



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0001-05

# 高遮盖型酪素基中空微球聚合物的结构与性能

马建中<sup>1,2</sup>, 张帆<sup>1,2</sup>, 徐群娜<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 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:**以酪素为基材,引入甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸等单体,采用种子乳液聚合和碱溶胀法制备了具有特殊中空结构的高遮盖型酪素基聚合物乳液.考察了壳层中 MAA 用量对酪素基中空聚合物结构的影响,并通过红外光谱(FT-IR)、透射电镜(TEM)、动态激光光散射(DLS)和双光束紫外可见光光度计(UV-Vis)等,对其化学结构、微观形貌及成膜性能进行了测试表征.结果表明:壳层添加 10% 的 MAA,有利于酪素基中空微球聚合物的形成.中空结构的形成赋予了涂膜高遮盖性和一定的抗紫外性.

**关键词:**中空微球;酪素;高遮盖型

中图分类号:TS529.5

文献标识码:A

## Performance, structure of high covering power and casein-based hollow polymeric spheres

MA Jian-zhong<sup>1,2</sup>, ZHANG Fang<sup>1,2</sup>, XU Qun-na<sup>1,2</sup>

(1. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**Casein-based hollow polymeric spheres were prepared by seeded emulsion polymerization with MMA/BA/MAA as monomers, followed by alkalization treatment with sodium hydroxide. Effects of MAA amount in the shell on the morphology of casein-based hollow spheres were investigated. Chemical structure, microstructure, film performance of the as-prepared casein-based hollow polymeric spheres were characterized by fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscope (TEM), dynamic light scattering (DLS) and double-beam ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis). The results showed that 10% MAA in the shell is helpful to the formation of hollow structure which is beneficial for the improvement of covering power and anti-ultraviolet ability.

**Key words:**hollow sphere; casein; high covering power

\* 收稿日期:2014-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(21176149);陕西省科技厅创新团队项目(2013KCT-08);陕西科技大学研究生创新基金项目(YC0608)

作者简介:马建中(1960—),男,山西沁水人,教授,博导,研究方向:高分子助剂的合成机理以及作用机理

## 0 引言

酪素作为一种从牛奶中提取的天然产物,因其优异的生物相容性、生物降解性,以及其成膜具有较优的耐高温性、卫生性能而被广泛应用于皮革、造纸、涂料、包装等领域<sup>[1,2]</sup>。然而,其成膜具有硬、脆等缺点。

为了改善酪素的缺陷,作者所在课题组前期采用无皂乳液聚合法获得了可用于皮革涂饰的聚丙烯酸酯改性酪素乳液<sup>[3]</sup>。但是,改性涂层在耐曲折性提高的同时,卫生性能却有一定程度降低,且涂层对皮革伤残部位的遮盖作用较差,不利于提高皮革的利用率。

中空微球聚合物是一类具有独特空心形态及特殊功能性的材料。利用中空微球聚合物的空腔结构与壳的折光系数差异产生的优异遮盖性,可将其作为高遮盖添加剂、消光补伤剂、抗紫外剂等而广泛应用于涂料、油墨、造纸、皮革、化妆品等工业领域<sup>[4]</sup>。截至目前,以酪素为基材的中空微球聚合物还鲜见公开报道。

本文在前期研究基础上,拟在酪素基材上引入丙烯酸及其酯类聚合物,通过种子乳液聚合和碱溶胀法获得酪素基中空微球聚合物,并考察了壳层 MAA 用量对酪素基中空微球聚合物性能的影响。关于酪素基中空微球聚合物的形成机理见图 1 所示。

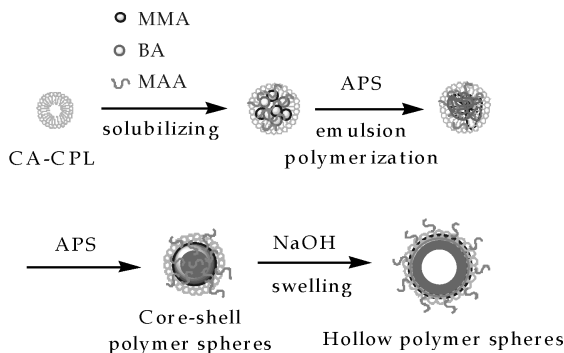


图 1 酪素基中空微球乳胶粒的形成机理

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

酪素(CA):精一级,浙江华天精细化工有限公司;三乙醇胺(TEA):天津市风船化学试剂有限公司;己内酰胺(CPL):天津市光复精细化工研究所;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸(MAA):天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸丁酯(BA):天津市河东区试剂厂;过硫酸铵(APS):红岩化学

试剂厂。以上试剂均为分析纯。氢氧化钠水溶液(20%)。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 酪素基核壳微球聚合物的制备

在 65 ℃ 水浴加热下向 100 mL 三口烧瓶中加入 8.5 g CA、TEA 和 H<sub>2</sub>O,均匀搅拌使酪素完全溶解,升温至 75 ℃ 后,向反应体系中加入 18 g CPL 溶液,保温反应 2 h,得到 CA-CPL 乳液;取 7.5% 的 CA-CPL 乳液,1/3 份单体混合物,1% 的 APS,60 g H<sub>2</sub>O 加入到装有搅拌器、回流冷凝器的三口烧瓶中,均匀搅拌,恒温反应 1 h,得到种子乳液;再将 25% 的 CA-CPL 乳液、1/3 份单体和 1% APS 以恒定速度滴加到上述种子乳液中,保温反应 1 h;最后,取适量核乳液,向其中连续均匀加料 33% 的 CA-CPL 乳液、20 g 混合单体的预乳液、1% APS 和 30 g H<sub>2</sub>O,升温至 80 ℃,保温反应 1 h,反应结束后冷却至室温,即得到 CA-CPL/MMA/BA/MAA 核壳微球聚合物。

#### 1.2.2 酪素基中空微球聚合物的制备

取上述核壳乳液体积的 1/2,稀释至固含量为 10% 后加入到 100 mL 的三口烧瓶中,然后用质量百分数为 20% 的氢氧化钠水溶液调整体系 pH=10~11,在一定温度下溶胀 2~3 h 后冷却至室温,制得酪素基中空微球聚合物。

### 1.3 成膜遮盖性

称取相同质量(按固含量计算)的样品,分别盛入直径为 60 mm 的圆形玻璃培养皿中,待样品完全均匀覆盖培养皿后,将培养皿置于室温环境中自然干燥。待成膜基本干燥后,置于 40 ℃ 的恒温烘箱中干燥 5 h,使其彻底干燥。冷却后,将培养皿放置于透明玻璃上,采用 SONY-W730 型照相机对含有干燥薄膜的培养皿进行拍照,对比样品成膜的遮盖性能。

### 1.4 表征

(1)红外光谱(FT-IR):采用 1% 盐酸对待测乳液进行沉淀处理,经过乙醇和去离子水分别离心洗涤 3 次,将提取的物质置于 60 ℃ 的恒温箱中干燥。将提纯后的干燥粉末试样与干燥的光谱纯 KBr 混合研磨并压片,在 4 500~500 cm<sup>-1</sup> 范围内,采用 IR Prestige-21 型傅立叶红外光谱仪进行红外光谱测试。

(2)透射电子显微镜(TEM):将乳液稀释到 0.5%,取适量样品滴在铜网上,采用磷钨酸进行染色后在日本日立公司的 H-600 型透射电子显微镜

下进行观察。

(3)涂膜透光率和紫外吸收率(UV-Vis):将相同质量(以固含量计算)的乳液涂布在相同面积的玻璃片上,放置于恒温 60 ℃ 的烘箱中干燥 3 h,待室温冷却后,采用 TU-1900 分光光度计(北京普析仪器厂)进行测定。测定时入射光波长范围分别选取 400~800 nm,190~400 nm。

(4)动态激光光散射(DLS):将乳液浓度稀释至 0.06%,采用英国 MALVERN 公司 Nano-ZS 动态光散射粒度仪测试乳胶粒粒径。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酪素基中空微球聚合物的结构表征

红外光谱(FT-IR)是一种表征聚合物结构与氢键作用的方法<sup>[5]</sup>。为了验证丙烯酸及其酯类单体是否与酪素之间发生聚合反应,以及聚合物的结构中是否存在氢键作用,对 CPL-CA、MAA/MMA/BA/CPL-CA 分别进行了 FT-IR 表征,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,在 CPL-CA 的 FT-IR 曲线中,2 950 cm<sup>-1</sup>、1 646 cm<sup>-1</sup>、1 543 cm<sup>-1</sup>以及 641 cm<sup>-1</sup>处分别出现了归属于-CH<sub>3</sub>、酰胺 I 带、N-H 键以及酪素 V 酰胺上羰基的伸缩振动吸收峰。

在 MAA/MMA/BA/CPL-CA 的 FT-IR 曲线上,除了出现上述归属于酪素的特征吸收峰之外,732 cm<sup>-1</sup>处归属于酪素 V 酰胺上羰基的伸缩振动吸收峰。该峰强度明显增强且偏移,这是由于 MAA 上的羧酸基有强的电负性,与酪素酰胺上有较高电子云密度的羰基形成氢键作用。此外,在 1730 cm<sup>-1</sup>处出现酯键中 C=O 的特征吸收峰,说明丙烯酸酯类单体成功与酪素发生聚合。

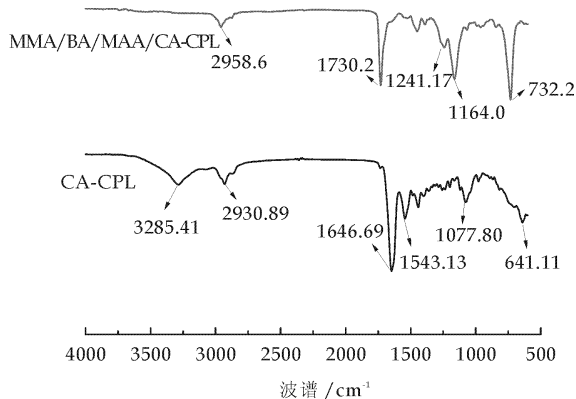


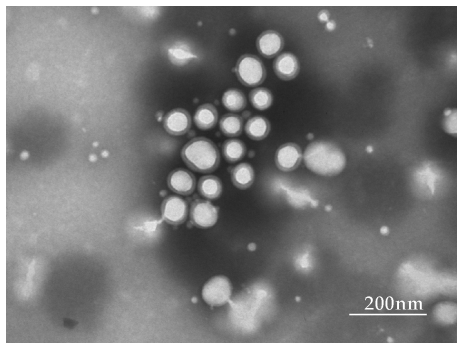
图 2 CA-CPL、MMA/BA/MAA/CA-CPL 的红外谱图

### 2.2 乳胶粒的形态与尺寸

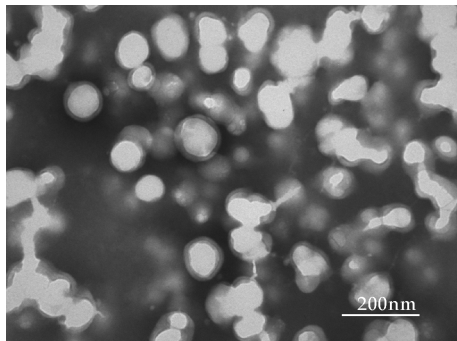
为了获得乳胶粒的微观形貌及尺寸,采用 TEM 对酪素基核壳微球聚合物和中空微球聚合物的乳胶粒分别进行了检测,结果见图 3 所示。

从图 3(a)可以明显看出:酪素基核壳微球聚合物乳胶粒的核壳结构明显,分布较为均一,平均粒径在 100 nm 左右。众所周知,酪素是一种表面活性剂的两亲性高分子材料,但相对来讲,其较强的亲水性不利于乳胶粒的稳定,而当其经过己内酰胺改性后,侧链链长的增长会减弱酪素本身的亲水性,从而促进胶束的乳化和稳定性。在这种环境中,通过 APS 引发聚合,相对亲水的丙烯酸及其酯类单体在胶束中聚合形成核层,己内酰胺改性酪素形成壳层,获得核壳乳胶粒。

从图 3(b)可以明显看出:溶胀后所得的酪素基中空微球聚合物的乳胶粒粒径明显增大,分散均匀,形成一定的中空结构。这是由于在高温强碱性条件下,核壳乳胶粒过碱溶胀,羧酸基被离子化为羧基根,亲水性强的羧基根向微球壳层表面迁移,从而逐渐在内部形成空腔结构<sup>[6]</sup>。但可以看出,



(a)酪素基核壳微球聚合物乳胶粒



(b)酪素基中空微球聚合物乳胶粒

图 3 酪素基核壳微球和 中空微球的 TEM 图  
中空结构的完整性较差,部分壳层有破裂现象,这可能是由于壳层聚合物的强度较弱,羧酸盐在向壳层移动时,冲破壳层导致中空微球的结构破坏而造成的<sup>[7]</sup>。这种现象在后续研究中可以通过调整软硬



单体比例来进行优化改进。

### 2.3 壳层 MAA 含量对酪素基中空微球聚合物平均粒径的影响

在壳层聚合过程中,壳层含有适量羧酸单体,一方面有利于壳层的包覆,另一方面也有助于碱液渗透到核中进行溶胀<sup>[8]</sup>。在本研究中,为了形成一定空腔尺寸、明显核壳结构的球状中空聚合物,考察了壳层 MAA 用量对酪素基中空微球聚合物的平均粒径影响,结果见图 4 所示。

从图 4 可以发现,壳层 MAA 用量为 10% 时,酪素基中空微球聚合物的平均粒径最大。随着 MAA 用量的增加,乳胶粒的平均粒径逐渐增大而后降低。这说明壳层中含有适量 MAA 能够缩小核层和壳层的极性<sup>[8]</sup>,增加壳层和核乳胶粒的亲合力,从而有利于壳层对强亲水性核层的包覆,经过碱液与羧酸基的离子化反应及丙烯酸酯类单体的水解反应,导致壳层的电负性增强,离子间斥力增大,使得壳层聚合物之间存在空隙,有助于碱液进入核层进行溶胀<sup>[9]</sup>;当 MAA 用量继续增大时,乳胶粒的平均粒径开始减小,这可能由于初始 pH 值过高,富含羧酸根的聚合物会大量扩散至粒子表面,导致粒子塌陷或部分富含羧酸根分子完全进入水相,从而使乳胶粒体积收缩。这与 TEM 的结果相一致。

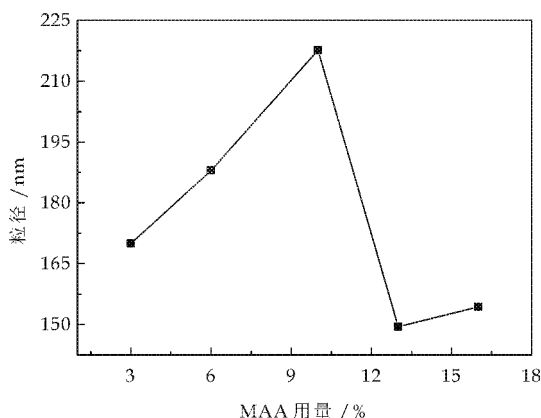


图 4 壳层不同 MAA 用量对酪素基中空微球聚合物乳胶粒平均粒径的影响

#### 2.3.1 壳层 MAA 含量对酪素基中空微球聚合物乳液涂膜遮盖性的影响

本研究采用室温成膜、目测涂膜遮盖性能的方法,检测中空聚合物涂膜的遮盖性能。图 5 是不同 MAA 含量下的酪素基中空微球聚合物涂膜的照片对比图。可以看出,与酪素基核壳微球聚合物涂膜(图 5(b<sub>0</sub>)右下角)相比,酪素基中空微球聚合物(图 5(b<sub>0</sub>)~(b<sub>10</sub>))涂膜的遮盖性明显,且随着

MAA 用量的增加,涂膜的遮盖性逐渐增强。

当 MAA 用量为 13% 时,酪素基中空微球涂膜遮盖性较强,涂膜表面光滑性与流平性最优;当 MAA 用量为 16% 时,酪素基中空聚合物乳液的涂膜遮盖性最强,但此时乳液稳定性变差,乳液中出现较多细小颗粒。这是因为乳胶粒上含有较多 MAA,碱溶胀处理时,所需加入的 NaOH 水溶液增多,体系中引入电解质增加,电中和作用会使乳胶粒的  $\zeta$  电位下降,使得乳液的稳定性减小<sup>[10]</sup>。

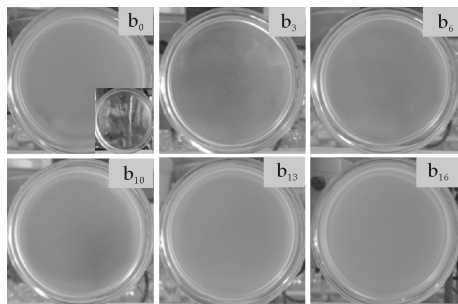


图 5 壳层不同 MAA 用量对酪素基中空微球聚合物涂膜遮盖性的影响

为了进一步测试酪素基中空微球聚合物的遮盖性能,对采用不同 MAA 用量获得的酪素基中空微球聚合物乳液涂膜,在可见光光谱范围内以及波长为 660 nm 处可见光透过率进行了检测,光谱图如图 6 所示。

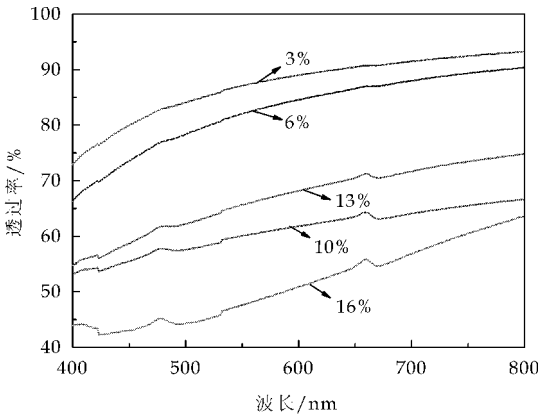
由图 6(a)可得,酪素基中空微球聚合物的可见光透过率在 660 nm 处有最大吸收峰,且随着 MAA 用量增大,涂膜的可见光透过率先降低后增大。从图 6(b)可以明显得出:当 MAA 为 10% 时,其乳液涂膜的可见光透过率较低,说明在乳液稳定的前提下,此时乳液涂膜的遮盖性最强。综合上述结果,说明适量的 MAA 可以改善反应体系的亲水亲油平衡性,有助于形成稳定的酪素基中空微球聚合物,并提高酪素基中空微球聚合物空腔尺寸,从而赋予涂膜优异的遮盖性。

#### 2.3.2 壳层 MAA 含量对酪素基中空微球聚合物乳液涂膜的紫外吸光度的影响

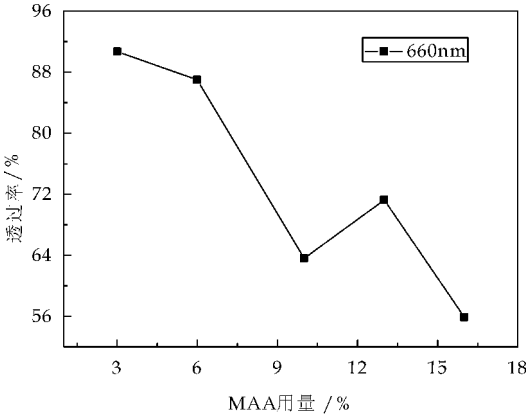
为了考察酪素基中空微球聚合物是否具有抗紫外性能,我们对酪素基核壳微球及壳层不同 MAA 含量的酪素基中空微球聚合物涂膜进行了紫外光的吸收度测试,结果如图 7、图 8 所示。

从图 7 可以看到,酪素基核壳微球聚合物和中空微球聚合物乳液涂膜确实对紫外光谱有一定的吸收。与酪素基核壳微球聚合物乳液相比,酪素基中空微球聚合物乳液涂膜的抗紫外性能更优。这是因为中空微球聚合物因特殊的空腔结构赋予了涂





(a) 400~800 nm



(b) 660 nm

图 6 壳层不同 MAA 用量的酪素基中空微球聚合物可见光透过率谱图

膜出色的光遮盖性和易形变性。同时,酪素基中空微球聚合物的紫外吸收谱图显示在 335 nm 处有最大吸收峰,从壳层不同 MAA 的酪素基中空微球聚合物涂膜在波长为 335 nm 的紫外吸光度(如图 8 所示)可以得出:随着 MAA 用量增大,涂膜的抗紫外性能在 10%时较优。此结果与可见光透过率的结果相吻合。

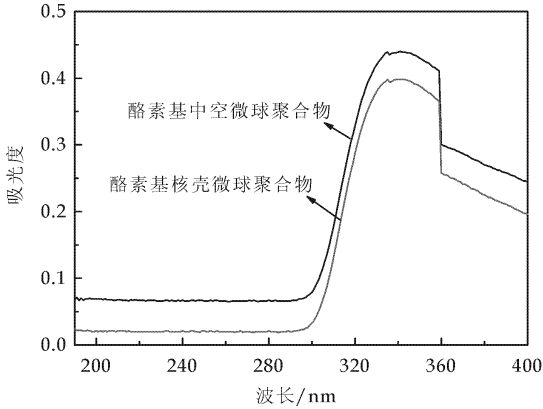


图 7 酪素基核壳微球和中空微球聚合物涂膜的吸光度

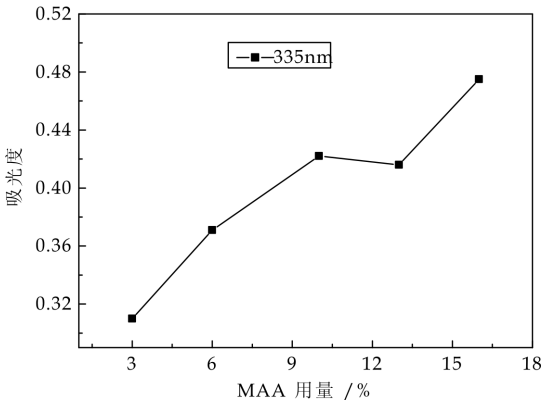


图 8 在 335 nm 处壳层不同 MAA 用量对酪素基中空微球聚合物涂膜紫外吸光度的影响

3 结论

采用种子乳液聚合法和碱溶胀法制备了分散均匀、粒径为 220 nm 左右,且遮盖性明显、具有一定抗紫外性能的酪素基中空微球聚合物。当壳层添加 MAA 用量为 10%时,酪素基中空微球聚合物乳液的遮盖性能最佳。

参考文献

[1] Lu C Y, Mu B, L P. Stimuli-responsive multilayer chitosan hollow microspheres via layer-by-layer assembly [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 83(11): 254-259.

[2] Ma J Z, Xu Q N, Zhou J H, et al. Synthesis and biological response of casein-based silica nano-composite film for drug delivery system [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 111(1): 257-263.

[3] Xu Q N, Ma J Z, Zhou J H, et al. Synthesis and performance of polyacrylate modified casein/nano-SiO<sub>2</sub> leather finishing agent using soap-free emulsion polymerization [C]//Chongqing: Functional Materials and Applications, 2011: 554-557.

[4] 李 辉, 胡剑青, 王 锋, 等. 碱溶胀法制备核壳中空微球研究进展 [J]. 热固性树脂, 2013, 28(1): 49-53.

[5] F Li, J Q Dong, Q Shen. Terpolymerization of carbon dioxide with epoxides [J]. Polymer Bulletin, 2009, 46(1): 45-50.

[6] 阚成友, 孙 瑾, 袁 青, 等. 交联剂对乳胶粒成孔的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 58-60, 64.

[7] Deng W, Wang J S, Wang M Y, et al. Preparation of bowl-like polymer particles via multistep emulsion polymerization and alkali post-treatment [J]. Macromolecular Symposia, 2010, 297(1): 61-64.

[8] Chip K Gerald, Rudin A. Polymer particles and their preparation [P]. US: 4985469, 1991-01-15.

[9] 白飞燕, 方仕江. 中空聚合物微球的制备-酸含量的影响 [J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(5): 792-797.

[10] 郑兴愿. 中空高分子微球乳液的制备及应用 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007.



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0006-03

# 胶原蛋白对废弃钻井液絮凝效果的影响

强涛涛<sup>1</sup>, 李娟<sup>1</sup>, 任龙芳<sup>1</sup>, 张晓峰<sup>1</sup>, 王学川<sup>1</sup>, 郑书杰<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. 中国石油长庆油田分公司 内蒙古苏里格第四采气厂, 内蒙古 苏里格 017300)

**摘要:**胶原蛋白是一种天然大分子有大量的有机官能团,可以用做废水处理. 胶原蛋白水解条件对废弃钻井液絮凝效果影响很大,通过条件优化得到的最佳水解条件为: pH 为 7.0, 温度为 40 ℃, 时间为 2 h, 复合酶用量为 2.0% (1% 的中性蛋白酶和 1% 的胰蛋白酶). 当絮凝效果最佳时 COD 的去除率为 57.4%, 悬浮物的去除率为 71.7%. 最佳条件下水解的胶原蛋白直接处理废弃钻井液, 结果表明该废弃钻井液的浊度较低, 上清液较透明, 但其絮体比较多并且紧实度不够, 会产生大量的污泥, 不利于固体废弃物的无害化处理, 絮凝效果较差.

**关键词:**胶原蛋白; 废弃钻井液; 絮凝; 效果  
**中图法分类号:**X794 **文献标识码:**A

## Effects of the Collagen on the flocculation of waste fluid

QIANG Tao-tao<sup>1</sup>, LI Juan<sup>1</sup>, REN Long-fang<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-feng<sup>1</sup>,  
WANG Xue-chuan<sup>1</sup>, ZHENG Shu-jie<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. Oinner Mongolia Sulige No. 4 Gas Production Plant, PetroChina Changqing Oilfield Company, Sulige 017300, China)

**Abstract:** Collagen is a natural macromolecular material, contains a large number of organic functional groups, can be used for wastewater treatment. Collagen hydrolysis conditions had a great influence on the effect of flocculation of waste fluid, obtained the best hydrolysis conditions are optimized by the conditions as follows; the pH is 7.0, the temperature of 40 ℃, time of 2 h, compound enzyme dosage of 2.0% (1% of neutral protease and 1% of trypsin). Flocculation effect is best when the COD removal rate was 57.4%, the suspended solids removal rate was 71.7%. Used the best conditions of hydrolyzed collagen for processing of waste fluid directly, the supernatant fluid of the waste fluid is transparent, turbidity is low. But its more flocs and compactness is low, can produce a large amount of sludge, unfavorable to the solid waste disposal, flocculation effect is poorer.

**Key words:** Collagen; waste fluid; flocculation; effect

\* 收稿日期: 2014-01-02

**基金项目:**陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0594); 西安市科技计划项目(CXY1344(3)); 咸阳市科技计划项目(2011K10-11); 西安市未央区科技计划项目(201118); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04); 陕西科技大学研究生创新基金项目

**作者简介:**强涛涛(1980—), 男, 陕西西安人, 副教授, 博士, 研究方向: 绿色轻纺助剂

## 0 引言

废弃钻井液主要成分是粘土、钻屑和处理剂,废弃钻井液中对环境危害最大的物质是高质量分数的盐溶液和可交换钠离子;其次是油类、可溶性重金属离子(如  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$  等)、有机污染物(如多环芳烃、酚类、卤代烃、有机硫化物、有机磷化物、醛类和胺类等)、高 pH 处理剂(如  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液)、高分子有机物特别是降解后的小分子有机物。其中  $\text{Cr}^{3+}$ 、有机化合物、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  及  $\text{Pb}^{2+}$  的毒性很大,并能在环境或动植物体内蓄积,对人体健康产生长期不良影响。因此,对于废弃钻井液的处理成为学者关注的重点。

目前聚丙烯酰胺及其衍生物作为广泛使用的有机高分子絮凝剂,虽然其完全聚合后没有多大问题,但其聚合单体丙烯酰胺却是强的致癌物并且具有强烈的神经毒性,所以在聚合过程中单体的残留问题便成了令人担忧的问题<sup>[1-5]</sup>。目前国内外在研究开发新型高效能絮凝剂方面的热点无疑是无机高分子絮凝剂和无机-有机复合型絮凝剂<sup>[6-10]</sup>。有研究表明,天然有机高分子絮凝剂由于其优良的絮凝性、可生物降解性、不致病性及安全性,引起了世人的高度重视,但却因为其电荷密度小,分子质量较低,且易发生生物反应而失去絮凝活性等使其用量远小于有机合成高分子絮凝剂。如果将天然高分子絮凝剂进行改性后的产品与合成的有机高分子絮凝剂相比较,改性后的絮凝剂具有选择性大、无毒、价廉等显著优点。并且天然有机高分子絮凝剂具有优良的絮凝性、不致病性及安全性、可生物降解性,因此它在水处理的应用中必将拥有广阔的应用前景<sup>[11,12]</sup>。

本文探讨了胶原蛋白对废弃钻井液絮凝效果的影响,优化了最佳的水解条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

胰蛋白酶、中性蛋白酶,化学纯,宁夏和氏璧生物技术有限公司;硫酸汞,分析纯,西安化学试剂厂;硫酸银,分析纯,天津市登峰化学试剂有限公司;硫酸亚铁铵,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;重铬酸钾,分析纯,天津市耀华化学试剂有限责任公司。

### 1.2 实验仪器

定时电动搅拌器(JJ-1),金坛市华峰仪器有限

公司;循环水式真空泵(SHZ-D),巩义英峪予华仪器厂;电热恒温鼓风干燥器(DHG-101A-1C),上海沈荡中新电器厂;电子天平(JY-10001),上海精科公司天平仪器厂;滤膜(GN-CA),上海满贤经贸有限公司;温度指示控制仪(WMZK-10),上海医用仪表厂;分析天平(ESG205-4),沈阳电子称量仪器有限公司;R 系列旋转蒸发仪(W2-180SP),上海申生科技有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 胶原蛋白的水解过程

胶原蛋白的水解采用复合酶法,胶原蛋白中甘氨酸与亮氨酸相连的酰胺键用中性蛋白酶切割,胶原蛋白的精氨酸与甘氨酸相连的酰胺键由胰蛋白酶切割<sup>[13]</sup>,在一定的温度下,胶原蛋白在复合酶的作用下,水解成相对分子质量较低的胶原蛋白水解液。

80.0 g 的温水和 40.0 g 的胶原蛋白在水浴中混合后,将 pH 调至 7.5,倒入 250 mL 的三口烧瓶中搅拌均匀,升温至 37 °C,加入以 1% 的中性蛋白酶(以胶原蛋白的干基质量计)和 1% 的胰蛋白酶(以胶原蛋白的干基质量计)混合的复合酶,搅拌反应 2 h 后升温至 95 °C,此温度下使酶失活,时间为 10 min,从而得水解胶原蛋白。

#### 1.3.2 处理后废弃钻井液的絮凝过程

常温下,将 1.3.1 胶原蛋白 30 mL,废弃钻井液 50 mL 置于 100 mL 具塞量筒中,上下倒置摇晃 10 次,静置 1 h,测定上清液的悬浮物含量和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 。

#### 1.3.3 废液中 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 含量的测定

此时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  含量的测定见参考文献[14]。

#### 1.3.4 悬浮物(SS)含量的测定

悬浮物含量的测定见参考文献[15]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶原蛋白水解条件对废弃钻井液絮凝效果的影响

胶原蛋白的水解反应温度、反应时间、pH 等因素都会影响胶原蛋白的水解程度。胶原蛋白相对分子质量不同,对废弃钻井液絮凝效果也不同,通过优化,得到最佳水解条件。

#### 2.1.1 水解温度对絮凝效果的影响

考察了不同温度(30 °C、35 °C、40 °C、45 °C、50 °C)下,水解胶原蛋白对废弃钻井液絮凝效果的影响。图 1 所示为胶原蛋白水解液处理废弃钻井液的变化趋势。从图 1 可以看出,该复合酶作用后胶



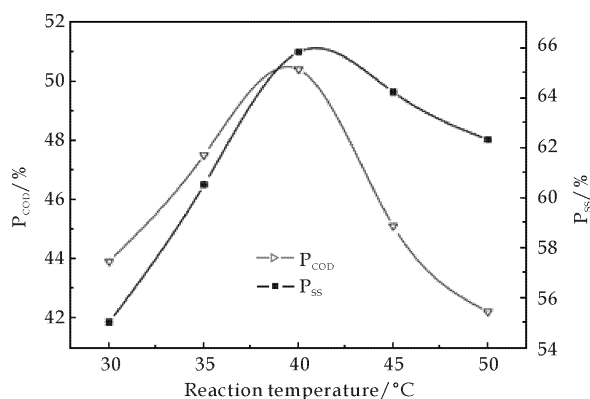


图 1 水解温度对絮凝效果的影响

原蛋白的絮凝效果最好的温度是在 40 °C 时,这个时候 COD 的去除率为 50.6%,悬浮物的去除率为 65.8%。因此,应该严格控制胶原蛋白的水解温度,复合酶较适温度为 40 °C。

### 2.1.2 水解时间对絮凝效果的影响

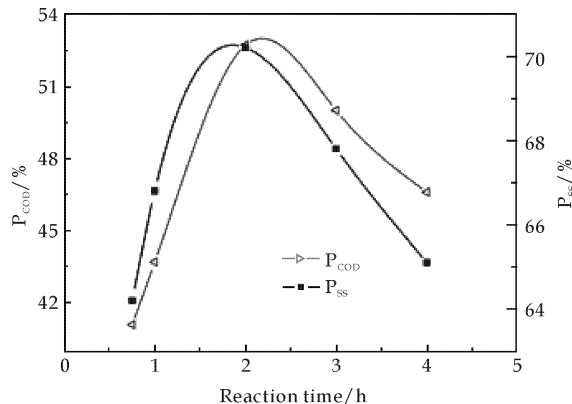


图 2 水解时间对絮凝效果的影响

考察水解时间(3/4 h,1 h,2 h,3 h,4 h)对废弃钻井液絮凝效果的影响,由图 2 可知,最佳水解时间为 2 h,COD 的去除率为 53.1%,悬浮物的去除率为 70.1%。絮凝效果随着胶原蛋白水解时间的增加先增加后下降,该变化趋势是由于随着胶原蛋白水解时间的延长,虽然其官能团的数量增多,但其相对分子质量却不断变小,从而使其与废弃钻井液中的固体粒子的碰撞几率增大,形成较多粒径较小呈漂浮状态的絮状物,絮凝效果反而变差。因此,选择 2 h 作为复合酶水解的最佳时间。

### 2.1.3 反应体系 pH 对絮凝效果的影响

分别考察 pH 为 6.0,6.5,7.0,7.5,8.0 时水解胶原蛋白对废弃钻井液絮凝效果的影响。由图 3 可以看出,胶原蛋白水解液的絮凝效果最佳时 pH 为 7.0,此时的 COD 去除率为 55.6%,悬浮物去除率为 69.4%,选择 pH 为 7.0 时作为复合酶水解的最佳 pH 是由于此时该胶原蛋白水解液与废弃钻井液形成的絮状物较大较多,具有较好的絮凝效

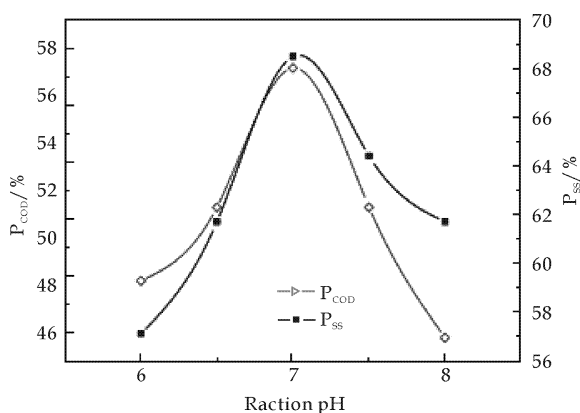


图 3 反应体系 pH 对絮凝效果的影响

果。

### 2.1.4 复合酶用量对絮凝效果的影响

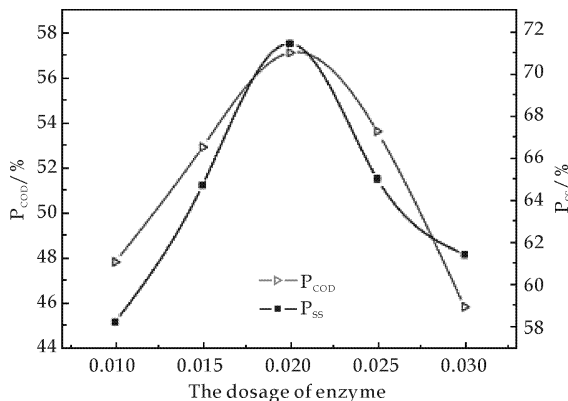


图 4 复合酶用量对絮凝效果的影响

分别考察复合酶用量为 1%,1.5%,2.0%,2.5%和 3.0%时,胶原蛋白对废弃钻井液絮凝效果的影响。由图 4 可以看出,随着复合酶用量的增加,絮凝效果增加,但是复合酶用量超过 2.0%时絮凝效果显著下降,这可能是由于随着复合酶用量的增加,虽然其官能团的数量逐渐增多,但其相对分子质量却不断降低,从而使其与废弃钻井液中的固体粒子的碰撞几率增大,形成较多粒径较小且呈悬浮状态的絮状物,这时候絮体紧实度较差,因此絮凝效果较差。选择复合酶用量 2.0%为最佳用量,此时絮凝后的废弃钻井液 COD 去除率为 57.4%,悬浮物去除率为 71.7%。

### 2.2 絮凝效果的直观分析

选择最优条件下水解的胶原蛋白直接处理废弃钻井液,其絮凝效果如图 5 所示。从图 5 可以看出,处理后的废弃钻井液虽然浊度较低,上清液较透明,但是其絮体较多且紧实度差,会产生大量的污泥,不利于固体废弃物的无害化处理。

(下转第 25 页)

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0009-06

# 硅烷偶联剂改性蒙脱土的制备及性能研究

吕 斌, 段徐宾, 高党鸽, 马建中

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用正交试验法优化了硅烷偶联剂 KH550 改性钠基蒙脱土(Na-MMT)的工艺,并考察了不同种类硅烷偶联剂对改性蒙脱土的影响.采用 X-射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)及扫描电子显微镜(SEM)对改性 Na-MMT 进行了表征. XRD、FT-IR 与 SEM 结果表明:硅烷偶联剂 KH550、硅烷偶联剂 KH570 及硅烷偶联剂 KH108 可以进入到 Na-MMT 的层间,有效改性 Na-MMT;TGA 结果表明:改性蒙脱土热损失均大于 Na-MMT. 三种硅烷偶联剂与 Na-MMT 结合量的大小顺序为,硅烷偶联剂 KH108>硅烷偶联剂 KH570 >硅烷偶联剂 KH550.

