10	0.10
柠檬酸/(g/dm <sup>3</sup> )	0.33	0.00	1.66	0.12
残留糖/(g/dm <sup>3</sup> )	6.39	0.60	65.80	5.07
氯化钠/(g/dm <sup>3</sup> )	0.05	0.01	0.35	0.02
游离 SO <sub>2</sub> /(mg/dm <sup>3</sup> )	35.30	2	289	17.00
总 SO <sub>2</sub> /(mg/dm <sup>3</sup> )	138.4	9	440	42.49
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	0.99	0.99	1.04	0.003
pH	3.19	2.72	3.82	0.15
硫酸钾/(g/dm <sup>3</sup> )	0.49	0.22	1.08	0.11
酒精/(vol. %)	10.51	8.00	14.20	1.23

表 2 等级划分及每个等级的样本分布情况

感官评分	<5	>=5,<7	>=7
品质等级	低等级	中等级	高等级
类别号	0	1	2
样本分布	183	3 655	1 060

如表 1 所示,酒石酸的测量值介于[3.8,14.2] g/dm<sup>3</sup> 之间,而总 SO<sub>2</sub> 的测量值则介于[9,400] mg/dm<sup>3</sup> 之间,为了提高最后分类的准确率,对样本数据集进行归一化预处理.本文采用最大最小归一化法,将所有属性归一到[0,1]之间,计算方法见式(9):

$$x_{\text{normalization}} = \frac{x_i - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \tag{9}$$

在 Python 中使用 StandardScaler(). fit\_ transform (Data)函数对数据集归一化处理,如某

样本酒石酸初始值为 7.0,则  $x_{\text{normalization}} = (7.0 - 3.80)/(14.20 - 3.80) = 0.31$ .

5.2 模型构建

经过数据预处理后,根据建模样本数据建立基于 AdaBoost-SVM 算法的葡萄酒品质分类模型.在建立分类模型过程中,为了防止过拟合,样本数据集分为训练数据集和测试数据集如表 3 所示.

表 3 样本数据

类标签	训练集	测试集	总计
类 0	123	60	183
类 1	2 951	704	3 655
类 2	844	216	1 060
总计	3 918	980	4 898

在训练支持向量机的时候,选取高斯径向基核(RBF)作为支持向量机核函数,包括两个核参数: C 和  $\sigma$ . 选择适当的 C 和  $\sigma$ ,对于支持向量的性能是至关重要的,过低的参数 C 使决策表面光滑,而过高的 C 会出现训练样本过拟合现象.文中使用网格搜索法选取有效的参数(C,  $\sigma$ ). 设 C 和  $\sigma$  的搜索范围分别为 $[10^{-1}, 10^3]$ 和 $[10^{-5}, 10^5]$ ,可以尝试  $5 \times 11 = 55$  种参数组合,选择使得分类器的正确率保持在 50%~60%之间的参数组合,经过多次实验当(C,  $\sigma$ )取(1, 0.01)时训练得到的分类器就可以满足系统算法的需要.

当 C=10,  $\sigma=0.01$  时,使用训练数据集训练支持向量机模型. 构建 2 个子分类器, AdaBoost-SVM<sub>1</sub> 和 AdaBoost-SVM<sub>2</sub>. 建立模型之后,首先使用训练数据集进行回判,然后使用测试数据集进行测试,分类结果如表 4 和表 5 所示. 对于训练数据集和测试数据集来说, AdaBoost-SVM<sub>1</sub> 和 AdaBoost-SVM<sub>2</sub> 子分类器的分类准确率均达到 90% 以上. 最后,将子分类器的分类结果通过加权多数投票法得到 AdaBoost-SVM 的分类结果混淆矩阵如表 5 所示. 混淆矩阵对角线上元素表示每个等级类被正确分类的样本数,第一行说明类 0 的 60 个样本有 44 个分类正确,16 个错分为类 1. 最终,测试数据集共有 892 个样本被正确分类, AdaBoost-SVM 分类器取得了 91.02%(892/980)的准确率.

表 4 AdaBoost-SVM 子分类器分类结果

子分类器	训练样本数	测试样本数	训练正确率/%	测试正确率/%
AdaBoost-SVM <sub>1</sub>	3 918	980	93.02	90.03
AdaBoost-SVM <sub>2</sub>	998	245	92.18	91.37

表 5 AdaBoost-SVM 分类结果混淆矩阵

实际类别	分类类别			召回率/%
	0	1	2	
0	44	16	0	73.33
1	0	704	0	100
2	0	40	176	81.48

5.3 对比分析

为了比较 AdaBoost-SVM 的分类性能,基于同一样本数据集,以及相同的参数值( $C, \sigma$ ),采用标准 SVM 算法再次进行分类实验,分类结果如表 6 和表 7 所示.对比发现,表 6 和表 7 基于 AdaBoost-SVM 算法的分类结果均优于表 4 和表 5 基于标准 SVM 算法的分类结果.并且从实验的结果上可以看出,基于 AdaBoost-SVM 分类器各等级的分类正确率都有了明显的提升,例如类 0 的分类准确率由原来的 46.67% 提高到优化后的 73.33%.同理,由表 7 的混淆矩阵计算可得,最终 SVM 分类器的分类准确率为 85.51%(838/980).

表 6 SVM 子分类器分类结果

子分类器	训练样本数	测试样本数	训练正确率/%	测试正确率/%
SVM <sub>1</sub>	3 918	980	80.97	80.11
SVM <sub>2</sub>	998	245	84.32	82.72

表 7 SVM 分类器分类结果混淆矩阵

实际类别	分类类别			召回率/%
	0	1	2	
0	29	31	0	46.67
1	44	673	31	95.60
2	13	67	136	53.70

非平衡数据集分类器常用正类覆盖率(True Positive Rate, TPR)和负类覆盖率(False Positive Rate, FPR)来衡量其分类性能,正类覆盖率是指在葡萄酒样本中正确识别出低品质葡萄酒的概率,负类覆盖率是指在非低品质样本中分类结果是否定的比例,分别表示为公式(10)、(11):

TP/(TP+FN) (10)

FN/(TP+TN) (11)

式(10)、(11)中,其中 TP 为正确的肯定、FN 为错误的否定、FP 为错误的肯定、TN 为正确的否定.

以 TPR 为纵轴,FPR 为横轴,绘制标准支持向量机与集成支持向量机的葡萄酒品质分类器的 ROC 曲线,分别绘制在如图 4~5 中,曲线下面积记为 AUC,AUC 越大则模型分类效果越好.当且仅当  $AUC>0.5$  and  $AUC\leq 1$ ,分类器才是有价值的.ROC 分析结果显示,标准支持向量机 AUC 约为  $0.85\pm 0.045$ ,表现为 82.80% 的 TPR 和 100% 的 FPR,集成支持向量机 AUC 约为  $0.89\pm 0.045$ ,表现为 86.72% 的 TPR 和 100% 的 FPR,说明基于 AdaBoost-SVM 的葡萄酒品质分类器有良好的分类性能.

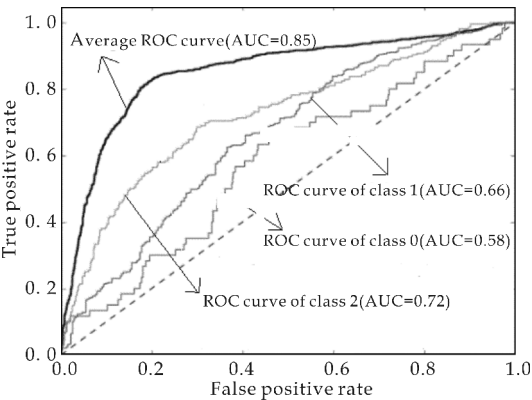


图 4 ROC Curve of SVM

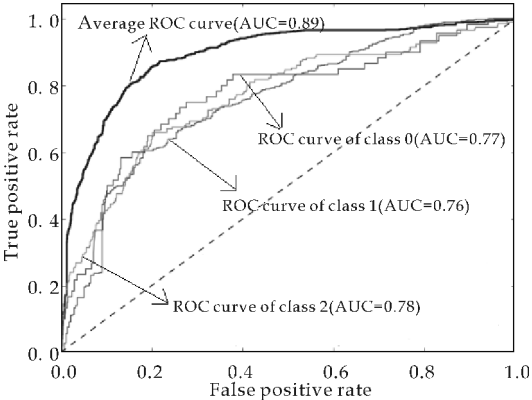


图 5 ROC Curve of AdaBoost-SVM

6 结论

基于 AdaBoost-SVM 分类算法的葡萄酒品质分类模型,克服了现有葡萄酒品质分类方法存在的缺点,有效解决了非平衡葡萄酒样本数据分类效果不佳的问题.文中所提算法与标准 SVM 算法分类结果进行对比分析,分析结果表明文中算法有效地改善了标准 SVM 对非平衡数据集的分类效果,使得低品质类葡萄酒样本识别率得到了很大提高的同时,整体样本分类性能以及泛化能力也得到了提升.因此该方法也可以被集成到支持决策系统中,辅助提高酿酒师的酿酒速度以及质量.

参考文献

[1] 何 瑜.中国葡萄酒产业竞争力研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2014.

[2] Baker A K,Ross C F. Sensory evaluation of impact of wine matrix on red wine finish: A preliminary study[J]. Sensory Studies,2014,29(2):139-148.

[3] 邵志芳.葡萄酒品质分析方法研究进展[J].中国酿造,2015,34(4):17-20.

\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0183-05

# 一种高效的模式串匹配算法

赵 晓<sup>1</sup>, 何立风<sup>1</sup>, 王 鑫<sup>1</sup>, 姚 斌<sup>1</sup>, 巢宇燕<sup>2</sup>, 王亚妮<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 日本名古屋产业大学 环境商务信息学院, 爱知县 尾张旭市 488-8711)

**摘 要:**基于 BM 算法和 Horspool 算法,提出了一种简单且高效的模式串匹配算法.将匹配成功部分的每个字符作用于坏字符移动策略以获得多个移动参考量,从这多个参考量中选择最大值作为模式串的当前移动量.模式串在每个不匹配位置的移动量可以仅根据模式串预先计算获得.实验结果表明,该算法在任意不匹配位置所给出的移动量均是当前模式串的最大移动量,提高了模式串匹配的效率.

**关键词:**模式匹配; 字符串匹配; BM 算法; Horspool 算法

**中图分类号:**TP393.0      **文献标志码:**A

## An efficient pattern matching algorithm for string searching

ZHAO Xiao<sup>1</sup>, HE Li-feng<sup>1</sup>, WANG xin<sup>1</sup>, YAO Bin<sup>1</sup>,  
CHAO Yu-yan<sup>2</sup>, WANG Ya-ni<sup>1</sup>

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Faculty of Environment, Information and Business, Nagoya Sangyo University, Aichi 488-8711, Japan)

**Abstract:** According to the analysis of the famous BM algorithm and the Horspool algorithm, we propose a simple and efficient pattern matching algorithm for string searching. When a mismatch happens, for shifting the pattern to the right, the shift amount in the Horspool algorithm is computed by using the rightmost character of the current text substring to the bad-character strategy. In comparison, the shift amount of our algorithm is the maximum one among all the shift amounts computed by using each of the already-matched characters. The maximum shift amount for each mismatch position of the pattern can be pre-computed by using the pattern only. Experimental results demonstrated that our algorithm can obtain a larger shift amount for a mismatch, and thus enhanced the efficiency of pattern matching for string searching.

**Key words:** pattern matching; string searching; BM algorithm; Horspool algorithm

\* 收稿日期:2016-09-19

基金项目:国家自然科学基金项目(61601271,61471227,61603234); 陕西省科技厅科技计划项目(2016SF-444); 陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(16JK1087)

作者简介:赵 晓(1978—),女,陕西西安人,讲师,在读博士研究生,研究方向:模式识别



## 0 引言

模式串匹配操作是计算机科学领域中的一种基本运算,常用于解决在一个大文本中查找给定模式串是否存在的问题.模式串匹配操作被广泛应用于信息检索、病毒检测、计算生物学、拼写检查等研究领域.提高模式串匹配处理效率是信息科学和计算机科学领域的重要研究之一<sup>[1]</sup>.