**关键词:**硅烷偶联剂;蒙脱土;层间距  
**中图法分类号:**TQ 175.4      **文献标识码:** A

## Preparation and properties of montmorillonite modified by silane coupling agent

LU Bin, DUAN Xu-bin, GAO Dang-ge, MA Jian-zhong

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

**Abstract:** With orthogonal test method, the silane coupling agent KH550 modifying sodium montmorillonite(Na-MMT) preparation process was optimized. The modified Na-MMT were prepared by different kinds of silane coupling agent with optimized preparation process. The modified Na-MMT was characterized by X-ray diffraction (XRD),fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscope (SEM). XRD,FT-IR and SEM showed that silane coupling agent KH550,silane coupling agent KH570 and silane coupling agent KH108 could enter into the Na-MMT interlayer and effectively modify. Na-MMT. TGA test results showed that heat losses of modified Na-MMT was larger than Na-MMT. The order of the amount of the three silane coupling agent combining Na-MMT was the silane coupling agent KH108 > the silane coupling agent KH570 > the silane coupling agent KH550.

**Key words:** silane coupling agent; montmorillonite; layer spacing

\* 收稿日期:2013-12-29  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2013JM2008);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-16);教育部轻量化助剂化学与技术重点实验室项目(2011SZS007);陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-03)  
作者简介:吕 斌(1980—),男,陕西咸阳人,讲师,博士,研究方向:高分子助剂(皮革化学品)的合成理论与作用机理

0 引言

蒙脱土(MMT)属于典型的 2 : 1 型结晶,单位晶胞是由一个铝氧八面体夹在两个硅氧四面体中间构成,因具有分散性、膨胀性、吸水性和价格低廉等特点而被广泛应用于橡胶、石油、航空等领域. MMT 整个结构片层厚约 1 nm,长宽约 100 nm,这种紧密堆积的四面体和八面体,促使其内部晶格间具有高度有序的排列结构. 蒙脱土的晶层之间以范德华力结合,键能较弱,易水解,层间存在大量的钠、钙离子<sup>[1-3]</sup>. 由于钠基蒙脱土(Na-MMT)阳离子交换能力较强,在水中的膨胀性好<sup>[4]</sup>,因此在制备复合材料时,主要选用 Na-MMT.

由于蒙脱土具有亲水性而不利于其在有机相中分散,为了克服这一缺点,必须使用有机改性剂对其进行疏水改性<sup>[5,6]</sup>. 通常选用的有机改性剂有季铵盐类、氨基酸、聚合物单体、偶联剂等,近年来硅烷偶联剂改性 MMT 引起了人们的关注<sup>[7]</sup>.

硅烷偶联剂改性 Na-MMT 后使其转变为易在聚合物基质中分散的亲油性有机蒙脱土<sup>[8-11]</sup>. 硅烷偶联剂中含有 Si 元素,可以提高有机改性蒙脱土中 Si 元素的含量,从而提高了有机蒙脱土的热稳定性. 采用带有多种活性基团的硅烷偶联剂改性之后的蒙脱土不仅可以提高改性蒙脱土亲油性,还可以增强改性蒙脱土的反应活性,使其更易于和其它基团进行反应<sup>[12-14]</sup>.

本文优化了硅烷偶联剂 KH550 改性 MMT 的工艺,并进一步考察了不同种类的硅烷偶联剂对改性 MMT 层间距及热性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

硅烷偶联剂 KH550(KH550),工业品,南京经天纬化工有限公司;硅烷偶联剂 KH570(KH570),工业品,南京经天纬化工有限公司;硅烷偶联剂 KH108(KH108),工业品,南京经天纬化工有限公司;硅烷偶联剂 A-151(A-151),工业品,南京经天纬化工有限公司;N-十二烷基三甲氧基硅烷,工业品,南京经天纬化工有限公司;十六烷基三甲氧基硅烷,工业品,南京经天纬化工有限公司;钠基蒙脱土,牙膏级,河北张家口市清河化工厂;甲醇,分析纯,天津市福晨化学试剂厂.

1.2 实验仪器

傅立叶变换红外光谱仪,VERTEX80 型,德国

BRUKER 公司;X 射线衍射仪,D/MAX2200PC 型,日本理学公司;热重分析仪,TGAQ500 型,TA 公司;扫描电子显微镜,S-4800 型,日立公司.

1.3 改性蒙脱土的制备

加一定量甲醇和蒸馏水至 250 mL 三口烧瓶,再加入硅烷偶联剂,用冰乙酸调节 pH,控制反应温度为 56 ℃,恒温反应 1.5 h,升温至 85 ℃加入 5 g 钠基蒙脱土,再恒温反应 2 h,冷却至室温,用甲醇洗涤、沉淀、离心,重复三次,然后在 90 ℃烘箱中干燥 24 h,制得硅烷偶联剂改性蒙脱土(Si-MMT).

1.3.1 对 KH550 改性蒙脱土工艺优化

在正交试验中,以水在甲醇与水中的比例、KH550 的用量及体系 pH 为因素,选用五因素四水平的正交表进行,具体如表 1 所示.

表 1 KH550 改性蒙脱土的正交试验因素水平表

水平	因素		
	水/%(A)	pH(B)	KH550 用量/g(C)
1	5	4.0	0.4
2	10	4.5	1.0
3	15	5.0	1.6
4	20	5.5	2.2

1.3.2 不同种类硅烷偶联剂改性蒙脱土的制备

分别用 A-151、N-十二烷基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、KH570、KH108 等,采用章节 1.3.1 所述优化的最佳工艺对 Na-MMT 进行插层改性.

1.4 表征

采用傅立叶变换红外光谱仪对改性前后的 Na-MMT 进行表征;采用 X 射线衍射仪对改性前后的 Na-MMT 进行测试;采用热重分析仪对改性前后的 Na-MMT 进行检测;采用扫描电子显微镜(SEM)对改性前后的 Na-MMT 进行检测.

2 结果与讨论

2.1 改性蒙脱土工艺优化

采用 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>)正交试验法对 KH550 改性蒙脱土工艺进行优化,以层间距为考察指标,具体试验结果如表 2 所示.

表 2 正交试验结果 L<sub>16</sub>(4<sup>5</sup>)

名称	A	B	C	层间距/nm
1	5	4.0	0.4	17.80
2	5	4.5	1.0	14.82
3	5	5.0	1.6	17.80
4	5	5.5	2.2	18.02
5	10	4.0	1.0	17.52
6	10	4.5	0.4	14.92



续表 2

名称	A	B	C	层间距/ nm
7	10	5.0	2.2	18.09
8	10	5.5	1.6	17.87
9	15	4.0	1.6	17.73
10	15	4.5	2.2	18.17
11	15	5.0	0.4	14.77
12	15	5.5	1.0	17.31
13	20	4.0	2.2	17.66
14	20	4.5	1.6	18.02
15	20	5.0	1.0	17.45
16	20	5.5	0.4	15.23

对表 2 中的数据进行计算及分析,其结果如表 3 和表 4 所示.

表 3 平方和的计算

名称	A	B	C
$T_1$	67.41	67.77	59.78
$T_2$	68.40	67.83	69.01
$T_3$	67.98	68.11	71.42
$T_4$	68.35	68.43	71.94
$\bar{T}_1$	16.85	16.94	14.94
$\bar{T}_2$	17.10	16.96	17.25
$\bar{T}_3$	16.99	17.03	17.86
$\bar{T}_4$	17.09	17.11	17.99
$R$	0.15	0.16	3.04
$S$	0.16	0.07	23.97

表 4 方差分析

名称	S	自由度 $f$	均方和 $M_s$	$F$ 比
A	0.16	3	0.05	0.51
B	0.07	3	0.02	0.28
C	23.97	3	7.99	99.39
误差 e	0.48	3	0.08	

根据均方和及  $F$  比公式  $M_s = s_j / f_j$  和  $F_j = M_s / M_e$ , 式中  $M_s$  为因子的均方和,  $S_j$  为因子的平方和,  $F_j$  为因子的自由度,  $F_j$  为因子的均方和与误差均方和的比.

由上述公式可得每个因子的  $M_s$  及  $F_j$ , 如表 4 所示,  $F_A = 0.51, F_B = 0.28$  及  $F_C = 99.39$ , 查  $F$  分布的分位数表可知选用水平  $\alpha = 0.1$  水平时,  $F_{0.90}(3, 6) = 3.29^{[15]}$ , 将 A、B 及 C 显著性进行比较,  $F_A < F_{0.90}(3, 6), F_B < F_{0.90}(3, 6), F_C > F_{0.90}(3, 6)$ . 因此, 在  $\alpha = 0.1$  水平时, 因子 A 与因子 B 在本实验条件下对 Na-MMT 改性前后的层间距影响可忽略; 而因子 C 的  $F_C$  远大于  $F_{0.90}(3, 6)$ , 所以因子 C 对 Na-MMT 改性前后的层间距影响是最主要因素.

由以上分析可得, 最优组合为  $ABC_4$ , 结合因子 A 和 B 影响, 应选择较好的水平点, 所以综合分析结果可得  $A_2B_4C_4$  为最佳工艺, 水在甲醇与水中

的比例为 10%, 体系 pH 为 5.5, 硅烷偶联剂 KH550 用量为 MMT 用量的 44%.

2.2 硅烷偶联剂种类对 MMT 层间距的影响

图 1(a) 为 A-151 改性 MMT(A-151-MMT)、N-十二烷基三甲氧基硅烷改性 MMT(N-十二烷基三甲氧基硅烷-MMT)、十六烷基三甲氧基硅烷改性 MMT(十六烷基三甲氧基硅烷改性-MMT) 及 Na-MMT 的  $2\theta$  在  $2^\circ \sim 10^\circ$  的 XRD 衍射谱图.

根据 Bragg 方程  $2d \sin\theta = \lambda$ , 式中  $d$  为蒙脱土片层之间的平均距离,  $\theta$  为半衍射角,  $\lambda$  为入射射线波长,  $\lambda = 0.12 \text{ nm}$ . 由公式可计算出 A-151-MMT、N-十二烷基三甲氧基硅烷-MMT、十六烷基三甲氧基硅烷改性-MMT 及 Na-MMT 层间距, 如表 5 所示. 其分别为  $d = 1.20 \text{ nm}$ 、 $d = 1.19 \text{ nm}$ 、 $d = 1.19 \text{ nm}$  及  $d = 1.27 \text{ nm}$ .

与 Na-MMT 的层间距相比, A-151-MMT、N-十二烷基三甲氧基硅烷-MMT 及十六烷基三甲氧基硅烷改性-MMT 的层间距变化不明显, 表明 A-151、N-十二烷基三甲氧基硅烷及十六烷基三甲氧基硅烷对蒙脱土的插层不成功.

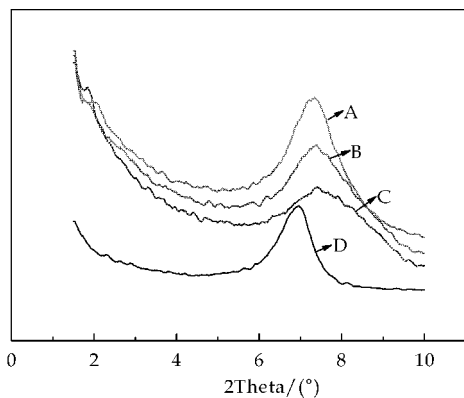
图 1(b) 为 KH570 改性 MMT(KH570-MMT)、KH550 改性 MMT(KH550-MMT) 及 KH108 改性 MMT(KH108-MMT) 的  $2\theta$  在  $2^\circ \sim 10^\circ$  的 XRD 衍射谱图. 如表 5 所示, KH570-MMT、KH550-MMT 及 KH108-MMT 的层间距分别为  $d = 1.79 \text{ nm}$ 、 $d = 1.76 \text{ nm}$  及  $d = 1.75 \text{ nm}$ . 与 Na-MMT 的层间距  $d = 1.27 \text{ nm}$  相比, KH570-MMT、KH550-MMT 及 KH108-MMT 的层间距明显增大, 这表明 KH570、KH550 和 KH108 能够成功进入 Na-MMT 层间.

表 5 不同种类硅烷偶联剂改性蒙脱土的层间距

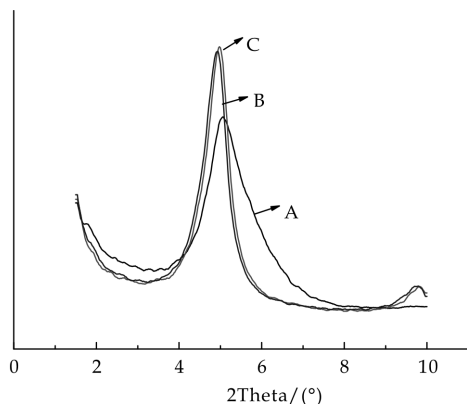
名称	层间距/nm
Na-MMT	1.27
A-151 改性 MMT	1.20
N-十二烷基三甲氧基硅烷改性 MMT	1.19
十六烷基三甲氧基硅烷改性 MMT	1.19
KH570 改性 MMT	1.79
KH550 改性 MMT	1.76
KH108 改性 MMT	1.75

如图 2 所示, 硅烷偶联剂的改性主要有两种插层方式, 一种是溶液插层, 另一种是阳离子交换插层.

KH570 能够使 Na-MMT 层间距增大的原因是由于 KH570 通过溶液插层使蒙脱土的层间距增大. 甲醇分子进入蒙脱土的层间使蒙脱土的层间



A: A-151-MMT; B: N-十二烷基三甲氧基硅烷-MMT;  
C: 十六烷基三甲氧基硅烷-MMT; D: Na-MMT  
(a) 未插层成功蒙脱土的层间距谱图



A: KH108-MMT; B: KH550-MMT; C: KH570-MMT  
(b) 插层成功蒙脱土的层间距谱图

图 1 不同种类硅烷偶联剂改性蒙脱土的 XRD 谱图

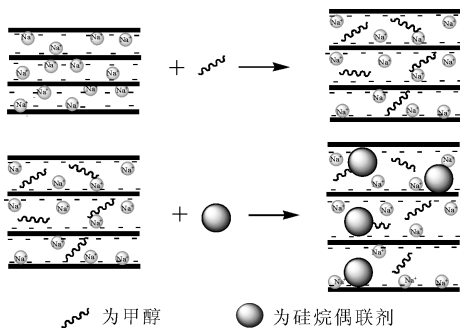
相应地增大,然后 KH570 加入,KH570 分子不断在此基础上进入到蒙脱土的层间使层间距增大,其插层方式如图 2(a)所示。

KH550 和 KH108 属于氨基硅烷偶联剂,在酸性条件下带正电可通过阳离子交换<sup>[16]</sup>,使层间距增大,插层方式如图 2(b)所示;同时,也可通过溶液插层进入到蒙脱土的层间,如图 2(a)所示。

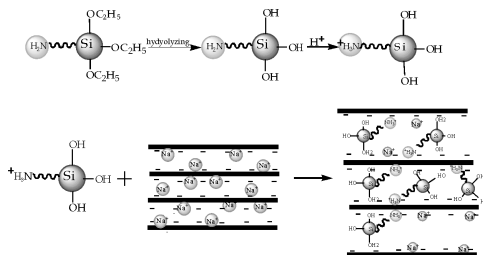
长碳链硅烷偶联剂(十六烷基三甲氧基硅烷与 N-十二烷基三甲氧基硅烷)与短链烯烃类硅烷偶联剂(A-151)不能使层间距增大,原因是长碳链硅烷偶联剂与短链类硅烷偶联剂在酸性条件下不能进行阳离子交换;长碳链硅烷偶联剂分子链过长,不能通过溶液插层进入到 Na-MMT 的层间,而 A-151 其分子链太短,进入 Na-MMT 层间后,无法有效地使 Na-MMT 的层间增大。

### 2.3 Si-MMT 的 FT-IR 分析

图 3(a)为 Na-MMT 与 Si-MMT 的 FT-IR 谱图。在 Na-MMT 的 FT-IR 谱图中, $3\ 600\text{ cm}^{-1}$  为



(a) 溶液插层



(b) 阳离子交换

图 2 硅烷偶联剂改性蒙脱土的示意图

Na-MMT 表面羟基 O—H 的伸缩振动峰, $3\ 442\text{ cm}^{-1}$  为 Na-MMT 层间吸附水的 O—H 伸缩振动峰, $1\ 637\text{ cm}^{-1}$  为 Na-MMT 层间吸附水的 O—H 弯曲振动峰, $916\text{ cm}^{-1}$  处为 Al—OH 的弯曲振动吸收峰, $1\ 093\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 047\text{ cm}^{-1}$  为 Si—O—Si 伸缩振动分裂的双峰, $516\text{ cm}^{-1}$  为 Si—O 的对称弯曲振动吸收峰。

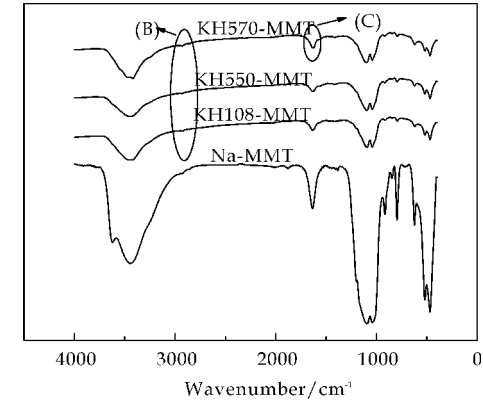
与 Na-MMT 对比可知, KH550-MMT、KH570-MMT 和 KH108-MMT 谱图中, $1\ 093\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 047\text{ cm}^{-1}$  处 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰及  $516\text{ cm}^{-1}$  Si—O 对称弯曲振动吸收峰仍然存在,表明 Si-MMT 的层状结构保持完整。

Si-MMT 表面 O—H 伸缩振动峰在  $3\ 610\text{ cm}^{-1}$  处减弱,以及  $916\text{ cm}^{-1}$  处 Al—OH 的振动吸收峰消失,如图 3(b)所示, $2\ 920\text{ cm}^{-1}$  和  $2\ 852\text{ cm}^{-1}$  为 —CH<sub>2</sub> 与 —CH<sub>3</sub> 伸缩振动吸收峰,说明蒙脱土表面的一 OH 与硅烷偶联剂 —OH 发生化学结合。

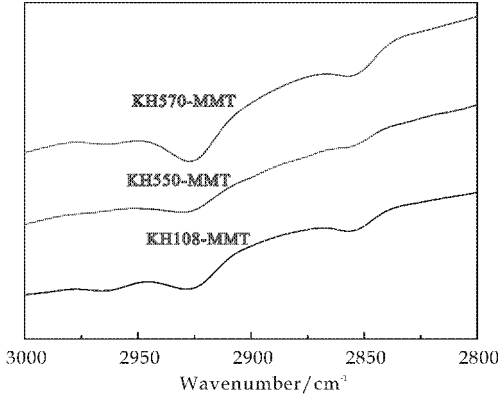
如图 3(c)所示, KH570-MMT 在  $1\ 630\text{ cm}^{-1}$  左右分裂为两组峰,其  $1\ 636\text{ cm}^{-1}$  为 C=C 的伸缩振动吸收峰,此峰为 KH570 特征吸收峰。由于样品在检测时经过多次洗涤,所以物理吸附在蒙脱土上的 KH550、KH108 及 KH570 已被清洗完全,故可认为 KH550、KH108 及 KH570 成功与 Na-MMT 发生化学键结合。

### 2.4 Si-MMT 与 Na-MMT 的 TGA 分析

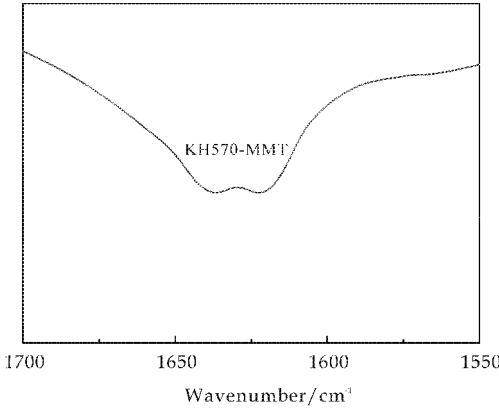
如图 4 所示, Na-MMT 的失重主要发生在两



(a) 改性蒙脱土的红外谱图



(b) 图(a)中 B 处的红外谱图



(c) 图(a)中 C 处的红外谱图

图 3 不同种类硅烷偶联剂  
改性蒙脱土的红外谱图

个阶段. 第一阶段为 0 ℃~100 ℃, 主要是 Na-MMT 表面吸附水和 Na-MMT 层间自由水的损失. 未改性 Na-MMT 在 100 ℃之前失重 2.22%; 第二阶段主要为 500 ℃~590 ℃之间, 主要是由 Na-MMT 片层中—OH 的脱去和片层的坍塌分解引起的. 与 Na-MMT 相比, Si-MMT 的热损失均大于 Na-MMT, 其主要损失是由于进入到蒙脱土的层间的硅烷偶联剂所引起.

在整个加热过程中, Si-MMT 的热降解过程主要分为三个阶段. 第一阶段为 100 ℃以下, 主要是

Na-MMT 表面吸附的自由水和部分片层间水的损失; 第二阶段为 100 ℃~500 ℃, 其主要质量损失为 Si-MMT 层间硅烷偶联剂的热分解; 第三阶段为 500 ℃~590 ℃, 在此过程中主要质量损失是 MMT 晶层间—OH 的损失.

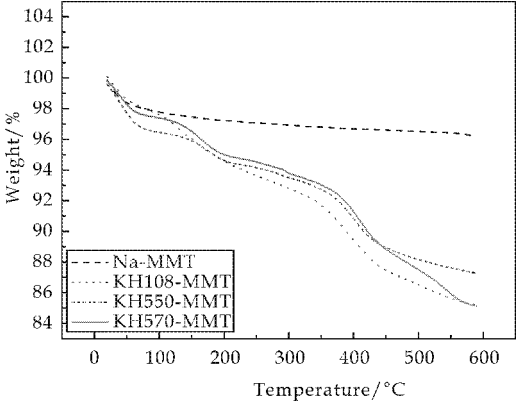


图 4 不同种类硅烷偶联剂  
改性蒙脱土的 TGA 谱图

表 6 N<sub>2</sub> 中 Na-MMT 及 Si-MMT 的热降解

样品	T <sub>10</sub> /℃	成炭率(500 ℃)/%
Na-MMT	—	3.49
KH550-MMT	423	11.57
KH570-MMT	420	12.23
KH108-MMT	387	13.11

注: T<sub>10</sub> 为质量损失 10% 时的温度.

由图 4 和表 6 可知, 质量损失 10% 时, Si-MMT 的温度大小变化顺序为: KH550-MMT>KH570-MM>KH108-MMTT. 由于 KH108 分子中具有环状结构, 在受热条件下易分解, 因此在高温下 KH108-MMT 比 KH550-MMT 和 KH570-MMT 分解温度低; 由于硅烷偶联剂 KH550 与 Na-MMT 形成电荷吸引力, 在受热时 KH550-MMT 层间 KH550 分解所要克服的作用力要比 KH570-MMT 层间 KH570 分解所要克服的作用力大, 所以 KH550-MMT 的分解温度高于 KH570-MMT 的分解温度.

如表 6 所示, 在 500 ℃时 Si-MMT 质量损失变化的大小顺序为: KH108>KH570>KH550, 说明 KH108-MMT 热失重最明显. 其所对应 100 g Si-MMT 损失硅烷偶联剂的毫摩尔数分别为 36.56 mmolKH550/100 g Si-MMT、35.24 mmolKH570/100 g Si-MMT 及 41.55 mmolKH108/100 g Si-MMT. KH108 小分子与 Na-MMT 结合最多, 这是由于 KH550 及 KH108 既可以与 Na-MMT 进行阳离子交换, 还能进行溶液插层, 在酸性条件下 KH108 分子上的两个 N 都可以被质子化, 故相比 KH550 更容易进入到蒙脱土的层间; 而 KH570 仅通过溶液插层, 由于



分子量较小而较容易进入到蒙脱土的层间。

## 2.5 Si-MMT 与 Na-MMT 的 SEM 分析

图 5 为 Na-MMT 改性前后的 SEM 图。图 5(a)显示 Na-MMT 为致密的片层晶体颗粒,表面结构平坦规整,片层间比较紧实且端面无卷曲现象。图 5(b)、图 5(c)及图 5(d)为经 KH108、KH550 及 KH570 改性后的 Na-MMT,其结构变成了疏松的片层晶体,层间距明显增大,表面结构卷曲松散,凹凸不平。

从图 5(b)中可以看出,KH108-MMT 中有较大空洞,空洞处是由于大量 KH108 的存在引起,说明图 5(b)中含有的改性剂最多,这与 TGA 的检测相符;由 5(c)可以看出,KH550-MMT 表面结构卷曲程度不高,但基质中也含有少量的空洞;由图 5(d)可以看出,KH570-MMT 表面结构卷曲最明显,层间距明显大于 KH550-MMT 与 KH108-MMT,这与 XRD 的检测结果相同。

Na-MMT 改性前后的 SEM 图进一步说明,经 KH550、KH570 及 KH108 能够对 Na-MMT 进行插层改性,使其有利于与其它有机物复合。

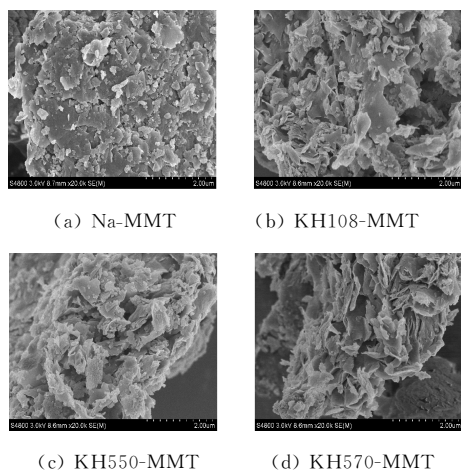


图 5 不同种类硅烷偶联剂  
改性蒙脱土的 SEM 照片

## 3 结论

采用正交试验法得到 KH550 改性蒙脱土的最佳工艺条件为:水:甲醇为 1:9(体积比),pH 为 5.5,KH550 用量为蒙脱土用量的 44%。

用不同种类的硅烷偶联剂以此工艺对 Na-MMT 进行改性,Si-MMT 的 XRD 及 FT-IR 测试结果表明:KH570、KH550 及 KH108 能够使蒙脱土的层间距明显增大,成功对 Na-MMT 进行改性。

TGA 结果表明:KH570、KH550 及 KH108

改性后的 MMT 中,KH550-MMT 耐高温性能最好,硅烷偶联剂 KH108 与 Na-MMT 的结合量最多。

SEM 结果进一步证明:KH550、KH570 及 KH108 能够对 Na-MMT 进行插层改性,插层改性后的蒙脱土层间距增大,且层间距非常均一,表面较粗糙,有利于其与有机物之间的复合。

## 参考文献

- [1] Erling D, Yu Shaoming, Zhang Jinsong, et al. Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite [J]. Appl. Clay Sci., 2011, 51: 94-101.
- [2] 余志伟. 玉山蒙脱土结构改性剂应用研究[J]. 非金属矿, 2008, 31(4): 37-39.
- [3] 鲍艳, 马建中, 鄂涛. 聚甲基丙烯酸/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 35(9): 1253-1257.
- [4] 李娜, 马建中, 鲍艳. 蒙脱土改性研究进展[J]. 化学研究, 2009, 20(1): 98-103.
- [5] Soo Jin P, Byung Joo K, Dong Il S, et al. Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites [J]. Mater. Sci. Eng. R, 2009, 526(1-2): 74-78.
- [6] 王毅, 冯辉霞, 雒和明. 改性剂种类对蒙脱土结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(5): 563-567.
- [7] 冯猛, 赵春贵, 阳明书. 氨基硅烷偶联剂对蒙脱石的修饰改性研究[J]. 化学学报, 2004, 62(1): 83-87.
- [8] 陈际帆, 周少奇. 表面活性剂和硅烷偶联剂有机复合改性蒙脱土的制备及性能表征[J]. 应用化工, 2009, 38(6): 827-835.
- [9] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy [J]. Prog. Polym. Sci., 2010, 35(7): 902-958.
- [10] Hu Zhi, Li Chen, Zhao Bin, et al. A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate [J]. Polym. Degradation Stab., 2011, 96(3): 320-327.
- [11] Huang Guobo, Gao Jianrong, Li Yujing, et al. Functionalizing nano-montmorillonites by modified with intumescent flame retardant: Preparation and application in polyurethane [J]. Polym. Degradation Stab., 2010, 95(2): 245-253.
- [12] Adriana A S, Karim D, Bluma G S. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites [J]. Appl. Clay Sci., 2011, 54(2): 151-158.
- [13] 温建萍, 甄明辉, 沈洲. 偶联修饰纳米蒙脱土/超高分子量聚乙烯复合材料的摩擦磨损性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(8): 1040-1045.
- [14] Hao Xiangyang, Gai Guosheng, Liu Jiping, et al. Flame retardancy and antidripping effect of OMT/PA nanocomposites [J]. Mater. Chem. Phys., 2006, 96(1): 34-41.
- [15] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 216.
- [16] 冯猛, 赵春, 贵瓊方. 氨基硅烷偶联剂对蒙脱石的修饰改性研究[J]. 化学学报, 2004, 62(1): 83-87.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0015-05

# 高效除硅性能的改性膨润土制备工艺优化

林 涛<sup>1</sup>, 李 雪<sup>1</sup>, 徐永建<sup>1,2,3</sup>, 朱振峰<sup>2</sup>, 张鼎军<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程博士后科研流动站, 陕西 西安 710021; 3. 贵州赤天化集团有限责任公司, 贵州 赤水 564700)

**摘 要:**以钠基膨润土为原料,通过添加铝盐为改性剂,制备出了一种新型高效绿液除硅剂,其硅吸附效率最高可达 90%左右.并以竹浆绿液的硅吸附率和 pH 变化为标准,研究了该种改性膨润土的制备工艺.其最佳工艺条件为:钠基膨润土与铝盐的质量比为 1:4;添加顺序先将钠基膨润土与水混合,再加入铝盐,加水量为 66 mL/1 g 钠基膨润土;搅拌时间为 2 h,搅拌速率为 1 200 r/min;反应温度为室温,静置分离 12 h,105 ℃干燥,研磨,过 200 目筛.

**关键词:**钠基膨润土; 铝盐; 制备; 绿液; 除硅  
**中图法分类号:**TS71;X703      **文献标识码:** A

## Study on optimization of higher silicate removal modified bentonite

LIN Tao<sup>1</sup>, LI Xue<sup>1</sup>, XU Yong-jian<sup>1,2,3</sup>, ZHU Zhen-feng<sup>2</sup>, ZHANG Ding-jun<sup>3</sup>

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Post-doctoral Scientific Research Mobile Station of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Guizhou Chitianhua Group Co., Ltd., Chishui 564700, China)

**Abstract:**A novel and efficient silicate removal adsorbent was prepared from Na-bentonite and the aluminum salt used as the modified agent. The adsorption rate of aluminum salt modified bentonite could reach at about 90%. The preparation process of modified bentonite was explored as the standard of the adsorption and change rate in green liquor. The optimum conditions were that mass ratio between Na-bentonite and aluminum salt was 1:4;the order of adding raw materials was that Na-bentonite was mixed with water at first,then,aluminum salt was added;the water addition was 66 mL/1 g of Na-bentonite;stirring time was 2 h;stirring speed was 1 200 r/min;reaction temperature was at room temperature;separate time was 12 h;dried at 105 ℃ and screened through 200 mesh.

**Key words:**Na-bentonite; aluminum salt; preparation; green liquor; silicate removal

\* 收稿日期:2014-03-19  
基金项目:国家科技部十二五科技支撑计划项目(2012BAD23B0201);国家自然科学基金项目(20876092);陕西科技大学学科带头人培育计划项目(2013XSD25)  
作者简介:林 涛(1974—),男,湖北京山人,副教授,博士,研究方向:造纸化学品及特种纸

## 0 引言

膨润土,是以蒙脱石为主的含水粘土矿,中间是铝氧八面体,上下为硅氧四面体所组成的三层片状结构粘土矿物<sup>[1]</sup>。蒙脱石的主要元素为 Na、Al、O、Si 等,晶胞中还存在某些阳离子,如 Mg、Na、K、Cu 等。它们和晶胞作用很不牢固,易被其它阳离子交换,因此,膨润土具有优良的物理性质,包括吸水性、溶胀性、黏结性、吸附性等。

其中,溶胀性和吸附性具有广泛的应用价值,这也是衡量膨润土好坏的重要指标。但是,在盐浓度较高的溶液中,膨润土的溶胀性能<sup>[2]</sup>和吸附性能较差<sup>[3]</sup>,而浓绿液的总碱量一般在 90~100 g/L 左右,属于盐浓度高的溶液,所以,制备出一种高除硅性能的改性膨润土是实现膨润土绿液除硅的基础。

改性膨润土的强吸附性和高膨胀性被广泛应用于造纸系统,表现出了相当多的优越性。例如,利用改性膨润土在助留助滤、填料以及造纸废水处理等方面应用效果优良。尤其是在造纸废水处理中,可利用改性膨润土较好的吸附性能来处理废水<sup>[4]</sup>,吸附黑液中的有机物<sup>[5]</sup>,以及作为混凝剂来处理麦草浆黑液等<sup>[6]</sup>。但是,目前尚未见膨润土对造纸废液中硅的吸附的研究报道。

由于木材资源匮乏,非木材资源相对丰富,我国造纸原料结构已经悄悄发生变化<sup>[7]</sup>,竹浆草浆的投入比例开始上升。但是,草浆竹浆原料相对于木材原料的硅元素含量较高<sup>[8]</sup>,这些硅元素经过蒸煮被带入到制浆黑液中。二氧化硅的存在,使黑液在蒸发过程中的黏度随浓度增大而快速增加,从而影响了黑液的蒸发,造成蒸发设备结垢。黑液燃烧成绿液后带入到碱回收工段,绿液中的硅酸钠在苛化过程中形成硅酸钙<sup>[9,10]</sup>,颗粒细腻难沉淀、难过滤,导致白泥洗涤困难,白泥残碱量高,碱流失量大,以及白泥煅烧分碱回收石灰需要很高消耗,最终造成整个工段设备原料的大量损失,这称做“硅干扰问题”<sup>[11,12]</sup>。

本实验将对膨润土进行改性,制备出一种新型绿液除硅剂。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

(1)试剂:钠基膨润土(美国 Amcol 公司),其膨胀容为 23.28 mg/L,最大水分含量 14%,阳离子交换容量为 1.1 cmol/kg(110 meq/100 g);改性剂,Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O(AR);吸附液原料,硫酸盐法制造纸绿液(取自赤天化纸业集团);绿液成分,总碱 137.21 g/L,活性碱 39.88 g/L,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

97.27 g/L,Na<sub>2</sub>S 31.94 g/L,SiO<sub>2</sub> 4.36 g/L,pH=13.50。

(2)仪器:722N 型可见分光光度计,上海精科仪器有限公司;PHS-3C pH 计,上海精科仪器有限公司;DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司;IKA®RH basic1 磁力搅拌器,广州仪科实验室技术有限公司。

### 1.2 制备工艺流程

高除硅性能铝盐改性膨润土制备工艺流程如下:钠基膨润土→加水搅拌至浑浊液→离子交换反应(加入铝盐)→搅拌→静置分离→干燥→研磨过筛→铝盐改性膨润土。

### 1.3 制备步骤

取一定量的钠基膨润土,加水搅拌成浊液,添加铝盐,控制温度、转速和搅拌时间,之后将浆料静置分层 12 h,倒去上清液,放入烘箱 105 ℃干燥,干样粉碎并过筛,即为高除硅性能的铝盐改性膨润土。

### 1.4 硅含量的测定<sup>[13]</sup>

根据硅钼蓝法,采用分光光度计测定除硅率。该方法是将硅酸钠在微酸性中转化为硅酸,然后与钼酸根形成硅钼黄络合物,再将该络合物还原成硅钼蓝络合物,进行比色测定硅含量。

本实验测定的硅标准曲线如图 1 所示,含有 4 g/L 左右的硅酸盐绿液精确硅含量为 3.291 g/L。

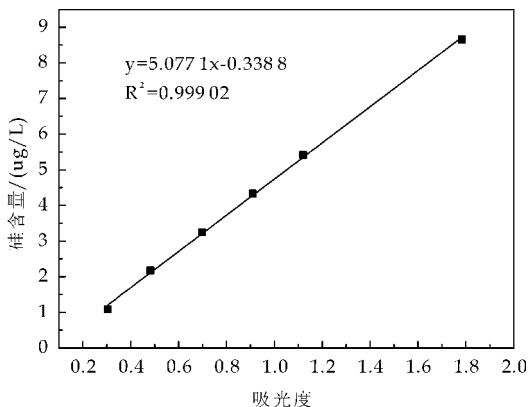


图 1 吸光度与硅含量关系曲线

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响铝盐膨润土除硅性能的主要因素

根据探索性实验可知,铝盐与钠基膨润土的比例,膨润土、水和铝盐的添加顺序等为主要影响因素。取 1.6 g 铝盐改性膨润土加入 100 mL 绿液中,以绿液的硅含量和 pH 变化作为考察标准。

2.1.1 钠基膨润土与铝盐的比例对绿液硅含量及其 pH 的影响



分别制备钠基膨润土与铝盐比例为 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 6 等的铝盐改性膨润土, 其他条件一致(添加顺序: 钠基膨润土→水→铝盐, 加水体积 66 mL/1 g 钠基膨润土, 搅拌时间 2 h, 搅拌速率 800 r/min, 反应温度 30 ℃, 静置时间 12 h), 实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 随着铝盐的比例增大, 硅吸附率先急剧增大, 后趋于平缓, 当钠基膨润土与铝盐的比例为 1 : 4 时, 吸附率变化趋于平缓, 在 1 : 4 之后, 对硅吸附率的影响很小; 而随着铝盐比例增大, 处理后绿液的 pH 变化较小, 仅呈略微下降的趋势, 铝盐对钠基膨润土中的钠离子的置换趋于饱和。所以, 从吸附率的角度考虑, 钠基膨润土与铝盐的比例为 1 : 4 时较好。

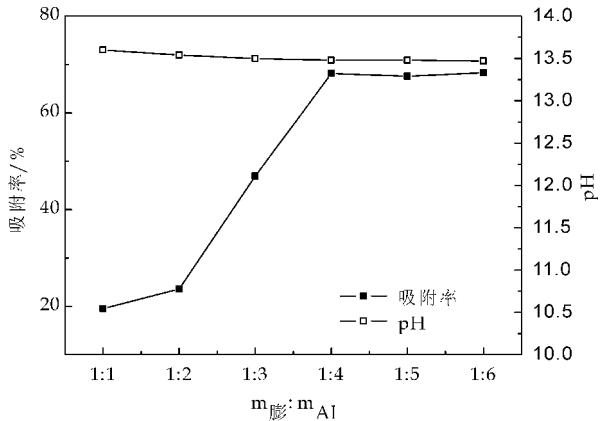


图 2 钠基膨润土与铝盐的比例对铝盐改性膨润土硅吸附率及绿液 pH 的影响

2.1.2 膨润土、水和铝盐的添加顺序对绿液硅含量以及 pH 的影响

改变三种原料的添加顺序, 依次分别为: ①钠基膨润土→铝盐→水(简称土铝水); ②钠基膨润土→水→铝盐(简称土水铝); ③铝盐→水→钠基膨润土(简称铝水土)。其他条件一致(钠基膨润土与铝盐的质量比=1 : 4, 加水体积 66 mL/1 g 钠基膨润土, 搅拌时间 2 h, 搅拌速率 800 r/min, 反应温度 30 ℃, 静置时间 12 h), 其实验结果如表 1 所示。

通过表 1 可以看出, 先将膨润土与水混合成浑浊液, 再加入铝盐的效果最好, 而先配置成铝盐溶液再加钠基膨润土的效果最差。在制备的过程中, 也可以明显观察到前者需静置 12 h 才能达到固液分离, 后者只需要 5 min 就可以实现。

产生这种明显差异的主要原因是, 先将钠基膨润土与水混合, 可以利用膨润土的润胀性让水分子充分地进入膨润土的层间, 将其层间距增大, 有助于铝盐进入和钠离子交换; 而另外两种添加顺序由于铝盐的量较大, 优先与水分子结合发生水解反应, 钠基膨润土为碱性膨润土, 加入后促进了水解

反应的进行, 使更多的铝离子转化为氢氧化铝胶体, 只有很少一部分可作为水解的铝离子与钠离子发生离子交换作用。

此外, 通过对绿液 pH 的改变也可以发现, 先将钠基膨润土和水混合再加铝盐的添加顺序仍然是最佳顺序。

表 1 膨润土、水和铝盐的添加顺序对绿液硅含量以及 pH 的影响

添加顺序	吸附率 / %	除硅后 硅含量/(g/L)	除硅前 pH	除硅后 pH
土铝水	44.512	1.836	13.50	13.38
土水铝	68.119	1.049	13.50	13.48
铝水土	18.515	2.681	13.50	13.41

2.2 影响铝盐膨润土除硅性能的其他因素

以 2.1.1 最佳配料条件和 2.1.2 的最佳添加顺序, 考察加水量、搅拌时间、搅拌速率、反应温度、过筛率, 以及干燥情况等对铝盐改性膨润土除硅性能的影响。

2.2.1 加水量的影响

分别考察加水量为 6 mL/1 g 钠基膨润土、17 mL/1 g 钠基膨润土、33 mL/1 g 钠基膨润土、66 mL/1 g 钠基膨润土以及 133 mL/1 g 钠基膨润土时, 所制备铝盐改性膨润土的除硅性能以及对绿液 pH 的影响。其他条件一致(搅拌时间 2 h, 搅拌速率 800 r/min, 反应温度 30 ℃, 静置时间 12 h), 实验结果如图 3 所示。

从图 3 可知, 随着加水量的增加, 改性膨润土的硅吸附率呈下降趋势, 所以, 加水越少越有助于硅吸附率的增加。6 mL/1 g 钠基膨润土加水量时所制备的铝盐改性膨润土的除硅性能最好, 是因为加水量较少, 导致钠基膨润土与铝盐没有更加均匀地结合, 使得铝盐在膨润土中的结合力不强。将其加入绿液中后, 实际上是铝盐发挥了除硅作用, 而不是铝盐改性膨润土发挥作用。该反应不属于吸附作用, 而是纯化学反应。

当加水量为 66 mL/1 g 钠基膨润土时, 吸附率为 68.12%, pH 为 12.48, 其变化率接近平稳, 铝盐改性膨润土的除硅性能较好; 当加水量增加至 133 mL/1 g 钠基膨润土时, 吸附率变化较小, 静置后上清液的体积较大, 说明膨润土已经完全处于润胀状态, 层间已完全被打开。

从节约能源的角度考虑, 66 mL/1 g 钠基膨润土为最佳加水量。

2.2.2 搅拌时间的影响

分别考察搅拌时间为 10 min、30 min、60 min、120 min 和 180 min 所制备铝盐改性膨润土的除

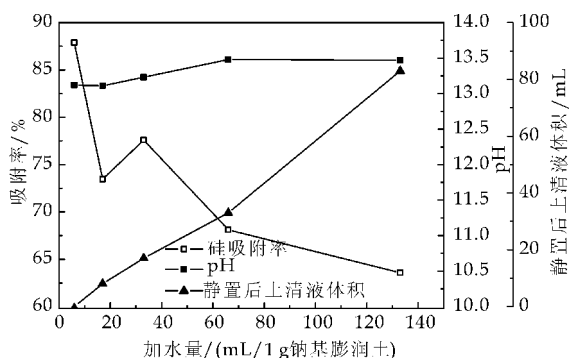


图 3 加水量对铝盐改性膨润土硅吸附率、绿液 pH 以及静置后上清液体积的影响

硅性能以及对绿液 pH 的影响。其他条件一致(加水量为 66 mL/1 g 钠基膨润土,搅拌速率 800 r/min,反应温度 30 ℃,静置时间 12 h),实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着搅拌时间的增加,铝盐改性膨润土的除硅性能先减小后增加,绿液 pH 的变化呈缓慢增长趋势,说明铝盐已经接枝在膨润土上,未游离出来影响绿液的 pH。

在前 60 min,硅吸附率较高是因为铝盐还未完全进入膨润土中,部分还以铝盐的形式存在于膨润土—水—铝盐的三元混合体系中,在绿液除硅时,铝盐发挥了主要除硅作用,从而导致 pH 变化明显;当搅拌时间为 120 min 时,硅吸附率为 68.05%,pH 为 13.48,整体性能都优于其他搅拌时间。

所以,120 min 搅拌时间为最佳反应时间。

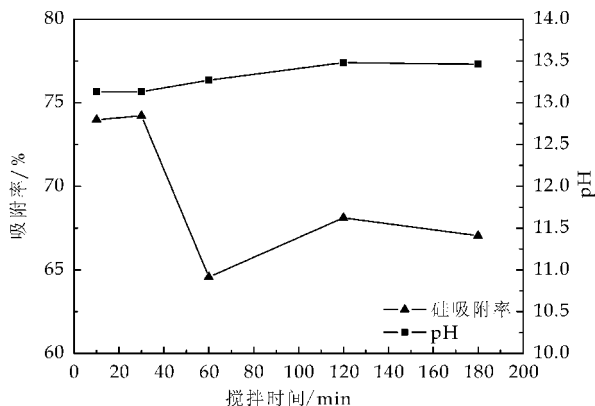


图 4 搅拌时间对铝盐改性膨润土硅吸附率以及绿液 pH 影响

### 2.2.3 搅拌速率的影响

分别考察搅拌速率为 236 r/min、425 r/min、833 r/min、1 221 r/min 和 1 613 r/min 所制备铝盐改性膨润土的除硅性能以及对绿液 pH 的影响。其他条件一致(加水量为 66 mL/1 g 钠基膨润土,搅拌时间 2 h,反应温度 30 ℃,静置时间 12 h),实验结果如图 5 所示。

实验结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,搅拌速率对绿液的 pH 无影响。搅拌速率的增加,推动了铝离子与钠离子的转化,有助于降低绿液中的硅含量,当转速达到 1 200 r/min 左右时,有最大吸附率。转速过低时,铝盐进入膨润土层间较少,硅吸附率较低,静置过程中分层快;转速过大时,硅吸附率反而下降,主要是因为离子交换过程中,传质太过猛烈,部分铝离子无法稳定地固定在膨润土层间,铝离子随上清液一起排出体系。

所以,1 200 r/min 有利于膨润土离子的交换,为最佳搅拌速率。

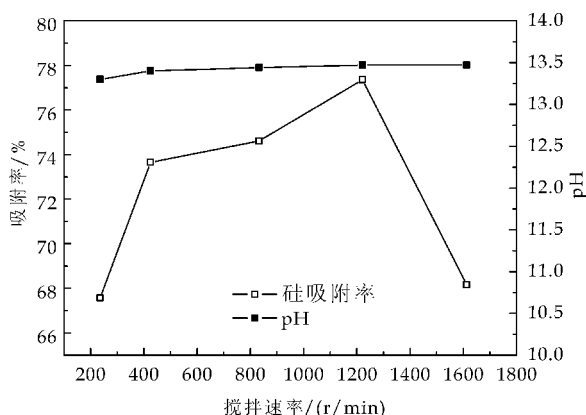


图 5 搅拌速率对铝盐改性膨润土硅吸附率以及绿液 pH 的影响

### 2.2.4 反应温度的影响

分别考察反应温度为 20 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃和 80 ℃所制备铝盐改性膨润土的除硅性能以及对绿液 pH 的影响。其他条件一致(加水量为 66 mL/1 g 钠基膨润土,搅拌时间 2 h,搅拌速率 1 200 r/min,静置时间 12 h),实验结果如图 6 所示。

从图 6 可知,反应温度对铝盐改性膨润土的硅吸附率和绿液 pH 的影响不大。从节能的角度考虑,室温可以作为膨润土改性的最佳温度。

### 2.2.5 过筛率的影响

分别考察过筛目数为 0 目、20 目、60 目、100 目、200 目所制备铝盐改性膨润土的除硅性能以及对绿液 pH 的影响。其他条件一致(加水量为 66 mL/1 g 钠基膨润土,搅拌时间 2 h,搅拌速率 1 200 r/min,反应温度为 30 ℃,静置时间 12 h),实验结果如图 7 所示。

从图 7 可知,过筛率对绿液 pH 影响较小,而随着筛目数的增大,铝盐改性膨润土的硅吸附率增加,200 目时,硅吸附率最大。

所以,最佳过筛率应为 200 目。

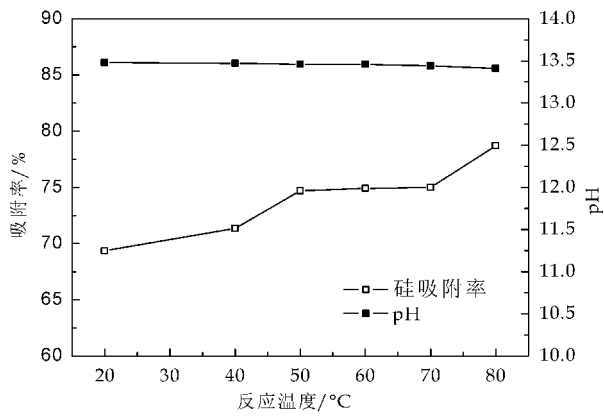


图 6 反应温度对铝盐改性膨润土硅吸附率以及绿液 pH 的影响

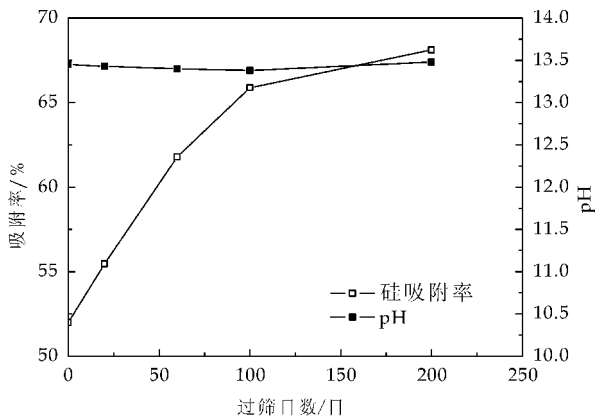


图 7 过筛率对铝盐改性膨润土硅吸附率和绿液 pH 的影响

2.2.6 干燥的影响

分别考察将静置后倒去上清液的铝盐改性膨润土液在干燥与不干燥条件下,对绿液硅吸附性能和 pH 变化的影响. 其他条件一致(加水量为 66 mL/1 g 钠基膨润土,搅拌时间 2 h,搅拌速率 1 200 r/min,反应温度为 30 ℃,静置时间 12 h),其实验结果如表 2 所示.

由表 2 可知,不干燥的铝盐改性膨润土液的吸附率可达 99.9%,但是,却对绿液的稀释较严重,从而导致铝离子无法稳定地存在于膨润土中,更容易从膨润土中游离出来而与绿液中的硅反应,降低了绿液的 pH,损耗了绿液中的碱,不能实现铝盐改性膨润土吸附绿液中硅的目的.

表 2 干燥因素对铝盐改性膨润土绿液硅吸附率和 pH 的影响

干燥情况	吸附率 / %	除硅后硅含量 / (g/L)	除硅前 pH	除硅后 pH
不干燥	99.91	0.003	13.50	10.59
干燥	75.06	0.854	13.50	13.43

3 结论

(1)本实验以钠基膨润土为原料,加入铝盐进行改性并优化其他条件,并以赤天化集团出产的竹浆绿液的硅含量和 pH 变化为考察标准,可以制备出绿液硅吸附率高达 90% 左右,绿液 pH 基本不改变的铝盐改性膨润土.

(2)最佳制备工艺条件为:钠基膨润土与铝盐的添加质量比为 1 : 4;原料的添加顺序为钠基膨润土与水混合,再加入铝盐搅拌,转速为 1 200 r/min,时间为 2 h,温度为室温;之后将浆料静置分层 12 h,倒去上清液,放入烘箱 105 ℃干燥 24 h,干样粉碎并过 200 目筛.

参考文献

[1] 姜桂兰,张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[2] 赵丽红,刘温霞. 膨润土的特点及其在造纸工业中的应用[J]. 中国造纸,2004,23(10):49-56.

[3] 谢世平,张 健,于海波. 人工钠基膨润土膨胀容的实验研究[J]. 环境卫生工程,2012,20(2):61-63.

[4] Kapoor Anoop, T. Viraraghavan. Use of immobilized bentonite in removal of heavy metals from waste water[J]. Journal of Environmental Engineering, 1998, 124(10): 1 020-1 024.

[5] Müller Steinhagen, H Branch C. A. Heat transfer and heat transfer fouling in Kraft black liquor evaporators[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 1997, 14(4): 425-437.

[6] Magnusson H., Mork K., Warnqvist B. Non-process chemical elements in the kraft recovery system[C]// Proceedings of TAPPI Pulping Conference, Seattle; TAPPI Journal, 1979: 77-83.

[7] 徐永建,李晓峰,王润宇,等. 非木材纤维原料制浆除硅技术[J]. 陕西科技大学学报,2013,31(3):18-21.

[8] Ellis Murray J, Jeff Empie. Towards kraft mill closure: Influence of non-process elements on green liquor dregs settling and filterability[J]. Appita Journal, 2003, 56(6): 466-470.

[9] S Kati Manskinen, Hannu Numesniemi, Risto Pöykio. Total and extractable non-process elements in green liquor dregs from the chemical recovery circuit of a semi-chemical pulp mill[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 166(3): 154-961.

[10] 徐永建,胡忠宇,朱振峰,等. 氢氧化钙协同留硅蒸煮工艺的研究[J]. 陕西科技大学学报,2012,30(3):8-11.

[11] 梁树平,张秀丽,周 平,等. 磁铁矿对膨润土吸附造纸黑液中有机的影响[J]. 中国非金属矿工业导刊,2004(1):41-42.

[12] 杨久义,周广芬,郭子成. 用膨润土制备造纸废水处理用混凝剂的研究[J]. 非金属矿,2004,27(1):44-46.

[13] 施英乔,丁来保,李 萍,等. 造纸工业黑液和纸浆快速测定硅含量的新方法[J]. 林产化工通讯,2004,38(1):25-27.



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0020-06

# 超支化水性聚氨酯的合成及其应用研究进展

任龙芳, 郭子东

(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:**总结了超支化水性聚氨酯的合成方法,并从紫外光固化涂料、固体电解质材料、形状记忆与相变储能材料等方面介绍了超支化水性聚氨酯的应用现状,还阐述了超支化水性聚氨酯在 PU 合成革生产工艺上的应用前景,同时还对超支化水性聚氨酯的发展方向做出了预期展望。

**关键词:**水性聚氨酯;合成;应用;合成革

**中图法分类号:**TQ323.8

**文献标识码:**A

## Research progress about the synthesis and application of hyperbranched waterborne polyurethane

REN Long-fang, GUO Zi-dong

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

**Abstract:** This paper summarized the synthesis methods of hyperbranched waterborne polyurethane, introduced the application status from ultraviolet curing coating, solid electrolyte materials, shape memory and phase change energy storage material and so on, and illustrated the applications prospect of hyperbranched waterborne polyurethane in PU synthetic leather processing. Then it made a prospect to the development trends of hyperbranched waterborne polyurethane.

**Key words:** waterborne polyurethane; synthesis; application; synthetic leather

### 0 引言

超支化聚合物(Hyperbranched Polymer, HBP)是近十余年发展起来的一类聚合物。因具有特殊的分子结构,使其在聚合物研究方面引起了人们广泛的关注。不管是在理论研究或实际应用上,超支化聚合物都呈现出了宽广的发展前景。它的多功能性和潜在应用可能性,使之已成为非常活跃的研究领

域,并将给其它领域带来重大影响。目前,超支化聚合物在涂料<sup>[1,2]</sup>、光学材料<sup>[3]</sup>、增韧剂<sup>[4]</sup>等多个领域都具有良好的应用前景。

聚氨酯(Polyurethane, PU)是新一代人工合成的高分子材料,其分子结构单元上含有  $\begin{matrix} \text{—N—C—O—} \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{matrix}$  基团(如图 1 所示)。聚氨酯一般由二元/多元异氰酸酯、多元醇聚合物(聚酯多元醇/聚醚多

\* 收稿日期:2014-01-19

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51103082);教育部科技计划项目(20116125120002);陕西省科技厅青年科技新星项目(2013KJXX-78);陕西科技大学研究生创新基金项目

**作者简介:**任龙芳(1981—),女,山东聊城人,副教授,博士,研究方向:环保型皮革与合成革化学品



元醇)等经逐步加成聚合而成。所以,聚氨酯分子链上含有较多数量的氨基甲酸酯基团。因合成原料的官能团数目不等,可制得不同结构的聚氨酯,分为线型和体型两种,其中交联型体型结构的聚氨酯具有较高的强度、耐磨和耐溶剂等特点。聚氨酯结构不拘一格,其性能也是多种多样。利用它的不同性质,可分别制作成塑料、涂料、合成革和胶黏剂等<sup>[5]</sup>多种产品。

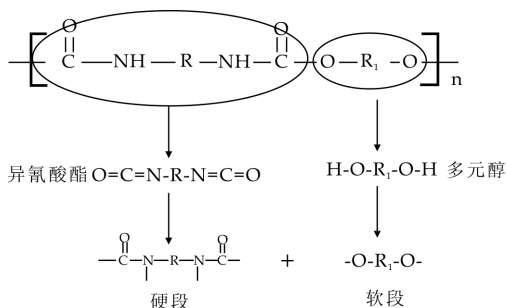


图 1 聚氨酯结构单元

超支化聚氨酯(Hyperbranched Polyurethane, HBPU)综合了超支化聚合物和聚氨酯所具有的共同的黏度低、溶解能力强、成膜性能好等特点,同时它还具有良好的耐水性、热稳定性等优点<sup>[6-9]</sup>。所以,超支化聚氨酯在理论和应用研究上逐渐成为聚氨酯领域的热点。

随着人们对材料安全性的关注和对环境保护的重视,溶剂为水的水性聚氨酯脱颖而出。水性聚氨酯因其不易燃烧,对环境友好,成本低,易清洗等优点而备受人们的青睐,逐渐成为研究开发的重点。在超支化聚氨酯合成方法的基础上,利用亲水扩链剂将亲水基团引入到超支化聚氨酯分子中<sup>[10-15]</sup>,即可实现超支化聚氨酯的水性化。

本文介绍了超支化水性聚氨酯(HWPU)的几种合成方法及应用现状,并对其发展方向和在 PU 合成革生产工艺中的应用前景进行了展望。

## 1 超支化水性聚氨酯的合成

### 1.1 同单体合成法

超支化聚氨酯初期的合成研究,是从具有特别结构的 AB<sub>2</sub> 型单体开始的。众所周知,多异氰酸酯是聚氨酯主要合成原料之一,异氰酸酯基(—NCO)反应活性很强,很容易和氨基(—NH<sub>2</sub>)、羟基(—OH)发生反应,这使得同时含—NCO 和—OH 或—NH<sub>2</sub> 的单体不能稳定存在。

所以,人们在探索研究超支化水性聚氨酯(HWPU)的制备步骤时,需要首先合成出 AB<sub>2</sub> 单体(通常 A 为—NCO, B 为—OH)。合成 AB<sub>2</sub> 单体

常见的几种方法是叠氮化合物法<sup>[16]</sup>、Curtius 反应法<sup>[17]</sup>、光气法<sup>[18]</sup>、高选择性化学反应法<sup>[19]</sup>等;再通过升温或其它方法把活性 AB<sub>2</sub> 单体上的保护基除掉,进而再缩聚得到超支化聚氨酯。合成原理如图 2 所示。

童小丽等<sup>[20]</sup>用 3-氯-4-胍基,二苯醚(3',5'-二甲氧基)制得了一种新型 AB<sub>2</sub> 单体,再通过亲核取代反应制备超支化树脂,最后分离出 M<sub>r</sub>=233 600 的低黏度超支化聚合物。

Kumar 等<sup>[21]</sup>利用 3,5-二羟基苯甲酸酐等化合物,通过叠氮化合物法制得 AB<sub>2</sub> 型单体,然后利用该 AB<sub>2</sub> 型叠氮化合物通过一系列反应制备出全芳香性的超支化聚氨酯。

Chinkiyani S 等<sup>[22]</sup>利用叠氮化合物法,以四种常用单体制得四种 AB<sub>2</sub> 型单体,再通过溶液共聚法和熔融共聚法合成了端—OH 和端—NH<sub>2</sub> 两种超支化水性聚氨酯。

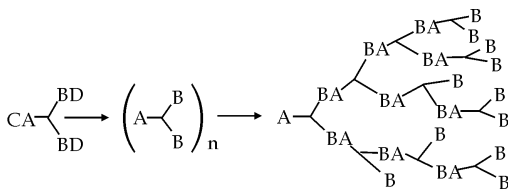


图 2 同单体合成法合成原理

### 1.2 异单体合成法

随后,人们又研究发现了异单体合成法。即利用分别含有 A 和 B 官能团的两种不同单体,通过缩聚反应得到超支化聚氨酯,反应过程如图 3 所示。此方法操作简便,单体易得,且利用该法生产超支化聚氨酯具有较高的经济价值。随着科研工作者们对该法的不断研究和探索,异单体合成法已经成为商业化大生产中较优的合成方法。

Abdelrehim 等<sup>[23]</sup>利用常见单体进行 A<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>B<sub>3</sub>、AA<sub>3</sub> + B<sub>2</sub>B<sub>3</sub> 反应,经过进一步反应可制得 AB<sub>2</sub> 型中间体,然后再由 AB<sub>2</sub> 中间体反应得到超支化聚氨酯。Gao 等<sup>[24]</sup>利用几种常见单体经过缩聚反应由 A<sub>2</sub> + CB<sub>n</sub> 得到 AB<sub>2</sub> 型中间体,再进一步合成超支化聚氨酯。

姚畅和刘丹等<sup>[25,26]</sup>以甲苯二异氰酸酯(TDI)为硬段,聚碳酸酯二元醇(PCDL)和聚己二酸丁二醇(PBA)为软段,二羟甲基丙酸(DMPA)为亲水扩链剂,反应制得初步预聚体,再向预聚体内滴加二乙醇胺(DEA),反应数小时后,加入三乙胺(TEA)进行中和,在强制搅拌力作用下加水乳化,用旋转蒸发仪提纯,把丙酮除去,得到外观稳定、泛蓝光的超支化水性聚氨酯乳液。

孙宁<sup>[27]</sup>通过耦合单体法,以二羟甲基丙酸、甲苯二异氰酸酯和乙二醇胺等为主要原料,经单因素优化实验条件,制得了芳香族超支化水性聚氨酯树脂,并对产物进行了表征;以二羟甲基丙酸、异佛尔酮二异氰酸酯和乙二醇胺等为主要原料,经过单因素实验优化制得了脂肪族超支化水性聚氨酯,同时亦对产物及其性能进行了测试。

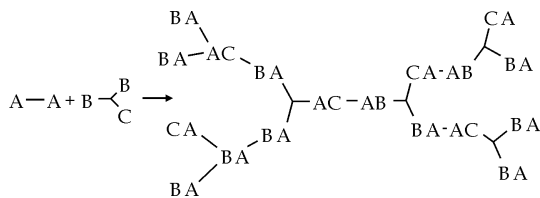


图 3 异单体合成法合成原理

### 1.3 超支化聚合物扩链合成法

近年来,研究者们将线性聚氨酯的一端封闭,将其与端氨基或端羟基的超支化聚合物接枝,使之发生共聚反应,制备出聚氨酯和超支化聚合物的共聚体。它同时具备聚氨酯及超支化聚合物的某些特征,是一种制备超支化聚氨酯较为简单的合成法,其合成原理如图 4 所示。

Lin 等<sup>[28]</sup>以季戊四醇(PE-4)和几种不同端基的超支化水性聚氨酯(HWPU-6OH 和 HWPU-12OH)为核,再以环己烷二异氰酸酯(HDI)、聚乙二醇(PEG)合成预聚体,并将其接枝到上述超支化结构的核心上制得超支化水性聚氨酯,并对其产物结构性能进行了表征。

唐进伟等<sup>[29]</sup>以二羟甲基丙酸(DMPA)、正丁醇和甲苯二异氰酸酯(TDI)合成水性聚氨酯预聚体,再用季戊四醇、六氢苯酐(HHPA)、二异丙醇胺(DIPA)为原料制得超支化结构的核心,即超支化聚酯-酰胺,再将其和聚氨酯预聚体进行接枝扩链,加入三乙胺进行中和反应,得到淡黄色低粘度透明液体。在强制作用力下加水乳化,用旋转蒸发器蒸出溶剂,得到具有良好分散性和稳定性的乳白色超支化水性聚氨酯乳液。

肖文清等<sup>[30]</sup>利用二羟甲基丙酸和新戊二醇制得 16 羟基的超支化水性聚氨酯(HWPU-16OH)。以此为核,将其与端异氰酸酯基的甲苯-2,4-二异氰酸酯丙烯酸羟丙酯反应,制得了可紫外光固化的新型超支化水性聚氨酯-丙烯酸酯。

孙宁<sup>[31]</sup>以三聚氰胺为核,再利用二羟甲基丙酸、异佛尔酮二异氰酸酯和乙二醇胺等为主要原料,制得了超支化水性聚氨酯,并对产物结构性能进行了表征。

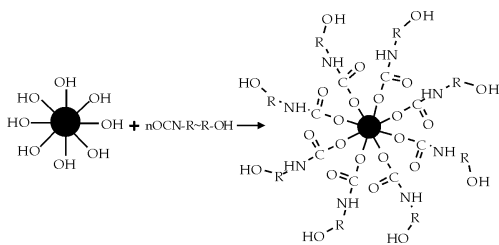


图 4 超支化聚合物扩链合成法原理

## 2 超支化水性聚氨酯的应用

超支化聚氨酯具有超支化聚合物和聚氨酯的共同优点,如良好的物理性能、低粘度、较强的溶解能力等。此外,由于其特殊的三维网状结构,使得其具有更好的耐溶剂性和热稳定性。随着人们对材料安全性和环境保护的日益关注和重视,初期溶剂型聚氨酯的许多应用领域已逐步向水性发展。目前,超支化水性聚氨酯已经在诸多领域进行了成功的应用。

### 2.1 紫外光(UV)固化水性涂料

紫外光固化涂料,是指通过 UV 光照射,涂料中的光引发剂变为激发态,从而引发涂料中的活性物质发生化学反应,形成交联结构,使涂料发生固化。这种涂料不需加热,可在皮革、塑料、造纸等材料上快速固化,而且固化稳定、速度较快,因而具有广泛的应用前景。紫外光固化水性涂料兼备了光固化涂料和水性涂料的共同特点,正受到研究者的重视和关注,已成为光固化涂料行业的发展方向之一。

冯利邦等<sup>[32]</sup>以聚醚多元醇、二羟甲基丙酸(DMPA)和甲苯二异氰酸酯(TDI)为主要原料,用丙烯酸-2-羟基乙酯改性制得 UV 固化水性聚氨酯-丙烯酸酯。研究表明,紫外光固化可使漆膜构成交联网状结构。

Yin 等<sup>[33]</sup>基于异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、超支化聚酯(HBP)、顺丁烯二酸酐(MA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)等,合成了一系列紫外光固化超支化水性聚氨酯丙烯酸酯分散体。同时还分析探讨了不同单体含量的固化膜热稳定性和固化速率。

林旭峰等<sup>[34]</sup>利用季戊四醇和二羟甲基丙酸为主要原料制得超支化聚酯,再添加甲苯二异氰酸酯和丙烯酸羟丙酯等对其进行接枝改性,合成出水性超支化聚氨酯,产物经紫外光照射后可以快速固化。研究表明,TDI-HPA 含量越大,UV 固化速率越快,固化膜的热稳定性越好。

### 2.2 固体电解质材料

固体电解质材料是特指离子导电性的一类固态物质.近年来,聚合物基质的固体电解质发展迅速.由于超支化聚氨酯的结构独特,具有热稳定性、成膜性好等特点而适合在固体电解质材料中应用.超支化水性聚氨酯用作固体电解质时,能够解决溶剂型聚合物所带来的污染安全问题.

Hawker 等<sup>[35]</sup>等作为超支化聚合物固体电解质的鼻祖,开创性地把超支化聚合物和固体电解质联系起来.

洪玲等<sup>[36]</sup>用甲苯二异氰酸酯(MDI)、1,4-丁二醇和聚乙二醇合成线性聚氨酯,将其交联到含有聚乙二醇链段的超支化聚氨酯<sup>[37]</sup>中,加入离子源( $\text{LiClO}_4$ )得到超支化聚氨酯固体电解质,并研究了其对固体电解质导电性能的影响.结果表明,超支化聚氨酯能够提高聚合物电解质溶解  $\text{LiClO}_4$  的能力,并且随着超支化聚氨酯含量的增加,电解质的导电性能越好.此后,在此基础上改变超支化聚氨酯的含量,可制得不同交联程度的共聚体<sup>[38]</sup>.研究表明,共聚体中含 30% 的超支化聚氨酯时,聚合物电解质的电导率最佳.

### 2.3 形状记忆与相变储能材料

相变储能材料(Phase Change Material)是指利用物质在相变过程中伴随有较大能量吸收或者释放,进而达到能量转换或利用的一种材料.形状记忆材料(Shape Memory Materials, SMM)是指通过物理或化学刺激可以恢复到原来形状的材料.形状记忆高分子(Shape Memory Polymer, SMP)是 SMM 中的一种高分子材料.超支化水性聚氨酯因其独特的结构和优良性能,使其在形状记忆和相变储能材料上具有广泛应用.

Niranjan K 等<sup>[39]</sup>以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚乙二醇和蓖麻油为主要原料,通过  $A_2 + B_3$  反应合成了一种超支化聚氨酯.由于单体聚乙二醇有良好结晶性,从而使其具有形状记忆的特性,可将其作为形状记忆材料,而且记忆性能优良.

马骊芳等<sup>[40]</sup>以 1,4-丁二醇作扩链剂,以甲苯二异氰酸酯(TDI)和聚酯二醇等为原料合成出了线性水性聚氨酯,再用丙三醇、三羟甲基丙烷作扩链剂制得了化学交联型水性聚氨酯,并将其用作形状记忆材料.比较两者的记忆性能可发现,化学交联型水性聚氨酯的形状记忆性能优于线性水性聚氨酯.因此,化学交联的超支化结构有助于材料的形状记忆性能.

栗劲苍等<sup>[41]</sup>以 MDI-BDO 和聚乙二醇为主要原料,利用溶液聚合法制备出了一系列不同软段含

量的聚氨酯相变储能材料(PUPCM),并对产物进行了现代仪器表征,分析了产物的结构和性能,提出了产物的能量贮存和相变机理,还研究了分子结构与相变储热性能间的关系.实验结果表明,该聚氨酯相变储热材料具有较大的相变焓和稳定的热性能,可作为高分子固-固相变储能材料.

### 3 HWPU 在 PU 合成革生产中的应用前景

在聚氨酯合成革技术日趋成熟的今天,水性聚氨酯给合成革加工带来了更大的发展空间.但近年来,国内外聚氨酯合成革用的树脂绝大部分仍是溶剂型聚氨酯.经过多年的研究和发展,目前水性聚氨酯已经成功应用到聚氨酯合成革中,并在技术上取得了重大突破.就 PU 合成革生产工艺来说,水性聚氨酯在干法工艺上已取得了不错进展,但在湿法工艺上仍处在不断探索研究中.

王学川等<sup>[42]</sup>对合成革用水性聚氨酯在干法生产工艺应用上的实际技术进行了详细探讨.其阐述了合成革干法生产工艺用水性聚氨酯的主要技术要点.水性聚氨酯作为一种绿色环保型树脂在合成革干法生产工艺上应用,能够很好地解决合成革用溶剂型聚氨酯所带来的环境污染问题和材料安全性问题.这是合成革绿色发展的一大主流方向.

王姗姗等<sup>[43]</sup>探讨了水性聚氨酯在合成革制造中的生产工艺,表明使用水性聚氨酯材料是一种从源头上消除污染的贝斯制造新技术.但从贝斯的制造原理来看,水性聚氨酯比较适合合成革,而不适合湿法生产工艺.虽然湿法工艺生产的合成革贝斯具有良好的透水汽性能,手感柔软、丰满,但生产效率偏低,而且要采用溶剂型聚氨酯制得合成革贝斯,导致革制品无法彻底解决行业生产过程中的高成本、高污染问题,从而限制了国产合成革档次的提高.

无疑,水性聚氨酯合成革树脂仍然存在很多问题需要去解决.开发新型的 HWPU 或探索全新的合成革生产工艺,是水性生态合成革生产企业的目标.相信随着人们对超支化水性聚氨酯合成和改性方面的不断探究和完善,将新型水性聚氨酯产品应用于 PU 合成革生产工艺,从而生产出环保型水性生态合成革必定会成为行业主流.