从 1977 年至今,在模式串匹配问题上取得了许多的研究成果,其中最著名的算法是 Boyer-Moore(BM)算法<sup>[2]</sup>.自从 BM 算法提出后,研究者对其进行了许多改进<sup>[3-8]</sup>,Horspool 算法为最有效的简化算法之一<sup>[3]</sup>,且在入侵检测中有较好的应用<sup>[9]</sup>.

本文结合 BM 算法和 Horspool 算法处理中的坏字符策略,提出一种高效、简单的模式串匹配算法.当不匹配发生时,新提出算法确保了模式串向前的移动量总是最大值.实验结果表明,该算法要比 Horspool 算法更加有效.

## 1 BM 算法和 Horspool 算法的基本原理

为了描述方便,在本文的图中用 text 表示文本串;用 pattern 表示待匹配的模式串;当前用于匹配的文本子串用  $t[i] \cdots t[i+m-1]$  ( $0 \leq i \leq n-m$ ),其中  $i$  表示当前文本子串的起始位置, $n$  表示文本串的长度, $m$  表示待匹配子串的长度;模式串 pattern 中的字符用  $p[0] \cdots p[m-1]$  表示,其中  $m$  用于表示模式串的长度.

### 1.1 BM 算法基本原理

1977 年,Boyer 和 Moore 提出了著名的 BM 模式串匹配算法<sup>[2]</sup>,该算法从右向左对模式串  $p[0] \cdots p[m-1]$  和当前文本子串  $t[i] \cdots t[i+m-1]$  进行匹配检查.当  $p[j]$  和  $t[i+j]$  不匹配发生时(图 1(a)所示),BM 算法通过两种策略(坏字符移动策略和好后缀移动策略)计算模式串的移动量,并选择其中的最大值作为模式串向前的移动量.

坏字符移动策略利用字符  $t[i+j]$  来计算模式串的移动量,表示为  $skip1[t[i+j]]$ .当字符  $t[i+j]$  不是模式串中的字符时,由于  $t[i+j]$  与模式串中的任何字符都无法匹配,故可以将模式串向前移动至字符  $t[i+j]$  之后,使模式串的第一个字符和字符  $t[i+j+1]$  对齐.相应的模式串移动量为  $skip1[t[i+j]] = j+1$ ,如图 1(b)所示.另一方面,如果字符  $t[i+j]$  与模式串中的字符  $p[k]$  相同,通过移动模式串使  $t[i+j]$  与  $p[k]$  对齐时,所对应的文本子串和模式串就有完全匹配的可能,需要进一步检验.这时的模式串移动量为  $skip1[t[i+j]] = j-k$ ,如图 1(c)所示.很明显,根据给定的模式串,

对于文本中的任何字符  $\alpha$ ,可以预先计算出  $skip1[\alpha]$ .

好后缀移动策略根据不匹配发生前匹配成功部分(图 1(a)中灰色的部分,也就是  $t[i+j+1] \cdots t[i+m-1] = p[j+1] \cdots p[m-1]$ )来计算模式串的另一个移动量  $skip2[j]$ .计算的依据是查看子串  $p[j+1] \cdots p[m-1]$  与模式串  $p[0] \cdots p[m-1]$  中的子串是否存在有完全匹配或者部分匹配的子串,例如存在  $p[j+1] \cdots p[m-1] = p[g+1] \cdots p[m-1+g-j]$  并且  $p[j] \neq p[g]$  ( $0 \leq g < j$ ) 的子串时,模式串向前移动量为  $skip2[j] = j-g$ ,匹配结果如图 1(d)所示.当模式串中不存在有匹配的任何子串时,  $skip2[j] = m$ ,匹配结果如图 1(e)所示.  $skip2[j]$  可以根据模式串和  $j$  的值预先算出.

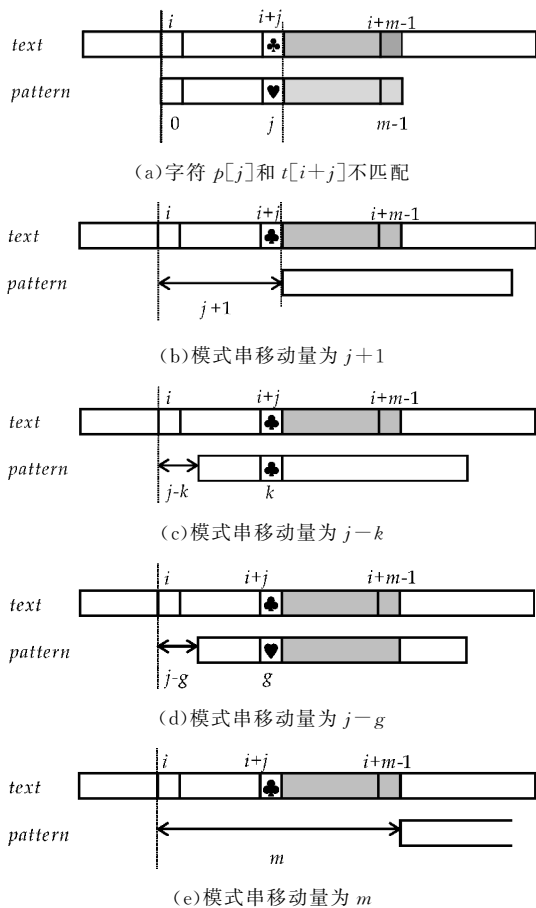


图 1 BM 算法工作原理图

当  $p[j]$  和  $t[i+j]$  不匹配时,即  $p[j] \neq t[i+j]$ ,BM 算法选择  $skip1[t[i+j]]$  和  $skip2[j]$  中的最大值作为模式串向前的移动量.

### 1.2 Horspool 算法基本原理

Horspool 算法是一种简化的 BM 算法,当不匹配发生时,Horspool 仅利用 BM 算法中的坏字符移动策略计算模式串向前的移动量<sup>[3]</sup>.

如图 2 所示,当  $p[j]$  和  $t[i+j]$  发生不匹配时(如图 2(a)所示),Horspool 算法使用当前文本子

串的最右边的字符  $t[i+m-1]$  作为坏字符, 利用坏字符策略计算模式串的移动量. 如果  $t[i+m-1]$  不出现在  $p[0] \cdots p[m-2]$  中, 可以将模式串向前移动至字符  $t[i+m-1]$  之后, 移动量为  $skip[t[i+m-1]] = m$ , 如图 2(b) 所示; 反之, 如果  $t[i+m-1] = p[k] (0 \leq k < m-1)$ , 将模式串向前移动至  $t[i+m-1]$  与  $p[k]$  对齐时, 所对应的文本子串有可能与模式串完全匹配. 这时的移动量为  $skip[t[i+m-1]] = m-1-k$ , 如图 2(c) 所示. 如果有多个  $k$  满足上述条件, 与 BM 算法的情况类似, 应采用最大的  $k$  值进行计算. 尽管 Horspool 算法仅使用坏字符移动策略来计算模式串的移动量, 但由于避免了 BM 算法中的选择计算, 在一般情况下, Horspool 算法还是比 BM 算法更为有效<sup>[10]</sup>.

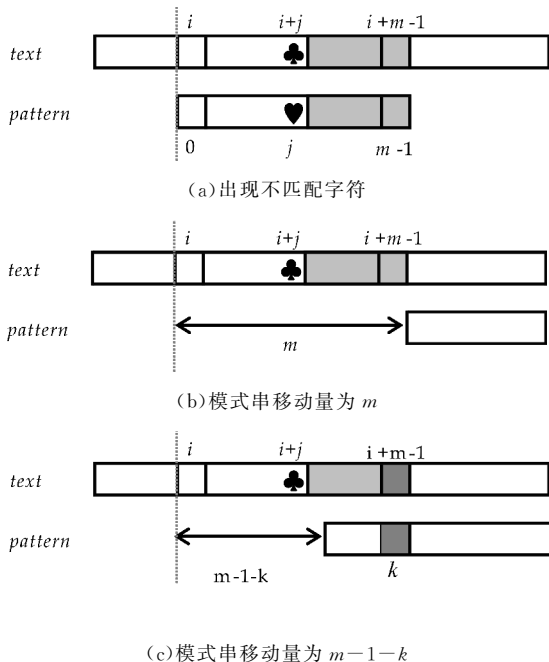


图 2 Horspool 算法工作原理图

## 2 本文算法的基本原理

提高模式串匹配算法效率的有效方法之一是在不匹配发生后尽可能地加大模式串向前的移动量. 如上所述, 当发现  $p[j]$  和  $t[i+j]$  不匹配时, Horspool 算法将  $t[i+m-1]$  用于坏字符移动策略来计算模式串的移动量, 该移动量表示为  $skip[t[i+m-1]]$ . 但实际上, 按照 Horspool 算法的思路,  $t[i+j+1]$  和  $t[i+m-2]$  之间的任何一个文本字符也都可以用于坏字符移动策略, 在  $t[i+m-1]$  上获得的移动量并不一定是最大的.

例如, 在图 3 所示的文本实例中, 假设当前的文本子串是 nations, 模式串是 seasons, 其中模式串长度  $m=7$ . 在下标 3 位置出现不匹配时, 字符  $t[i+m-1]$  是 s, 即  $t[i+6]=s$ , 用 Horspool 算法计算得到的移动距离是 3, 然而, 如果用字符  $t[i+$

5], 即字符 n 计算得到的移动距离是 6, 显然这个移动量比用 Horspool 算法计算得到的移动量大.

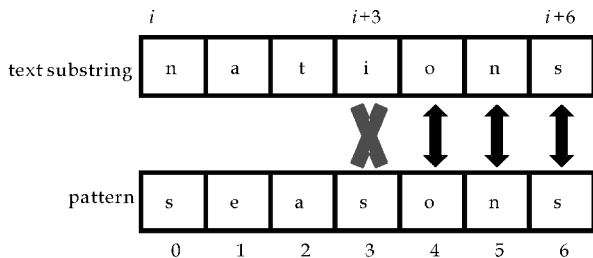


图 3 用于解析本文算法基本原理的文本实例

为了获得尽可能大的移动量, 在  $p[j]$  和  $t[i+j]$  不匹配时, 将  $t[i+j+1] \cdots t[i+m-1]$  (也就是  $p[j+1] \cdots p[m-1]$ ) 之间的每一个字符  $t[i+k]$  (也就是  $p[k]$ ) 作为坏字符, 用于坏字符移动策略计算出移动参考值  $\Delta(k)$ , 然后从移动参考值  $\Delta(j+1), \cdots, \Delta(m-1)$  中选取最大值作为模式串的移动量, 显而易见,  $skip[j] = \max\{\Delta(j+1), \cdots, \Delta(m-1)\}$ , 大于至少等于 Horspool 算法计算出的移动量  $skip[t[i+m-1]]$ .

还是图 3 的实例, 在图 4 中给出了两种不同算法的预处理结果. 图 4(a) 是 Horspool 算法的预处理结果, 图 4(b) 是本文算法的预处理结果. 从图 4(a) 可以看出, 因为  $t[i+6]=s$ , 不管在任何位置出现不匹配时, Horspool 算法给出的模式串的移动量始终都等于  $TD(s)$ , 即就是 3. 而本文算法的移动量是和 mismatch 出现的位置有关, 当在下标位置 0 到 4 任一位置出现不匹配时, 模式串的移动量是 6, 当在下标位置 5 和 6 任一位置出现不匹配时, 模式串的移动量是 3. 可见, 本文算法的模式串移动量始终大于等于 Horspool 算法的模式串移动量.