### 4 HWPU 的发展方向

水性聚氨酯技术经过几十年的发展已经有了很大进步,但关于水性聚氨酯的研究仍存在许多急需解决的问题,特别是超支化水性聚氨酯的研究尚



未成熟. 因此, 合成出新型 HWPU, 并对其进行表征及应用方面的探索工作, 仍然是一项具有挑战性的创新研究. 其具体研究方向如下所示.

(1) 合成水性产品, 使其成为真正意义上的环境友好型材料.

(2) 提高产品的固含量, 减少干燥和运输费用.

(3) 注重水性聚氨酯的改性研究, 以开发出新型功能性水性聚氨酯.

## 参考文献

- [1] Jena K K, Chattopadhyay D K. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane-urea coatings[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(5): 1 825-1 837.
- [2] 林金娜, 曾幸荣, 侯有军. 超支化聚氨酯丙烯酸酯涂料的 UV 固化动力学研究[J]. *应用化工*, 2009, 38(10): 1 413-1 416.
- [3] W Yang, H Y Zhen, C Y Jiang, et al. Synthesis of electrophosphorescent polymers based on para-phenylenes with iridium complexes[J]. *Synthetic Metals*, 2005, 153(1-3): 189-192.
- [4] Cang Xu, Wenfang Shi, Shijun Shen. Curing kinetics of epoxy resins with hyperbranched polyesters as toughening agents[J]. *Polymer Physics*, 2004, 42(14): 2 649-2 656.
- [5] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [6] 王黎, 唐进伟, 童身毅. 超支化聚氨酯水分散体的合成及其涂膜性能[J]. *现代涂料与涂装*, 2007, 10(4): 14-16.
- [7] Inoue K. Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2000, 25(4): 453-571.
- [8] 钱婷, 谢晖, 黄莉, 等. 超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成及其固化膜性能[J]. *热固性树脂*, 2012, 27(5): 31-35.
- [9] Anila Asif, Wenfang Shi, Xiaofeng Shen, et al. Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic polyester of varying generation number[J]. *Polymer*, 2005, 46(24): 11 066-11 078.
- [10] Haibo Hu, Yan Yuan, Wenfang Shi. Preparation of waterborne hyperbranched polyurethane acrylate/LDH nanocomposite[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012, 75(4): 474-479.
- [11] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [12] J. H. Park, S. Y. Bae, B. K. Kim. Hyperbranched waterborne polyurethanes[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(3): 859-869.
- [13] Qiaorong Han, Xiaohan Chen, Yanlian Niu, et al. Preparation of water-soluble hyperbranched polyester nanoparticles with sulfonic acid functional groups and their micelles behavior, anticoagulant effect and cytotoxicity[J]. *Langmuir*, 2013, 29(26): 8 402-8 409.
- [14] Pion Florian, Kishore K Jena, Shaik Allauddin, et al. Preparation and characterization of waterborne hyperbranched polyurethane-urea and their hybrid coatings[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(10): 4 517-4 527.
- [15] 曾少敏, 刘丹, 姚畅, 等. 高度支化水性聚氨酯的合成及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(11): 5-8.
- [16] Kumar A, Meijer E W. Novel hyperbranched polymer based on urea linkages[J]. *Chemical Communications*, 1998, 16: 1 629-1 630.
- [17] Taylor R T, Puapaboon U. Polyurethane dendrimers via curtins reaction[J]. *Tetrahedron Letters*, 1998, 39(44): 8 005-8 008.
- [18] Spindle R, Jean M, Frechet J M J. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethanes prepared from blocked isocyanate monomers by stepgrowth polymerization[J]. *Macromolecules*, 1993, 26(18): 4 809-4 813.
- [19] Rannard S, Davis N, Herben I. Synthesis of water soluble hyperbranched polyurethanes using selective activation of AB<sub>2</sub> monomers[J]. *Macromolecules*, 2004, 37(25): 9 418-9 430.
- [20] 董小丽, 吴壁耀. 以 AB<sub>2</sub> 型单体的一步缩聚法合成超支化聚醚脲[J]. *粘接*, 2010(11): 80-84.
- [21] Kumar A, Ramakrishnan S. Hyperbranched polyurethanes with varying spacer segments between the branching points[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1996, 34(2): 839-848.
- [22] Chickian S, A Sultan Nasar. Hydroxyl- and amine-terminated hyperbranched polyurethanes using AB<sub>2</sub>-type azide monomers: synthesis, characterization, fluorescence, and charge-transfer complexation studies[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(13): 3 337-3 351.
- [23] Abdelrehim M, Komber H, Langenwaller J, et al. Synthesis and characterization of hyperbranched poly(urea-urethane)s based on AA\* and B2B\* monomers[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(12): 3 062-3 081.
- [24] Gao C, Yan D Y. "A<sub>2</sub>+CB<sub>n</sub>" approach to hyperbranched polymers with alternating ureido and urethano units[J]. *Macromolecules*, 2003, 36(3): 613-620.
- [25] 姚畅, 曾少敏, 陈爱芳, 等. 超支化水性聚氨酯的合成与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(6): 35-38.
- [26] 刘丹, 曾少敏, 姚畅, 等. PCDL 型超支化水性聚氨酯的合成与性能[J]. *应用化学*, 2009, 26(9): 1 031-1 035.
- [27] 孙宁. 超支化水性聚氨酯的合成、表征及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 25-65.
- [28] Yinli Lin, Yu Zhou, Caixia Xu, et al. Study on synthesis and thickening property of hyperbranched waterborne polyurethane[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(10): 1 302-1 307.
- [29] 唐进伟, 肖玉新, 童身毅. 超支化聚酯-酰胺/聚氨酯水分散体制备及成膜性能研究[J]. *中国涂料*, 2009, 23(4): 42-44.
- [30] 肖文清, 涂伟萍. 光固化超支化聚氨酯丙烯酸酯的合成及其固化膜性能[J]. *高等化学工程学报*, 2009, 23(4): 240-245.
- [31] 孙宁. 超支化水性聚氨酯的合成、表征及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 69-78.
- [32] 冯利邦, 苏致兴, 郭金山. 紫外光固化水性聚氨酯-丙烯酸酯涂料研究[J]. *兰州大学学报*, 2004, 40(3): 48-52.



- [33] Wenhua Yin, Xingrong Zeng, Hongqiang Li, et al. Synthesis, photopolymerization kinetics, and thermal properties of UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2011, 8(5): 577-584.
- [34] 林旭峰, 张守一, 钱 军. UV 固化水性超支化聚氨酯的合成及性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(4): 37-43.
- [35] Hawker C J, Farrington P J, Mackay M E, et al. Molecular ball bearings; the unusual melt viscosity behavior of dendritic macromolecules[J]. Journal of America Chemistry Society, 1995, 117(15): 4 409-4 410.
- [36] 洪 玲, 唐小真, 王新灵. 超支化聚氨酯固体电解质导电性能的光谱学研究[J]. 高分子学报, 2002(6): 775-779.
- [37] Hong L, Cui Y J, Wang X L, et al. Synthesis of a novel one-pot approach of hyperbranched polyurethanes and their properties[J]. Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry, 2002, 40(3): 344-350.

- [38] 洪 玲, 施利毅. 线性与超支化聚氨酯共聚体固体电解质的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(6): 97-100.
- [39] Niranjana K, Sravendra R, Jae W C. Synthesis and characterization of castor-oil-modified hyperbranched polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(2): 736-743.
- [40] 马俐芳, 李 杰, 罗运军. 交联型与线型水性聚氨酯的形状记忆性能比较[J]. 化工进展, 2006, 25(1): 78-81.
- [41] 栗劲荪. 聚氨酯固相变储能材料的研究[D]. 湖南: 湘潭大学, 2006.
- [42] 王学川, 张 哲, 强涛涛, 等. 水性聚氨酯在合成革干法加工中的应用技术探讨[J]. 中国皮革, 2013, 42(11): 38-41.
- [43] 王姗姗, 刘世勇, 范浩军. 水性聚氨酯用于发泡合成革的制造研究[J]. 中国皮革, 2011, 40(17): 40-44.

(上接第8页)

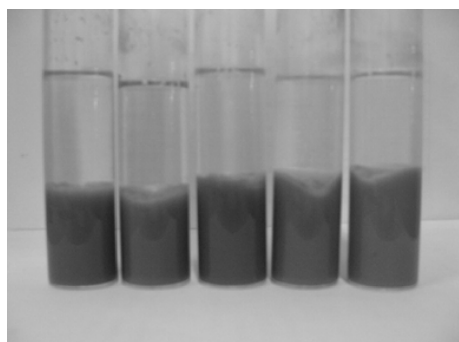


图5 胶原蛋白水解液的絮凝效果

### 3 结论

(1) 胶原蛋白水解条件对废弃钻井液絮凝效果影响很大, 最佳的水解条件为: pH 为 7.0, 温度为 40 ℃, 时间为 2 h, 复合酶用量为 2.0% (1% 的中性蛋白酶和 1% 的胰蛋白酶)。当絮凝效果最好时, 悬浮物去除率为 71.7%, COD 去除率为 57.4%。

(2) 最优条件下水解的胶原蛋白直接处理废弃钻井液, 处理后的废弃钻井液的浊度较低, 上清液透明, 但是絮体较多且紧实度差, 会产生大量的污泥, 不利于固体废弃物的无害化处理, 絮凝效果并不理想。

### 参考文献

- [1] Sastry N V, Dave P N, Valand M K. Dilute solution behavior of polyacrylamide in aqueous media[J]. European Polymer Journal, 1999, 35: 517-525.
- [2] Ahmad A L, Chong M F, Bhatia S. Population balance model (PBM) for flocculation process: Simulation and ex-

perimental studies of palm oil mill effluent (POME) pretreatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1-3): 86-100.

- [3] 张 琼, 李国斌, 苏 毅, 等. 水处理絮凝剂的应用研究进展[J]. 化工科技, 2013, 21(2): 49-52.
- [4] 邱殿鑫, 汪 璐, 季晓军, 等. 新型两性壳聚糖絮凝剂的合成及其絮凝效果的研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(4): 160-163.
- [5] 马亚峰, 王玉琪, 郑 岚, 等. 阳离子淀粉絮凝剂合成及处理煤矿井废水性能研究[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(1): 58-62.
- [6] 张 雄, 毛 培, 向敏虎. 无醛固色剂 MRT-1 的研制与应用[J]. 印染助剂, 2005, 22(2): 5-6.
- [7] 童 蓉, 孙 静. 皮革染色助剂的发展现状与展望[J]. 皮革科学与工程, 2010, 20(2): 36-37.
- [8] 于 琪, 雷志斌, 胡勇有. 复合生物絮凝剂 CBF-1 的絮凝作用机理研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(7): 1 855-1 861.
- [9] 李志敏, 敖宁建. PAFC/CTS/红粘土复合絮凝剂对天然胶乳废水的处理[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(7): 93-98.
- [10] Zhonglian Yang, Xinxin Liu, Baoyu Gao, et al. Flocculation kinetics and floc characteristics of dye wastewater by polyferric chloride-poly-epichlorohydrin-dimethylamine composite flocculant [J]. Separation and Purification Technology, 2013, 118: 583-590.
- [11] 王学川, 何林燕, 袁绍政. 树枝状聚酰胺-胺的合成及应用[J]. 现代化工, 2009, 29(8): 88-91.
- [12] 兰云军, 石 碧. 皮革染色助剂的类型及其作用[J]. 中国皮革, 2000, 29(23): 12-14.
- [13] 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: 187-190.
- [14] GB11896-89, 水质-氯化物的测定-硝酸银滴定法[S].
- [15] 肖 锦, 周 勤. 天然高分子絮凝剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 22-23.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0026-04

# 纸张匀度模型的分析与评价

李 健<sup>1</sup>, 徐建荣<sup>1,2</sup>, 俞宏明<sup>3</sup>, 徐永建<sup>4</sup>

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 职业教育师范学院, 陕西 西安 710021; 3. 广东冠豪高新技术有限公司, 广东 湛江 524022; 4. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**纸张匀度是纸张在三维方向上的质量均匀性,是评价纸张质量的重要指标之一. 论文分析了三种基于计算机图像处理技术的纸张匀度模型(标准匀度指数表征、梯度法表征以及 Jordan 比周长法表征),将三种模型的实验计算结果与人眼视觉分析的评价结果对比,发现:标准匀度指数与梯度法均与人眼视觉评价体系有很好的相关性,其中,Roberts 算子比典型差分法的计算精度高,而 Jordan 比周长算法由于没有足够的灰度级分辨率区分纤维絮聚团的轮廓特征,影响了结果的准确度.

**关键词:**纸张匀度; 标准匀度指数; 梯度法; Jordan 比周长  
**中图法分类号:**TS77      **文献标识码:** A

## An analysis and evaluation of three models of paper formation

LI Jian<sup>1</sup>, XU Jian-rong<sup>1,2</sup>, YU Hong-ming<sup>3</sup>, XU Yong-jian<sup>4</sup>

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Normal College of Vocational Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Guangdong Guan hao High-Tech Co., Ltd., Zhanjiang 524022, China; 4. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Paper formation was quality uniformity in the three-dimensional direction, which was one of the factors most detrimental to general paper quality. The mathematical models of paper formation based on digital image processing technology were analyzed and evaluated in this paper, that is, the Index of Standard Formation, Method of Gradient and Jordan Specific Perimeter. Compared with the results of the three models and visual evaluations', they showed that the results of Index of Standard Formation and Method of Gradient were almost agreement with human visual evaluations', the result of Roberts operator method was more accurate than difference operator method's. The accuracy of results of Jordan Specific Perimeter Method was not accurate as there were less gray levels in the paper image to precisely distinguish the contour feature of fiber agglomeration.

**Key words:** paper formation; Index of Standard Formation; Method of Gradient; Jordan Specific Perimeter Method

\* 收稿日期:2014-02-08

基金项目:国家自然科学基金项目(31170559)

作者简介:李 健(1975—),男,陕西蒲城人,教授,博士,研究方向:逆向工程、虚拟现实与制造业信息化、纸张匀度表征技术

## 0 引言

纸张的匀度是纸张在三维方向上的质量分布,表示其结构的均一性.通常是用来描述纸张中纤维及其他固体物质(如填料等)分布相对均匀程度的情况,即在一定面积上纤维和结构组成的分布情况<sup>[1]</sup>.造成纸张不均匀性的实质有两点:纸张从一点到另一点的质量或者定量的变化以及纸张单位面积密度的变化.纸张匀度质量是其取得优美外观和良好强度的必要条件,是评价纸张结构和性能的重要指标之一.纸张匀度几乎影响了纸张所有物理和光学性能,是提高纸张印刷适性、浸渍和涂布适应性、机械强度的重要因素<sup>[2]</sup>.在造纸行业中,以较少的原料生产出较高质量的产品,控制匀度的检测是关键.

匀度的检测一般是在均匀的光线照射下,用眼睛观测纸张的透光情况,需要和一定匀度的标准纸样进行对比来判断匀度的好坏,或者依靠观察者的经验来判断<sup>[2,3]</sup>.这种评价方法是非常主观的,在很大程度上取决于观测者的技术和经验,因此误差大.现有的检测方法主要是根据 Kubelka-Munk 理论,通过测量纸张对光线或 $\beta$ 射线的吸收程度来测量纸张的局部定量,计算求出纸张的匀度指数.匀度测量仪器分为三大类: $\beta$ 射线透射式、 $\beta$ 射线照相法和光透射式<sup>[1]</sup>.仪器测量纸张匀度精度高,但价格昂贵,尚未普及.利用计算机图像分析技术的纸张匀度表征,由于其思路简洁,实现方便,在纸张匀度表征方法中,已经得到国内外研究者的认可<sup>[4]</sup>.其核心思想是采用数学的方法分析数字图像,避免了对经验丰富观察者的需要以及人眼主观评价误差等缺点.但是,由于“纸张匀度”这一物理量本身的特殊性,到目前为止,尚未找到一种公认的表征算法.基于上述原因,本文对三种基于计算机图像处理技术得到的纸张匀度模型(标准匀度指数表征<sup>[5]</sup>、梯度法表征<sup>[6]</sup>以及 Jordan 比周长法表征<sup>[7,8]</sup>)进行分析与评价,对比三种模型的优缺点,从而为造纸企业在分析纸张匀度时提供理论指导.

## 1 不同匀度模型的理论分析

在过去几年里,国内外研究者已经利用计算机视觉系统及图像处理技术<sup>[9-15]</sup>进行了纸张匀度分析,构建了多种纸张匀度分析系统,下面我们就标准匀度指数、梯度法以及 Jordan 比周长算法表征纸张匀度进行理论分析与评价.

### 1.1 标准匀度指数表征

国际上检测纸张匀度最常用的方法是标准匀度检测方法.该方法采用纸张局部定量的标准方差与局部定量的均值之比来表征匀度指数,记作  $FI$ .采用图像分析技术时,首先需要通过采样系统将纸张的局部定量图像采集到计算机中,使其变为数字图像,记为  $f(x, y)$ ,则此图像的局部定量均值  $\bar{f}$ 、局部定量的标准方差  $\sigma$  及纸张的匀度指数  $FI$  分别如公式(1)~(3)所示<sup>[16]</sup>.

$$\bar{f} = \frac{1}{N^2} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{N-1} f(x, y) \quad (1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N^2} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{N-1} [f(x, y) - \bar{f}]^2} \quad (2)$$

$$FI = \frac{\sigma}{\bar{f}} \quad (3)$$

其中,  $N$  为离散图像的大小,  $\bar{f}$  为纸张局部定量的均值,  $\sigma$  为纸张局部定量的标准方差,  $FI$  为纸张的匀度指数.

同均方差的纸张,用肉眼观测时却发现纸张的匀度不同,发现平均定量小的纸张匀度较差,平均定量大的纸张匀度较好.统计学中,如果度量单位与平均数相同,则直接利用标准差来比较;但是如果衡量单位和/或平均数不同时,就不能采用标准差,而需要采用标准差与平均数的比值来比较,即变异系数.这种匀度的表征方法,既考虑了纸张平均定量对匀度的影响,又考虑了局部定量的偏离程度,较为全面的反映了纸张的匀度信息.该匀度表征方法计算简单,运算速度较快,能够在一定程度上表征纸张的匀度指数,反映纸张的匀度信息,但是,文献记载<sup>[6]</sup>,对于纹理不同的两幅图像,表征匀度指数相同,但是匀度却有明显差别,见图1所示.

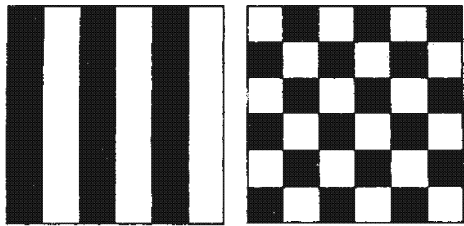


图1 数字特征相同的两幅纹理图

### 1.2 梯度法表征

基于标准匀度指数存在的问题,有研究者<sup>[6]</sup>提出用梯度分析法来反映纸张局部定量的变化率,见公式(4)所示.平均梯度  $\vec{G}$  是指图像的边界或影线

两侧附近灰度有明显差异,即灰度的变化率,是各像素点梯度值的数学统计,反映了图像微小细节反差变化的速率,即图像多维方向上局部定量的微观变化情况.平均梯度越小,纸张局部定量变化越小,纸张的匀度越好,反之,平均梯度值越大,纸张局部定量变化越大,纸张的匀度越差.平均梯度 $\vec{G}$ 的计算见公式(5)所示.在公式(5)中 $G_{[f(x,y)]}$ 为图像在 $(x,y)$ 处的梯度矢量 $\vec{G}_{[f(x,y)]}$ 的模,梯度矢量 $\vec{G}_{[f(x,y)]}$ 见公式(6)所示,模的方向为图像 $f(x,y)$ 在该点处变化率最大的方向,其长度则等于图像 $f(x,y)$ 在该点处的最大变化率,见公式(7)所示.在实际计算中常采用差分代替微分,常用的差分算法有两种:典型差分算法和 Roberts 交叉差分算法,分别见公式(8)和公式(9)所示<sup>[6]</sup>.

$$FGN = \vec{G} \times \sigma \quad (4)$$

$$\vec{G} = \frac{1}{N^2} \sum_{x=0}^{N-1} \sum_{y=0}^{N-1} G_{[f(x,y)]} \quad (5)$$

$$\vec{G}_{[f(x,y)]} = \begin{bmatrix} \partial f / \partial x \\ \partial f / \partial y \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$G_{[f(x,y)]} = \sqrt{(\partial f / \partial x)^2 + (\partial f / \partial y)^2} \quad (7)$$

$$G_{[f(x,y)]} = \frac{\sqrt{[f(x,y) - f(x+1,y)]^2 + [f(x,y) - f(x,y+1)]^2}}{\quad} \quad (8)$$

$$G_{[f(x,y)]} = \frac{\sqrt{[f(x,y) - f(x+1,y+1)]^2 + [f(x+1,y) - f(x,y+1)]^2}}{\quad} \quad (9)$$

其中, $\sigma$ 为纸张局部定量的标准方差, $f(x,y)$ 为纸张定量图像, $FGN$ 为梯度指数, $\vec{G}$ 为采样图像的平均梯度, $\partial f / \partial x$ 和 $\partial f / \partial y$ 分别表示 $f(x,y)$ 沿坐标轴 $x,y$ 方向上的变化率.

从上面的分析可知,梯度指数既反映了纸张局部定量的微弱变化,又反映了整体定量的变化情况,较全面的反映了纸张的匀度信息,是一种理想的匀度计算模型.但是在纸张匀度在线检测时,由于机械震动等干扰因素,导致 CCD 采集的图像中存在噪声,该算法在处理过程中增大了噪音对图像灰度变化的幅度,从而对计算结果的准确度有一定的影响.

### 1.3 Jordan 比周长表征

根据纸页的三维结构以及光透射法分析可以得到纤维絮聚团在二维空间中的投影信息,有研究者对这些投影信息进行处理,可以间接反映纸张定量分布,从而提出了 Jordan 比周长纸张匀度的表征,这种模型是对纸张三维结构运用二阶统计学的方法得到的.它将纸页中的纤维絮团看作是局部定

量比纸样平均定量高的区域.在二维投影中,絮聚团轮廓面积越小,纸张的匀度越好.为了有效提取纤维絮聚团的轮廓信息,需要对图像进行滤波和二值化处理,使图像变得简单,数据量减少,凸显出感兴趣的目标轮廓,但是在进行二值化处理和二值化分析之前,需要先将其转化为灰度图像,在图像进行二值化处理时,处理的阈值应为平均定量对应的灰度值,为了分析图像方便,取图像灰度级的 50% 作为阈值,得到纤维絮聚团的特征轮廓线,如图 2 所示.将这些轮廓线的边界长度迭加后除以采样区域的面积,就得到了 Jordan 比周长匀度指数,见公式(10)所示<sup>[4]</sup>.

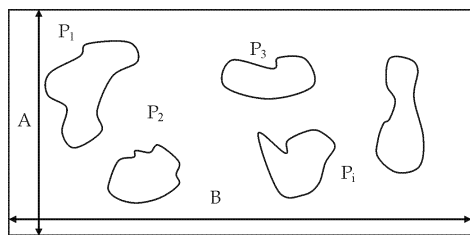


图 2 纸张纤维絮聚团轮廓图

$$SP = \frac{\sum_{i=1}^N P_i}{A \times B} \quad (10)$$

其中, $N$ 为所得轮廓边界总数; $P_i$ 为第 $i$ 个纤维絮聚团的轮廓线的边界长度; $B$ 和 $A$ 分别为采样区域的长和宽; $SP$ 为 Jordan 比周长匀度指数.

Jordan 比周长算法在进行匀度表征时,对纤维的絮聚团的不均匀性特别敏感,可是采用数字图像分析时,因为没有足够的灰度级分辨率将纸张絮聚团的轮廓特征区分出来,常采用高斯插值法在一个灰度级内增加灰度级数,可这样又会给算法带来复杂性.

### 2 三种匀度模型计算结果评价

本次实验采用自制纸张作为分析纸样,来评价上述三种匀度模型.取等量的纸浆数份(选取 APMP 浆),以不同的搅拌次数在疏解机中分别搅拌,抄造匀度不同的纸张,定量为 60 g/m<sup>2</sup>.在相同的条件下对这些纸样进行图像采集,其灰度图像如图 3~图 6 所示.采用上述三种匀度指数模型分别计算各样张的匀度,在数字图像处理过程中采用均一化处理匀度图像,同时,选定 18 个对纸张匀度检测有经验的人员进行视觉评价,最终将数字图像处理的结果与视觉评价结果相对比,结果如表 1 所示.



表 1 三种匀度模型及视觉评级的匀度指数

纸样	平均值	均方差	标准匀度指数	典型差分法		Roberts 算子		Jordan 比周长匀度指数	视觉评价结果
				平均梯度	梯度指数	平均梯度	梯度指数		
A	0.630 4	0.017 7	0.028 1	0.007 2	1.276 7e-004	0.009 7	1.719 7e-004	0.152 3	匀度较好
B	0.637 2	0.022 7	0.035 6	0.007 7	1.756 6e-004	0.010 5	2.388 5e-004	0.142 0	匀度较差
C	0.686 6	0.025 3	0.036 8	0.008 6	2.173 6e-004	0.011 7	2.960 7e-004	0.146 4	匀度差
D	0.698 5	0.017 0	0.024 3	0.004 9	8.381 5e-005	0.006 5	1.108 4e-004	0.083 0	匀度好

长算法的计算结果与人眼视觉评价结果有差异,需要采用插值法增加灰度等级,提高处理结果的精度,但算法比较复杂,有待进一步研究.

参考文献

[1] 卢谦和. 造纸原理与工程[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2008:398-400.

[2] 张立九,陈延庆. 纸张匀度测试的理论与方法[J]. 上海造纸, 1984(Z1):52-64,68.

[3] 张立九. 测试纸张匀度的实用仪器方法[J]. 上海造纸, 1987(Z1):204-210.

[4] 邱书波. 基于图像分析技术的纸浆纤维与纸张质量检测方法研究[D]. 天津:天津大学,2006.

[5] 阎东波,刘焕彬. 纸页匀度的一种表征方法[J]. 中国造纸, 1997,16(6):6-11.

[6] 季鸿雁,王永秀,范秋华. 一种计算机视觉纸张匀度检测方法[J]. 青岛大学学报,2003,18(1):35-39.

[7] B D Jordan, N G Nguyen. Specific perimeter: a graininess parameter for formation of print mottle textures[J]. Pappuu, 1986,6(7):476-482.

[8] B. D Jordan, N G Nguyen. Specific perimeter: a statistic for assessing, formation and print quality by image analysis [J]. Tappi Journal, 1998,81(10):191-196.

[9] 倪 洁. 基于机器视觉的纸病图像处理算法研究与应用 [D]. 南京:南京林业大学,2010.

[10] 周露露. 基于机器视觉的纸张缺陷检测算法的研究[D]. 济南:山东轻工业学院,2012.

[11] 施 祥,胡开堂. 基于 MATLAB 软件的纸张匀度分析方法[J]. 轻工机械,2010,28(3):82-85.

[12] 陈韦华,胡开堂. 利用计算机视觉系统对纸页匀度的研究 [J]. 国际造纸,2000,19(3):48-50.

[13] 常发亮,王 平,乔谊正,等. 基于机器视觉的纸张匀度金字塔结构分析方法[J]. 山东大学学报,2004,34(2):67-70.

[14] 谭尚辉,曾林清,陈巧媚. 借助数码摄像技术实现匀度量 化分析[J]. 造纸科学与技术,2007,26(4):62-64.

[15] 姚 敏. 数字图像处理[M]. 北京:机械工业出版社, 2006:7-87.

[16] 孙静娟. 统计学[M]. 北京:清华大学出版社,2006:64-90.

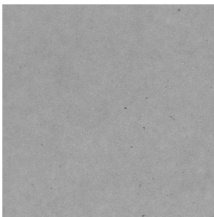


图3 A 试样的  
灰度图像

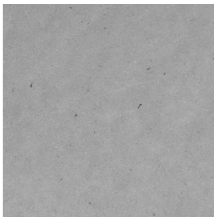


图4 B 试样的  
灰度图像

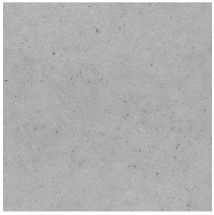


图5 C 试样的  
灰度图像

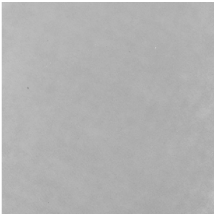


图6 D 试样的  
灰度图像

从图 3~图 6 及表 1 结果可以看出,标准匀度指数、梯度法(典型差分法和 Roberts 算子)均与人眼视觉评价体系有很好的相关性,其中 Rorberts 算子求取的平均梯度比典型差分算子求取的平均梯度要大,说明该算法对纸张局部定量变化率越敏感,因此采用 Rorberts 算子处理纸张得到的匀度效果好,然而 Jordan 比周长算法计算得到的纸样 B、C 的值小于纸样 A 的值,与视觉评价的结果有差异,这主要是因为 Jordan 比周长算法在进行数字图像处理时没有足够的灰度级分辨率区分纤维絮聚团的轮廓特征,影响了结果的准确度.

3 结论

通过分析由标准匀度指数、梯度法以及 Jordan 比周长算法构建的纸张匀度指数模型的性能及优缺点,结合三种模型处理的纸样结果与视觉评价结果对比分析可知,标准匀度指数和梯度法计算结果均与人眼视觉评价结果相一致,Roberts 算子比典型差分法的计算结果精度高,而 Jordan 比周

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0030-05

# CASS 工艺城市污水处理厂清洁生产评价指标体系的构建及应用

孙根行<sup>1</sup>, 狄 倩<sup>1</sup>, 杨 帆<sup>2</sup>, 郭金鑫<sup>1</sup>, 张波浪<sup>1</sup>, 路建萍<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 延长石油(集团)有限责任公司 碳氢高效利用技术研究中心, 陕西 西安 710075)

**摘 要:**通过对 CASS 工艺城市污水处理厂的全面调查,结合清洁生产评价指标体系的编制规定,运用层次分析法建立了 CASS 工艺城市污水处理厂递阶层次结构的清洁生产评价指标体系,建立 AHP-Fuzzy 综合评价模型,并确定了评价指标体系中各评价指标的权重值.应用建立的评价指标体系,对陕西省某 CASS 工艺污水处理厂进行了实例评价,结果表明该评价指标体系能较好地反映城市污水处理厂的清洁生产水平.

**关键词:**城市污水处理厂; CASS 工艺; 清洁生产; 评价指标体系; AHP-Fuzzy 综合评价方法

**中图法分类号:**X38                      **文献标识码:**A

## Study of cleaner production assessment index system in urban wastewater treatment plant of CASS process

SUN Gen-xing<sup>1</sup>, DI Qian<sup>1</sup>, YANG-Fan<sup>2</sup>, GUO Jin-xin<sup>1</sup>,  
ZHANG Bo-lang<sup>1</sup>, LU Jian-ping<sup>1</sup>

(1. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Hydrocarbon Efficient Use of Technology Research Center of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

**Abstract:** According to the comprehensive survey of urban wastewater treatment plant of CASS process and combining with the regulation of cleaner production evaluation index system, the hierarchical structure assessment index system was constructed using the analytic hierarchy process. AHP-Fuzzy comprehensive evaluation model was established, and the weight value of all the assessment indexes in the assessment index system were determined. A urban wastewater treatment plant of CASS process was evaluated as an example by using the established assessment index system. The result shows that the assessment index system can well reflect the cleaner production level of urban wastewater treatment plant.

**Key words:** urban wastewater treatment plant; CASS process; cleaner production; system of assessment index; AHP-Fuzzy comprehensive evaluation model

\* 收稿日期:2014-03-11

基金项目:陕西科技大学博士科研启动基金项目(2010BJ10-06)

作者简介:孙根行(1963—),男,陕西咸阳人,教授,博士,研究方向:水污染控制及清洁生产

0 引言

作为基础设施的城市污水处理厂在某种意义上也是生产性企业,其主要原材料是进入污水处理系统的市政污水,产品是处理后的达标水。我国城市污水处理是高能耗产业之一,且在处理过程中也产生大气污染物、噪声及污泥等固体废弃物。同时部分污水处理厂仍存在出水水质不能稳定达标、管理水平低下等问题<sup>[1]</sup>。为实现我国“十二五”节能减排目标,更多的城市污水处理企业已被纳入强制性清洁生产审核范围,使其通过若干轮次的清洁生产审核,达到更高的清洁生产水平。推行清洁生产,应首先确定其评价指标,再通过一定的评价方法对指标体系进行评价得到目前企业的清洁生产水平,以此提出清洁生产方案。然而,目前城市污水处理行业尚未制定相应的行业清洁生产标准,这已严重影响到城市污水处理企业清洁生产水平的评价及清洁生产的实施。

由于不同污水处理工艺能源及资源的消耗水平及污染物的去除率等有所不同,因此在清洁生产评价时应按不同的工艺评价,本文选取在城市污水处理中应用广泛的循环式活性污泥法(CASS)工艺为代表研究城市污水处理厂清洁生产评价指标体系。本文运用层次分析法 (Analytic Hierarchy Process,AHP)建立了一套 CASS 工艺城市污水处理厂清洁生产评价指标体系,建立 AHP-模糊数学法(AHP-Fuzzy)综合评价模型,并运用该评价指标体系及评价方法对陕西省某 CASS 工艺城市污

水处理厂进行评价,取得了较好的效果。该评价指标体系的建立将为城市污水处理企业开展清洁生产评价提供借鉴和指导,也为企业清洁生产审核提供依据。

1 CASS 工艺城市污水处理厂清洁生产评价指标体系的构建

1.1 构建清洁生产评价指标体系

参照《工业清洁生产评价指标体系编制通则》<sup>[2]</sup>,选取层次分析法构建城市污水处理厂清洁生产评价指标体系。根据清洁生产评价指标体系的构建原则,评价指标的选取应针对城市污水处理厂高能耗、高物耗及污染产生的环节,同时根据生命周期理论,全面系统地考虑企业生产过程的各个环节,选取具有代表性的、具体的、易于量化的评价考核指标<sup>[3,4]</sup>。

通过对 CASS 工艺城市污水处理厂的全面调查、系统分析及专家咨询,笔者按照层次分析法的要求建立了由总到分的层次结构模型,该指标体系模型分为目标层、准则层及指标层三个层次<sup>[5,6]</sup>。目标层综合表达了 CASS 工艺城市污水处理厂清洁生产的总体水平;准则层为 CASS 工艺污水处理厂清洁生产评价的主要准则,包括生产技术特征指标、资源及能源消耗指标、产品指标、污染物产生指标、资源综合利用指标及环境管理指标;指标层具体描述了清洁生产评价的各项指标<sup>[7,8]</sup>。CASS 工艺城市污水处理厂清洁生产评价指标体系,如图 1 所示。

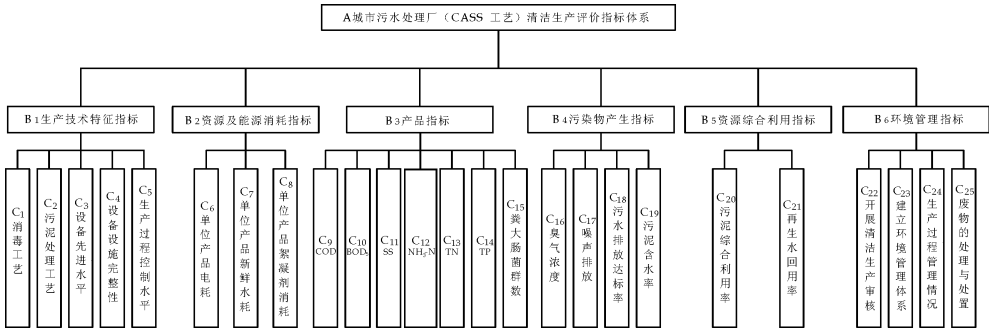


图 1 CASS 工艺城市污水处理厂清洁生产评价指标体系

1.2 AHP-Fuzzy 综合评价方法

AHP-Fuzzy 是层次分析法与模糊数学综合评价法的有机结合<sup>[9]</sup>,首先通过层次分析法确定评价指标体系准则层和指标层各指标的权重值,再运用模糊数学综合评价法对清洁生产水平进行综合评价,确定评价标准及评价指标的隶属度矩阵,最后

根据最大隶属度原则确定评价等级。

1.2.1 清洁生产评价指标权重的确定

AHP 是美国运筹学家 Saaty 教授于 20 世纪 70 年代提出的一种定量与定性相结合的多目标决策分析方法<sup>[10]</sup>。应用 AHP 计算各指标权重值,是在建立递阶层次结构评价指标体系的基础上,通过

对清洁生产专家、污水处理专家及多家 CASS 工艺城市污水处理厂技术人员的专家咨询,从而比较各评价指标之间的重要性,对系统中各指标予以优劣评判,并结合这种评判结果来综合计算各指标的权重值. 本文运用 yaahp 层次分析法软件计算各指标的权重值,大大减少了计算量,并提高了计算的准确性. 其主要步骤为:(1)建立层次结构模型;(2)根据专家咨询构造判断矩阵;(3)层次单排序及一致

性检验;(4)层次总排序. 其中判断矩阵由 1~9 标度法对各指标两两比较得出,准则层判断矩阵一致性比例  $CR=0.046\ 9$ ,指标层的判断矩阵一致性比例分别为: $CR_1=0.014\ 5,CR_2=0.062\ 4,CR_3=0.026\ 1,CR_4=0.075\ 1,CR_5=0,CR_6=0.025\ 6,CR$  均小于 0.1,因此,准则层和指标层的判断矩阵均有较好的一致性<sup>[11]</sup>. 最后得到清洁生产评价指标体系中各指标的权重值,如表 1 所示.