根据模式串和 BM 算法的坏字符策略很容易实现本文算法的预处理部分. 从右向左计算模式串的移动量, 用  $skip[j] (0 \leq j \leq m-1)$  表示, 其中  $skip[j] (0 \leq j \leq m-2)$  是用本文算法预处理计算得到,  $skip[m-1]$  等于 Horspool 算法的移动量  $skip[t[i+m-1]]$ . 在本文算法中分两步骤完成预处理, 计算  $skip[j] (0 \leq j \leq m-2)$  值的计算分两步完成. 首先, 计算移动参考值  $\Delta(j) (0 \leq j \leq m-2)$ , 其中已知  $\Delta(m-2) = TD(p(m-1))$ ,  $TD(p(m-1))$  表示用坏字符  $p(m-1)$  计算得到的移动量. 用于计算参考值  $\Delta(j)$  的模式子串是  $p[0] \cdots p[j]$ , 坏字符是  $p[j+1]$ , 根据坏字符策略计算得到参考值  $\Delta(j)$ . 假设  $k$  是满足  $p[j+1] = p[k]$  的最大值, 其中  $0 \leq k \leq j$ , 那么  $\Delta(j) = j+1-k$ . 其次, 基于参考值  $\Delta(j) (0 \leq j \leq m-2)$  计算移动量  $skip[j] (0 \leq j \leq m-2)$ . 开始  $skip[m-2]$  被赋值为  $\Delta(m-2)$ , 接下来计算其它  $skip[j]$  的值, 每一个  $skip[j]$  的值都是选自  $\Delta(j)$  和  $skip[j+1]$  中的最大值. 例如, 如果  $\Delta(m-3) > skip[m-2]$ , 那么  $skip$

$[m-3]=\Delta(m-3)$ , 否则  $skip[m-3]=skip[m-2]$ . 显然,  $skip[j]$  是从  $\Delta(j)$  到  $\Delta(m-2)$  中所有移动量的最大值.

character	s	e	a	o	n
TD	3	5	4	2	1

(a) Horspool 算法的预处理结果

character		s	e	a	s	o	n	s
position	-1	0	1	2	3	4	5	6
$\Delta(j)$		2	3	3	5	6	3	
skip	6	6	6	6	6	6	3	TD[t[i+m-1]]

(b) 本文算法的预处理结果

图 4 两种不同算法的预处理结果

本文算法计算所有的  $skip[j](j=0,\cdots,m-2)$  的预处理如下所示:

```
/* 第一步, 计算  $\Delta(j) * /$   
 $\Delta(m-2) = TD[p[m-1]];$   
for( $j = m-3; j \geq 0; j--$ )  
    for( $i = j; i \geq 0; i--$ )  
        if( $p[i] = p[j+1]$ )  
             $\Delta(j) = j+1-i;$   
/* 第二步, 计算移动量  $skip[j] * /$   
 $skip[m-2] = \Delta(m-2);$   
for( $j = m-3; j \geq 0; j--$ )  
    if( $\Delta(j) > skip[j+1]$ )  
         $skip[j] = \Delta(j);$   
    else  $skip[j] = skip[j+1];$ 
```

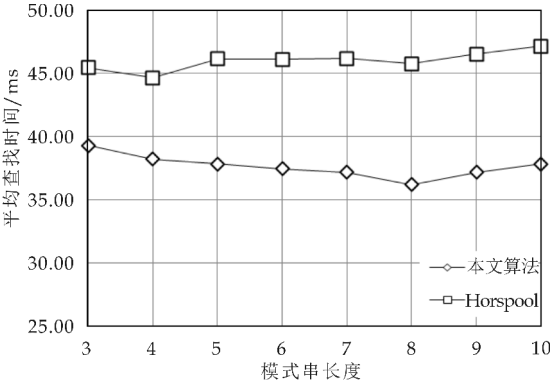
显然, 根据模式串很容易计算每一个位置的移动量, 实现预处理过程.

3 实验结果

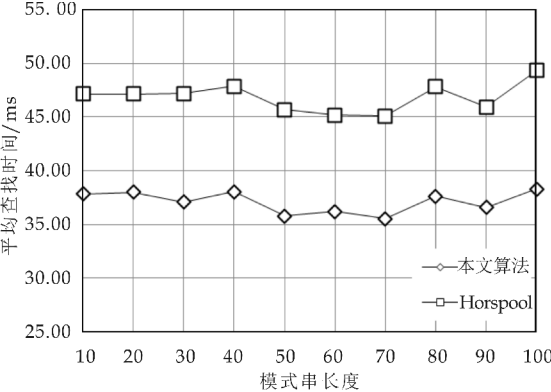
为了有效的比较本文算法和 Horspool 算法的效率, 作者选用两种不同的文本对两种算法进行测试, 这两种文本分别是: 二进制文本和 DNA(Deoxyribonucleic acid) 序列, 所有测试使用的源数据均下载自网站 SMART, 其中二进制文本大小为 5.0 MB, DNA 序列大小为 4.5 MB. 实验所用的各种类型及不同长度的模式串均随机产生于以上的源数据. 实验运行时间单位为毫秒.

(1) 实验 1: 测试文本为 5.0 MB 二进制文本, 模式串的长度从 3 到 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 等共选取了 18 种, 其中长度从 3 到 7 的模式串测试了 0 和 1 的所有组合情况, 其他长度的模式串均随机从测试文本中选取了 100 个模式串用于实验, 实验结果如图 5 所示. 其中, 图 5(a) 为模式串长度从 3 到 10 的测试结果, 图 5(b) 为模式串长度为 10, 20 直到 100 的测试结果. 从图 5(a) 和图 5(b) 的匹配结果发现, 几乎在所有匹配长度上,

均提高了 10 ms 的匹配时间.



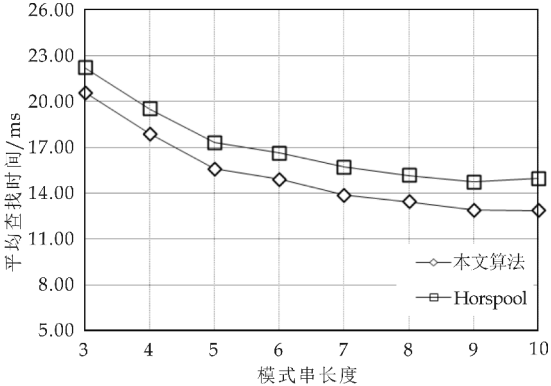
(a) 模式串长度为 3-10



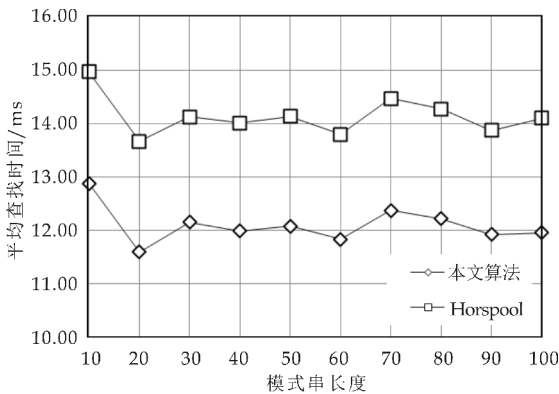
(b) 模式串长度为 10-100

图 5 两种算法在二进制文本上平均运行时间比较

(2) 实验 2: 测试文本为 4.5 MB 的 DNA 序列, 模式串长度的选取同实验 2, 其中模式串长度为 3 的模式串有 64 个, 其它长度的 100 个模式串均从 DNA 序列中随机选取的, 实验结果如图 6 所示. 图 6(a) 是模式串长度从 3 到 10 的实验结果, 图 6(b) 是其他模式串长度的实验结果. 从图 6(a) 和 6(b) 来看, 本文算法均比 Horspool 算法的效率, 但是模式串长度不同, 效率提高的程度不同, 图 6(a) 的结果显然没有图 6(b) 的提高效率程度高, 所实现的效率与模式串长度成正比.



(a) 模式串长度为 3-10



(b)模式串长度为 10—100

图 6 两种算法在 DNA 序列上的平均匹配时间

本文算法对基本模式串匹配算法 BM 的坏字符策略进行改进,实现了任一位置不匹配时,均有大于或等于同为坏字符策略实现匹配的 Horspool 算法的移动量。算法的基本思想简单、容易实现,在不同性质的实验数据上测试结果有效。

4 结论

本文提出了一种有效的模式串匹配算法。当不匹配出现时,按照 BM 算法的坏字符策略计算当前已经匹配的每个字符的移动量为参考量,并从多个参考量中选择一个最大值作为模式串当前的移动量,任意位置的移动量均可以通过预处理计算得到。实验结果表明:在不匹配出现时,本文算法获得的模式串移动量总是最大的,从而有效地提高了模

式串的匹配效率。模式匹配算法已被广泛地应用于入侵检测和情报检索等系统中,并随着信息技术的不断发展,对于检索效率提出了更高的要求,高效率的匹配算法的提出具有极大的现实意义。本文作者的下一步工作将本文算法思想和其它模式串匹配技术相结合应用于病毒检测及 DNA 检测中。

参考文献

[1] 范洪博,姚念民. 一种高速精确单模式串匹配算法[J]. 计算机研究与发展,2009,46(8):1 341-1 348.  
[2] R. Boyer, J. Moore. A fast string searching algorithm[J]. Communications of the ACM,1977,20(10):762-772.  
[3] R. N. Horspool. Practical fast searching in strings[J]. Software-Practice & Experience,1980,10(6):501-506.  
[4] M. Sunday. A very fast substring search algorithm[J]. Communications of the ACM,1990,33(8):132-142.  
[5] Zhao X, Li S, Yang Y, et al. A new substring searching algorithm[J]. Ieice Transactions on Information & Systems,2014, E97-D(7):1 893-1 896.  
[6] 胡金柱,熊春秀,舒江波,等. 一种改进的字符串模式匹配算法[J]. 模式识别与人工智能,2010,23(1):103-106.  
[7] 李明月,张善卿,陆剑锋,等. 一种改进的 Sunday 匹配算法[J]. 杭州电子科技大学学报,2015,35(1):93-96.  
[8] 韩光辉,曾 诚. Boyer-Moore 串匹配算法的改进[j]. 计算机应用,2014,34(3):865-868.  
[9] Sun Kelei. Fast algorithm for pattern matching in intrusion detection system[J]. Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science),2006,26(3):52-55.  
[10] G. Navarro, M. Raffinot. Flexible pattern matching in strings[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2002:19-22.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 182 页)

[4] Paulo Cortez, Antonio Cerdeira, Fernando Almeida, et al. Modeling wine preferences by data mining from physico-chemical properties[J]. Decision Support Systems,2009,47(4):547-553.  
[5] 徐海涛. 改进的近似支持向量机在葡萄酒质量鉴定中的应用[J]. 安徽农业科学,2010,38(29):16 105-16 106.  
[6] 刘延玲. 新的 Hopfield 神经网络分类器在葡萄酒质量评价中的应用[J]. 价值工程,2012,35(2):181-182.  
[7] Jose A. Seas, Bartosz Krawczyk, Michal Wozniak. Analyzing the oversampling of different classes and types of examples in multi-class imbalanced datasets [J]. Pattern Recognition,2016,3(12):164-178.  
[8] 黄久玲. 面向失衡数据集的集成学习分类方法及其应用研究[D]. 黑龙江:哈尔滨理工大学,2015.  
[9] Zhong liang Zhang, Bartosz Krawczyk, Salvador Garcia, et al. Empowering one-vs-one decomposition with ensemble learning for multi-class imbalanced[J]. Knowledge-Based Systems,2016,5(48):251-263.  
[10] 顾燕萍,赵文杰,吴占松. 最小二乘支持向量机鲁棒回归算法研究[J]. 清华大学学报(自然科学版),2015,55(4):396-402.  
[11] 袁兴梅,杨 明,杨 杨. 一种面向不平衡数据的结构化