表 1 清洁生产评价指标体系各指标权重

准则层		指标层	
指标	权重 W	指标	权重 W <sub>i</sub>
B1:生产技术特征指标	0.205 8	C1:消毒工艺	0.086 5
		C2:污泥处理工艺	0.054 6
		C3:设备先进水平	0.030 6
		C4:设备设施完整性	0.013 8
		C5:生产过程控制水平	0.020 2
B2:资源能源消耗指标	0.205 8	C6:单位产品电耗	0.150 4
		C7:单位产品新鲜水耗	0.016 7
		C8:单位产品絮凝剂消耗	0.038 8
B3:产品指标	0.418 7	C9:COD	0.118 9
		C10:BOD <sub>5</sub>	0.122 1
		C11:SS	0.014 1
		C12:NH <sub>3</sub> -N	0.030 0
		C13:TN	0.053 5
		C14:TP	0.053 5
		C15:粪大肠菌群数	0.026 7
		C16:臭气浓度	0.020 2
		C17:噪声排放	0.008 7
B4:污染物产生指标	0.102 8	C18:污水排放达标率	0.061 0
		C19:污泥含水率	0.012 9
		C20:污泥综合利用率	0.010 5
		C21:再生水回用率	0.031 4
B5:资源综合利用指标	0.041 9	C22:开展清洁生产审核	0.006 6
B6:环境管理指标	0.024 9	C23:建立环境管理体系	0.014 1
		C24:生产过程管理情况	0.002 7
		C25:废物的处理与处置	0.001 5

1.2.2 综合评价模型

本文在使用 AHP 法确定清洁生产评价指标权重的基础上,采用模糊数学综合评价法对污水处理企业进行综合评价. 模糊数学综合评价法是基于评价过程的非线性特点对原本仅具有模糊和非量化特征的因素,提出的一种运用模糊推理为主的定性与定量相结合的评判方法,能将比较复杂、不够确定的多因素问题转化为有数字依据的评价模式<sup>[12]</sup>. 其主要步骤为:(1)根据评价指标建立评价对象;(2)根据上述 AHP 法计算的结果建立指标权重集 w;(3)根据国内外的相关标准,确定城市污水处理企业清洁生产综合评价的评判集为:  $V=(V_1,V_2,V_3)=(\text{一级},\text{二级},\text{三级})$ ,一级,即国内

外清洁生产先进水平;二级,即国内清洁生产平均水平;三级,即国内清洁生产落后水平;(4)一级模糊评判;(5)二级模糊综合评价,最后根据最大隶属度原则判断污水处理企业的清洁生产水平等级.

综合评价模型

$A=W \cdot R$

式中: A 为模糊综合评价集合;W 为指标权重向量;R 为模糊判断矩阵.

1.2.3 确定清洁生产评价指标体系的评价标准

通过查阅大量资料,充分了解国内外 CASS 工艺城市污水处理厂的清洁生产水平,对所收集到的数据进行整理、筛选并计算后,遵循清洁生产评价



指标所要求的“起点合理,持续改进”的原则,要让城市污水处理企业通过一定的努力能够达到相应的要求,同时还要让企业意识到清洁生产的最终目标不是一蹴而就,而是始终贯穿于生产过程中的一项工作,同时参考《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002),并结合目前国内 CASS 工艺城市污水处理企业的实际情况,确定所设定评价指标的评价标准,如表 2 所示.

表 2 清洁生产水平评价标准

指标	单位	一级	二级	三级
C1:消毒工艺		清洁的紫外消毒工艺	采用不清洁的消毒工艺	未进行消毒
C2:污泥处理工艺		有污泥浓缩、消化脱水工艺	有较完善的污泥浓缩脱水工艺	落后的、不完善的污泥处理工艺
C3:设备先进水平		全套国外先进、变频的节能设备	部分节能设备	落后的高能耗设备
C4:设备设施完整性		有完整的在线监测等设备设施	有部分在线监测设施	无在线监测设施
C5:生产过程控制水平		全过程在线自动控制	部分在线自动控制	全过程手动控制
C6:单位产品电耗	kWh/万 t	≤2000	≤2500	> 2500
C7:单位产品新鲜水耗	m <sup>3</sup> /万 t	0	≤10	> 10
C8:单位产品絮凝剂消耗	kg/万 t	≤3	≤9	> 9
C9:COD	mol/L	≤20	≤50	> 50
C10:BOD <sub>5</sub>	mol/L	≤8	≤10	> 10
C11:SS	mol/L	≤9	≤10	> 10
C12:NH <sub>3</sub> -N	mol/L	≤1	≤5	> 5
C13:TN	mol/L	≤10	≤15	> 15
C14:TP	mol/L	≤0.3	≤1	> 1
C15:粪大肠菌群数	个/L	≤800	≤1000	>1000
C16:臭气浓度	无量纲	≤5	≤10	> 10
C17:噪声排放	相关标准	达标	基本达标	不达标
C18:污水排放达标率	%	100	≥95	<95
C19:污泥含水率	%	≤65	≤75	>75
C20:污泥综合利用率	%	100	部分利用	未利用
C21:再生水回用水平		厂外及厂内回用	厂内回用	未回用
C22:开展清洁生产审核		开展并通过	正在开展	未开展
C23:建立环境管理体系		健全	建立并运行	未建立
C24:生产过程管理情况		建立并实施具体的操作管理规则	建立具体的操作管理规则	未建立
C25:废物的处理与处置		由专业公司进行无害化处理处置	安全管理并简单处理	未处理

2 实例研究

以陕西省某 CASS 工艺城市污水处理厂为例,通过对该厂的实地调研,收集清洁生产评价指标体系所涉及各指标的相关数据,应用上述 CASS 工艺城市污水处理厂清洁生产评价指标体系对该厂的清洁生产水平进行评价.

2.1 指标层各指标隶属度矩阵的确定

根据该厂的实际情况,与表 2 的评价标准进行对比,得到各评价指标的隶属度矩阵如下:

$$R_1 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$
$$R_2 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$
$$R_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$
$$R_4 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$R_5 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad R_6 = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

2.2 一级模糊综合评价

生产技术特征指标 B<sub>1</sub> 的模糊综合评价指标分值为:

$$M_1 = W_1 \cdot R_1 = (0.086\ 5, 0.054\ 6, 0.030\ 6, 0.013\ 8, 0.020\ 2) \cdot$$

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} = (0.030\ 6, 0.088\ 6, 0.086\ 5)$$

$$\text{二级模糊评价矩阵 } R = \begin{vmatrix} 0.030\ 6 & 0.088\ 6 & 0.086\ 5 \\ 0 & 0.150\ 4 & 0.055\ 5 \\ 0.030\ 0 & 0.308\ 6 & 0.080\ 2 \\ 0.020\ 2 & 0.081\ 2 & 0.012\ 9 \\ 0.041\ 9 & 0 & 0 \\ 0.020\ 7 & 0.001\ 5 & 0 \end{vmatrix}$$

$$A = W \cdot R = \begin{vmatrix} 0.205\ 8 \\ 0.205\ 8 \\ 0.418\ 7 \\ 0.102\ 8 \\ 0.041\ 9 \\ 0.024\ 9 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 0.030\ 6 & 0.088\ 6 & 0.086\ 5 \\ 0 & 0.150\ 4 & 0.055\ 5 \\ 0.030\ 0 & 0.308\ 6 & 0.080\ 2 \\ 0.020\ 2 & 0.081\ 2 & 0.012\ 9 \\ 0.041\ 9 & 0 & 0 \\ 0.020\ 7 & 0.001\ 5 & 0 \end{vmatrix} = (0.021\ 89, 0.186\ 782, 0.065\ 445)$$

根据最大隶属度原则,由上述模糊综合评价结果显示,该厂处于清洁生产二级水平,即国内清洁生产平均水平.这一结果较准确的反映了该污水处理厂的清洁生产现状.由一级模糊综合评价结果可以看出,该厂的生产技术特征水平、资源能源利用水平、产品及污染物产生水平距清洁生产先进水平还有较大的差距,尤其是单位电耗、絮凝剂的消耗、新鲜水的消耗、出水中 TP 浓度、大肠菌群数、再生水回用水平及环境管理水平等方面均有很大的清洁生产潜力,也成为影响该污水处理厂清洁生产水平的主要因素.故将上述指标列为该污水处理厂清洁生产审核重点,并采取相应的清洁生产方案和管理措施加以改进,从而提高该污水处理厂的清洁生产水平.

3 结论

本文根据 CASS 工艺城市污水处理行业的特点,通过 AHP-Fuzzy 综合评价理论模型构建包含

同理,可对资源及能源的消耗、产品、污染物产生、资源综合利用及环境管理指标进行一级模糊综合评价,评价结果如下:  $M_2 = (0, 0.150\ 4, 0.055\ 5)$ ;  $M_3 = (0.030\ 0, 0.308\ 6, 0.080\ 2)$ ;  $M_4 = (0.020\ 2, 0.081\ 2, 0.012\ 9)$ ;  $M_5 = (0.010\ 5, 0, 0.031\ 4)$ ;  $M_6 = (0.020\ 7, 0.001\ 5, 0)$

2.3 二级模糊综合评价

根据一级模糊评价结果,建立二级模糊评价矩阵,将其代入综合评价模型计算模糊综合评价集合,最后对该 CASS 工艺城市污水处理厂清洁生产水平进行综合评价.

生产技术特征指标、资源及能源消耗指标、产品指标、污染物产生指标、资源综合利用指标及环境管理指标六个一级指标,25 个二级指标的 CASS 工艺城市污水处理厂清洁生产评价指标体系,该评价体系将定性和定量指标有机地结合起来,减少了个人主观臆断所带来的弊端,简明实用、易操作、可比性强、评价结果真实可靠,可客观的反映出污水处理企业的清洁生产水平,发现企业的清洁生产潜力,从而可有针对性地提出相应的清洁生产改进技术和方案,并加以实施,提高企业的清洁生产水平,促进城市污水处理企业的可持续发展.

参考文献

[1] 孟繁宇,樊庆铎,纪楠,等.城市污水处理厂综合评价指标体系构建与应用研究[J].环境与可持续发展,2012,2(2):84-90.



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0035-05

## 胶体光子晶体结构色釉的制备

王 芬<sup>1</sup>, 安凯妮<sup>1</sup>, 朱建锋<sup>1</sup>, 董龙龙<sup>1</sup>, 盖言成<sup>1</sup>, 李伟东<sup>2</sup>, 李 强<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:**采用溶胶凝胶法制备了多种不同粒径的单分散二氧化硅胶体微球, 并利用制备的微球以垂直沉积自组装法在瓷胎表面制备了颜色艳丽的结构色釉. 研究了微球粒径的工艺控制方法及微球尺寸对结构色的影响. SEM 分析表明: 在二氧化硅微球制备过程中, 随着反应液中氨水和正硅酸乙酯浓度的增大, 微球粒径逐渐增大; 水解、缩聚反应温度升高, 微球尺寸会逐渐减小; 体系水浓度增大, 二氧化硅微球尺寸先增大后减小, 存在一个峰值. 薄膜分析表明, 具有良好三维有序密堆积结构的薄膜, 其颜色随着自组装用微球粒径的增大发生红移, 色调发生变化, 从而能够生成多种结构色釉.

**关键词:**结构色; 二氧化硅微球; 陶瓷釉层

**中图法分类号:**TQ174.7 **文献标识码:**A

## Preparation of colloid photonic crystal structural color glaze

WANG Fen<sup>1</sup>, AN Kai-ni<sup>1</sup>, ZHU Jian-feng<sup>1</sup>, DONG Long-long<sup>1</sup>,  
GAI Yan-cheng<sup>1</sup>, LI Wei-dong<sup>2</sup>, LI Qiang<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Structural color glazes were assembled by a variety of different size of monodisperse silica colloidal microspheres prepared by sol-gel on porcelain body with vertical deposition method. The influences of particle size on structural color and the control methods of particle size were researched. SEM analysis shows that the size of the silica microspheres become large as increasing amount of ammonia and TEOS in the preparation process, but will decrease as the increase of reaction temperature. The size of the microspheres will increase to the maximum and then decrease with the rise of water concentration. And it is found that the films with good three-dimensional orderly close packing structure could have red-shift of the color by increasing the particle size, by this way, we have made various structural colors glaze.

**Key words:** structural color; silica microspheres; ceramic glaze layer

\* 收稿日期: 2014-01-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51072109, 51232008)

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

## 0 引言

近 20 多年来,有关光子晶体的研究大大激发了人们对于胶体晶体的研究兴趣,因为胶体晶体构成了潜在的光子晶体和制备光子晶体的模板<sup>[1]</sup>. 数年间,人们采用类蛋白石和反蛋白石结构制备光子晶体的方法大量涌现,而且,这种结构所产生的结构色也引起人们广泛的兴趣,近年已被迅速用于表面着色,制造结构色涂料、纤维、光子纸等<sup>[2-5]</sup>.

所谓结构色是物体微观结构对可见光进行选择反射、折射、衍射或干涉而产生的各种颜色,如自然界中的蛋白石、蝴蝶翅膀、海老鼠毛等颜色,都是由其特殊的内在周期性三维微结构产生的. 结构色只要其结构不发生改变,便不会褪色,且具有环保、高亮度、高饱和度等特性<sup>[6-8]</sup>. 自然界中的结构色多具有胶体光子晶体结构,能产生结构色的光子晶体具有光子带隙特性. 当入射光频率处在光子带隙中,则不能穿过光子晶体,被强烈反射而产生色彩<sup>[9]</sup>.

光子晶体的带隙特征在很大程度上取决于纳米粒子所组装的骨架中纳米颗粒排列的有序程度及纳米粒子的品质<sup>[10]</sup>,但光子晶体结构色却与其不尽相同,即后者对微粒排列的有序度不像光子晶体那般严谨. 自然界丰富多彩的结构色依然是一个尚未完全被认知的神秘领域,有许多的奥秘有待于我们去发现<sup>[2]</sup>. 光子晶体结构色在其它领域的应用研究已非常活跃,但在陶瓷表面的应用却极少涉及. 这种仿生结构生色有可能成为一种陶瓷釉着色的全新方法,并克服化学离子着色所带来的污染大、难控制等种种缺点,获得色料呈色所不能实现的特殊着色效果.

本文采用溶胶凝胶法,通过控制各反应条件,合成了粒径为 150~350 nm 范围的单分散性纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒,利用垂直沉积自组装法在瓷胎基底上制得了颜色艳丽的结构色釉. 并通过微球尺寸对结构色薄膜颜色进行调制及影响微球粒径的各工艺因素分析,为颜色可控的结构色釉制备建立基础.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

以正硅酸乙酯(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)为硅源、氨水(25%~28%,AR,西安三浦

化学试剂有限公司)为催化剂,采用溶胶-凝胶法先将一定量的无水乙醇(AR,天津市河东区红岩试剂厂),氨水和去离子水(自制)加入三口烧瓶中,在一定温度下搅拌均匀,后将一定量的正硅酸乙酯,间隔半小时分步滴定到混合液中,控制体系转子转速为 200 r/min,反应 3.5 h 后将产物离心洗涤(乙醇洗、水洗各 2 次),60 °C 干燥 24 h,通过调整正硅酸乙酯、氨水和去离子水的添加量,得不同粒径的单分散二氧化硅微球.

以无水乙醇制备 0.35% 质量分数  $\text{SiO}_2$  胶体颗粒悬浮液,并经超声分散处理 2 h 待用;将无釉陶瓷砖基片放入双氧水中浸泡 24 h,用无水乙醇超声清洗 2 h 后放入 60 °C 干燥箱中干燥 1.5 h. 后将基片垂直插入  $\text{SiO}_2$  胶体颗粒悬浮液中,放入 50 °C 的恒温烘箱中,静置一段时间后(待溶液蒸发完),在陶瓷砖基片上即可得到结构色釉层.

### 1.2 表征

采用 SEM(HITACH,FE-S4800,Japan)对制备的氧化硅微球及结构色膜层的结构进行了分析. 采用 ImageJ-Nano Measurer 1.2 软件随机取 SEM 图像中的 60 个粒子进行粒径分析,最后加权平均计算微球尺寸.

## 2 结果与讨论

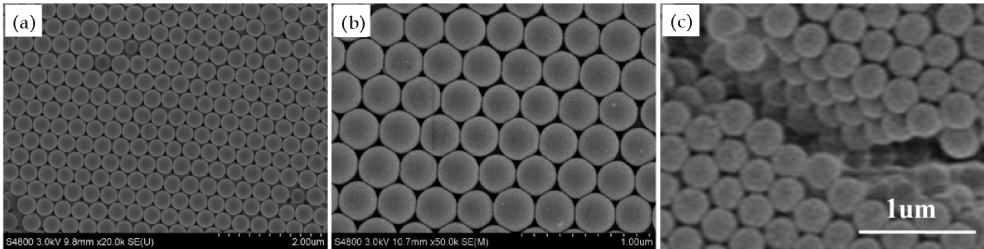
### 2.1 结构色釉的微观结构分析

图 1 是二氧化硅结构色釉表面和断面的扫描电镜照片,从图 1(a)、1(b)可以看出其表面是由  $\text{SiO}_2$  呈高度有序六角密排而成,表明结构色釉层的表面是(111)面,且实验中制得的  $\text{SiO}_2$  微球表面光滑,大小均一,单分散性良好. 图 1(c)所示是釉层断面的扫描电镜照片,从中我们可以清楚地观察到,结构色釉内部也是非常整齐的六角密排结构,说明所得的结构色釉是一个完整的三维密堆积结构.

### 2.2 微球尺寸对结构色的影响

分别采用不同粒径的  $\text{SiO}_2$  纳米粒子,在瓷胎上垂直沉积自组装制得了不同颜色的光子晶体结构色薄膜,在白光垂直照射下,结构色层分别显示出强烈的红色、橙色、黄色、绿色、深绿色、蓝色、紫色,且结构色膜在整个衬底上颜色非常均一,如图 2 所示.





(a)表面 20,000 倍 SEM 图 (b)表面 50,000 倍 SEM 图 (c)断面 SEM 图

图 1 自组装结构色釉 SEM 照片

由图可看出不同粒径的 SiO<sub>2</sub> 微球自组装制得的结构色大不相同,说明 SiO<sub>2</sub> 微球粒径大小是影响结构色彩的一个重要因素.且随着 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的减小,制得的结构色层颜色逐渐向短波长方向移动,这种颜色的变化关系可由拉格衍射来解释.理论上,光在 SiO<sub>2</sub> 胶体光子晶体中的传播(如图 3 所示)应该符合布拉格定律:

$$\lambda_0 = 2d_{hkl} \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \beta}$$
 (1)

式中 λ<sub>0</sub> 为光子带隙中心波长,β 为入射角,n<sub>eff</sub> 为介质有效折射率,d<sub>hkl</sub> 为密排晶面的面间距.对于三维密堆积结构的 SiO<sub>2</sub>/air 两种介质来说

$$n_{eff}^2 = n_{SiO_2}^2 f + n_{air}^2 (1 - f)$$
 (2)

其中,n<sub>SiO<sub>2</sub></sub> 为 SiO<sub>2</sub> 的折射率,n<sub>air</sub> 为空气的折射率,实验中分别取为 1.45 和 1;f 为 SiO<sub>2</sub> 胶体球的填充率,无论是面心立方有序结构还是六角密堆积有序结构,都有 f=0.74,面间距

$$d_{hkl} = \sqrt{2/3} d$$
 (3)

其中 d 为 SiO<sub>2</sub> 微球的直径将(2)、(3)代入(1)中得

$$\lambda_0 = 1.633d \sqrt{1.81585 - \sin^2 \beta}$$
 (4)

当光线垂直照射到结构色层表面,即 β=0.布拉格衍射公式(1)可表示为

$$\lambda_0 = 2.2d$$
 (5)

即不同粒径大小的 SiO<sub>2</sub> 微球自组装制得的结构色薄膜颜色波长与 SiO<sub>2</sub> 微球粒径呈 2.2 倍的线性关系,将不同结构色膜制备用的 SiO<sub>2</sub> 微球粒径代入式(5)中,计算得到其理论颜色,对比可见,与实验结果颜色正好相符合(如表 1 所示).

由此可见,控制 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的大小,即可实现结构色釉颜色的调控.

2.3 影响 SiO<sub>2</sub> 微球尺寸的主要因素

2.3.1 氨水含量的影响

在制备 SiO<sub>2</sub> 微球过程中,氨水作为碱性催化剂不仅会影响反应速度,也会影响 SiO<sub>2</sub> 微球的粒径大小.氨水含量与 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的关系如图 4

所示.

实验发现反应体系中随着氨水含量的增加,反应混合液由无色透明变成浑浊的时间缩短,这是由于在碱催化条件下,半径小、亲核性强的一OH 容易直接对硅原子核发动亲核进攻,使电子云偏向于另一侧的一OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 基团,Si—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 键削弱以至断裂,最终一OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 的位置被一OH 取代完成水解反应,随着烷氧基的除去,硅原子上的正电性增加,且一OH 进攻硅原子核的位阻作用减小,使得硅原子更容易获得一OH,并因诱导作用而稳定<sup>[11]</sup>.最终得到的水解产物 Si(OH)<sub>4</sub> 在碱性条件下发生脱水或脱醇形成 Si—O—Si 链的交联结构,交联不断加强形成球形粒子.当体系中氨水量相对较少时,一OH 的浓度较低,受进攻的硅原子核相对较少,Si—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 键断裂完成水解的速度较慢,TEOS 上被取代的氧乙基变少,较大的空间位阻阻碍了中间产物缩聚的进行,成核速度慢,形成低交联度产物,故而得到的是粒径小的 SiO<sub>2</sub> 颗粒.随着氨水浓度逐渐增大,一OH 浓度增大,TEOS 受进攻的机会就增多,水解反应速度加快,TEOS 上被取代的氧乙基就增多,空间位阻小有利于中间产物缩聚的进行,使得成核速度加快,形成高交联度产物,引起 SiO<sub>2</sub> 球形颗粒粒径增大.

表 1 实验结果与理论波长的比较

SiO <sub>2</sub> 微球粒径 (d)/nm	理论波长数值 (λ)/nm	理论颜色	实际颜色
310	682	红色	红色
286	629.3	橙色	橙色
268	583	黄色	黄色
256	563.2	绿色	绿色
246	541.2	深绿色	深绿色
220	484	蓝色	蓝色
204	448.8	紫色	紫色

2.3.2 水的含量的影响

体系中水含量与 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的关系如图 5 所示.实验发现,随着水含量的增加,生成的 SiO<sub>2</sub> 微球的颗粒尺寸逐渐增大,到达一个最大值后,又逐渐减小,且增大过程比较缓慢,减小过程比较迅

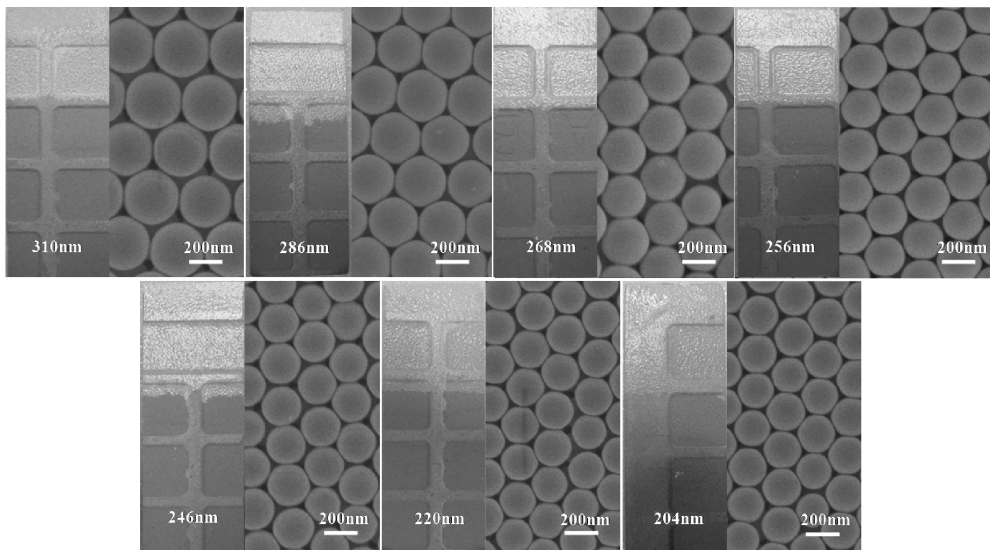


图 2 不同粒径 SiO<sub>2</sub> 微球在瓷胎上  
自组装形成的结构色

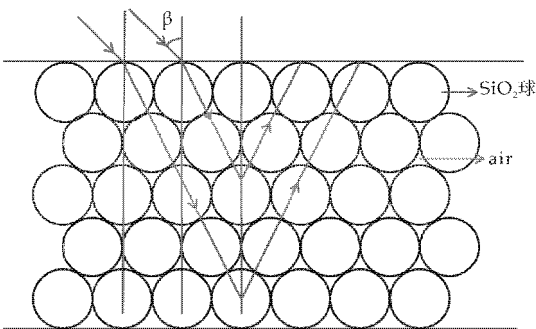


图 3 结构色膜层布拉格定律示意图

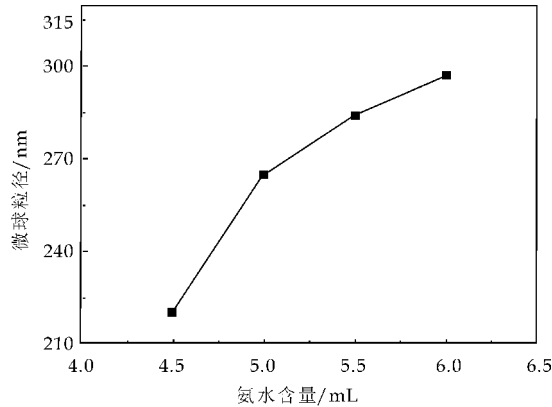


图 4 氨水含量对 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的影响

速. 这是由于当水量较少时, TEOS 中被水解的氧乙基较少, 中间产物的缩聚由于空间位阻大而缓慢进行, 颗粒交联生长缓慢, 形成的 SiO<sub>2</sub> 颗粒粒径小; 而当水量增多时, 能保证 TEOS 足够水解, 中间产物空间位阻小而易于缩聚, 颗粒交联生长较快, 使得所形成的 SiO<sub>2</sub> 颗粒粒径增大<sup>[12]</sup>; 当水量超过某个阈值时, 对整个反应体系反而起了稀释作用, 减小了 SiO<sub>2</sub> 分子扩散到已有 SiO<sub>2</sub> 微粒上进行

成核长大的机会. 可见, 随着加水量的增加, TEOS 的水解速率上升, 聚合速率也随之加快, 硅醇单体消耗加快, 所得 SiO<sub>2</sub> 颗粒的粒径也变大. 但是, 持续增加水的用量, 硅醇单体的消耗会更快, 浓度不断下降导致聚合速率下降, SiO<sub>2</sub> 颗粒的粒径会呈减小的趋势.

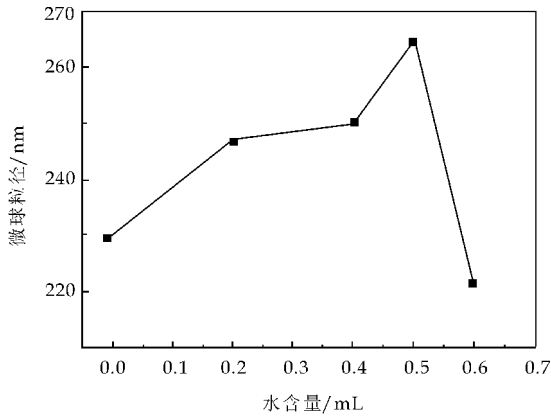


图 5 水含量对 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的影响

2.3.3 TEOS 含量的影响

TEOS 浓度的变化会直接引起水解聚合速率的变化, 因此也会影响到 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的大小. 实验发现, 随着 TEOS 浓度的增加, TEOS 水解反应速率和 Si(OH)<sub>4</sub> 的聚合速率均加快, 但水解反应速率大于聚合速率, 形成的短链交联结构相对增多, 在缩聚过程中, 三维网络链交联聚合在一起, 短链间交联不断加强, 链也越长, 其聚合度也越大, 这时所得的微核是不稳定的, 他们之间还会发生相互的碰撞结合成更大的新核, 反应物也会在这些新核表面沉积生长形成微球, 当后续反应物在这些新核表面沉积较多时, 所得 SiO<sub>2</sub> 微球的粒径也会增大.

TEOS 含量与微球粒径的关系如图 6 所示。

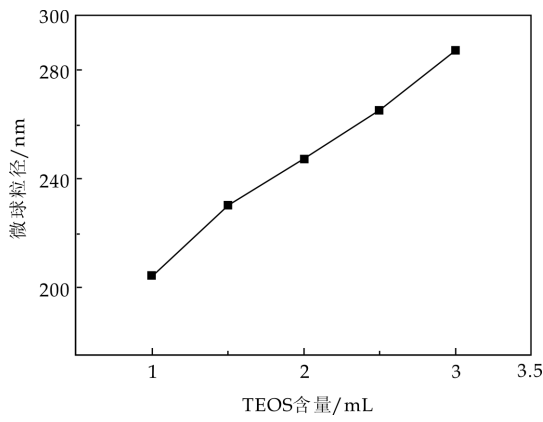


图 6 TEOS 含量对 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的影响

2.3.4 反应温度的影响

反应温度与微球粒径的关系如图 7 所示。实验发现,随着水解、缩聚反应温度的升高,微球尺寸逐渐减小。这可由反应温度对液相中均匀成核影响的公式<sup>[13]</sup>来解释:  $J = J_0 \exp(-\Delta G_D/KT) \exp(-\Delta G^*/KT)$  ( $J$  为成核速度,  $J_0$  为开始成核速率,  $\Delta G_D$  表示扩散活化自由能的改变,  $\Delta G^*$  代表临界成核自由能的改变,  $K$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为反应温度) 从公式可知:成核速率将随着反应温度升高呈几何级数增加。对于一定的硅源,成核数目越多,核的粒径就越小,其次,随着反应体系温度逐渐升高,体系中氨水和乙醇就会挥发的越快,相当于体系中氨水量和溶剂的量减少,同样也会造成微球粒径减小。

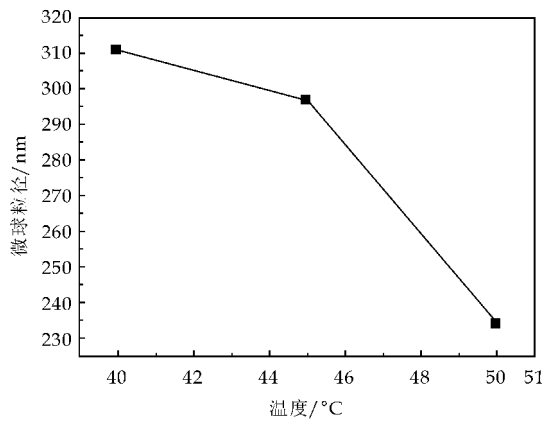


图 7 温度对 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的影响

3 结论

(1)以溶胶凝胶法制备的 SiO<sub>2</sub> 微球,进行垂直沉积自组装制备了结构色釉层,其具有良好的三维密堆积结构,可很好地应用于陶瓷装饰领域,但对于其它如建筑瓷、卫生瓷、日用瓷等方面的应用,釉层与胚体的粘结强度还需进一步地提高。

(2)控制微球粒径的大小,可实现结构色釉颜色的调控,结构色随着自组装微球粒径的增大发生红移。

(3)控制 S-G 过程的工艺参数,可实现 SiO<sub>2</sub> 微球尺寸的可控制备:反应液中氨水浓度和正硅酸乙酯浓度增大,微球粒径增大;随着水解、缩聚反应温度的升高,微球尺寸逐渐减小;体系水浓度的增大,微球尺寸先增大后减小,存在一个峰值。

参考文献

[1] 李 澄,齐利民. 胶体晶体[J]. 大学化学,2006,21(5):1-12.

[2] 付国栋,刘国金,黄江峰. 具有光子晶体结构色的蚕丝织物制备及性能表征[J]. 蚕业科学,2013,39(3):557-561.

[3] Fudouzi H., Xia Y. Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers[J]. Langmuir, 2003, 19 (23):9 653-9 660.

[4] Sirringhaus H., Kawase T., Friend R. H., et al. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits [J]. Science, 2000, 290(5 499):2 123-2 126.

[5] Kim H., Ge J., Kim J., et al. Structural colour printing using a magnetically tunable and lithographically fixable photonic crystal[J]. Nat. Photonics, 2009, 3(9):534-539.

[6] Kinoshita S., Yoshioka S., Kawagoe K. Mechanisms of structural colour in the morpho butterfly: cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale[J]. Proc. R. Soc. London, Biological Science, 2002, 269 (1 499): 1 417-1421.

[7] Vukusic P., Stavenga D. G. Physical methods for investigating structural colours in biological systems[J]. J. R. Soc. Interface, 2009, 6(2):133-148.

[8] Wu Z., Lee D., Rubner M. F., et al. Structural color in porous, superhydrophilic, and self-cleaning SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> bragg stacks[J]. Small, 2007, 3(8):1 445-1 451.

[9] Sato O., Kubo S., Gu Z. Structural color films with lotus effects, superhydrophilicity, and tunable stop-bands[J]. Acc. Chem. Res, 2009, 42(1):1-10.

[10] 胥 明. 结构色材料的制备及应用[D]. 南京:东南大学, 2010.

[11] 贾宁宁, 高延敏, 周 超, 等. 工艺因素对溶胶凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 微球粒径的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2013, 36(1):36-40.

[12] 马 勇,陈宏书,张五龙,等. 溶胶凝胶法制备纳米二氧化硅微球[J]. 化学通报, 2013, 76(4):364-368.

[13] Rao K S., Ei-Hami K., Kodaki T., et al. A novel method for synthesis of silica nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 289(1):125-131.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0040-06

# 雪硅钙石/HAp 复合材料对 Cd(Ⅱ) 的吸附性研究

张超武<sup>1</sup>, 缪金良<sup>1</sup>, 徐彬<sup>1</sup>, 王芬<sup>1</sup>,  
袁西成<sup>2</sup>, 时春辉<sup>1</sup>, 宋大龙<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. 铜川耀州窑文物复制工厂, 陕西 铜川 727001)

**摘要:**以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  为原料, 采用水热共生法制备出对  $\text{Cd}^{2+}$  具有较强吸附性的雪硅钙石/HAp(Tob/HAp)复合材料, 通过 XRD, SEM, 原子吸收光谱对材料进行表征和测试, 通过不同的吸附时间, 温度, pH 值和  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度的单因素实验和正交试验对吸附性能进行分析. 结果表明: 190 ℃, 反应 16 h 制备的 Tob/HAp 复合材料多呈长棒状和微球状. 优化吸附条件为 pH 6.5, 初始浓度(I. C.)  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 时间 30 min, 温度 40 ℃, 平衡吸附量可达  $79.37 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . 吸附热力学和动力学拟合结果表明, 吸附过程属于 Langmuir 单分子层吸附, 且符合准二级动力学速率方程.

**关键词:**雪硅钙石; 羟基磷灰石; 复合材料;  $\text{Cd}^{2+}$  吸附

**中图法分类号:**TB332      **文献标识码:**A

## Removal of Cd(Ⅱ) through adsorption on tobermorite/HAp composites

ZHANG Chao-wu<sup>1</sup>, MIAO Jin-liang<sup>1</sup>, XU Bin<sup>1</sup>, Wang Fen<sup>1</sup>,  
YUAN Xi-cheng<sup>2</sup>, SHI Chun-hui<sup>1</sup>, SONG Da-long<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Tongchuan Yaozhou kiln relics copy factory, Tongchuan 727001, China)

**Abstract:** Tobermorite/HAp composites was successfully synthesized by in-situ hydrothermal method using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as the raw materials. This materials has good  $\text{Cd}^{2+}$  ion adsorption properties. The crystalline structure, morphology and adsorption properties were characterized by XRD, SEM and AAS. The adsorption performance has been studied by signal element experiments and orthogonality experiments. The results show that various Tob/HAp composites present rodlike and microsphere configuration under 190 ℃ hydrothermal conditions for 16 h. In addition, the optimized adsorption effect is appeared at 6.0(pH),  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (initial concentration), 30 min(adsorption time) and 40 ℃(adsorption temperature). The adsorption process can be described in terms of Langmuir isotherm and pseudo-second order kinetics.