SVM 集成分类器[J]. 模式识别与人工智能,2013,26(3):315-320.  
[12] 吕 锋,李 翔,杜文霞. 基于 MultiBoost 的集成支持向量机分类方法及其应用[J]. 控制与决策,2015,30(1):81-85.  
[13] 李 勇,刘战东,张海军. 不平衡数据的集成分类算法综述[J]. 计算机应用研究,2014,31(5):1 287-1 291.  
[14] 李秋洁,茅耀斌. 基于数据重平衡的 AUC 优化 Boosting 算法[J]. 自动化学报,2013,39(9):1 467-1 475.  
[15] Ebenezer Owusu, Yong Zhao Zhan, Qi Rong Mao. An SVM-adaBoost-based face detection system[J]. Journal of Experimental & Theoretical Artificial Intelligence,2014,26(4):477-491.  
[16] 李 奎,任越美. 基于改进 AdaBoost 集成学习的空间目标识别[J]. 计算机系统应用,2015,32(8):202-205.  
[17] 魏 峻. 一种有效的支持向量机参数优化算法[J]. 计算机技术与发展,2015,25(12):97-100,104.  
[18] Paulo Cortez. Center for machine learning and intelligent systems[DB/OL]. <http://archive.ics.uci.edu/ml/datasets/Wine+Quality>,2009-10-07.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0188-05

# 一类具有时滞脉冲的口腔恒化器模型的动力学性态分析

卢 琨, 曹 慧, 王 莉

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**研究了一类单资源和两种微生物的时滞脉冲口腔系统的恒化器模型. 利用脉冲微分方程比较定理、持久性理论和 Floquet 算子理论讨论了模型灭绝周期解的存在性; 给出了灭绝周期解全局吸引性的临界条件; 得到了系统持久性的充分条件. 最后在满足条件  $\theta_1 < 1 | \theta_2 > 1$  时, 利用数值模拟结果说明本文的主要结论.

**关键词:**口腔系统; 恒化器模型; 时滞; 脉冲; 持久性

**中图分类号:**O175      **文献标志码:**A

## Analysis of a class of oral chemostat model with time delay and pulse input

LU Kun, CAO Hui, WANG Li

(School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**An oral chemostat model with periodic pulse and time delay is discussed in this paper. Using the comparison theorem of impulsive differential equations, persistence theory and floquet operator theory, the existence of the microorganism-free periodic solution is proved, which is globally attractive under some critical conditions. Moreover, the sufficient conditions on permanence of the system is obtained. Finally, under the condition of  $\theta_1 < 1 | \theta_2 > 1$ , some numerical simulations are given to illustrate the main results.

**Key words:**oral cavity system; chemostat model; delay; pulse; persistence

### 0 引言

在日常生活中,人类的口腔异味已经成为一种疾病,影响着人类的沟通交流,是人类社交中的一种障碍,也直接影响着人类的身心健康.随着口腔保健意识的提高,越来越多的人开始重视这个问题.事实上,人类的口腔系统是一个生态系统,在这个生态系统中,存在着多种微生物,以及这些微生

物生长、繁殖所需要的营养液.这些微生物存在于口腔中的不同部位,并且共同竞争和拮抗.当这些微生物的生长和繁殖出现不平衡时,就会出现口腔中的微生物生长失衡,从而引发口腔异味.

恒化器是一种用于连续培养微生物的实验室装置,可用于模拟湖泊和海洋中单细胞藻类浮游植物的生长,在工业上主要用于发酵过程和废水处理.也有一些学者将恒化器模型应用于研究人类的

\* 收稿日期:2016-07-12  
基金项目:国家自然科学基金项目(11301314); 陕西省教育厅专项科研项目(15JK1081)  
作者简介:卢 琨(1980—),女,陕西西安人,讲师,硕士,研究方向:生物数学

口腔系统,但是相关的研究很少.文献[1-4]中分别建立了口腔系统的恒化器模型,并对这些模型进行了理论和数值分析.但是这些模型没有考虑微生物在吸取了营养液之后进行转化所需要的时间滞后作用.

在本文中,将基于文献[5],建立一类具有时滞脉冲作用的恒化器微生物培养模型,并应用于研究人类的口腔系统.本文考虑的一类具有脉冲时滞的口腔系统恒化器模型如下:

$$\begin{cases} x'(t) = -Dx - \frac{xy_1}{a_1+x} \cdot \frac{m_1}{V_1} - \frac{xy_2}{a_2+x} \cdot \frac{m_2}{V_2} \\ y_1'(t) = y_1(t-\tau) \left[ \frac{m_1 x(t-\tau)}{a_1+x(t-\tau)} \right] - Dy_1(t) \\ y_2'(t) = y_2(t-\tau) \left[ \frac{m_2 x(t-\tau)}{a_2+x(t-\tau)} \right] - Dy_2(t) \end{cases} \quad t \neq nT, \quad (1)$$

$$\begin{cases} \Delta x(t) = \gamma x^0 \\ \Delta y_1(t) = 0 \\ \Delta y_2(t) = 0 \end{cases} \quad t = nT, n \in Z_+,$$

式(1)中:  $x(t)$  表示  $t$  时刻营养基的浓度,  $y_1(t)$  和  $y_2(t)$  分别表示  $t$  时刻口腔中微生物的浓度,  $x^0$  表示进入口腔中的营养基的浓度.  $D$  是输出率,满足  $0 < D < 1$ ;  $m_1$  和  $m_2$  分别表示微生物  $y_1(t)$  和  $y_2(t)$  的最大增长率;  $a_1$  和  $a_2$  分别表示微生物  $y_1$  和  $y_2$  的半饱和常数;  $V_1$  和  $V_2$  分别表示微生物  $y_1$  和  $y_2$  的生长常数,即从营养基到微生物的转化率;  $T$  是脉冲周期;  $\gamma$  表示脉冲比例系数;  $\tau$  表示消化时滞,即营养基转化成微生物所需要的时间  $\Delta x(t) = x(t^+) - x(t)$ ,  $\Delta y_1 = y_1(t^+) - y_1(t)$ , 并且  $\Delta y_2(t) = y_2(t^+) - y_2(t)$ . 这里假设两种微生物的消化时滞是相同的.

系统(1)的初始条件为

$$\{\phi_1(s), \phi_2(s), \phi_3(s)\} \in C_+ = C([-\tau, 0], R_+^3), \quad \phi_i(0) > 0, i = 1, 2, 3. \quad (2)$$

## 1 主要结果

利用文献[6]中的方法,参考文献[7-12],首先给出一些有关时滞脉冲方程有用的引理和结论;接着,用脉冲微分方程比较定理、持久性理论和 Floquet 算子理论讨论模型的灭绝周期解的存在性,以及灭绝周期解全局吸引性的临界条件;最后,讨论系统的持久性.

### 1.1 定义

设  $R_+ = [0, +\infty)$ ,  $R_+^3 = \{x \in R^3 \mid x > 0\}$ , 函数  $f = (f_1, f_2, f_3)^T$ , 其中  $f_1, f_2, f_3$  分别是系统(1)的前三个方程右边所定义的函数.

令  $V: R_+ \times R_+^3 \rightarrow R_+$ , 则  $V$  属  $V_0$  类<sup>[13]</sup>, 若满足

下面的条件

(1) 对任意的  $x \in R_+^3, n \in Z_+, V$  在  $(nT, (n+1)T) \times R_+^3$  上是连续的且  $\lim_{(t,u) \rightarrow (nT^+, x)} V(t,u) = V(nT^+, x)$  存在.

(2)  $V$  关于  $x$  满足局部 Lipschitz 条件.

**定义 1**<sup>[13]</sup> 令  $V \in V_0$ , 对  $\forall (t,x) \in (nT, (n+1)T) \times R_+^3, V(t,x)$  关于系统(1)的右上导数定义为  $D^+ V(t,x) \in \limsup_{h \rightarrow 0^+} \frac{1}{h} [V(t+h, x+h f(t,x)) - V(t,x)]$ .

**定义 2**<sup>[14]</sup> 若存在常数,  $M \geq m > 0$ , 使  $m \leq x(t) \leq M, m \leq y_1(t) \leq M, m \leq y_2(t) \leq M$  对充分大的  $t$  成立, 则称系统(1)是一致持续生存的.

### 1.2 部分引理

**引理 1** 假设  $(\phi_1(t), \phi_2(t), \phi_3(t)) > 0, t \in (-\tau, 0)$ , 则系统(1)的解是严格正的.

**引理 2**<sup>[13]</sup> 令函数  $\omega \in PC'([0, \infty), R)$ , 满足以下不等式组

$$\begin{cases} \omega(t) \leq f(t)\omega(t) + g(t), t \neq \tau_k, t > 0 \\ \omega(\tau_k^+) \leq f_k \omega(\tau_k) + g_k, t = \tau_k, k \in N \\ \omega(0^+) \leq \omega_0 \end{cases} \quad (3)$$

此处  $f(t), g(t) \in PC'([0, \infty), R), f_k(f_k > 0), g_k, \omega_0$  是常数, 对任意  $t > 0$  有

**引理 3**<sup>[15]</sup> 考虑下面的时滞微分方程:

$$\frac{dx(t)}{dt} = r_1 x(t-\tau) - r_2 x(t),$$

其中  $r_1, r_2, \tau$  都是正数;  $x(t) > 0, t \in [-\tau, 0]$ . 则有

(1) 如果  $r_1 < r_2$ , 则  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$ ;

(2) 如果  $r_1 > r_2$ , 则  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = +\infty$ .

### 1.3 微生物灭绝周期解的存在性

当  $y_1(t) = y_2(t) = 0$  时, 系统(1)可变为下面的系统

$$\begin{cases} x' = -Dx, t \neq nT, \\ \Delta x = \gamma x^0, t = nT. \end{cases} \quad (4)$$

通过直接计算系统(4)就可得到下面的引理 4:

**引理 4** 系统(4)有一个正周期解  $x^*(t)$ , 且对系统(4)的任一解  $x(t)$ , 当  $t \rightarrow \infty$  时, 有  $|x(t) - x^*(t)| \rightarrow 0$ , 此处  $x^*(t) = \frac{\gamma x^0 e^{-D(t-nT)}}{1 - e^{-DT}}, t \in (nT, (n+1)T]$ . 引理 4 说明系统(1)存在一个灭绝周期解  $(x^*(t), 0, 0)$ . 下面开始讨论灭绝周期解的全局吸引性.

#### 1.4 微生物灭绝周期解的全局吸引力

**定理 1** 令  $(x(t), y_1(t), y_2(t))$  是系统(1)的任意解,若  $\theta_1 < 1$ , 则微生物灭绝周期解  $(x^*(t), 0, 0)$  是全局吸引的, 其中  $\theta_1 = \frac{\gamma\mu_1 x^0}{D(1-e^{-DT})}$ ,  $\mu_1 = \max\left(\frac{m_1}{a_1}, \frac{m_2}{a_2}\right)$ .

**证明:** 因为  $\theta_1 < 1$ , 选择  $\epsilon > 0$  足够小, 使得

$$\mu_1 \left( \frac{\gamma x^0}{1-e^{-DT}} + \epsilon \right) < D \quad (5)$$

由系统(1)可得,  $x' \leq -Dx$ .

考虑下面的脉冲微分方程系统

$$\begin{cases} z' = -Dz, t \neq nT, \\ \Delta z = \gamma x^0, t = nT, n \in Z_+. \end{cases} \quad (6)$$

由于(6)的周期解与(4)的周期解相同, 即  $z^*(t) =$

$$x^*(t) = \frac{\gamma x^0 e^{-D(t-nT)}}{1-e^{-DT}}, t \in (nT, (n+1)T].$$
 利用引

理 4 可知  $x^*(t)$  是全局吸引的.