**Key words:** tobermorite; hydroxyapatite; composites;  $\text{Cd}^{2+}$  adsorption

\* 收稿日期:2014-02-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51171096); 陕西省教育厅科技专项(11JK0835); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:张超武(1958—),男,陕西兴平人,教授,博士,研究方向:环境材料



## 0 引言

镉是重金属元素的一种,它不是人体生活所必须的元素,长期饮用含镉超标的水易造成镉在人体肝脏中富集,从而引发疾病,例如日本曾经发生的“骨痛病”。目前主要采用吸附法去除水体金属离子,常用的吸附剂有活性炭,金属氧化物<sup>[1]</sup>,沸石<sup>[2]</sup>等,但往往受到来源和成本的限制。

雪硅钙石(Tobermorite)是矿物材料的一种,其理想结构式为  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 可作为廉价吸附剂使用,其结构与无定型 C-S-H 相非常接近<sup>[3]</sup>。近年来的研究表明,其对重金属离子如  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  等有良好的吸附性能<sup>[4, 5]</sup>。雪硅钙石对于重金属离子的去除主要是通过离子交换进行的,即目标重金属离子能够进入雪硅钙石晶格之中,同时晶格中游离态的  $\text{Ca}^{2+}$  被置换出来进入到溶液之中<sup>[3]</sup>。

自然生成和人工合成的未掺杂的雪硅钙石由于钙离子是以强的钙氧键形式插入在分离的片层中间,从而使其对重金属的吸附性能较低<sup>[6]</sup>。羟基磷灰石(HAp)能够对多种重金属离子起到容纳和固定的作用<sup>[7-9]</sup>。HAp 除了能够通过离子交换去除重金属离子外,还能够通过静电吸附、溶解沉淀作用去除重金属离子<sup>[10]</sup>。

近年来对于雪硅钙石的研究主要是通过取代掺杂例如 Al 掺杂来提高其吸附性能<sup>[11-13]</sup>。但并不是所有物质的掺杂都能够提高雪硅钙石的吸附性能;Mostafa 等<sup>[14]</sup>证明 Fe, Mg 掺杂的雪硅钙石的吸附容量就低于未掺杂的雪硅钙石;除掺杂外,复合也是常用的增强性能的方法;Maeda 等<sup>[15, 16]</sup>先后制备出抗弯强度较高的雪硅钙石/沸石,雪硅钙石/羟基磷灰石复合材料;但对复合材料吸附重金属尤其是  $\text{Cd}^{2+}$  的研究较少报道。

本文通过水热共生法将雪硅钙石和羟基磷灰石按一定的比例复合,通过单因素实验和正交试验相结合的方法验证 pH, 温度, 时间和  $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度对雪硅钙石/羟基磷灰石(Tob/HAp)复合材料吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的性能的影响先后次序,并得到优化吸附条件。然后进行吸附热力学和动力学的分析。目前对于此种复合材料的优化制备工艺条件和对其它重金属离子和多离子系统的吸附研究正在逐步研究中。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

以  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (分析纯),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (分析纯),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (分析纯)为原料,按照  $n(\text{Tob})/n(\text{HAp})=9:1$  (摩尔比),固体总质量为 1 g 标准,分别称取 0.203 8 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和 0.767 4 g  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  充分研磨混合均匀,移入水热反应釜,加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液 0.3 mL。按照液/固=25:1 加入去离子水,充分搅拌均匀。然后在 190 °C 条件下保温 16 h,结束后自然冷却至室温。所得产物用去离子水反复抽滤洗涤多次。放入恒温干燥箱,80 °C 干燥至恒重即得样品。

### 1.2 样品表征与测试

采用日本理学 D/max2200pc 型 X 射线衍射分析仪(XRD)对其结构进行表征,工作条件为:Cu 靶  $\text{K}\alpha$  线,工作电压 40 Kv,工作电流 40 mA,扫描步长 0.02 °,扫描范围 5 °~70 °;采用日本日立 S-4800 型扫描电镜(SEM)对其形貌进行表征分析,工作电压:3.0 Kv;采用日本 HITACHI 公司 Z-2000 型偏振塞曼原子吸收光谱仪对其吸附性能进行分析。

### 1.3 样品吸附性能测试

$\text{Cd}^{2+}$  标准溶液的配制:称取 0.137 2 g  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,溶于 500 mL 去离子水中,配制浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  标准溶液,实验根据需要以此标准溶液配制不同浓度的  $\text{Cd}^{2+}$  工作液。

量取 25 mL 一定浓度的  $\text{Cd}^{2+}$  工作液加入 100 mL 锥形瓶中,称取 0.05 g 样品加入其中。调节不同 pH、吸附温度、吸附时间、 $\text{Cd}^{2+}$  初始浓度在匀速搅拌条件下进行吸附实验;实验结束后,离心过滤,用原子吸收光谱测定滤液中剩余  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度,绘制相关曲线进行分析;吸附能力的强弱采用吸附率  $Q$  或者吸附容量  $Q_e$  表示<sup>[17]</sup>。

吸附率计算公式:

$$Q = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中,  $Q$  为吸附率,  $C_0$  为起始  $\text{Cd}^{2+}$  浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $C$  为吸附结束滤液中剩余  $\text{Cd}^{2+}$  浓度。

吸附容量计算公式:

$$Q_e = \frac{C_0 - C}{m} \times V \quad (2)$$

式(2)中,  $Q_e$  为吸附容量 ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_0$  为起始  $\text{Cd}^{2+}$  浓度 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $C$  为吸附结束滤液中剩余  $\text{Cd}^{2+}$  浓度;  $V$  为  $\text{Cd}^{2+}$  溶液体积(L),  $m$  为所用

Tob/HAp 质量(g).

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 Tob/HAp 复合材料样品的 XRD 图,由图可知,在  $2\theta$  约  $7.8^\circ(001)$ ,  $29.0^\circ(221)$ ,  $31.9^\circ(400)$  时均出现了雪硅钙石(JCPDS:70-3655)的特征衍射峰,同时羟基磷灰石(JCPDS:74-0566)的特征衍射峰也在  $2\theta$  约  $25.3^\circ(201)$ ,  $25.9^\circ(002)$ ,  $33.1^\circ(300)$ ,  $49.5^\circ(213)$  出现.

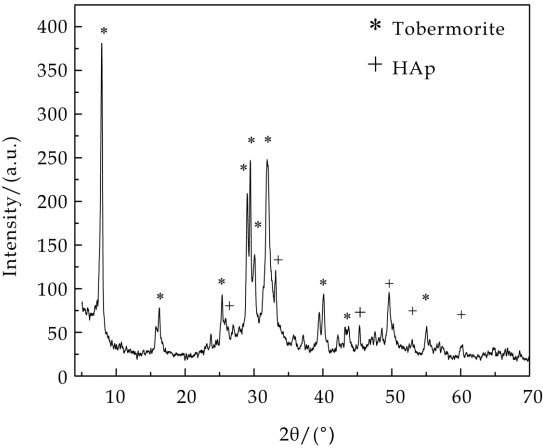


图 1 雪硅钙石/HAp 复合材料的 XRD 图谱

选取以上各特征衍射峰所对应的晶面指数和  $d$  值根据晶格常数计算公式(3)可得晶格常数<sup>[12]</sup>.其结果如表 1 所示;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{3}$$

式(3)中,  $d$  为各特征衍射峰对应  $d$  值(nm);  $h, k, l$  为晶面指数;  $a, b, c$  为晶格常数.

	Lattice Constants		
	a/nm	b/nm	c/nm
Tobermorite	1.119	0.721	1.118
Hydroxyapipte	0.817	0.479	0.689

由表 1 可知,所得样品含 11 Å 雪硅钙石,且结晶状况良好,为斜方晶体<sup>[12]</sup>.

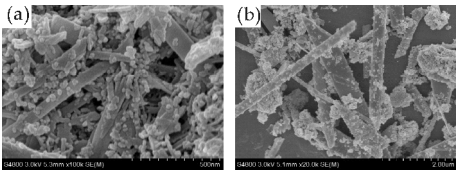
2.2 表面形貌分析

图 2 是 Tob/HAp 复合材料的 SEM 图,由图可知,所得样品由长棒状晶体和微球组成,结合 XRD 分析可知,长棒状为雪硅钙石斜方晶体,而微球则为羟基磷灰石晶体.

2.3 Cd<sup>2+</sup> 吸附性能分析

2.3.1 pH 的影响

在多个 100 mL 锥形瓶中,加入  $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$



(a)100 000 倍 (b)20 000 倍

图 2 Tob/HAp 复合材料 SEM 图

$\text{Cd}^{2+}$  溶液 25 mL,分别调节 pH 为 2.0,2.5,2.8,3.5,4.5,6.5,7.5,9.0,10.5,12.0.称取 0.05 g Tob/HAp 样品加入其中,调节吸附温度为  $30^\circ\text{C}$ ,匀速搅拌,反应 30 min.反应结束,离心过滤,测定滤液中剩余  $\text{Cd}^{2+}$  的浓度;吸附结果如图 3 所示.

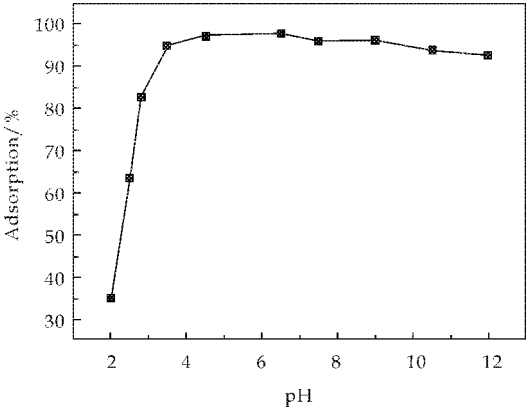


图 3 pH 与 Cd<sup>2+</sup> 吸附率的关系

由图 3 可知,pH 小于 4.0 的较强的酸性环境不利于吸附反应的进行,这可能是因为强酸环境导致 Tob/HAp 复合材料溶解,晶格结构被破坏,晶格中能够用于离子交换的  $\text{Ca}^{2+}$  随着材料的溶解而减少,从而导致吸附动力不足;随着 pH 的逐渐增大,吸附率也逐渐上升并在 pH 大于 4.0 以后稳定在 94%~98%之间.碱性条件下吸附率较高,这是因为在碱性条件下,溶液中含有大量的  $\text{OH}^-$ ,能够与  $\text{Cd}^{2+}$  发生化学沉淀作用,增大去除率.

2.3.2 吸附温度的影响

量取 25 mL  $\text{Cd}^{2+}$  浓度为  $50\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液加入 100 mL 锥形瓶中,称取 0.05 g 样品加入其中,调节 pH 为 6.5,温度依次为  $15^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,分别匀速搅拌反应 30 min.反应结束,离心过滤,测定滤液中剩余  $\text{Cd}^{2+}$  浓度.结果如图 4 所示.

由图 4 可知,Tob/HAp 材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附率随着温度的变化不是很大,基本全部稳定在 94%~98%之间,且温度较高时的吸附率高于温度较低时的吸附率,这是由于温度的升高使得离子在溶液中的活动能力增强,从而能够比较容易的进入吸附

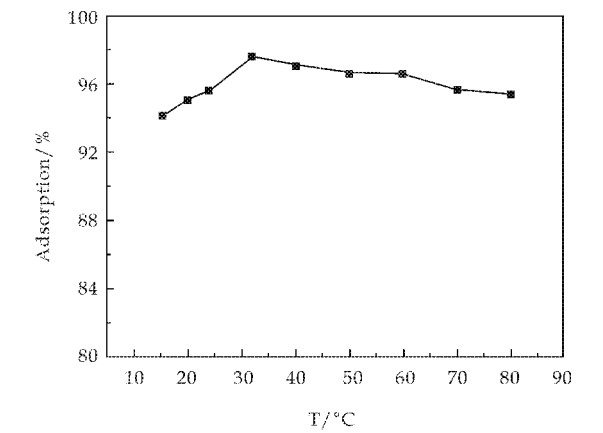


图 4 吸附温度对 Cd<sup>2+</sup> 吸附率的影响

材料的晶格之中进行离子交换。

2.3.3 吸附时间的影响

在多个 100 mL 锥形瓶中,加入 50 mg · L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> 溶液 25 mL,称取 0.05 g 样品加入其中,调节 pH 为 6.5,控制温度为 30 °C,分别反应不同的时间.反应结束离心过滤,测定滤液中剩余 Cd<sup>2+</sup> 的浓度.结果如图 5 所示。

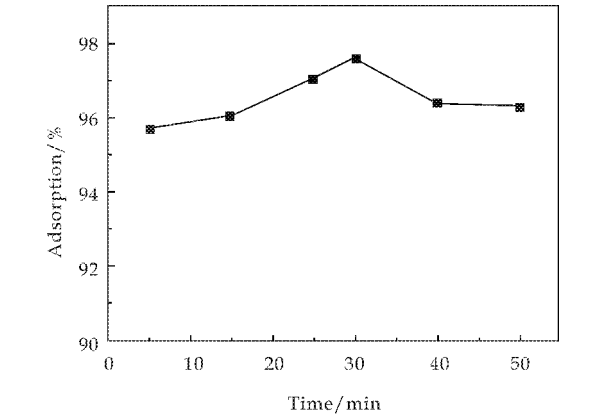


图 5 吸附时间对 Cd<sup>2+</sup> 吸附率的影响

由图 5 可知,吸附刚进行 5 min 时吸附率已达 95.5%,随着反应时间的延长,样品对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附率逐渐增大,并在 30 min 左右达到 97.5%,随后呈现下降趋势并逐渐趋于平稳.这可能是因为反应前期样品对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附能力大于解吸能力,随着反应时间的增加逐渐达到吸附-解吸平衡的状态。

2.3.4 Cd<sup>2+</sup> 初始浓度的影响

用 100 mg · L<sup>-1</sup> 镉离子标准溶液分别配制浓度为 50,70,100,150,200,250,300,400 mg · L<sup>-1</sup> 的 Cd<sup>2+</sup> 工作溶液 25 mL,加入锥形瓶中,调节 pH 为 6.5,各加入 0.05 g 样品,控制吸附温度为 30 °C,匀速搅拌反应 30 min.反应结束后离心过滤,测定滤液中剩余 Cd<sup>2+</sup> 的浓度.结果如图 6 所示。

由图 6 可知,Cd<sup>2+</sup> 浓度低于 250 mg · L<sup>-1</sup> 时

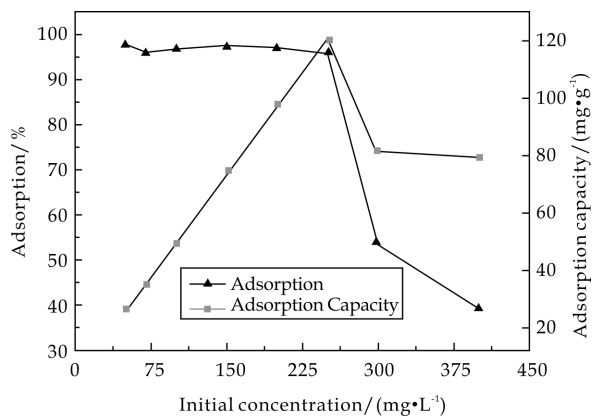


图 6 Cd<sup>2+</sup> 初始浓度对吸附率  
和吸附容量的影响

吸附率稳定在 95% 左右,吸附容量则随着浓度的升高逐渐增大达到 120 mg · g<sup>-1</sup> 左右.当浓度超过 250 mg · L<sup>-1</sup> 时,解吸能力强于吸附能力,吸附率则有明显的下降趋势,且吸附容量也随之下降并在 80 mg · g<sup>-1</sup> 左右趋于平稳。

2.3.5 正交试验设计及分析

为了考察 Cd<sup>2+</sup> 初始浓度,pH,吸附温度,吸附时间四个影响因素对吸附率影响的大小次序,分别对四个因素各取三个水平值,以吸附率为考察指标,设计如表 2 所示四因素三水平正交实验.实验设计及结果如表 2 所示;吸附率最大的为第 9 组,达到 98.96%,对各因素的极差进行比较可知,对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附率影响先后次序为 pH 值,Cd<sup>2+</sup> 初始浓度,时间和温度.优化吸附条件为:pH 6.5,初始浓度 200 mg · L<sup>-1</sup>,吸附时间 30 min,吸附温度 40 °C。

表 2 Tob/HAp 吸附 Cd<sup>2+</sup> 正交试验

Group	Factors				Adsorption /%
	pH	T /°C	t /min	I. C. / (mg · L <sup>-1</sup> )	
1	2.8(1)	20(1)	20(1)	200(1)	69.06
2	2.8(1)	30(2)	30(2)	250(2)	71.80
3	2.8(1)	40(3)	40(3)	300(3)	52.76
4	4.2(2)	20(1)	30(2)	300(3)	52.28
5	4.2(2)	30(2)	40(3)	200(1)	62.68
6	4.2(2)	40(3)	20(1)	250(2)	63.68
7	6.5(3)	20(1)	40(3)	250(2)	82.51
8	6.5(3)	30(2)	20(1)	300(3)	65.46
9	6.5(3)	40(3)	30(2)	200(1)	98.96
K1	64.540	67.950	66.077	76.900	—
K2	59.547	66.657	74.347	72.663	—
K3	82.320	71.800	65.983	56.843	—
Range	22.773	5.143	8.364	20.057	—

2.4 吸附热力学分析

Langmuir 单分子层吸附等温模型<sup>[7]</sup>是在表面均匀,吸附物之间无相互作用,且达到吸附-解吸动态平衡基本假设下建立的,其线性方程如式(4)所示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{KQ_0}$$
 (4)

式(4)中, $C_e$  为吸附平衡时剩余  $Cd^{2+}$  浓度( $mg \cdot L^{-1}$ ), $q_e$  为单位质量样品吸附  $Cd^{2+}$  的量( $mg \cdot g^{-1}$ ), $Q_0$  为吸附平衡时吸附容量( $mg \cdot g^{-1}$ ), $K$  为吸附常数.

Freundlich 吸附等温方程<sup>[7]</sup>是在假设表面能不均匀的前提下提出的经验公式,其线性方程如式(5).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$
 (5)

式(5)中, $q_e$  为单位质量样品吸附  $Cd^{2+}$  的量( $mg \cdot g^{-1}$ ), $C_e$  为吸附平衡时剩余  $Cd^{2+}$  浓度( $mg \cdot L^{-1}$ ), $K_f$  和  $n$  为吸附常数.

在正交实验的基础之上,分别配制 50~250  $mg \cdot L^{-1}$  不同浓度的  $Cd^{2+}$  溶液各 25 mL,调节 pH 为 6.5,加入样品 0.05 g,吸附 30 min,温度为 40  $^{\circ}C$ ,反应结束后离心过滤,将所得实验数据作 Langmuir 拟合和 Freundlich 拟合,结果如图 7、图 8、表 3 和表 4 所示;样品吸附  $Cd^{2+}$  的过程更为符合 Langmuir 单分子层吸附模型,Langmuir 拟合结果显示平衡吸附容量可达 79.37  $mg \cdot g^{-1}$ ,与单因素实验  $Cd^{2+}$  初始浓度的影响所得结果相近.

表 3 Tob/HAP 吸附  $Cd^{2+}$  的 Langmuir 拟合结果

回归方程	Langmuir isotherm		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$b$	$R^2$
$C_e/q_e=0.012\ 6C_e+0.006\ 3$	79.37	1.998	0.999\ 1

表 4 Tob/HAP 吸附  $Cd^{2+}$  的 Freundlich 拟合结果

回归方程	Freundlich isotherm		
	$K_f$	$n$	$R^2$
$\ln q_e = 0.832\ 5 \ln C_e + 2.966\ 5$	19.423\ 8	1.201\ 2	0.898\ 8

2.5 吸附动力学分析

对于吸附动力学的分析主要采用准二级速率方程<sup>[18]</sup>,Elovich 方程<sup>[19]</sup>和 Weber-Morris 方程进行拟合;它们的线性表达式如式(6)~式(8)所示.

准二级速率学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{t}{q_e}$$
 (6)

Elovich 方程:

$$q_t = \frac{\ln ab}{b} + \frac{\ln t}{b}$$
 (7)

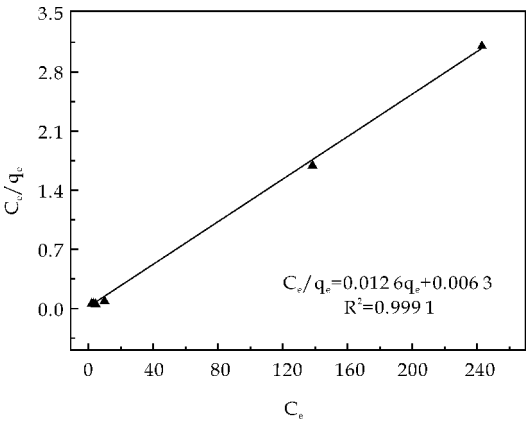


图 7 Langmuir 拟合曲线

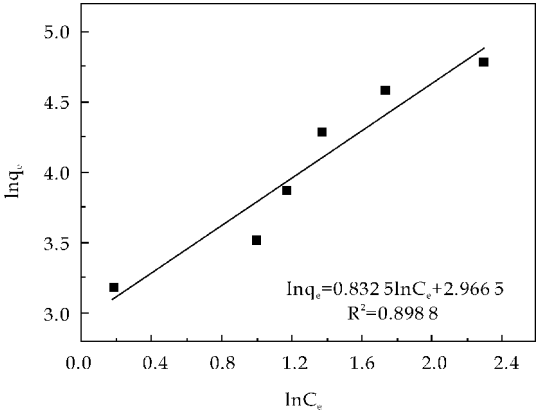


图 8 Freundlich 拟合曲线

Weber-Morris 方程:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + c$$
 (8)

式(6)~(8)中, $q_t$  为  $t$  时刻的吸附容量( $mg \cdot g^{-1}$ ); $t$  为吸附时间(min); $K, a, b$  为相应吸附常数; $K_{id}$  为颗粒扩散速率常数.

分别测定 30  $^{\circ}C$  条件下样品对 50  $mg \cdot L^{-1}$   $Cd^{2+}$  溶液吸附 5,15,25,30,40,50 min 时刻的吸附量,将实验结果依次进行准二级动力学方程,Elovich 方程,Weber-Morris 方程拟合.拟合结果如表 5 所示,当采用准二级动力学模型拟合时, $R^2$  等于 0.999 9,拟合结果最好.所以 Tob/HAp 复合材料对  $Cd^{2+}$  的吸附符合准二级动力学模型.

表 5 样品吸附动力学拟合结果

	Linear equation	$K$	$R^2$
Pseudo-second order kinetics	$t/q_t=0.041\ 5t+0.001\ 5$	1.148\ 2	0.999\ 9
Elovich equation	$q_t=0.066\ 1 \ln t+23.84\ 1$	15.128\ 6	0.924\ 7
Weber-Morris equation	$q_t=0.030\ 1\ t^{1/2}+23.891$	0.030\ 1	0.827\ 9



3 结论

采用一次水热合成法成功制备出对 Cd<sup>2+</sup> 具有较强吸附性的 Tob/HAp 复合材料,结果表明:Tob/HAp 复合材料对 Cd<sup>2+</sup> 吸附性能影响的次序依次为 pH 值,Cd<sup>2+</sup> 初始浓度,吸附时间,吸附温度.并确定优化吸附条件为 pH6.5,初始浓度 200 mg·L<sup>-1</sup>,吸附时间 30 min,吸附温度 40℃.

吸附热力学结果表明吸附符合 Langmuir 单分子层吸附,平衡吸附量可达 79.37 mg·g<sup>-1</sup>;吸附动力学拟合结果表明:Tob/HAp 复合材料对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附符合准二级动力学速率方程.

参考文献

[1] Hua M,Zhang S,Pan B,et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review [J]. J Hazard Mater,2012,211-212:317-331.

[2] Pepe F,de Gennaro B,Aprea P,et al. Natural zeolites for heavy metals removal from aqueous solutions: Modeling of the fixed bed Ba<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> ion-exchange process using a mixed phillipsite/chabazite-rich tuff [J]. Chemical Engineering Journal,2013,219:37-42.

[3] Mandaliev P,Wieland E,Dähn R,et al. Mechanisms of Nd (III) uptake by 11 Å tobermorite and xonotlite [J]. Applied Geochemistry,2010,25(6):763-777.

[4] Coleman N J. Interactions of Cd(II) with waste-derived 11 Å tobermorites [J]. Separation and Purification Technology,2006,48(1):62-70.

[5] Coleman N J,Bishop A H,Booth S E,et al. Ag<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> exchange kinetics and antimicrobial properties of 11 Å tobermorites [J]. Journal of the European Ceramic Society,2009,29(6):1109-1117.

[6] Siauciunas R,Janickis V,Palubinskaite D,et al. The sorption properties of tobermorite modified with Na<sup>+</sup> and Al<sup>3+</sup> ions [J]. Ceram-Silikaty,2004,48(2):76-82.

[7] Mobasherpour I,Salahi E,Pazouki M. Comparative of the removal of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study [J]. Arabian Journal of Chemistry,2012,5

(4):439-446.

[8] 钱光人,白红梅,孙福成,等. 含镉羟基磷灰石的形成及其稳定性 [J]. 无机材料学报,2008,23(5):1016-1020.

[9] Feng Y,Gong J L,Zeng G M,et al. Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents [J]. Chemical Engineering Journal,2010,162(2):487-494.

[10] 张俊,王德平,姚爱华,等. 纳米羟基磷灰石对 Ni<sup>2+</sup> 的吸附性能及机理研究 [J]. 无机材料学报,2009,24(2):269-274.

[11] Maeda H,Ogawa Y,Ishida E H,et al. Hydrothermal synthesis of tobermorite doped with phosphorus species for removing heavy metal ions [J]. J Aust Ceram Soc,2012,48(1):8-11.

[12] Maeda H,Ishida E H,Kasuga T. Hydrothermal preparation of tobermorite incorporating phosphate species [J]. Mater Lett,2012,68:382-384.

[13] Maeda H,Abe K,Ishida E H. Hydrothermal synthesis of aluminum substituted tobermorite by using various crystal phases of alumina [J]. J Ceram Soc Jpn,2011,119(1389):375-377.

[14] Mostafa N Y,Kishar E A,Abo-El-Enein S A. FTIR study and cation exchange capacity of Fe<sup>3+</sup> and Mg<sup>2+</sup> substituted calcium silicate hydrates [J]. Journal of Alloys and Compounds,2009,473(1-2):538-542.

[15] Maeda H,Ioku K,Ishida E H. Hydrothermal synthesis of tobermorite/hydroxyapatite composites [J]. Mater Lett,2008,62(17-18):3291-3293.

[16] Maeda H,Okada T,Ishida E H. Hydrothermal solidification of zeolite/tobermorite composites [J]. J Ceram Soc Jpn,2009,117(1362):147-151.

[17] Wei W,Sun R,Cui J,et al. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite [J]. Desalination,2010,263(1-3):89-96.

[18] Coleman N J,Trice C J,Nicholson J W. 11 Å tobermorite from cement bypass dust and waste container glass: A feasibility study [J]. International Journal of Mineral Processing,2009,93(1):73-78.

[19] 薛继龙,曹根庭,倪哲明. AB24 在 MgAl-LDO 上的吸附性能及机理研究 [J]. 无机化学学报,2012,28(6):1117-1124.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0046-05

# 白光 LED 用蓝色荧光粉 $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$ 的制备与发光性能的研究

宁青菊<sup>1</sup>, 李向龙<sup>1</sup>, 乔畅君<sup>1</sup>, 张世英<sup>2</sup>, 胡昌志<sup>1</sup>, 刘 波<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. 长沙大学 应用化学与环境科学系, 湖南 长沙 410003)

**摘 要:**采用固相法,在氧化气氛下制备合成了  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉。利用 X 射线衍射仪、电子扫描显微镜以及光谱分析仪,研究了浓度、温度以及保温时间对  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉结构和发光性能的影响。结果表明: $\text{Tm}^{3+}$  的少量掺杂和温度并未对  $\text{NaLaMgWO}_6$  的晶体结构产生影响,且制备的  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉粒度均匀。 $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉发射主峰位于 485 nm,呈现出宽谱蓝光发射。  
**关键词:**固相法;  $\text{NaLaMgWO}_6$ ; 结构; 发光性能  
**中图法分类号:**TB34      **文献标识码:** A

## Preparation and luminescent properties of a blue-emitting $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$ phosphors for white light-emitting-diodes

NING Qing-ju<sup>1</sup>, LI Xiang-long<sup>1</sup>, QIAO Chang-jun<sup>1</sup>,  
ZHANG Shi-ying<sup>2</sup>, HU Chang-zhi<sup>1</sup>, LIU Bo<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Department of Applied Chemistry & Environment Science, Changsha University, Changsha 410003, China)

**Abstract:** The  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  phosphors were synthesized via solid-state method in oxidative atmosphere. Their structures and luminescent properties were investigated with X-ray diffraction, the scanning electron microscope and photoluminescence spectra. The sample's properties can be improved by setting different concentration, temperature and soaking time. It is investigated that the crystal structure of the  $\text{NaLaMgWO}_6$  samples have no relationship with the doping of  $\text{Tm}^{3+}$  or sintering temperature. The experimental results have homogeneous morphologies. It's emission peak is at about 485 nm, the characters of the new material shows a wide blue emission spectra.  
**Key words:** solid-state method;  $\text{NaLaMgWO}_6$ ; structures; luminescent properties

\* 收稿日期:2014-03-14  
基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(11JK08370); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ08-07)  
作者简介:宁青菊(1963—),女,山西运城人,教授,硕士,研究方向:功能复合材料

## 0 引言

白光 LED (Light Emitting Diode) 具有无毒、高效节能、寿命长、全固态、工作电压低、抗震性及安全性好等诸多特点,取代了现有的白炽灯和荧光灯成为了新一代照明光源,被广泛应用于照明和显示领域<sup>[1]</sup>。

目前,商业化的白光 LED 的实现主要有两种方案,一是用绿光和红光荧光粉取代黄光荧光粉或者是在黄光荧光粉中加入红色荧光粉以得到白光;二是用紫光或近紫外光 LED 芯片激发三基色(红、绿、蓝)荧光粉而实现。由于视觉对紫外光的不敏感性,这种白光器件的颜色由荧光粉决定。其中,三基色荧光粉中蓝色荧光粉的制备主要以  $\text{Eu}^{2+}$  掺杂荧光粉基质得到,众所周知, Eu 离子的价态有 3+ 和 2+, 而  $\text{Eu}^{2+}$  需要在还原气氛下才能得到,而还原气氛需要在气氛炉中实现。因此,研制一种在氧化气氛下能够制备得到蓝色荧光粉具有重要意义<sup>[2-5]</sup>。

钨酸盐是典型的自激活的发光材料,发光光谱十分稳定,本征发光谱带很宽,占据可见光区域的大部分,钨酸盐中的阳离子强烈地影响发射带的位置。钨酸盐可以由某些杂质激活,这些杂质被掺入钨酸盐点阵中之后,可使其具有特殊性质的发光。因此,钨酸盐是一种发光性能优异的基质材料<sup>[6-9]</sup>。 $\text{Tm}^{3+}$  具有源于  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  跃迁的 450 nm 附近的发射带和  $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$  跃迁的 480 nm 附近的发射带,均位于蓝色特征峰区域,使得它适于作荧光材料的掺杂<sup>[10]</sup>, 本文以  $\text{Tm}^{3+}$  作为激活剂,以  $\text{NaLaMgWO}_6$  为基质,采用高温固相法,制备了一种通过改变激活剂浓度即可获得蓝色光的  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  材料,研究结果为白光 LED 的发展提供了参考和帮助。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

采用高温固相法合成样品,原料为:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 。按照 1 : 1 : 2 : 2 :  $x$  (其中  $x=0.01\sim0.09$ ) 的摩尔化学计量比,称取以上原料,并将以上原料放于研钵中进行充分研磨,将混合料置于氧化铝坩埚中,再将坩埚放置于高温电阻炉中,按照烧结制度自室温起以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $200^\circ\text{C}$ ,再以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $500^\circ\text{C}$ ,再以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至保温温度,分别将样

品在保温温度为  $1\,100^\circ\text{C}\sim1\,200^\circ\text{C}$  和保温时间为  $0.5\sim4\text{ h}$  下进行烧结,待自然冷却到室温后,用研钵充分研磨烧结样品即可得到  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉样品。

### 1.2 样品的表征

通过 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行相结构分析,所用的 X 射线源为  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1.5405\text{ \AA}$ ),扫描电流为  $30\text{ mA}$ ,扫描电压为  $36\text{ kV}$ 。用 FE-SEM (S-4800 型,日本日立公司生产,二次电子成像,分辨率为  $1\text{ nm}$ ) 观察样品的微观形貌。用日本日立公司 F-4500 荧光分光光度计测试样品的发射光谱和激发光谱。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 物相分析

图 1 为分别在  $1\,100^\circ\text{C}$ 、 $1\,150^\circ\text{C}$ 、 $1\,200^\circ\text{C}$  下保温 3 h 的  $\text{NaLaMgWO}_6:0.05\text{Tm}^{3+}$  样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图谱。从图 1 中可以看出,分别在温度为  $1\,100^\circ\text{C}$ 、 $1\,150^\circ\text{C}$ 、 $1\,200^\circ\text{C}$  保温 3 h 合成的  $\text{NaLaMgWO}_6:0.05\text{Tm}^{3+}$  粉体与  $\text{NaLaMgWO}_6$  的标准卡片 JCPDS # 37-0243 完全保持一致,空间群为  $\text{P}2_1(4)$ ,晶格常数为  $a=5.524\text{ nm}$ ,  $b=5.525\text{ nm}$ ,  $c=7.894\text{ nm}$ ,合成的样品属于  $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_6$  新型钙钛矿结构。并且在  $1\,100^\circ\text{C}\sim1\,200^\circ\text{C}$  的条件下烧结的样品 XRD 主衍射峰 ( $\theta=32.4^\circ$ ) 的峰形尖锐,这说明结晶性能好。从图 1 中分析不同温度的条件下 XRD 衍射峰可以看出,在  $1\,150^\circ\text{C}$  下,峰值强度较高,这是因为温度的升高会使晶体生长更完整。从固相反应动力学角度分析,低温烧结时,粉料的反应能力 ( $K=A\exp(\frac{\Delta G_R}{RT})$ ) 和扩散能力 ( $D=D_0\exp(-\frac{Q}{RT})$ ) 较弱,达不到反应要求的温度,不能获得结晶度较高的  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  新型钙钛矿结构。当温度升高时,固体结构中质点热振动动能增大、反应能力和扩散能力均增强。由此可以说明在  $1\,100^\circ\text{C}\sim1\,200^\circ\text{C}$  左右能够制备得到结晶度较高的  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  粉体。

图 2 是温度在  $1\,150^\circ\text{C}$  时保温 3 h,不同浓度的  $\text{Tm}^{3+}$  掺杂  $\text{NaLaMgWO}_6$  样品的 XRD 图谱。从图 2 中可以看出,在  $1\,150^\circ\text{C}$  时保温 3 h 煅烧所获得的荧光粉样品的 XRD 图谱与 PDF 标准卡片一致,而且少量  $\text{Tm}^{3+}$  的掺杂并没有改变  $\text{NaLaMg-}$

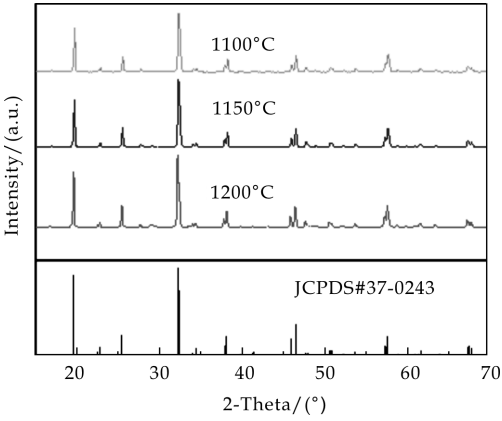


图 1 不同温度下 NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.05Tm<sup>3+</sup> 样品的 X 射线粉末衍射图谱

WO<sub>6</sub> 的晶格结构,这是因为 NaLaMgWO<sub>6</sub> 的钙钛矿结构的容许因子( $t=0.952$ )较小,为稀土掺杂提供了有利条件,Tm<sup>3+</sup> 进入基质晶格后替代 La<sup>3+</sup> 的位置,由于 Tm<sup>3+</sup> 的半径和 La<sup>3+</sup> 的半径相近,价态相同,几乎没有晶格畸变,故而晶体场基本不变.从图中比较不同浓度的 XRD,可以看出衍射峰角度并没有发生偏移,这也是由于 Tm<sup>3+</sup> 的半径和 La<sup>3+</sup> 的半径相近所致.