令  $(x(t), y_1(t), y_2(t))$  是系统(1)具有初值条件(2)的解, 且  $x(0) = x_0 > 0$ ,  $z(t)$  是系统(6)具有初值  $z(0^+) = x_0$  的解, 由引理 4 可知, 对于任意的  $\epsilon > 0$ , 存在  $n_1 \in N$ , 使得对于任意的  $t > n_1 T$ , 有

$$x(t) < z(t) < z^*(t) + \epsilon < \frac{\gamma x^0}{1-e^{-DT}} + \epsilon \triangleq \eta \quad (7)$$

由系统(1)的第 2, 3 个方程, 结合(7)可得

$$\begin{cases} y_1' \leq \mu_1 \eta y_1(t-\tau) - D y_1(t) \\ y_2' \leq \mu_1 \eta y_2(t-\tau) - D y_2(t) \end{cases} \Bigg\} t > n_1 T \quad (8)$$

考虑如下的比较系统:

$$\begin{cases} z_2' = \mu_1 \eta z_2(t-\tau) - D z_2(t) \\ z_3' = \mu_1 \eta z_3(t-\tau) - D z_3(t) \end{cases} \Bigg\} t > n_1 T \quad (9)$$

由式(5)和(7)有  $\mu_1 \eta < D$ .

由引理 3 可知  $\lim_{t \rightarrow \infty} z_2(t) = 0, \lim_{t \rightarrow \infty} z_3(t) = 0$ .

因为  $y_1(s) = z_2(s) = \phi_2(s) > 0, y_2(s) = z_3(s) = \phi_3(s) > 0, s \in [-\tau, 0]$ , 由微分方程比较原理和解的正性可知当  $t \rightarrow \infty$  时,  $y_1(t) \rightarrow 0, y_2(t) \rightarrow 0$ . 因此存在足够小的正数  $\epsilon_1, \epsilon_2$  以及正整数  $n_2 (n_2 T > n_1 T + \tau)$ , 对任意的  $t > n_2 T, y_1(t) < \epsilon_1, y_2(t) < \epsilon_2$ .

由系统(1)有  $-Dx - \frac{\mu_1}{V_1} \epsilon_1 x(t) - \frac{\mu_1}{V_2} \epsilon_2 x(t) \leq$

$\frac{dx}{dt} \leq -Dx(t), t > n_2 T$  令  $(z_4(t), z_5(t))$  分别是下面系统的任一解,  $(z_4^*(t), z_5^*(t))$  是其正周期解.

$$\begin{cases} z_4'(t) = -D z_4(t) - \frac{\mu_1}{V_1} \epsilon_1 z_4(t) - \frac{\mu_1}{V_2} \epsilon_2 z_4(t) \\ z_5'(t) = -D z_5(t) \\ \Delta z_4 = \gamma x^0 \\ \Delta z_5 = \gamma x^0 \end{cases} \Bigg\} t \neq nT \quad (10)$$

$$\text{此时, } z_4^*(t) = \frac{\gamma x^0 e^{-(D+\frac{\mu_1 \epsilon_1}{V_1} + \frac{\mu_1 \epsilon_2}{V_2})(t-nT)}}{1 - e^{-(D+\frac{\mu_1 \epsilon_1}{V_1} + \frac{\mu_1 \epsilon_2}{V_2})T}}, z_5^*(t) = x^*(t)$$

$= \frac{\gamma x^0 e^{-D(t-nT)}}{1 - e^{-DT}}, t \in (nT, (n+1)T]$ . 因此, 对任意的  $\epsilon_3 > 0$ , 存在一正整数  $n_3$ , 当  $t > n_3 T$  满足  $z_4^* - \epsilon_3 < x(t) < x^*(t) + \epsilon_3$ , 令  $\epsilon_1, \epsilon_2 \rightarrow 0$ , 当  $t$  足够大时, 有  $x^*(t) - \epsilon_3 < x(t) < x^*(t) + \epsilon_3$ . 因此有  $x(t) \rightarrow x^*(t), t \rightarrow \infty$ . 定理得到证明.

#### 1.5 持久性

首先证明系统(1)的所有解是一致有界的.

**定理 2** 系统(1)的任意正解  $(x(t), y_1(t), y_2(t))$ , 当  $t$  足够大时, 存在一常数  $M > 0$ , 满足  $x(t) \leq M, y_1(t) \leq M, y_2(t) \leq M$ .

**证明:** 令  $V(t) = V_1 V_2 x(t) + V_2 y_1(t + \tau) + V_1 y_2(t + \tau)$ , 则  $V(t) \in V_0$ .

沿系统(1)求导有

$$\begin{cases} D^+ V(t) = -DV(t), t \neq nT, \\ V(t^+) = V(t) + \gamma V_1 V_2 x^0, t = nT. \end{cases}$$

显然可以选择任意的  $K > 0$ , 满足

$$\begin{cases} D^+ V(t) \leq -DV(t) + K, t \neq nT, \\ V(t^+) = V(t) + \gamma V_1 V_2 x^0, t = nT. \end{cases}$$

由引理 2 得

$$\begin{aligned} V(t) &\leq \left( V(0^+) - \frac{K}{D} \right) e^{-Dt} + \\ &\quad \frac{\gamma V_1 V_2 x^0 (1 - e^{nDT})}{1 - e^{-DT}} e^{-D(t-nT)} + \\ &\quad \frac{K}{D}, t \in (nT, (n+1)T]. \end{aligned}$$

因此  $V(t)$  是最终有界的, 故对系统(1)的任意正解  $(x(t), y_1(t), y_2(t))$ , 当  $t$  足够大时, 存在一常数  $M > 0$ , 使得  $x(t) \leq M, y_1(t) \leq M, y_2(t) \leq M$ .

**定理 3** 若  $\theta_2 > 1$ , 则系统(1)是持久的. 其中

$$\mu_2 = \min\left(\frac{m_1}{a_1}, \frac{m_2}{a_2}\right), \theta_2 = \frac{\gamma \mu_2 x^0}{D(e^{DT} - 1)}.$$

**证明:** 假设  $(x(t), y_1(t), y_2(t))$  是系统(1)具有初值条件的任一解, 由定理 2 有  $x(t) \leq M, y_1(t) \leq M, y_2(t) \leq M$ .

由系统(1)有

$$\frac{dx}{dt} \geq -\left(D + \frac{\mu_1 M}{V_1} + \frac{\mu_1 M}{V_2}\right)x(t).$$

考虑下面的比较系统

$$\begin{cases} \frac{du}{dt} = -\left(D + \frac{\mu_1 M}{V_1} + \frac{\mu_1 M}{V_2}\right)u(t), t \neq nT, \\ \Delta u(t) = \gamma x^0, t = nT. \end{cases} \quad (11)$$

根据引理 4 有

$$u^*(t) = \frac{\gamma x^0 e^{-(D+\frac{\mu_1 M}{V_1}+\frac{\mu_1 M}{V_2})(t-nT)}}{1 - e^{-(D+\frac{\mu_1 M}{V_1}+\frac{\mu_1 M}{V_2})T}}, t \in (nT, (n+1)T].$$

利用比较原理及引理 4, 对足够小的  $\epsilon_4 > 0$ , 有  $x(t) \geq u(t) > u^*(t) - \epsilon_4 > 0$ .

$$\text{令 } m_1 = \frac{\gamma x^0}{e^{(D+\frac{\mu_1 M}{V_1}+\frac{\mu_1 M}{V_2})T} - 1} - \epsilon_4 > 0, \text{ 当 } t \text{ 足够大}$$

时,  $x(t) \geq m_1$  成立.

系统(1)的第 2, 3 个方程可以改写成如下形式

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dt} = \left[ \frac{m_1 x(t)}{a_1 + x(t)} - D \right] y_1(t) - \frac{d}{dt} \int_{t-\tau}^t \frac{m_1 x(s)}{a_1 + x(s)} y_1(s) ds \\ \frac{dy_2}{dt} = \left[ \frac{m_2 x(t)}{a_2 + x(t)} - D \right] y_2(t) - \frac{d}{dt} \int_{t-\tau}^t \frac{m_2 x(s)}{a_2 + x(s)} y_2(s) ds \end{cases} \quad (12)$$

定义

$$\begin{aligned} V_1(t) &= y_1(t) + \frac{d}{dt} \int_{t-\tau}^t \frac{m_1 x(s)}{a_1 + x(s)} y_1(s) ds \\ V_2(t) &= y_2(t) + \frac{d}{dt} \int_{t-\tau}^t \frac{m_2 x(s)}{a_2 + x(s)} y_2(s) ds \end{aligned}$$

则  $V_i(t), i=1, 2$  沿系统(1)解曲线的导数为

$$\begin{cases} \frac{dV_1(t)}{dt} = \left[ \frac{m_1 x(t)}{a_1 + x(t)} - D \right] y_1(t) \\ \frac{dV_2(t)}{dt} = \left[ \frac{m_2 x(t)}{a_2 + x(t)} - D \right] y_2(t) \end{cases} \quad (13)$$

因为  $\theta_2 > 1$ , 存在  $y_1^*, y_2^* > 0$  和充分小的  $\epsilon_5$  满足

$$\gamma \frac{\mu_2 x^0}{e^{(D+\frac{\mu_1}{V_1} y_1^* + \frac{\mu_1}{V_2} y_2^*)T} - 1} - \mu_2 \epsilon_5 - D > 0 \quad (14)$$

可以断言, 对任意的  $t_0 > 0$ , 当  $t \geq t_0$  时,  $y_1(t) < y_1^*, y_2(t) < y_2^*$  不是恒成立的, 否则存在一个  $t_0 > 0$ , 使得对所有  $t > t_0, y_1(t) < y_1^*, y_2(t) < y_2^*$  总成立, 那么对于  $t \geq t_0$ , 由系统(1)的第一个方程有

$$\frac{dx}{dt} \geq -(D + \frac{\mu_1}{V_1} y_1^* + \frac{\mu_1}{V_2} y_2^*) x(t) \quad (15)$$

当  $t \geq t_0$  考虑下面的脉冲微分方程

$$\begin{cases} \frac{dz_6}{dt} = -(D + \frac{\mu_1}{V_1} y_1^* + \frac{\mu_1}{V_2} y_2^*) x(t), t \neq nT, \\ \Delta z_6 = \gamma x^0, t = nT \end{cases} \quad (16)$$

根据引理 4, 系统(16)的正周期解为

$$z_6^*(t) = \frac{\gamma x^0 e^{-(D+\frac{\mu_1}{V_1} y_1^* + \frac{\mu_1}{V_2} y_2^*)(t-nT)}}{1 - e^{-(D+\frac{\mu_1}{V_1} y_1^* + \frac{\mu_1}{V_2} y_2^*)T}}, t \in (nT, (n+1)T].$$

因此存在  $t_1 (t_1 > t_0 + \tau)$ , 当  $t \geq t_1$  时, 满足下面的不等式  $x(t) \geq z_6^*(t) - \epsilon_5 > 0$ ,

因而有

$$x(t) > \frac{\gamma x^0}{e^{(D+\frac{\mu_1}{V_1} y_1^* + \frac{\mu_1}{V_2} y_2^*)T} - 1} - \epsilon_5 \triangleq \eta_2, \quad (17)$$

结合(13)、(17)可得

$$\begin{cases} \frac{dV_1(t)}{dt} \geq \left[ \mu_2 \frac{\eta_2}{1 + \frac{M}{a_1}} - D \right] y_1(t) \\ \frac{dV_2(t)}{dt} \geq \left[ \mu_2 \frac{\eta_2}{1 + \frac{M}{a_2}} - D \right] y_2(t) \end{cases} \quad t > t_1 \quad (18)$$

以下只对(18)的第一个式子讨论.

令  $y_1' = \min_{t \in [t_1, t_1 + \tau]} y_1(t)$ , 即将表明对任意  $t \geq t_1$ ,

有  $y_1(t) \geq y_1'$ , 否则存在  $T_0 \geq 0$ , 对  $t_1 \leq t \leq t_1 + \tau + T_0$  满足  $y_1(t) \leq y_1', y_1(t_1 + \tau + T_0) = y_1'$  且  $y_1'(t_1 + \tau + T_0) \leq 0$ , 由系统(1)的第二个方程以及(14)可得

$$\begin{aligned} y_1'(t_1 + \tau + T_0) &\geq \left[ \frac{m_1 x(t_1 + T_0)}{a_1 + x(t_1 + T_0)} - D \right] y_1' > \\ \left[ \mu_2 \frac{\eta_2}{1 + \frac{M}{a_1}} - D \right] y_1' &> 0 \end{aligned}$$

推出矛盾. 所以当  $t \geq t_1$  时,  $y_1(t) \geq y_1'$  总是成立的. 由(18)的第一个式子以及(14)有

$$\frac{dV_1(t)}{dt} > \left[ \mu_2 \frac{\eta_2}{1 + \frac{M}{a_1}} - D \right] y_1' > 0, t \geq t_1,$$

即当  $t \rightarrow \infty$  时,  $V_1(t) \rightarrow \infty$ , 这与  $V_1(t)$  的有界性矛盾. 因此对任意  $t \geq t_0$  时,  $y_1(t) < y_1^*$  不是恒成立的, 同理可知  $y_2(t) < y_2^*$  也不是恒成立.

以下证明对于足够大的  $t$ , 有  $y_1(t) \geq m$ . 分两种情况.

① 如果  $t$  充分大时, 有  $y_1(t) \geq y_1^*$ .

② 如果  $y_1(t)$  关于  $y_1^*$  是振荡的.

令  $m = \min \left\{ \frac{y_1^*}{2}, y_1^* e^{-D\tau} \right\}$ , 对于第一种情况结

论是显然的. 对于第二种情况必存在充分大的  $t^*$ , 以及  $\xi > 0$  满足  $y_1(t^*) = y_1(t^* + \xi) = y_1^*$ , 且  $y_1(t) < y_1^*, t^* < t < t^* + \xi$ . 由于  $y_1(t)$  是连续且不受脉冲作用, 所以  $y_1(t)$  是一致连续的, 故存在  $\omega (0 < \omega < \tau, \omega$  的取值与  $t^*$  无关) 满足  $y_1(t) > \frac{y_1^*}{2}, t \in (t^*, t^* + \omega)$ . 如果  $\xi \leq \omega$  则结论得证. 如果  $\omega < \xi \leq \tau$ , 因  $y_1' \geq -Dy_1, y_1(t^*) = y_1^*$ , 由此可知  $y_1(t) \geq y_1^* e^{-D\tau}, t \in [t^*, t^* + \omega]$ , 若  $\xi > \omega$ , 则  $y_1(t) \geq m$  对  $t \in [t^*, t^* + \tau]$  是成立的. 而当  $t \in [t^* + \tau, t^* + \xi]$  时, 重复以上步骤, 仍然可以得到  $y_1(t) \geq m$ . 又因为  $[t^*, t^* + \xi]$  是任意选取的 (仅需  $t^*$  足够大), 故对足够大的  $t$ , 必有  $y_1(t) \geq m$ . 利用类似的方法



可以证  $y_2(t) \geq n$ , 其中  $n = \min\left\{\frac{y_2^*}{2}, y_2^* e^{-D\tau}\right\}$ , 定理得到证明.

2 数值模拟

在这个部分, 利用数值模拟的方法展示所得到的结论. 取  $a_1=0.1, a_2=0.1, T=2, m_1=0.2, m_2=0.1, V_1=0.3, V_2=0.2, x_0=0.5, y_0=2, z_0=1, x_{10}=x_0, y_{10}=y_0, z_{10}=z_0, \gamma=0.3, x^0=0.35$ .

当  $D=0.5$ , 可以得到  $\theta_1=0.066\ 44$ , 满足定理 1 的条件. 相应地可以得到图 1、图 2. 由图 1~2 可知, 当  $\theta_1 < 1$  时, 微生物会灭绝.

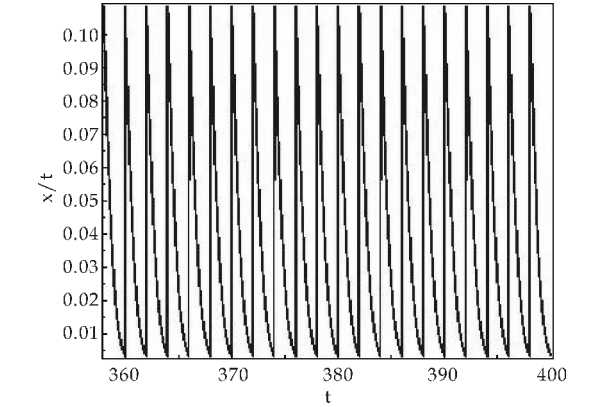


图 1 培养基  $x(t)$  的时间序列图

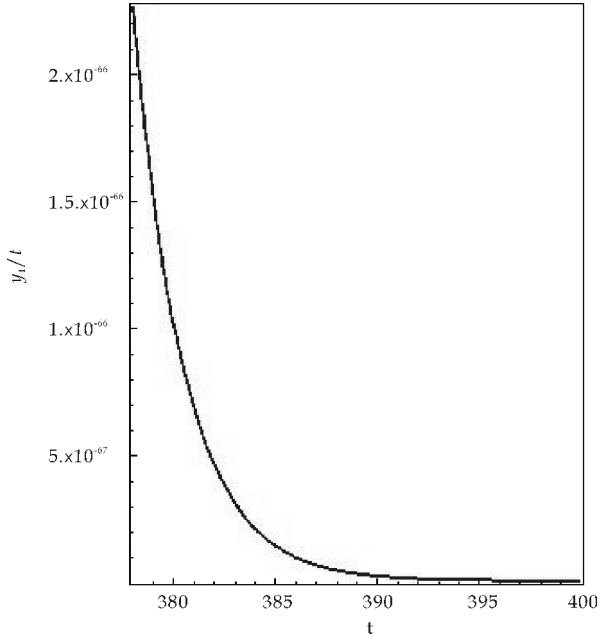


图 2 微生物  $y_1(t)$  的时间序列图

当  $D=0.046, \theta_2=2.368\ 7 > 1$  相应地可以得到图 3、图 4. 由图 3~4 可知, 当  $\theta_2 > 1$  时, 微生物会持久生存.

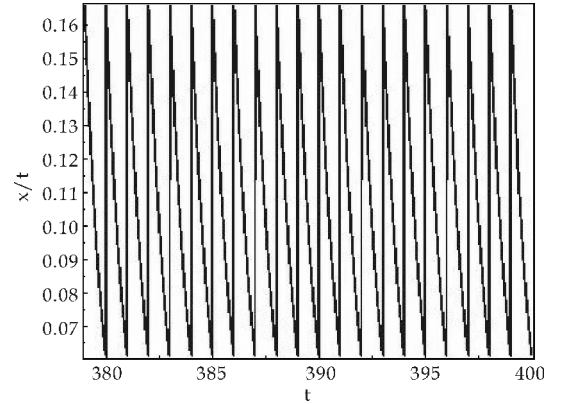


图 3 培养基  $x(t)$  的时间序列图

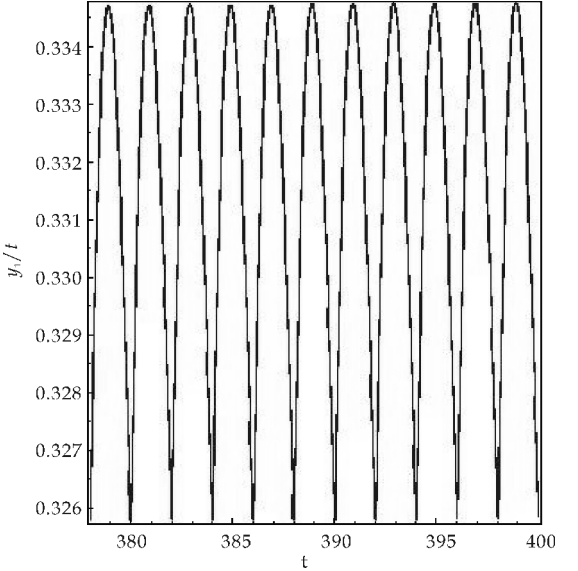


图 4 微生物  $y_1(t)$  的时间序列图

3 结论

本文建立了一类具有时滞脉冲作用和 Monod 型功能反应函数的口腔系统恒化器模型. 讨论了该模型微生物灭绝周期解的存在性; 证明了微生物灭绝周期解的全局吸引性的临界条件; 最后给出了系统持久的充分条件, 也通过数值模拟的方式展示了理论结果.

参考文献

[1] 乔伟民, 樊明文. 口腔恒化器的研制[J]. 口腔医学纵横, 1997, 13(3): 148-150.  
[2] 李鸣宇, 刘 正. 磷脂壁酸-葡萄糖基转移酶-葡聚糖相互作用对口腔链球菌粘附作用的影响[J]. 牙体牙髓牙周病学杂志, 1994, 4(2): 70-71.  
[3] 杨坤一, 信 鸽. 改进的口腔微生物种群模型及其 Lyapunov 稳定性[J]. 数学的实践与认识, 2012, 42(23): 157-163.



\* 文章编号:1000-5811(2017)01-0193-05

# 基于并列选择遗传算法的太阳影子定位方法

于 鹏<sup>1</sup>, 刘泽锋<sup>2</sup>, 郭改慧<sup>1</sup>, 陆金巧<sup>1</sup>, 吕 杨<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**根据“立竿见影”和竿影日照图的原理,提出了一种太阳影子定位方法.首先结合太阳高度角、太阳赤纬角,以理论影长和实际影长的相关系数最大和其误差平方和最小为目标函数建立了求太阳影子定位的多目标优化模型,并以测量地的经纬度作为设计变量,运用并行选择的遗传算法进行求解,实现了对测量地的精准定位.最后通过实例分析,指出与传统的枚举算法相比,本文采用的遗传算法的求解结果无论在精度还是在收敛速度上都优于传统的枚举算法.

**关键词:**太阳影子定位;多目标优化;并行选择;遗传算法

**中图分类号:**TP391

**文献标志码:**A

## Positioning method by the shadow of the sun based on parallel selected genetic lgorithm

YU Peng<sup>1</sup>, LIU Ze-feng<sup>2</sup>, GUO Gai-hui<sup>1</sup>, LU Jin-qiao<sup>1</sup>, LV Yang<sup>1</sup>

(1. School of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**According to the natural phenomenon that produces a shadow of objects under direct sunlight and the formation principle of stick sunlight shadow chart, the positioning method by the shadow of the sun is offered. Combined with relevant knowledge such as solar altitude and declination of sun. The multiple object optimization model, whose objective function is the maximum of correlation coefficient and the minimum of error sum of squares about practical and theoretical shadow's length, is built. Regarding longitude and latitude of measure area as design variables, the measure area is confirmed with parallelism selection genetic algorithm. In the analysis of case, compared with enumeration method, there is the truth that, the result by genetic algorithm is more accurate and the solution speed is faster than enumeration method.