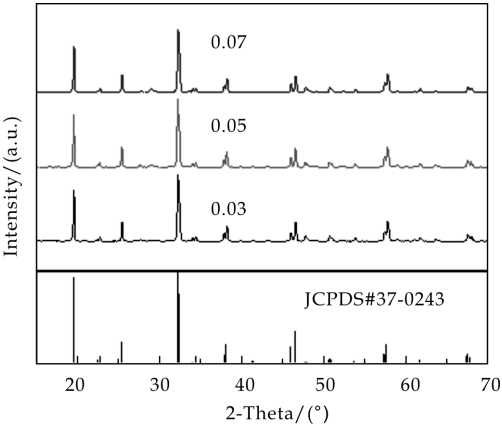


图 2 不同浓度下 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup> 粉体的 X 射线粉末衍射图谱

图 3 是 NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.05Tm<sup>3+</sup> 荧光粉在 1 150 °C 时保温 3 h 的 SEM 图,从图中可以看出,温度为 1 150 °C 保温 3 h 所制备的 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup> 荧光粉颗粒分布均匀,且粒度相对较小(粒度为 1~5 μm),粉体的形貌规则,无明显的团聚现象存在,但少量晶粒生长较大.根据温度对晶粒生长的影响分析,晶粒生长较大是烧结过程中晶界移动的结果,因为在烧结中温度升高,大晶粒晶面与邻近高表面能的小曲率半径的晶面相比有较低的表面能,在表面能驱动下,大晶粒界面向曲率半径小的晶粒中心推进,以致大晶粒进一步长大,小晶粒消失.不过晶粒整体尺寸较为均匀,这与 XRD

所得结果结晶度高是一致的.

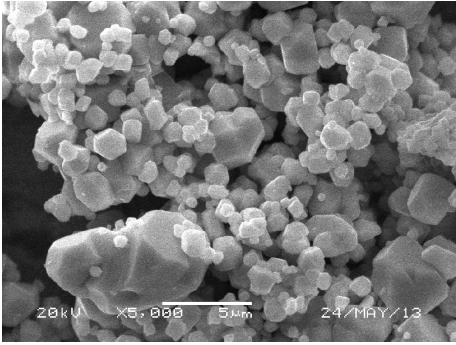


图 3 NaLaMgWO<sub>6</sub>:0.05Tm<sup>3+</sup> 荧光粉的 SEM 图

2.2 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup> 荧光粉的发光性能

图 4 为温度在 1 150 °C 时保温 3 h 不同浓度的条件下 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup> 荧光粉的激发光谱.从图 4 中可以看出,激发光谱为一个单峰宽谱,Tm<sup>3+</sup> 的激发光谱的主峰在 359 nm 处,激发宽谱分布在 350~375 nm 范围内,符合工业用近紫外激发波长(315~400 nm).

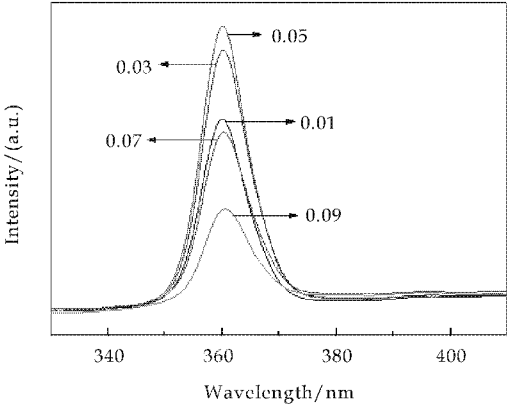


图 4 不同浓度下 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup> 荧光粉的激发光谱

图 5 为在 1 150 °C 时保温 3 h 不同浓度的 NaLaMgWO<sub>6</sub>:xTm<sup>3+</sup> 荧光粉在 359 nm 光激发下的发射光谱.从图 5 中可以看出,荧光粉的发射带分布在 400~700 nm 范围内,发射光谱由多个发射峰组成,发射峰由 1 个强峰与 5 个弱峰组成,其中 485 nm 处峰值最强,其余弱峰分别在 405 nm、435 nm、545 nm、655 nm、680 nm 处.一般认为,在 485 nm 处峰值最强,是由于<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> 的能级跃迁属于电偶极矩和磁偶极允许跃迁,435 nm、655 nm 和 680 nm 处分别对应于 Tm<sup>3+</sup> 的<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>、<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>、<sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> 的能级跃迁<sup>[11]</sup>.在 405 nm、545 nm 处出现弱峰,这是由于钨酸盐属于典型的自激活材料,[WO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> 结构中的 A 位阳离子与 B 位阳



离子实现补偿效应,发生能级跃迁所致<sup>[12]</sup>. 由于弱峰强度不够,因此出现蓝光发射.

从图 5 中比较不同掺杂浓度可以看出,在 1 150 °C 时保温 3 h,  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉发射峰的强度随着浓度的增加先增强后减弱,在  $x = 0.05$  时强度最强,这是因为浓度低时能量传递较少,因此强度小. 浓度高时发生了浓度猝灭,浓度猝灭主要是因为激活剂  $\text{Tm}^{3+}$  浓度增加时,激活剂能态会足够近地靠拢,极易发生能态间的能量转移,能量由于激活离子之间的交叉弛豫而损耗,因此出现浓度猝灭<sup>[13]</sup>.

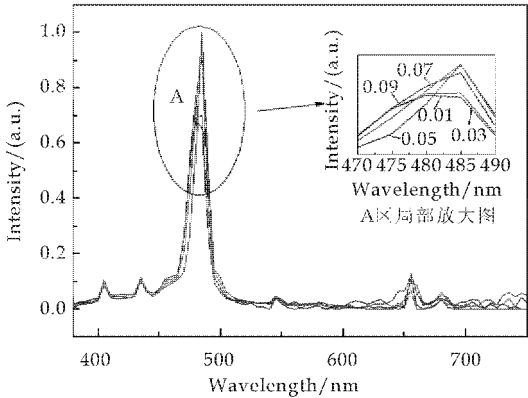


图 5 不同浓度下  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉的发射光谱

图 6 为分别在 1 100 °C、1 150 °C、1 200 °C 保温 3 h 下  $\text{NaLaMgWO}_6:0.05\text{Tm}^{3+}$  荧光粉的发射光谱,从图 6 可以看出,随着温度的升高,发光性能并没有受到较大的影响,但根据温度猝灭理论分析<sup>[14]</sup>,如果温度继续升高,发射光谱主峰的强度将会逐渐降低,温度猝灭是由于随着温度升高,晶格振动加剧,从而使发光中心  $\text{Tm}^{3+}$  的晶格弛豫增强,无辐射跃迁几率增大,发光效率降低. 从图中还可以看出发射峰并没有发生偏移现象,这表明  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉具有良好的热稳定性,这将使  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉在白光 LED 应用中具有重要的潜力.

图 7 为温度在 1 150 °C 分别保温 0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h 制备合成  $\text{NaLaMgWO}_6:0.05\text{Tm}^{3+}$  荧光粉的发射光谱,从图 7 中可以看出,随着保温时间的增加,发光强度呈现出先增大后平缓的趋势,在保温时间为 0.5 h、1 h、2 h 的情况下,发光强度较低,根据固相反应的扩散动力学分析<sup>[15]</sup>,  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉的形成需要经历化学反应和扩散反应两个过程,其中包括新相的生成、结构的调整、晶体的生长与  $\text{Tm}^{3+}$  取代  $\text{La}^{3+}$  进入晶格位置等过程,这需要一个缓慢的过程,在短时间

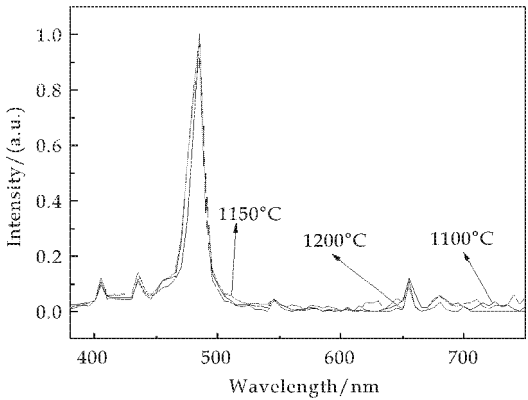


图 6 不同温度下  $\text{NaLaMgWO}_6:0.05\text{Tm}^{3+}$  荧光粉的发射光谱

保温的情况下,颗粒结晶度较低,稀土离子取代不完全,因此发光强度较低;在保温时间为 3 h 的情况下,发光强度最高. 说明随着保温时间达到临界点 3 h 左右时,  $\text{NaLaMgWO}_6$  晶体高度结晶化,  $\text{Tm}^{3+}$  完全掺杂,因此在 3 h 下,  $\text{NaLaMgWO}_6:0.05\text{Tm}^{3+}$  荧光粉的发光强度最高.

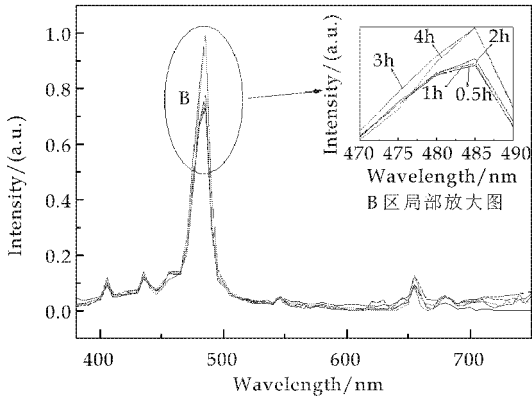


图 7 不同保温时间下  $\text{NaLaMgWO}_6:0.05\text{Tm}^{3+}$  荧光粉的发射光谱

3 结论

- (1) 采用固相法在 1 100 °C~1 200 °C 之间能够制备合成结晶度较高的  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉,并且少量  $\text{Tm}^{3+}$  的掺杂并没有改变  $\text{NaLaMgWO}_6$  新型钙钛矿结构.
- (2) 采用固相法,制备合成的  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉平均粒度大约在 1~5  $\mu\text{m}$  之间.
- (3)  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉的激发光谱为单峰宽谱,主峰在 359 nm 处,谱带在 345~380 nm 处.
- (4)  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  荧光粉在近紫外的激发下,发射主强峰位于 485 nm 蓝光区域,  $\text{NaLaMgWO}_6:\text{xTm}^{3+}$  呈蓝光发射. 最佳掺杂浓度为

0.05,最佳烧结温度范围在 1 100 ℃~1 200 ℃,最佳保温时间为 3 h.

参考文献

[1] Xinghua Zhang, Zunming Lu, Fanbin Meng, et al. A yellow-emitting  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$  phosphor for white LEDs[J]. Materials Letters, 2012, 66: 16-18.

[2] 柏朝晖, 张希艳, 刘全生, 等. 蓝色激发红色荧光粉的研究进展及其在白光 LED 中的应用[J]. 材料导报, 2011, 25(4): 47-51.

[3] 丁旭, 徐琰, 郭崇峰. 蓝色荧光粉  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ :  $\text{Eu}^{2+}$  发光特性的研究[J]. 物理学报, 2010, 59(9): 6 632-6 636.

[4] 赖华生, 陈宝玖, 许武, 等. 共沉淀法制备  $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4$ :  $\text{Tm}^{3+}$  荧光粉及其光致发光[J]. 发光学报, 2005, 26(2): 205-210.

[5] 王志军, 吴君楠, 李盼来, 等.  $\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  材料的发光特性[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 431-435.

[6] Jingshan Hou, Xin Yin, Fuqiang Huang, et al. Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{NaLaMgWO}_6$ :  $\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$ ) phosphor for white LED application[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 1 295-1 300.

[7] Seon-Bae Kim, Byung Gon Kum, Hyun Myung Jang, et al. Luminescence efficiencies of self- and  $\text{Tm}^{3+}$  activated  $\text{CaWO}_4$  under vacuum ultraviolet radiation excitation[J]. Journal of Luminescence, 2011, 131: 1 625-1 628.

[8] Meghan C. Knapp, Patrick M. Woodward. A-site cation ordering in  $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$  perovskites[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179: 1 076-1 085.

[9] Yanling Xu, Yunlong Wang, Liansheng Shi, et al. Bright white upconversion luminescence in  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  Triple doped  $\text{CaWO}_4$  polycrystals[J]. Optics & Laser Technology, 2013, 54: 50-52.

[10] 李磊, 黄维刚, 童冰聪. 共沉淀法制备  $\text{GdVO}_4$ :  $\text{Tm}^{3+}$  蓝色荧光粉及其发光性能[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(7): 35-38.

[11] Jinsheng Liao, Bao Qiu, Herui Wen, et al. Synthesis process and luminescence properties of  $\text{Tm}^{3+}$  in  $\text{AWO}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) blue phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487: 758-762.

[12] 项文斗, 刘晓华, 张伟, 等. 白光 LED 用钨酸盐红色荧光粉的制备及发光特性[J]. 化工新型材料, 2011, 39(8): 85-88.

[13] Xinguo Zhang, Jilin Zhang, Zhiyue Dong, et al. Concentration quenching of  $\text{Eu}^{2+}$  in a thermal-stable yellow phosphor  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ :  $\text{Eu}^{2+}$  for LED application[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132: 914-918.

[14] Volker Bachmann, Cees Ronda. Temperature quenching of yellow  $\text{Ce}^{3+}$  luminescence in  $\text{YAG}:\text{Ce}$ [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 2 077-2 084.

[15] 胡志强. 无机材料科学基础教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 244.

(上接第 34 页)

[2] GB/T20106-2006, 工业清洁生产评价指标体系编制通则[S].

[3] 孙启宏, 段宁, 毛玉如, 等. 清洁生产标准体系研究[M]. 北京: 新华出版社, 2006.

[4] 李富平, 吴自民, 李良玉, 等. 水泥行业清洁生产评价方法初探[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(2): 320-323.

[5] 朱宝菊, 史翎, 江莉, 等. 尿素法 ADC 发泡剂清洁生产评价指标体系[J]. 化工环保, 2011, 31(3): 260-264.

[6] 伍名群, 安艳玲, 周锡德, 等. 磷矿山清洁生产评价指标体系的构建-以贵阳市磷矿山为例[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(2): 189-194.

[7] 赵宝江, 王丽萍, 李江, 等. 磷化工企业清洁生产评价指

标体系的构建[J]. 化工环保, 2012, 32(4): 354-357.

[8] 李娟, 王菊, 张弼, 等. 皮江法炼镁行业清洁生产指标体系建立[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(8): 176-178.

[9] 王丽丽. 模糊数学法结合层次分析法用于清洁生产潜力评估研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.

[10] Saaty Thomas L. The analytic hierarchy process[M]. New York: McGraw-Hill, 1980.

[11] 韩利, 梅强, 陆玉梅, 等. AHP-模糊综合评价方法的分析与研究[J]. 中国安全科学学报, 2004, 14(7): 86-89.

[12] 郭鸿, 万金泉, 马邕文, 等. 模糊数学综合评价法在涂料行业清洁生产中的应用[J]. 化工科技, 2008, 16(1): 12-15.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0051-06

# Stöber 法制备单分散,粒径可控碳球及其应用

李军奇,刘振兴,崔明明,郭占云,朱振峰

(陕西科技大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用 Stöber 法,以间苯二酚和福尔马林为原料,制备了单分散,粒径可控的碳球.讨论了醇/水比、不同种类的醇、水浴温度、反应物和氨水添加量等对碳球粒径和形貌的影响,并通过 SEM、FT-IR、XRD 和 DLS 对最终产物的粒径、形貌和组成进行了表征.结果表明:随着醇/水比、醇的烷链、反应物和氨水的添加量增加时,碳球的粒径变大,且粒径分布在 370~1 050 nm 之间;最佳水浴温度为 30 ℃;碳球具有强的吸附作用,以碳球为牺牲模板,制备出了粒径分布均匀的空心 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米球.

**关键词:**碳球;尺寸可控;单分散;Stöber 法;ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

**中图法分类号:**O64      **文献标识码:**A

## Preparation and application of monodisperse and controllable carbon spheres with stöber method

LI Jun-qi, LIU Zhen-xing, CUI Ming-ming, GUO Zhan-yun, ZHU Zhen-feng

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

**Abstract:** Carbon spheres were synthesized by Stöber method in mixed resorcinol and formaldehyde, with monodisperse and controllable particle size. The effects of the alcohol/water ratio, the alkyl chain of alcohol, the initial reaction temperature, the reactants dosage and the ammonia dosage, on the particle size and the morphology of phenolic formaldehyde microspheres were discussed. Carbon spheres were observed by SEM, FT-IR, XRD and DLS. It is found that the size of monodisperse phenolic formaldehyde microspheres tends to increase with the augment of the alcohol/water ratio, the alkyl chain of alcohol, the reactants dosage and the ammonia dosage, and the particle size of the phenolic formaldehyde microspheres can be tuned from 370 to 1 050 nm; optimum initial reaction temperature is 30 ℃; carbon spheres with strong adsorption, serving as sacrificial template, were prepared hollow ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres.

**Key words:** carbon spheres; controllable particle size; monodisperse; Stöber method; ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

\* 收稿日期:2014-03-19  
基金项目:国家自然科学基金项目(51203136); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201202); 陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-14)  
作者简介:李军奇(1978—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:环境催化材料

## 0 引言

碳球因具有高的比表面积、低密度、高强度、耐腐蚀等显著的物理化学性能,而受到了广泛的关注<sup>[1,2]</sup>.具有纳米结构的碳球,尤其是以苯类树脂为原料制备的碳球,在细胞载体、细胞靶向和成像等生物化学方面展示了良好的生物适应性.并且,它还有许多其它方面的应用,如在吸附剂、超级电容、锂离子电池电极、药物运输和催化剂载体方面都引起了人们浓厚的兴趣<sup>[3-7]</sup>.因此,以苯类有机球为原料制备的碳球是一类应用前景十分广阔的智能材料.

碳球的物理化学性质、功能和应用,主要受到其结构、形貌、粒径、比表面积和表面电荷等因素的影响.目前存在很多方法可以制备碳球,但是能以苯类有机球为原料制备碳球,且能精确控制其粒径大小,使其具有良好单分散性的方法却较少见到报道<sup>[8]</sup>.

利用 Stöber 法制备的二氧化硅、微孔二氧化硅和介孔二氧化硅颗粒,球体表面光滑,粒径分布窄,且易控制.根据有机物水解反应机理,间苯二酚和甲醛的反应原理类似于二氧化硅水解和缩聚过程,并且它们的合成条件相同.如二氧化硅和酚醛树脂微球都是在酸性或碱性的条件下,经水解、缩聚的过程合成<sup>[9]</sup>.由此,本实验受到启发,利用 Stöber 法成功地制备出了酚醛树脂微球,再经过  $N_2$  保护进行煅烧,进一步得到了碳球.我们还讨论了醇/水比、不同种类的醇、水浴温度、反应物和氨水添加量对碳球粒径和形貌的影响.

通过实验得到的碳球表面光滑、大小均一、粒径可控、尺寸大小分布在 370~1 050 nm 之间,并且具有强的吸附作用<sup>[10-12]</sup>.为了进一步证明其应用,本实验以碳球为模板,经浸泡-煅烧处理后,制备出了单分散性好、粒径分布均匀的空心  $ZnO/ZnFe_2O_4$  纳米球.若在保护气氛下,经浸泡-煅烧处理后,可以制备  $C@ZnO/ZnFe_2O_4$ ,这进一步扩展了碳球的应用.

## 1 实验部分

### 1.1 实验药剂

间苯二酚( $C_6H_4(OH)_2$ , 99.5%,天津市盛奥化学试剂有限公司);福尔马林( $CH_2O$ , AR,成都市科龙化工试剂厂);氨水( $NH_3$ , AR,郑州派尼化学试剂厂);无水乙醇( $EtOH$ , 99.7%,西安化学试

剂厂);九水合硝酸铁( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $\geq 98.5\%$ ,天津市天力化学试剂有限公司);六水合硝酸锌( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $\geq 99\%$ ,广东省化学试剂工程技术研究开发中心);实验中所用水均为蒸馏水.

### 1.2 样品的制备

(1)碳球的制备:将 20 mL 去离子水、8 mL 乙醇和 0.1 mL 氨水溶液混合,然后置于 30 °C 的水浴中.搅拌 1 h 后,加入 0.2 g 间苯二酚.搅拌 0.5 h 后,再加入 0.28 mL 甲醛溶液,水浴搅拌 12 h 后,将溶液转移到聚四氟乙烯内衬中,在水热 100 °C 下,保温 24 h.

反应结束后,所得溶液呈浑浊的红棕色,略带有乙醇的气味,用无水乙醇和去离子水分别冲洗 3 次,分散于水中,在 50 °C 下干燥 48 h.再将制备的酚醛树脂微球放入气氛炉中,以 1 °C/min 升温速率至 650 °C,保温 4 h,随后以 1 °C/min 的速率冷却至室温.

实验按化学计量比混合间苯二酚和甲醛溶液,通过调整醇/水比、不同种类的醇、水浴温度、反应物和氨水的添加量,分别研究其对碳球形貌和粒径大小的影响.

(2)空心  $ZnO/ZnFe_2O_4$  纳米球的制备:取 0.2 g 碳球浸泡在 20 mL, 1 mol/L 的  $Zn(NO_3)_2$  和 2 mol/L 的  $Fe(NO_3)_3$  的混合溶液中 6 h,然后经乙醇和去离子水各洗涤 3 次,在 50 °C 条件下干燥 24 h,随后在马弗炉里进行煅烧,以 1 °C/min 升温速率至 500 °C,保温 3 h,随后再以 1 °C/min 的速率冷却至室温.

### 1.3 样品的分析与表征

用 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)分析粉体的物相组成;用 Philips XL 30 series 型扫描电子显微镜(Scanning Electronic Microscopy, SEM)对所制备样品的形貌进行表征;用 Nano-ZS 型粉末粒度仪(Dynamic Light Scattering, DLS)对微球的粒径大小及粒径分布进行测定;用 Bruker V70 型红外光谱仪(Fourier Transform Infrared, FT-IR)对酚醛树脂微球和碳球中所含官能团进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳球形成机理<sup>[13-15]</sup>

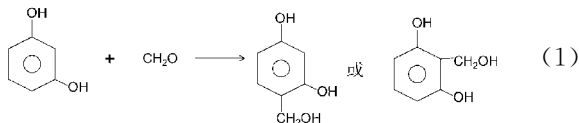
目前,利用 Stöber 法制备二氧化硅微球的工艺过程已经十分成熟.首先是将原料分散在溶剂



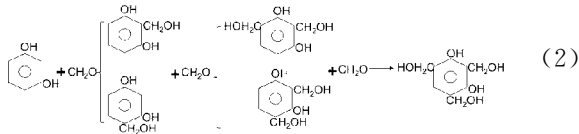
中,通过相应的工艺过程,前躯体经水解反应生成活性单体,活性单体再进行缩聚,开始时形成溶胶,进一步反应生成具有一定空间结构的凝胶,再经过干燥和热处理过程,从而制备出相应的产物。

在本实验中,我们采用 Stöber 法制备碳球的过程,可以简化为以下两个环节:第一步,由于氨水、乙醇、反应物和水分子间氢键的相互作用,形成稳定的微乳液滴;第二步,间苯二酚与甲醛快速形成大量的低聚羟甲基酚化合物。羟基取代物占据着微乳液的表面,由于氨水的存在,溶液中的  $\text{OH}^-$  有利于酚羟基电离成为负离子,使酚的亲核性得到强化,促使其邻位和对位的活性增加,进而使羟甲基酚化合物生成速率加快,也加速了交联反应的发生,从而形成酚醛树脂微球。再将合成的酚醛树脂微球在气氛炉中加热,便可得到碳球。在此过程中,主要发生了以下反应:

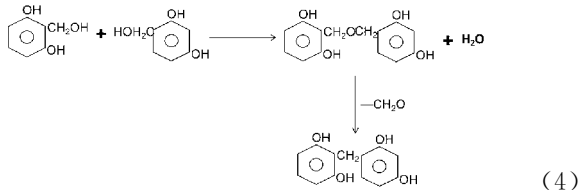
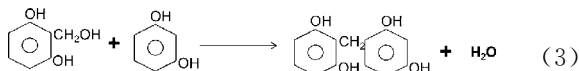
(1) 间苯二酚与甲醛发生加成反应。在碱性催化剂存在下,间苯二酚首先与甲醛发生加成反应,生成羟甲基酚。由于酚羟基负离子的影响,使酚核上的邻位和对位活化。当这些活性位置受到甲醛进攻时,便生成邻位或对位的羟甲基酚。



羟甲基酚可继续与甲醛发生加成反应,进而生成二羟甲基酚或三羟甲基酚(加成反应产物是一羟甲基酚和多羟甲基酚的混合物)。

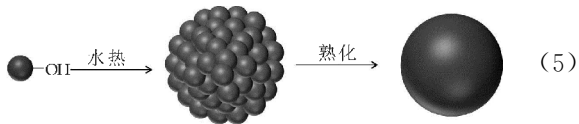


(2) 羟甲基酚间的缩聚反应。这些羟甲基酚与间苯二酚作用或相互之间发生缩聚反应,生成了线型结构的酚醛树脂。反应过程中,酚醛树脂可以分子内脱水,也可以分子间脱水。



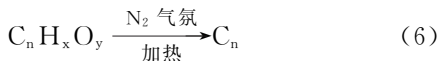
(3) 酚醛树脂微球的形成。酚醛树脂低聚物可以进一步聚合,形成小的酚醛树脂微球,经过累积

过程,直接长大;或者可以是形成若干体积较小的酚醛树脂微球后累积长大。当酚醛树脂微球长到一定大小后,便是熟化过程,进一步形成形状规则、表面光滑的酚醛树脂微球。

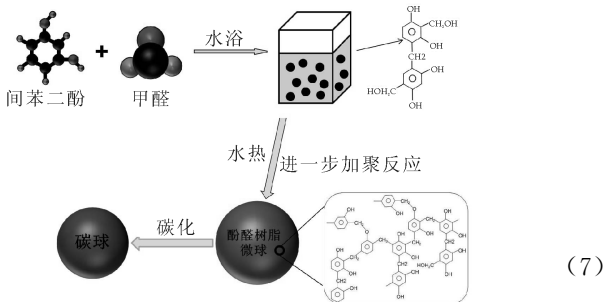


在反应体系中,  $\text{NH}_4^+$  离子不仅加剧酚醛树脂微球的聚合速率,而且其提供的阳离子沾附在酚醛树脂微球的表面,会对球体的团聚起一定的抑制作用,能促使进一步形成粒径均匀的微球。

(4) 碳球的形成。



碳球的形成机理如下所示。

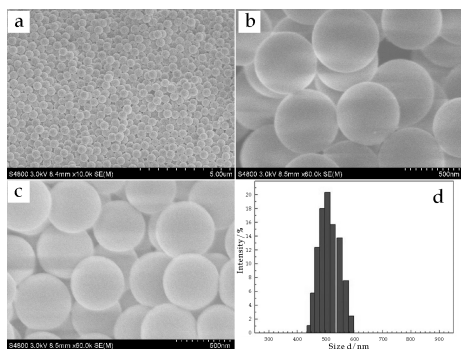


## 2.2 影响碳球的主要因素

图 1 是乙醇/水体积比为 8 mL/20 mL 所得到酚醛树脂微球和碳球的 SEM 和动态光散射粒径分布尺寸柱状图。图 1(a) 说明所制备的碳球大小均一,粒径均匀,且单分散性良好;从图 1(b) 可以看出,酚醛树脂微球的粒径大小为 590 nm,图 1(c) 是图 1(b) 经碳化处理所得的碳球,其粒径大小为 510 nm。由图 1(b)、图 1(c) 可以看出,微球表面光滑,均呈规则的圆球形,且粒径均匀,微球互不粘连,单分散性好,只是图 1(c) 经过碳化处理后,体积发生明显收缩,说明碳化处理只改变粒径大小,不改变粒径的形貌;图 1(d) 是在图 1(a) 条件下制备的碳球颗粒,分散在水中,利用激光粒度分析仪所得出的动态光散射按体积分布尺寸柱状图。由图 1(d) 可以看出,球体的平均粒径为 520 nm,仪器测得碳球粒径的分布系数(Polyindex)为 0.018,这说明碳球的粒径分布较窄,这与 SEM 表征结果相一致。

### 2.2.1 分散介质乙醇/水体积比的影响

图 2 通过控制不同乙醇/水体积比的添加量时,所得到的碳球 SEM 图。图 2(a)~(d) 为乙醇/



(a) 酚醛树脂微球碳化后所得的碳球,其乙醇/水体积比为 8 mL/20 mL (b) 酚醛树脂微球的 SEM (c) 不同放大倍率碳球的 SEM (d) 碳球的动态光散射粒径分布尺寸柱状图

图 1 酚醛树脂微球和碳球的 SEM 和 DLS 柱状图

水比分别为 0 mL/28 mL、4 mL/24 mL、8 mL/20 mL、12 mL/16 mL 时所得碳球的 SEM,它们的平均粒径大小分别为 370 nm、430 nm、510 nm、800 nm。

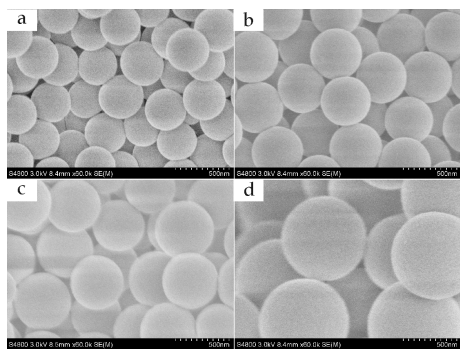
结果表明,在一定范围内时,随着乙醇/水比值的增加,所得碳球的粒径变大。在仅考虑醇/水对形成微球的影响时,我们通过 SEM 可以看出,所得碳球的形状规则、粒径大小均匀,且球体表面光滑。因此,醇/水比只改变粒径大小,不改变粒径的均一性。

反应生成的酚醛聚合物在水和乙醇中的溶解度都不大,但相对更易溶解于乙醇中。随着乙醇含量的增加,在体系中的酚醛聚合物的分散性更好,从而增大了酚醛聚合物与间苯二酚和甲醛的接触面积,即碰撞几率,从而加速了体系的化学反应速率。而且,水解反应是可逆的,水是酚醛树脂的水解产物,对水解反应有抑制作用。因此,乙醇的加入,使缩聚反应的反应物浓度变大,加快了缩聚速率。同时,单位体积内缩聚反应形成的小粒子簇的数目变多,导致相互交联形成大粒子簇的几率变大,从而整体粒径有变大趋势,进而使得所制备碳球的粒径变大。

## 2.2.2 不同种类醇的影响

图 3 是使用不同种类的醇所制备碳球的 SEM。图 3(a)、(b)、(c)分别对应的分散剂为甲醇、乙醇和丙醇,它们的平均粒径大小分别约为 450 nm、510 nm、1 050 nm。由图(3)可以看出,碳球表面光滑,均呈规则的圆球形,粒径均匀,且微球相互不粘连,单分散性良好。

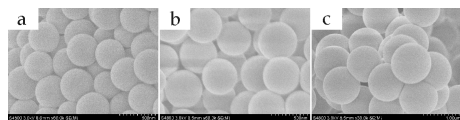
从结果可知,随着醇烷链的增长,所得微球粒径变大。由于氨水、乙醇、反应物和水分子间氢键的



(a) 乙醇/水比为 0 mL/28 mL (b) 乙醇/水比为 4 mL/24 mL (c) 乙醇/水比为 8 mL/20 mL (d) 乙醇/水比为 12 mL/16 mL

图 2 不同乙醇/水比时制备碳球的 SEM 图

相互作用,体系形成稳定的微乳液滴。醇类化合物主要在微乳液中起溶剂的作用,当醇的分子量增大时,体系的粘度变大,使微乳液滴的表面张力变大,促使更大粒径的微乳液滴和酚醛树脂微球形成,再经过进一步的热处理后,可得到粒径更大的碳球。



(a) 甲醇 (b) 乙醇 (c) 丙醇

图 3 不同种类醇所制备碳球的 SEM 图

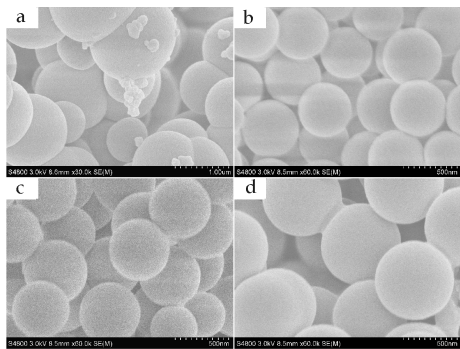
## 2.2.3 氨水的影响

图 4 是使用不同添加量的氨水进行实验后,所得产物碳球的 SEM。图 4(a)~(d)所对应的氨水用量分别为 0.05 mL、0.1 mL、0.2 mL 和 0.4 mL。由图 4 可以看出,图 4(b)、(c)、(d)的平均粒径约为 510 nm、550 nm、740 nm,其中图 4(a)样品发生畸形。

由结论可推测,在一定范围内,当氨水浓度变大时,酚醛树脂微球的粒径变大。其原因是氨水作为合成酚醛树脂的催化剂,溶液中的  $\text{OH}^{-1}$  有利于酚羟基电离成为负离子,使酚的亲核性得到强化,促使其邻位和对位的活性增加,进而使羟甲基酚化合物生成速率加快。

当氨水的量越大时,活化的酚羟基负离子数量越多,加快了酚醛树脂的加成和缩聚速率,也加剧了小粒子低聚物的缩聚,从而使整体粒径变大;然而,当氨水的浓度过低时,只能使少量的酚羟基活化,得到的酚醛树脂微球的粒径分布范围较宽,故在相同碳化条件下,得到的碳球分布范围也较宽。

## 2.2.4 反应物用量的影响

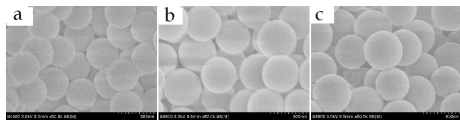


(a)氨水用量为 0.05 mL (b)氨水用量为 0.1 mL (c)氨水用量为 0.2 mL (d)氨水用量为 0.4 mL

图 4 不同氨水用量所制备碳球的 SEM 图

图 5 是通过调节不同反应物添加量而得到的碳球的扫描照片. 图 5(a)、(b)、(c)所使用的间苯二酚用量分别为 0.1 g、0.2 g 和 0.3 g, 其对应的平均粒径大小分别约为 440 nm、510 nm、520 nm.

由结果可推测,在一定范围内,当前驱物的浓度增加时,酚醛树脂微球的粒径变大. 反应物的浓度直接影响单位体积内反应分子数,从而进一步间接影响反应速度. 增大浓度,即增大单位体积内反应物分子数,其中活化分子数也相应增大,促使单位时间内的有效碰撞次数增多,使反应速率加快,进而使反应得到的酚醛树脂微球粒径变大.



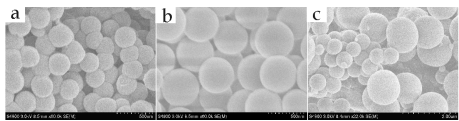
(a)间苯二酚添加量为 0.1 g (b)间苯二酚添加量为 0.2 g (c)间苯二酚添加量为 0.3 g

图 5 不同间苯二酚添加量所制备碳球的 SEM 图

2.2.5 反应温度的影响

图 6 研究的是不同水浴温度对产物碳球影响的 SEM. 图 6(a)、(b)、(c)所对应的水浴温度分别为 15 ℃、30 ℃ 和 60 ℃.

由图 6 可推测,当反应温度过高或过低时,所得到的酚醛树脂微球粒径分布不均,伴随着畸变和团聚现象的发生. 在反应物混合的同时,化学反应即开始. 在低温下,即使有催化剂存在,反应仍进行得很缓慢,达到反应的平衡状态,即达到一定的聚合度所需时间将会很长,因此致使微球表面不光滑,呈不规则的椭球形,且粒径大小不均匀,微球互相粘连,单分散性不好;在水浴温度高的情况下,部分低聚合度的酚醛树脂活性很高,致使球体发生二次团聚现象,因此粒径分布范围较宽.



(a) 15 ℃ (b) 30 ℃ (c) 60 ℃

图 6 不同水浴温度时制备碳球的 SEM 图

2.3 红外分析

图 7 是在水浴温度 30 ℃,水热 100 ℃,间苯二酚用量 0.2 g,乙醇/水比为 8 mL/20 mL,氨水量为 0.1 mL 条件下进行实验,所得酚醛树脂微球和碳球的红外光谱.

从微球的红外光谱曲线可看出,经碳化处理后,这些结构基团的吸收峰发生了很大变化,有的明显减弱,有的消失. 酚醛树脂微球经 650 ℃ 碳化处理前后,在  $3414\text{ cm}^{-1}$  和  $3454\text{ cm}^{-1}$  处分别存在红外吸收峰,它代表 O—H 的存在.  $1220\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰是由酚羟基碳氧键(C=O)伸缩振动引起的,  $619\text{ cm}^{-1}$  和  $844\text{ cm}^{-1}$  两个吸收峰是由苯环上的碳氢键(C—H)弯曲振动引起的,而经 650 ℃ 碳化处理后,这些振动吸收峰已不再出现,这说明在碳化过程中,酚醛树脂内苯环上的含氧和含氢结构基团已经很少了.

而  $1300\sim1475\text{ cm}^{-1}$  范围内的峰对应于饱和碳键(C—H)振动,经碳化处理后,  $1382\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰强度较小,说明苯环上的氢几乎被完全脱除,而非苯环碳氢键还有所残留.  $1615\text{ cm}^{-1}$  处的振动吸收峰归属于酚醛树脂苯环骨架中碳碳双键(C=C)的伸缩振动,经树脂碳化处理后,吸收峰向高波数区  $1637\text{ cm}^{-1}$  处移动,这说明化学键的振动频率变高,即碳碳键变强.