**Key words:**positioning by the shadow of the sun; multiple object optimization; parallelism selection; genetic algorithm

\* 收稿日期:2016-07-21

基金项目:国家自然科学基金项目(11401356)

作者简介:于 鹏(1981—),男,宁夏永宁人,讲师,硕士,研究方向:不确定推理

0 引言

“立竿见影”现象揭示了在某地一根直立的杆，一天之内其影子的长度随太阳位置的变化而变化的自然规律，在这种自然现象中，影长的变化与杆所在的位置有着密切的联系。通过观察一个直杆的影长随时间的变化情况，确定直杆所在的位置，具有积极的科学意义与应用价值。例如在建筑物的采光设计<sup>[1]</sup>中，可以用竿影日照图的原理来求某地的建筑物投射的影长，进而来确定建筑物的采光条件。再比如在光伏阵列的设计<sup>[2]</sup>中，可以通过建立地理经纬度与影长的数学模型来求得光伏阵列所在地的遮挡物的影长变化，进而合理设计阵列的排布间距。因此，设计一种简洁实用的算法，来实现太阳影子的定位就显得尤为重要。

遗传算法是 20 世纪 70 年代兴起的一种全新的仿生优化算法，它是在模拟达尔文生物进化论和孟德尔遗传学理论上发展起来的一种概率优化搜索算法。遗传算法一经提出，便引起了广泛的关注<sup>[3-8]</sup>，众多作者根据不同的目的，提出了一系列改进的算法。例如，以解决单目标问题为目的的顺序选择、大变异、自适应等遗传算法，以及以解决多目标问题为目的的权重法、并列选择法、共享函数法等遗传算法<sup>[9]</sup>。如何运用遗传算法来解决太阳影子定位问题，是本文要解决的一个核心问题。在本文中，作者采用逆推的思想，结合太阳高度角、太阳赤纬角，建立了求太阳影子定位的多目标优化模型，并运用并行选择的遗传算法进行求解，实现了对测量地的精准定位。

1 太阳影子定位问题

1.1 设计变量确定

求解太阳影子定位问题的最终目的，是希望通过观察未知地点某一天内太阳影子的实际长度，从而确定该地的经、纬度，所以可以选取测量地的经、纬度作为设计变量。由于东西半球昼夜相反，而本文是以东半球为研究对象，所以设计变量的取值范围为：

$$-90^{\circ} \leq \varphi \leq 90^{\circ} \tag{1}$$

$$0^{\circ} < \theta \leq 180^{\circ} \tag{2}$$

1.2 目标函数的确定

实际影长已知，而通过给定经纬度的数值，可得到对应的理论影长，当理论影长接近或等于实际影长时，此时的经纬度值即为测量地点。为此，以理论影长和实际影长的接近程度作为优化的目标函数。由于一天内的影长变化为一个向量，而比较向量的接近程度可以从其方向（即变化规律）和数值

大小两方面比较。衡量变化规律的相似性用相关系数，相关系数越接近 1，则说明两个向量的变化规律越相似，衡量数值大小选用误差平方和，误差平方和越小说明两个向量的偏离程度越小。经过上述分析，建立以下两个目标函数：

$$z_1 = \min_{\varphi, \theta} (1 - R), R = R(S, S') \tag{3}$$

$$z_2 = \min_{\varphi, \theta} \sum_{i=1}^n (S_i - S'_i)^2 \tag{4}$$

式(3)~(4)中： $R$  为理论影长与实际影长的相关系数， $S$  为一天中实际影长组成的向量， $S'$  为理论影长。 $S'_i$  为一天中  $i$  时刻计算得到的影长， $S_i$  为一天中  $i$  时刻对应的实际影长。

1.3 约束条件

1.3.1 理论影长的计算

假设某天某时刻太阳的位置如图 1 所示，立于地面上的杆高为  $H$ ，太阳光线通过杆顶  $P$  点，在地面上形成一个影子点  $P'$ ，影子长度  $OP$  为  $S'$ ，太阳光线与地面的夹角为  $\alpha$ 。则其满足的数学表达为

$$S' = \frac{H}{\tan \alpha} \tag{5}$$

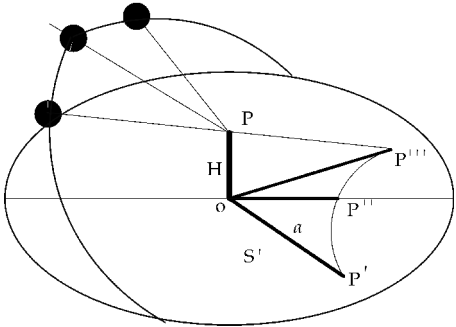


图 1 影子形成图

1.3.2 太阳高度角的计算

太阳高度角是指某地太阳光线与该地作垂直于地心的地表切线的夹角，它随地方时和太阳赤纬角的变化而变化。其计算公式<sup>[10]</sup>为：

$$\sin \beta = \sin \varphi \sin \sigma + \cos \varphi \cos \sigma \cos t \tag{6}$$

式(6)中： $\beta$  为太阳高度角， $\varphi$  为当地的纬度， $\sigma$  为太阳赤纬角， $t$  为地方时角，其位置如图 2 所示。

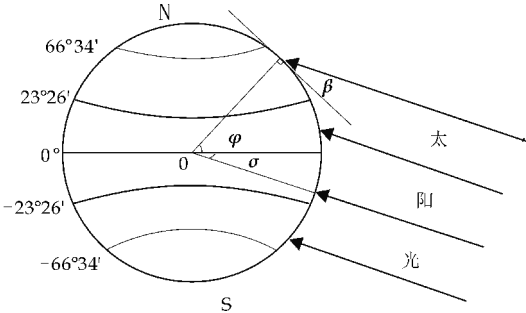


图 2 太阳高度角示意图

由于太阳光射到地球表面上时，会经过大气

层,使太阳光发生折射,折射后的太阳高度角  $\alpha$  的计算公式为:

$$\frac{\sin\left(\frac{\pi}{2}-\beta\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)}=n \tag{7}$$

由于影响大气层的折射率的因素<sup>[11]</sup>较多,为了方便计算,取空气折射率来近似代替,  $n=1.000\ 273$ .

1.3.3 地方时角的计算

本文以东半球为研究对象,则对应的地方时角的推导公式为:

$$t=\left\{12-\left[T-(120-\theta)\times\frac{4}{60}\right]\right\}\times15^{\circ} \tag{8}$$

式(8)中: $T$ 为北京时间, $\theta$ 为当地经度.

1.3.4 太阳赤纬角的计算

太阳赤纬角<sup>[12]</sup>是地球赤道平面与太阳和地球中心的连线之间的夹角,赤纬角以一年为周期,在南北回归线的范围内移动,这成为季节的标志,其近似的计算公式为:

$$\sin\sigma=0.397\ 95\cos[0.985\ 63/(N-173)] \tag{9}$$

式(9)中: $N$ 为日数,从1月1日算起,取值范围为  $0\leq N\leq 365$ .

1.3.5 优化模型

根据上述的目标函数和约束条件,建立太阳影子定位的优化模型为:

$$z_1=\min_{\varphi,\theta}(1-R), R=R(S,S')$$

$$z_2=\min_{\varphi,\theta}\sum_{i=1}^n(S_i-S'_i)^2$$

$$\begin{cases} \sin\beta=\sin\varphi\sin\sigma+\cos\varphi\cos\sigma\cos t \\ \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2}-\beta\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)}=n \\ t=\left\{12-\left[T-(120-\theta)\times\frac{4}{60}\right]\right\}\times15^{\circ} \\ \sin\sigma=0.397\ 95\cos[0.985\ 63/(N-173)] \\ -90^{\circ}\leq\varphi\leq90^{\circ} \\ 0^{\circ}\leq\theta\leq180^{\circ} \end{cases}$$

2 遗传算法求解太阳影子定位问题

2.1 并行选择的遗传算法

并行选择<sup>[9]</sup>的基本思想是先将群体中的全部个体按子目标函数的数目均等地划分为一些子群体,对每个子群体分配一个子目标函数,各个子目标函数在相应的子群体中独立地进行选择运算,各自选择出适应度高的个体组成一个新的子群体,然后再将所有这些新生成的子群体合并成一个完整

的群体,在这个群体中进行交叉和变异运算,从而生成下一代的完整群体,如此不断地进行“分割-并列选择-合并”操作,最终可求出多目标优化问题的 Pareto 最优解.

图 3 为并列选择的遗传算法示意图.

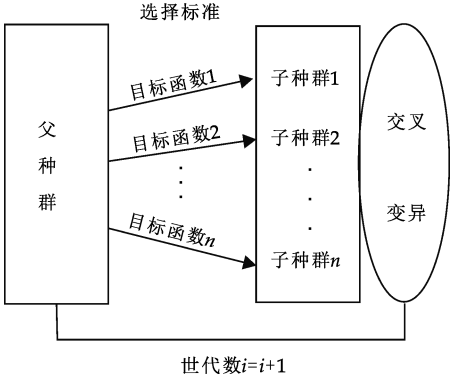


图 3 并列选择遗传算法的示意图

2.2 算法步骤

(1)对设计变量经度、纬度,用格雷码进行编码,根据每个变量的精度和变化范围确定其对应的编码个数为 21. 其对应的编码公式<sup>[9]</sup>为:

$$2^{m_j}<(b_j-a_j)\times10^n\leq2^{m_j}-1 \tag{10}$$

式(10)中: $[a_j,b_j]$ 为变量的取值范围, $m_j$ 为二进制编码的个数, $n$ 为变量精度.

(2)采用随机的方法产生个体数为 100 的初代种群,且设置最大遗传代数 为 50,使用遗传代沟为 0.9;

(3)将种群均匀地分为两部分,其中一部分种群以  $z_1=\min_{\varphi,\theta}(1-R)$  为目标函数,另一部分种群的目标函数为  $z_2=\min_{\varphi,\theta}\sum_{i=1}^n(S_i-S'_i)^2$ , 分别采用随机遍历抽样的方法进行选择计算,选出各部分种群适应度高的个体组成新的子群体;适应度计算函数采用如下的线性函数<sup>[13]</sup>:

$$f(P)=2-sp+2\times(sp-1)\times\left(\frac{P-1}{N_i-1}\right) \tag{11}$$

式(11)中: $N_i$ 为种群的大小, $P$ 为根据目标函数的大小所确定的个体在种群的位置, $sp$ 为选择压力,一般取 1.7.

(4)对上一步生成的种群,采用单点交叉<sup>[9]</sup>的方式,如图 4 所示,生成新的种群,交叉概率取 0.7;

(5)为了避免问题过早收敛,对新种群的个体进行变异操作,变异概率取 0.01;

(6)由于遗传代沟的存在,为了保证每一代的种群个数不变,对种群进行重插入. 采用的策略为基于适应度插入方法,用子代代替适应度小的父代.

(7)判断种群是否达到最大遗传代数,如果未



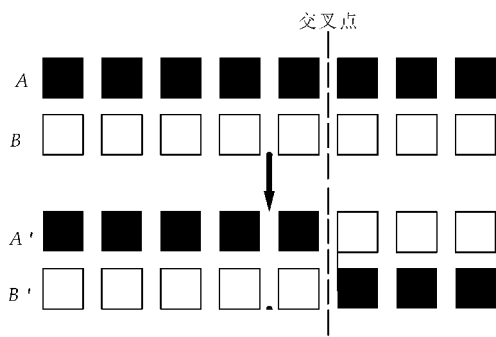


图 4 单点交叉运算的示意图

达到则转向步骤 3, 否则此时种群中适应度最大的个体所对应的目标函数值, 即为全局最优解。

遗传算法的具体工作流程如图 5 所示。

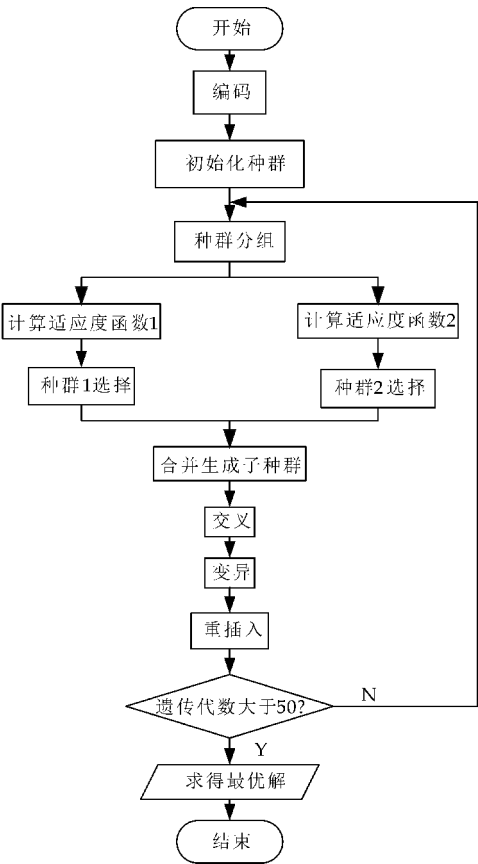


图 5 遗传算法的流程图

3 实例运算与结果分析

3.1 实例问题

通过测量得到某地在 4 月 18 日中从 14 : 42 到 15 : 42 的长度为 2 m 的直杆在水平地面上的太阳影子顶点坐标数据如表 1 所示, 其中直杆垂直于地面, 以杆的底端为坐标原点, 水平面为  $xy$  平面。给出可能的地点。(以上数据来源于 2015 年全国大学生数学建模大赛)

表 1 某地 4 月 18 日杆的影子坐标数据表

北京时间	X/m	Y/m	S/m
14 : 42	1.036 5	0.497 3	1.149 6
14 : 45	1.069 9	0.502 9	1.182 2
14 : 48	1.103 8	0.508 5	1.215 3
14 : 51	1.138 3	0.514 2	1.249 1
14 : 54	1.173 2	0.519 8	1.283 2
14 : 57	1.208 7	0.525 5	1.318 0
15 : 00	1.244 8	0.531 1	1.353 4
15 : 03	1.281 5	0.536 8	1.389 4
15 : 06	1.318 9	0.542 6	1.426 2
15 : 09	1.356 8	0.548 3	1.463 4
15 : 12	1.395 5	0.554 1	1.501 5
15 : 15	1.434 9	0.559 8	1.540 2
15 : 18	1.475 1	0.565 7	1.579 9
15 : 21	1.516 0	0.571 5	1.620 1
15 : 24	1.557 7	0.577 4	1.661 3
15 : 27	1.600 3	0.583 3	1.703 3
15 : 30	1.643 8	0.589 2	1.746 2
15 : 33	1.688 2	0.595 2	1.790 1
15 : 36	1.733 7	0.601 3	1.835 0
15 : 39	1.780 1	0.607 4	1.880 9
15 : 42	1.827 7	0.613 5	1.927 9

3.2 运算结果

本问题在 2015 年全国大学生数学建模大赛中采用了枚举法进行求解, 在给定经纬度搜索的步长为 1 度的情形下, 最终得到的最优解为:

$z_1 = 1.15 \times 10^{-6}, z_2 = 0.100\ 5$

对应的经纬度为( 108 °E, 17 °N ), 搜索用时 4 min.

运用上述的并列选择的遗传算法, 并使用 Mat lab 编程, 对模型进行求解, 由于遗传算法在求解中具有随机性, 我们多次运行程序, 计算结果如表 2 所示。

表 2 遗传算法求解结果汇总表

次数	纬度/(°)	经度/(°)	$z_1$	$z_2$
1	18.76	109.02	$2.61 \times 10^{-8}$	$4.41 \times 10^{-4}$
2	17.13	109.05	$2.23 \times 10^{-8}$	$4.4 \times 10^{-3}$
3	16.67	108.97	$2.13 \times 10^{-8}$	$9.4 \times 10^{-3}$
4	18.17	108.63	$1.94 \times 10^{-8}$	$1.75 \times 10^{-2}$
5	17.17	109.26	$2.25 \times 10^{-8}$	$3.07 \times 10^{-4}$
6	16.32	105.13	$3.18 \times 10^{-8}$	$9.71 \times 10^{-1}$
7	17.41	109.24	$2.15 \times 10^{-8}$	$2.04 \times 10^{-4}$
8	20.10	108.84	$3.14 \times 10^{-8}$	$3.47 \times 10^{-4}$
9	17.40	108.83	$2.58 \times 10^{-8}$	$1.22 \times 10^{-2}$
10	18.99	108.80	$2.62 \times 10^{-8}$	$4.1 \times 10^{-3}$

对计算结果进行分析, 最终得到最优解

$z_1 = 2.61 \times 10^{-8}, z_2 = 4.41 \times 10^{-4}$

对应的经纬度为( 109.02 °E, 18.76 °N )遗传算法收敛的时间为 8 s.

3.3 结果分析

比较 2015 年全国大学生数学建模大赛所给的

准确地点(109.5 °E,18.3 °N),本文给出的结果是比较理想的.当然本文所给结果仍有一定误差,这主要是由折射率数值的选取和搜索误差造成的.不过就求解的过程而言,本文所用的方法与枚举算法相比,求解结果的精度更高,收敛的时间更短.

4 结论

本文针对太阳影子定位问题,建立了多目标优化模型,并运用并行选择的遗传算法进行求解,最终通过实例分析,指出应用并行选择遗传算法进行太阳影子定位问题的求解,不仅收敛速度快,而且能够避免陷入局部最优化,因此该方法是一种值得推广的好方法.

参考文献

[1] 郑鹏飞,林大均,刘小羊,等. 基于影子轨迹线反求采光效果的技术研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2010,36(3):458-463.

[2] 张文华,司德亮,徐淑通,等. 太阳影子倍率的计算方法及其对光伏阵列布局的影响[J]. 太阳能,2011(9):28-31.

[3] Tang Kezong,Sun Tingkai,Yang Jingyu. An improved genetic algorithm based on a novel selection strategy for nonlinear program-mingproblems [J]. Computers and

Chemical Engineering,2011,35(4):615-621.

[4] 刘淳安,王宇平. 基于新模型的多目标遗传算法[J]. 西安电子科技大学学报(自然科学版),2005,32(2):260-267.

[5] 于志刚,宋申民,段广仁. 遗传算法的机理与收敛性研究[J]. 控制与决策,2005,20(9):971-980.

[6] Ding Wanfu,Guo Ruifeng,Qin Chenggang,et al. A fault-tolerant scheduling algorithm with software fault tolerance in hard real-time systems[J]. Journal of Computer Research and Development,2011,48(4):691-698.

[7] 马永杰,云文霞. 遗传算法研究进展[J]. 计算机应用研究, 2012,29(4):1 201-1 206.

[8] 林基明,班文娇,王俊义,等. 基于并行遗传-最大最小蚁群算法的分布式数据库查询优化[J]. 计算机应用, 2016,36(3):675-680.

[9] 雷英杰,张善文,李续武,等. MATLAB 遗传算法工具箱及其应用[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,2005.

[10] 王昌名. 可照时数和太阳高度角计算公式的简化证明[J]. 山东气象,1989(2):46-48.

[11] 金群锋. 大气折射率影响因素的研究[D]. 杭州:浙江大学,2006:4-5.

[12] 陈晓勇,郑科科. 对建筑日照计算中太阳赤纬角公式的探讨[J]. 浙江建筑,2011,28(9):6-8.

[13] 梁昔明,朱灿,颜东煌. 基于物种选择的遗传算法求解约束非线性规划问题[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009,40(1):185-189.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 192 页)

[4] 李德懿,李宗林. 可控模拟口腔环境的改良 MD-300 恒化器的建立及应用[J]. 临床口腔医学杂志,2002,18(4):243-245.

[5] 阮士贵. 恒化器模型的动力学[J]. 华中师范大学学报(自然科学版),1997,31(4):377-397.

[6] 孙树林,张瑞娟. 具有时滞和脉冲输入的一类双资源和两种微生物恒化器模型的分析[J]. 系统科学与数学,2012,32(1):111-120.

[7] Zhang Y J,Xiu Z L,Chen L S. Chaos in a food chain chemostat with pulsed input and washout[J]. Chaos,Solitons & Fractals,2005,26(1):159-166.

[8] Xia H X,Wolkowicz G S K,Wang L. Transient oscillations induced by delayed growth response in the chemostat[J]. Journal of Mathematical Biology,2005,50(5):489-530.

[9] Meng X Z,Zhao Q L,Chen L S. Global qualitative analysis of new monod type chemostat model with delayed response and input in polluted environment[J]. Applied Mathematics and Mechanics,2008,29(1):75-87.

[10] 魏春金,陈兰荪. 具时滞增长反应及脉冲输入 Monod-Hakldane 恒化器模型的分析[J]. 南京师范大学学报, 2008,31(3):6-11.

[11] Wang F Y,Pang G P,Lu Z Y. Analysis of a Beddington-DeAngelis food chain chemostat with periodically varying dilution rate[J]. Chaos, Solitons and Fractals,2009,40(2):1 609-1 615.

[12] Miled E H,Alain R. Practical coexistence of two species in the chemostat A slow-fast characterization[J]. Mathematical Bioscience,2009,218(1):33-39.

[13] Lakshmikantham V,Bainov D D,Simeonov P S. Theory of impulsive differential equations[M]. Singapore:World Scientific,1989.

[14] 陈兰荪,陈健. 非线性生物动力系统[M]. 北京:科学出版社,1993.

[15] Kuang Y. Delay differential equations with application dynamics[M]. California:Academic Press Inc,1993.

【责任编辑:陈佳】

## 陕西科技大学设立首个外籍院士工作室 ——“轻工技术与工程学科倪永浩(加拿大)院士工作室”

2016 年 11 月 26 日,陕西科技大学首个外籍院士工作室——“轻工技术与工程学科倪永浩(加拿大)院士工作室”正式成立。倪永浩将带领团队开展制浆造纸科学技术创新和攻关,建设一支在农林废弃物等生物质资源综合利用、木质素化学与材料、纤维素/纤维素纤维功能材料、制浆漂白技术及应用等方向具有影响力的研究团队,为陕西科技大学学科建设、科学研究、人才培养、产业化开发等方面发挥院士及团队的高端引领作用。陕西省学位办主任张和平、副主任郝霄京,陕西科技大学党委书记潘中伟、校长姚书志出席签约仪式。

张和平指出,“院士工作室”建设计划是陕西在“四个一流”建设中的创新之举,旨在充分发挥院士在国家“双一流”和陕西“四个一流”建设中的引领带动作用,培养造就一批高层次领军人才、青年拔尖人才和创新团队,全面提升陕西高等教育水平,为推动陕西经济社会发展提供智力支撑和人才保障;潘中伟强调,陕西科技大学设立轻工技术与工程学科倪永浩(加拿大)院士工作室,既是学校设立的首个外籍院士工作室,更是学校实施人才强校战略的重大举措,对学校的建设发展具有重大意义。

倪永浩教授,1965 年生,1981 至 1985 年就读

于西北轻工业学院(现为陕西科技大学),获制浆造纸工程专业学士学位;1986 至 1992 年就读于加拿大麦吉尔大学,先后获化学工程专业硕士和博士学位;1991 年至今任职于加拿大新布伦瑞克大学。现为新布伦瑞克大学化学工程系和化学系教授、化学工程系和林莫利克制浆造纸中心主任、加拿大制浆造纸中心联合会(PAPIER)主任、加拿大制浆造纸协会(PAPTAC)资深委员、加拿大工程院院士、中国国家“千人计划”专家和“长江学者”特聘教授。

倪永浩的主要研究方向包括生物质综合利用、纤维功能材料、制浆漂白技术、高得率制浆和应用及相关技术的产业化。与中国、北美、北欧和巴西等国的 30 多个公司,及中国、加拿大、美国、日本、瑞典和澳大利亚等国的 20 多个高校和研究机构进行了广泛合作。目前,已经培养了硕博士研究生 65 人、研究助理 15 人和访问学者(含博士后)62 人;发表 SCI 检索论文近 400 篇(H 因子 32);获授权专利和申请专利 20 余项;获加拿大、中国、美国和澳大利亚等国 30 余项奖励及荣誉,其中包括 2004 年加拿大化学学会 Syncrude Canada Innovation 奖、2008 年加拿大化学学会 Bantrel 奖、2013 年中国优秀国际合作奖(湖南省)等。



图 1 陕西科技大学校长姚书志  
与倪永浩签署合作协议



图 2 倪永浩在签约仪式现场发表讲话