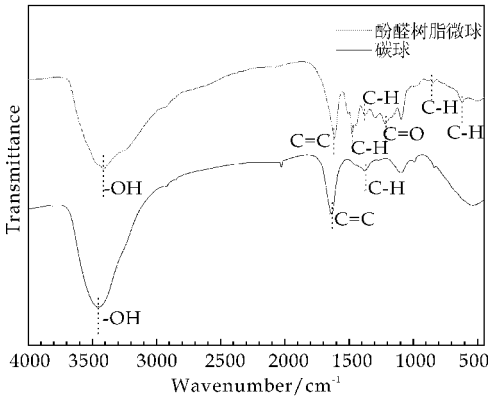


图 7 酚醛树脂微球和碳球的红外光谱

2.4 空心 ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米微球的合成

为了证明碳球的多功能性,图 8 是本实验将碳球浸泡在金属盐溶液中,制得的空心 ZnO/Zn-



$\text{Fe}_2\text{O}_4$  微球的 SEM、TEM 和 XRD.

图 8(a)的插图证明实验得到的样品为  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  复合材料. 图 8(a)是  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的整體扫描图片,由此可以说明微球单分散性良好,粒径均一. 图 8(b)为  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  空心微球的扫描照片. 从图中可以看到微球的粒径为 230 nm 左右,这是煅烧过程中体积收缩而引起的.

有些微球在煅烧过程中破碎,是因为 C 核在高温下被氧化除去,外壳  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  少了 C 核的支撑,从而在体积收缩过程中导致破碎,但大部分仍是完整的中空微球. 通过不完整的球壳,反映了  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  微球具有空心结构. 图 8(b)中插图是  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的 TEM 图,进一步反映了  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  具有空心结构. 由此说明,碳球具有良好的吸附作用. 利用碳球制备空心材料,进一步证明了碳球广泛的应用前景.

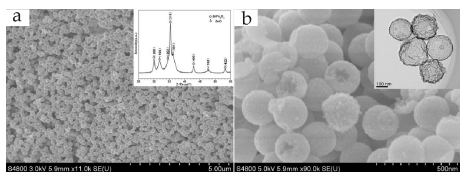


图 8 空心  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米微球的 SEM、TEM 和 XRD

### 3 结论

采用 Stöber 法,可非常简便地合成单分散性好、粒径可控的碳球. 实验最佳水浴反应温度为 30℃,随着醇/水比、醇的烷链、反应物和氨水的添加量增加时,碳球的粒径变大,且粒径分布在 370~1 050 nm 之间.

酚醛树脂微球的聚合速率、表面张力、氢键和表面电荷等是影响微球粒径和形貌的主要因素. 实验结果证明此方法简单,实验的可重复性好,且所得碳球形貌均一,粒径均匀.

由于碳球具有导热性能好、热稳定性高、吸附性强等特点,本实验还利用碳球作为牺牲模板制备了空心  $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  纳米球,这进一步证明了碳球的广泛应用. 碳球还可以应用到其他许多有针对性的领域,如在航天、吸附剂、超级电容、锂离子电池电极、药物运输和催化剂载体等方面都具有很强的实用性,应用前景相当广阔.

### 参考文献

[1] 孙保民,丁兆勇,许秉浩. 五羧基铁催化热解合成碳纳米管[J]. 人工晶体学报,2010,39(4):936-940.

[2] Li H B, Kang W J, Xi B J, et al. Thermal synthesis of Cu@carbon spherical core-shell structures from carbonaceous matrices containing embedded copper particles[J]. Carbon, 2010, 48: 464-469.

[3] 张智勇,张学军,沈曾民. 酚醛树脂基中空碳球的制备[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2009, 36(1): 63-67.

[4] Mohamed O, Abdalla, Adriane Ludwick, et al. Boron-modified phenolic resins for high performance applications[J]. Polymer, 2003, 44: 7 353-7 359.

[5] Zhou J H, He J P, Zhang C X, et al. Mesoporous carbon spheres with uniformly penetrating channels and their use as a supercapacitor electrode material[J]. Materials Characterization, 2010, 66: 31-38.

[6] Sun G H, Wang J, Li K X, et al. Polystyrene-based carbon spheres as electrode for electrochemical capacitors[J]. Electrochimica Acta, 2012, 59: 424-428.

[7] 程立强,刘应亮,张静娴,等. 球形碳材料的研究进展[J]. 化学进展, 2006, 18(10): 1 298-1 304.

[8] Liu J, Qiao S Z, Liu H, et al. Extension of The stöber method to the preparation of monodisperse resorcinol-formaldehyde resin polymer and carbon spheres[J]. Angew Chem. Int Ed., 2011, 50: 5 947-5 951.

[9] Amit A, Deshmukh, Sabelo D, et al. Carbon spheres[J]. Materials Science and Engineering, 2010, 70: 1-28.

[10] Xiong Wen Lou, Da Deng, Jim Yang Lee, et al. Preparation of  $\text{SnO}_2$ /carbon composite hollow spheres and their lithium storage properties[J]. Chem. Mater., 2008, 20: 6 562-6 566.

[11] Wang S, Li W C, Hao G P, et al. Temperature-programmed precise control over the sizes of carbon nanospheres based on benzoxazine chemistry[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133: 15 304-15 307.

[12] Wang G H, Sun Q, Zhang R, et al. Weak acidbase interaction induced assembly for the synthesis of diverse hollow nanospheres[J]. American Chemical Society, 2011, 23: 4 537-4 542.

[13] Domínguez J C, Alonso M V, Oliet M, et al. Chemorheological study of the curing kinetics of a phenolic resol resin gelled[J]. European Polymer Journal, 2010, 46: 50-57.

[14] Narihito Tatsuda, Kazuhisa Yano. Pore size control of monodispersed starburst carbon spheres[J]. Carbon, 2013, 51: 27-35.

[15] Jiang X P, Ju X, Huang M F. Preparation and characterization of porous carbon spheres with controlled micropores and mesopores[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 59: 864-867.





\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0057-05

# 掺铜纳米 $\text{TiO}_2$ 材料的制备及光催化性能

高淑雅<sup>1</sup>, 董亚琼<sup>1</sup>, 刘 杰<sup>1</sup>, 陈维铅<sup>1</sup>, 吕 磊<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 上海天马有机发光显示技术有限公司, 上海 200120)

**摘 要:**以钛酸丁酯、硝酸铜为原料,采用溶胶-凝胶法制备了掺铜纳米  $\text{TiO}_2$  材料,通过 XRD 对样品结构进行表征.用卤钨灯作为光源、甲基橙溶液作为光催化反应污染物,考察了 Cu 掺杂量和焙烧温度对样品光催化性能的影响,并进一步研究了甲基橙溶液 pH 值、催化剂量、反应时间等影响光催化降解效果的重要因素.结果表明, $\text{TiO}_2$  样品中 Cu 的掺杂量为 5%,焙烧温度为 500  $^{\circ}\text{C}$ ,甲基橙溶液 pH 值为 5,催化剂量为 1.0 g/L,光催化反应 2.5 h 时,甲基橙的降解率达到 63%.

**关键词:** $\text{TiO}_2$ ; 铜掺杂; 溶胶-凝胶; 光催化

**中图法分类号:**O643

**文献标识码:**A

## Preparation of Cu-doped nanometer $\text{TiO}_2$ materials and its photocatalytic performance

GAO Shu-ya<sup>1</sup>, DONG Ya-qiong<sup>1</sup>, LIU Jie<sup>1</sup>, CHEN Wei-qian<sup>1</sup>, LV Lei<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shanghai Tianma Organic Light-Emitting Display Technology Co., Ltd., Shanghai 200120, China)

**Abstract:** Cu-doped nanometer  $\text{TiO}_2$  materials were prepared with tetrabutyl titanate and cupric nitrate as raw materials by sol-gel method. The structures of the Cu-doped nanometer  $\text{TiO}_2$  materials were characterized by XRD. Using halogen tungsten lamp as illumination device, and methyl orange (MO) solution as stimulant pollutant, the doping amount of Cu and calcination temperature were investigated on photocatalytic properties of the photocatalyst. And the several important factors affecting photocatalytic degradation, including pH value of MO solution, catalyst dosage and reaction time, were studied further. The results show that the decolorization rate of MO can reach 63% in 2.5 h, when the content of Cu is 5%, calcination temperature is 500  $^{\circ}\text{C}$ , the amount of catalyst is 1.0 g/L and pH value of MO solution is 5.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ ; Cu doped; sol-gel; photocatalysis

## 0 引言

日益严重的环境污染,已经严重地影响了人类的生活和发展,在各种环境污染中,最普遍、最主要和影响最大的是化学污染.因而,有效地控制和治理各种化学污染物对构成人类生存最基本的水资源、土壤和大气环境的破坏是环境综合治理中的重点,开发能把各种化学污染物无害化的实用技术是环境保护的关键<sup>[1]</sup>.由于纳米  $\text{TiO}_2$  具有较大的比表面积、较高的光化学稳定性、较强的氧化还原性及无毒、低成本等优点<sup>[2]</sup>,有效地利用它,有望解决日益严重的环境污染问题<sup>[3]</sup>.

然而, $\text{TiO}_2$  纯相禁带较宽(锐钛矿型禁带宽度为 3.2 eV),只有在紫外光激发下才能显示出较高的光催化效率.并且,在太阳光中,紫外光部分所占的能量还不到 5%.这大大降低了  $\text{TiO}_2$  在自然条件下的光催化性能<sup>[4,5]</sup>.目前,研究者们主要通过贵金属沉积<sup>[6]</sup>、离子掺杂<sup>[7,8]</sup>、复合半导体<sup>[9]</sup>、有机染料敏化<sup>[10]</sup>,来改善  $\text{TiO}_2$  的光催化性能,提高其光催化效率.

本文主要通过溶胶-凝胶法制备铜掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体材料,考察了 Cu 掺杂量和焙烧温度对光催化降解甲基橙的影响,并进一步研究了甲基橙溶液 pH 值、催化剂用量、反应时间等影响光催化降解效果的几个重要因素.

## 1 实验部分

### 1.1 粉体制备

本实验所用试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水.所用仪器:78HW-1 型恒温磁力搅拌器,DL80-2B 台式离心机,101-1 型恒温干燥箱,КСW-8D-13 型马弗炉.

以钛酸丁酯为钛源,用溶胶-凝胶法制备掺杂 Cu 的  $\text{TiO}_2$  粉体.室温下,取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇,用冰乙酸作为抑制剂,室温下磁力搅拌,混合均匀,得透明的 A 液.另取一定量的无水乙醇和去离子水,用硝酸将混合液 pH 值调至 3~4,并加入一定摩尔分数的硝酸铜晶体,室温下磁力搅拌,混合均匀得 B 液.快速搅拌下,将 B 液缓慢加入 A 液,滴加完毕后,继续搅拌一段时间,得到透明溶胶 C.将溶胶 C 在室温下陈化 2~3 天,得到凝胶,于 80℃烘干,研磨后放于马弗炉中煅烧 2 h,即得到掺铜摩尔分数分别为 2%、4%、5%、6%的

$\text{TiO}_2$  粉体.重复上述步骤,不添加硝酸铜晶体,可制得纯  $\text{TiO}_2$  粉体.

### 1.2 粉体表征

采用日本理学 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪对样品结构进行表征,测试条件为:Cu 靶  $K\alpha$  射线,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描步长为  $0.02^\circ$ ,扫描范围为  $15^\circ \sim 70^\circ$ .依据衍射图谱,利用 Scherrer 公式计算纳米粒子的粒径. Scherrer 公式如下:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: $\lambda$  为测试时所用的 X 射线波长, nm;  $K$  为常数,取 0.89;  $\beta$  为因纳米粒子的细化而引起的衍射峰的宽化, rad;  $\theta$  为衍射峰的 Bragg 角, ( $^\circ$ ).

### 1.3 粉体光催化性能测试

光催化反应光源为佛山电器照明公司生产的 1 000 W 卤钨灯,降解的溶液为 10 mg/L 甲基橙.取一定量的光催化剂放入 100 mL 甲基橙溶液中,在暗处搅拌 30 min,以期达到吸附-脱附平衡.取上层清液,离心分离后,用 721 可见分光光度计测初始吸光度.光催化反应过程中,用磁力搅拌器使催化剂保持悬浮状态,定时取样,离心分离后,测上层清液吸光度.根据甲基橙溶液最大波长处的吸光度来确定反应过程中甲基橙的变化,并计算降解率  $D$ .

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad (2)$$

式中, $A_0$  和  $A$  分别为暗吸附后和光照一定时间后,甲基橙溶液最大吸收峰处对应的吸光度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

#### 2.1.1 不同掺 Cu 量 $\text{TiO}_2$ 的 XRD 表征及分析

图 1 为不同掺铜量的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体 500℃焙烧 2 h 的 XRD 图.由图 1 可以看出,所制备的纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_2/\text{Cu}$  中都只有锐钛矿一种晶型,未出现锐钛矿向金红石的转晶.  $\text{TiO}_2$  各晶面特征衍射峰均有出现,但有的特征衍射峰并不太明显,铜掺杂  $\text{TiO}_2$  与纯  $\text{TiO}_2$  相比,衍射峰变化不大,仅仅是各主衍射峰半峰宽稍稍变宽且发生峰位偏移,这说明 Cu 的引入没有形成新的物相,而这可能是铜的掺杂量太少的缘故<sup>[11]</sup>;也可能是由于在制备和煅烧过程中  $\text{Cu}^{2+}$  进入  $\text{TiO}_2$ ,取代  $\text{Ti}^{4+}$  的位置,即进

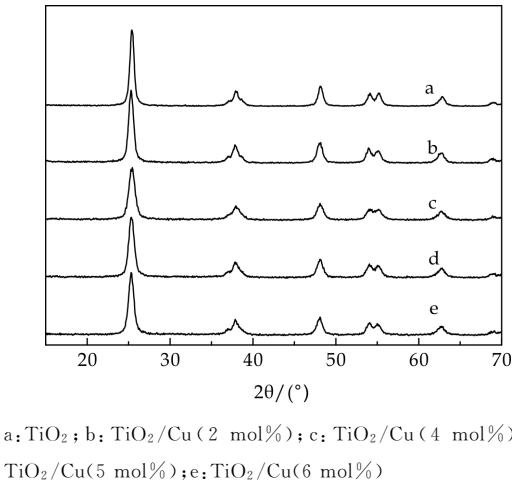


图 1 不同掺 Cu 量 TiO<sub>2</sub> 粉体  
500 °C 焙烧的 XRD 图

入了 TiO<sub>2</sub> 晶格<sup>[12]</sup>.

分析 XRD 图 1 得出相关数据,采用 Scherrer 公式计算 TiO<sub>2</sub> 的粒径,结果如表 1 所示.由表 1 可知,制得的 TiO<sub>2</sub> 平均粒径均小于 20 nm.掺杂铜的 TiO<sub>2</sub> 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比,粒径均有所减小.这可能是由于金属离子的掺杂抑制了 TiO<sub>2</sub> 晶粒的生长<sup>[13]</sup>.

表 1 不同掺铜量的 TiO<sub>2</sub> 在 500 °C  
焙烧 2 h 的平均粒径

序号	掺杂量/mol%	主衍射角 2θ/(°)	平均粒径 d/nm
a	0	25.380	17.4
b	2	25.300	12.6
c	4	25.460	9.0
d	5	25.320	11.0
e	6	25.300	13.7

2.1.2 TiO<sub>2</sub>/Cu (5 mol%) 在不同温度焙烧的 XRD 表征及分析

图 2 为掺铜量为 5% 的 TiO<sub>2</sub> 在不同温度下焙烧 2 h 的 XRD 图.分析图 2 可知,焙烧温度为 300 °C 时,制备出的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉末是无定型态的.随着焙烧温度的升高,出现了锐钛矿的特征衍射峰,结晶性也越来越好.

分析图 2 得出相关数据,采用 Scherrer 公式计算粉体的粒径,得出掺铜量为 5% 的 TiO<sub>2</sub> 在 400 °C、500 °C、600 °C 焙烧 2 h 的平均粒径分别为 8.3 nm、11.0 nm、21.0 nm.

2.2 光催化性能分析

2.2.1 铜掺杂量对 TiO<sub>2</sub> 光催化性能的影响

取 5 份甲基橙溶液,调节其 pH 值为 5,分别向其中加入 500 °C 热处理后的纯 TiO<sub>2</sub> 和 Cu 掺杂量分别为 2%、4%、5%、6% 的 TiO<sub>2</sub>,催化剂加入量

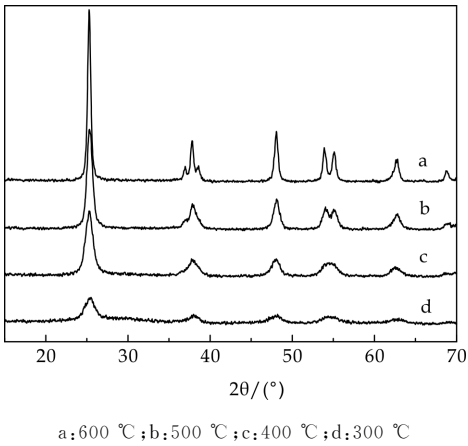


图 2 TiO<sub>2</sub>/Cu (5 mol%) 在不同  
温度焙烧的 XRD 图

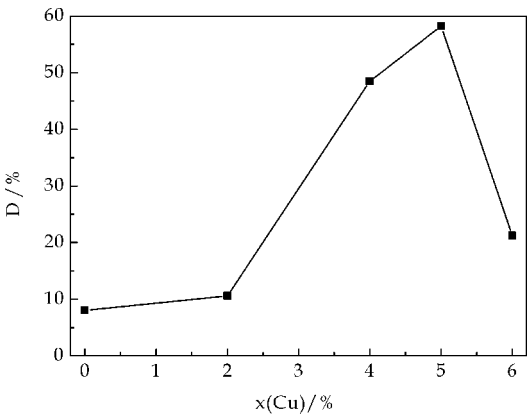


图 3 铜掺杂量对 TiO<sub>2</sub> 降解甲基橙的影响

为 1 g/L.光催化降解 2 h,所制备的催化剂对甲基橙的降解结果如图 3 所示.从图 3 中可以看出,与纯 TiO<sub>2</sub> 相比,所制备的掺 Cu 催化剂的光催化性能均有不同程度的提高,Cu 掺杂量不同,对 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的影响不同.当 Cu 掺杂量小于 5% 时,甲基橙的降解率随着 Cu 掺杂量的增加而增大,当掺杂量为 5% 时,甲基橙的降解率出现最大值,达到 58.21%,而当 Cu 掺杂量为 6% 时,甲基橙的降解率有所下降.可见,Cu 的适量掺杂,能够提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性.这可能是由于铜的适量掺入增加了电子或空穴的捕获阱的数目,降低了光生电子-空穴的复合速率,使 ·OH 的寿命延长,因此 TiO<sub>2</sub> 光催化活性得到提高<sup>[14]</sup>.当掺杂量小于 5% 时,半导体中俘获载流子的陷阱数目不足,然而当掺杂量为 6% 时,由于捕获载流子的捕获位间距离变小,掺杂离子重新演变为电子和空穴的复合中心,从而导致光催化效率有所降低<sup>[15]</sup>.

2.2.2 焙烧温度对 TiO<sub>2</sub>/Cu 光催化性能的影响

取 4 份甲基橙溶液,将其 pH 值调节为 5,分别向其中加入不同温度焙烧的铜掺杂量为 5% 的

TiO<sub>2</sub>, 加入量为 1 g/L. 光催化降解 2 h, 所制备的催化剂对甲基橙的降解结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 样品光催化活性顺序为 500 °C > 400 °C > 300 °C > 600 °C. 500 °C 焙烧时, 甲基橙降解率最高, 样品催化性能最好, 说明此时样品结晶度比较合适. 300 °C、400 °C 焙烧时, 样品中未晶化的部分相对比较多, 这可能会对样品的光催化性能造成不利影响; 600 °C 较之 500 °C 焙烧时, 样品的平均粒径相对增大较多, 结合黎晓霞<sup>[16]</sup>等人的观点, 粒径增大会降低光催化反应速率和效率.

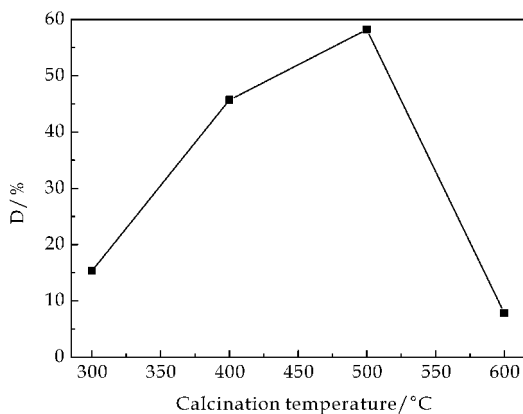


图 4 不同焙烧温度对 TiO<sub>2</sub>/Cu 降解甲基橙的影响

### 2.2.3 降解液 pH 值对 TiO<sub>2</sub>/Cu 光催化性能的影响

取 4 份甲基橙溶液, 分别调其 pH 值为 3、5、7、9, 并分别向其中加入 500 °C 焙烧的 Cu 掺杂量为 5% 的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 加入量为 1.0 g/L. 光催化降解 2 h, 所制备的催化剂对甲基橙降解结果如图 5 所示. 由图 5 可知, 当甲基橙溶液 pH 值为 5 时, 其降解率最高. pH 值直接影响催化剂表面所带电荷的性质和污染物在催化剂表面上的吸附行为<sup>[17]</sup>, 本实验条件下, 当 pH 值为 5 时, TiO<sub>2</sub>/Cu 表现出较好的光催化活性.

### 2.2.4 催化剂加入量对 TiO<sub>2</sub>/Cu 光催化性能的影响

取 4 份甲基橙溶液, 调节 pH 值为 5, 向其中加入 500 °C 焙烧的 Cu 掺杂量为 5% 的 TiO<sub>2</sub>, 加入量分别为 0.2 g/L、0.5 g/L、1.0 g/L、1.5 g/L. 光催化降解 2 h, 所制备的催化剂对甲基橙的降解效果如图 6 所示. 由图 6 可知, 当催化剂加入量小于 1.0 g/L 时, 随着催化剂用量的增加, 甲基橙降解率显著提高; 而当催化剂加入量为 1.5 g/L 时, 甲基橙降解率相对于 1.0 g/L 时, 有所下降. 因此, 本实验

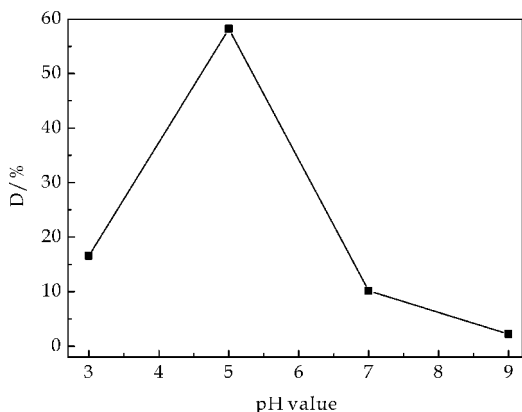


图 5 降解液 pH 值对甲基橙降解率的影响

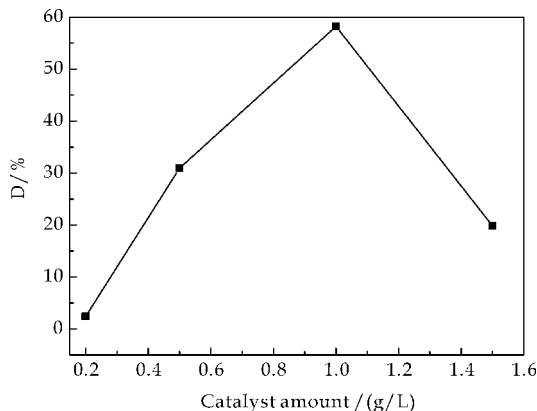


图 6 催化剂加入量对甲基橙降解率的影响

条件下, 催化剂的最佳用量为 1.0 g/L. 以上现象的原因可能是: 当催化剂用量较少时, 催化活性中心数目少, 光量子利用率较低, 过多的染料分子与催化剂接触并不充分, 故而光催化活性较低; 随着催化剂用量的增加, 染料分子与催化剂接触充分, 光量子的利用率增加, 激发催化剂在溶液中产生的光生电子-空穴对数目增多, 促进了更多 ·OH 的生成, 从而加快了光催化反应的进行, 使得催化活性大幅度提高<sup>[18]</sup>. 当催化剂用量为 1.0 g/L 时, 在光照强度一定的条件下, 光量子的利用率达到最大, 所以催化活性达到最大; 继续增加催化剂用量, 此时高浓度的催化剂悬浮颗粒将增加反应体系的混浊度, 遮蔽部分入射光, 降低光子对光催化剂的激发效率, 导致其催化活性反而下降<sup>[19]</sup>. 因此, 本实验条件下, 催化剂的最佳用量为 1.0 g/L.

### 2.2.5 反应时间对 TiO<sub>2</sub>/Cu 光催化性能的影响

取 100 mL 质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液, 调节其 pH 值为 5, 加入 500 °C 焙烧的 Cu 掺杂量为 5% 的 TiO<sub>2</sub>, 加入量为 1.0 g/L, 进行光催化降解, 不同光催化反应时间的实验结果如图 7 所示. 由图 7 可知, 光催化降解 0.5 h 内, 甲基橙降解率迅速升高, 反应时间从 0.5 h 增加到 2.5 h 时,



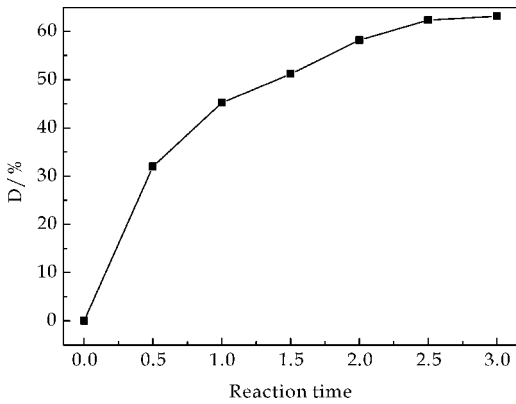


图 7 反应时间对甲基橙降解率的影响

降解率升速相对缓慢,反应 2.5 h 时,降解率约达到 63%,此后,降解率趋于稳定.这种现象可以解释为:染料分子的光催化降解过程可能是催化剂表面先吸附后降解,所以刚开始光照时,经过避光吸附,催化剂表面吸附的染料比较多,已达到饱和,所以表面降解也较快;之后降解产物向催化剂层间和空隙扩散迁移,再发生光降解,导致光催化降解速率变慢.

3 结论

(1)用溶胶-凝胶法制备了掺 Cu 的 TiO<sub>2</sub> 纳米粉体.

(2)通过对 Cu 掺杂量、焙烧温度、降解液 pH 值、催化剂用量、反应时间等影响样品光催化性能的因素研究,得出:掺杂样品中 Cu 的摩尔分数为 5%,焙烧温度为 500 ℃,甲基橙溶液 pH 值为 5,加入催化剂质量浓度为 1.0 g/L,光催化反应 2.5 h 时,甲基橙的降解率达到 63%.

参考文献

[1] 韩世同,习海玲,史瑞雪,等. 半导体光催化研究进展与[J]. 化学物理学报,2003,16(5):339-349.  
[2] 翟友存,冯 炜,邹克华,等. TiO<sub>2</sub> 光催化剂的掺杂改性和固定化研究[J]. 环境科学与管理,2013,38(1):99-103.  
[3] 张一兵,张文彦. TiO<sub>2</sub> 可见光光催化的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(7):1 299-1 303.

[4] 冯光建,刘素文,修志亮,等. 可见光响应型 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的机理研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(1):185-188.  
[5] 裴振昭,王 飞,何顺林,等. 具有可见光响应的改性纳米 TiO<sub>2</sub> 研究进展[J]. 河北工程大学学报,2012,29(2):85-89.  
[6] 崔玉民. 过渡金属离子修饰 TiO<sub>2</sub> 光催化活性研究进展[J]. 材料科学与工程学报,2007,25(5):802-804.  
[7] 谢先法,吴平霄,党 志,等. 过渡金属离子掺杂改性 TiO<sub>2</sub> 研究进展[J]. 化工进展,2005,24(12):1 358-1 362.  
[8] 熊心美,吕文英,刘国光,等. TiO<sub>2</sub> 的非金属掺杂改性研究进展[J]. 化工新型材料,2006,24(2):5-8.  
[9] Muzafar A. Kanjwal, Nasser A. M. Braket, Faheem A. Sheikh, et al. Photocatalytic activity of ZnO-TiO<sub>2</sub> hierarchical nanostructure prepared by combined electrospinning and hydrothermal techniques [J]. Macromolecular Research, 2010, 18(3): 233-240.  
[10] 任淑华,侯立松,黄瑞安. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能改进和机理研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2004,33(4): 158-161.  
[11] 江洪波,高 谦,张青红. 铜离子掺杂对 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒膜结构和性能的影响[J]. 无机材料学报,2012,17(4): 787-791.  
[12] 谢一飞,方 莹,李 镇. 二氧化钛改性对光催化降解甲基橙的研究[J]. 印染助剂,2012,29(10):15-18.  
[13] 侯 朋,张鹏飞,周克省,等. 铁银共掺杂 TiO<sub>2</sub> 纳米材料的制备及性能[J]. 世界科技研究与发展,2009,31(3): 385-389.  
[14] 陈桂华,梁华定,葛昌华,等. 钼掺杂纳米二氧化钛的制备及光催化活性研究[J]. 人工晶体学报,2010,39(5): 1 243-1 248.  
[15] 葛金龙,修利梅,秦英月,等. 银掺杂 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备及光催化性能研究[J]. 化工新型材料,2012,40(6): 94-96.  
[16] 黎晓霞,蔡河山,刘国光. 纳米 TiO<sub>2</sub> 半导体光催化性能的影响因素[J]. 广东化工,2008,35(4):53-54.  
[17] 瞿 娟,黄荣荣,赖梨芳,等. TiO<sub>2</sub> 光催化降解甲基橙性能的研究[J]. 江苏工业学院学报,2009,21(1):18-22.  
[18] 朱鹏飞,刘 梅,李黎明,等. 铜铁双金属掺杂 TiO<sub>2</sub>/膨润土光催化降解直接天蓝染料性能研究[J]. 化非金属矿,2012,35(1):55-57.  
[19] 张红梅. 悬浮态 TiO<sub>2</sub> 光催化降解腐殖酸的影响因素研究[J]. 应用化工,2009,38(7):970-976.



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0062-03

# 氨基磺酸催化合成尼泊金甲酯

刘玉婷<sup>1</sup>, 王金玉<sup>1</sup>, 尹大伟<sup>1</sup>, 刘斌<sup>2</sup>, 付青<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 武汉大学 药学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:**以对羟基苯甲酸和甲醇为原料,在氨基磺酸催化下发生酯化反应合成尼泊金甲酯. 讨论了醇酸摩尔比、回流时间、催化剂用量等对尼泊金甲酯产率的影响,并通过正交实验确定了最佳合成工艺(以对羟基苯甲酸为 0.05 mol 为准):甲醇与对羟基苯甲酸的摩尔比为 5:1,氨基磺酸用量为 2.0 g,反应时间为 7 h,产率为 92.28%. 氨基磺酸是一种高效,环保,绿色的酯化反应催化剂.

**关键词:**尼泊金甲酯; 防腐剂; 酯化反应; 氨基磺酸

中图分类号:O623

文献标识码:A

## Catalytic synthesis of methyl paraben by aminosulfonic acid

LIU Yu-ting<sup>1</sup>, WANG Jin-yu<sup>1</sup>, YIN Da-wei<sup>1</sup>, LIU Bin<sup>2</sup>, FU Qing<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry &amp; Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science &amp; Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Pharmacy, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** Methyl paraben (Methyl-p-hydroxy benzonate) was synthesized from p-hydroxybenzoic acid and methanol, aminosulfonic acid was used as catalyst. The effects of molar ratio of alcohol to acid reaction, reaction time, the amount of catalyst on esterification yield were studied. The optimal reaction conditions were obtained by orthogonal experiment technology and the results as follows: (take p-hydroxybenzoic acid of 0.1 mol as basis) the molar ratio of methanol and hydroxybenzoic acid is 5, the dosage of aminosulfonic acid is 2.0 g, the reaction time is 7 h, the yield of esterification is 92.5%. Aminosulfonic acid is a high efficient, environmentally friendly and green esterification catalyst.

**Key words:** methyl paraben; antiseptic; esterification; aminosulfonic acid

## 0 引言

尼泊金酯,化学名称为对羟基苯甲酸甲酯、羟苯甲酯,通常是由对羟基苯甲酸与 C<sub>1</sub>~C<sub>7</sub> 醇发生

酯化而得到目标产物. 由于尼泊金甲酯毒性低,在人体内易水解,并且克服了一般防腐剂如苯甲酸、山梨酸等仅在酸性条件下使用的缺点,尼泊金甲酯在 PH<8 条件下可以破坏微生物的细胞膜,同时

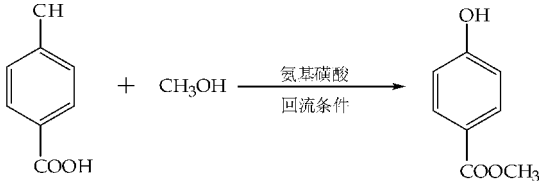
\* 收稿日期:2014-03-12

基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研项目(13JS017)

作者简介:刘玉婷(1971—),女,陕西富平人,教授,博士,研究方向:有机合成

抑制微生物细胞的电子传递与呼吸酶系的活性,从而杀灭微生物.因此尼泊金酯系列产品有非常广泛的应用,可应用于食品、饮料、化妆品和医药等行业,尼泊金酯成为我国重点发展的替代苯甲酸钠等食品防腐剂的产品之一.而尼泊金酯的催化合成一直是研究的热点<sup>[1-9]</sup>.硫酸催化法是合成酯类化合物的经典方法且适用于对羟基苯甲酸甲酯的合成,但以浓硫酸作催化剂容易发生醇脱水反应和氧化反应,且废酸污染环境,处理困难.近年来,对羟基苯甲酸酯也被证明由相转移离子液体、杂多酸、氧钒基乙酰丙酮酯、钨磷酸等催化反应得到并获得较高收率,但是这几种催化剂的制备过程较复杂,价格较高.

本课题组经过筛选得知氨基磺酸作为一种新型价廉的环保酯化反应催化剂<sup>[10-15]</sup>,具有较强催化能力(反应时间短,酯化收率高),副反应少,操作简便,催化剂稳定性强,可直接重复利用等优点.遂采用氨基磺酸催化酯化反应,以对羟基苯甲酸和甲醇为反应原料,合成对羟基苯甲酸甲酯,通过正交试验确定了反应的最佳方案,该合成路线如下所示.



## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

(1)所选试剂均为分析纯或市售分析纯.具体如下:对羟基苯甲酸(AR、天津市福晨化学试剂厂)、甲醇(AR、天津市富宇精细化工有限公司)、氨基磺酸(AR、上海试剂二厂)、浓硫酸(AR、平煤集团开封东大化工有限公司).

(2)熔点采用上海精密科学仪器有限公司 X-4 型显微熔点仪测定(温度计未校正);红外光谱采用德国 BRUKER 公司 VECTOR-22 傅立叶变换红外光谱仪测定,KBr 压片法测试;元素分析采用德国 Elemeraor 公司 Vario EL III 型元素分析仪测定.

### 1.2 尼泊金甲酯的合成

在装有搅拌器,回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中,依次加入一定量的对羟基苯甲酸,甲醇和氨基磺酸,升温使固体完全溶解,搅拌下控制反应温度,回流反应数小时.反应完毕后,冷却至室温,除去氨基磺酸,减压蒸馏回收过量的甲醇,冷却后,用

质量分数为 5% 的碳酸氢钠溶液调节 pH 至 7~8.最后经抽滤、水洗、干燥后,可得到白色粉末状粗产品,粗产品再经甲醇重结晶后,即得到白色晶体状目标产物,计算尼泊金甲酯的产率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 目标产物的表征

(1)产品熔点测定结果.尼泊金甲酯熔点文献值为:125 ℃~128 ℃;氨基磺酸催化合成尼泊金甲酯的熔点:126 ℃~128 ℃;浓硫酸催化合成尼泊金甲酯的熔点:126 ℃~127 ℃.可知,测得产物的熔点与文献值相符.

(2)产品的红外光谱.在 3 300 cm<sup>-1</sup>处有一 OH 的伸缩振动吸收峰,在 2 963 cm<sup>-1</sup>处为甲基 C—H 的伸缩振动,1 680 cm<sup>-1</sup>处为酯类 C=O 吸收峰,1 450~1 650 cm<sup>-1</sup>之间的四个峰为苯环的骨架振动,1 280 cm<sup>-1</sup>处为酯类的 C—O—C 吸收峰,850 cm<sup>-1</sup>为苯环的对位二取代峰.

(3)目标化合物的元素分析结果.C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 实测值(计算值):C 为 63.18(63.15),H 为 5.26(5.30),O 为 31.56(31.55).

由以上所得结果可以确定目标产物是尼泊金甲酯.

### 2.2 尼泊金甲酯合成条件优化的正交试验

考虑到醇酸投料摩尔比、反应时间、催化剂用量对催化产率的影响,进行了单因素试验.在单因素试验基础上,选取醇酸摩尔比、催化剂用量、反应时间三个因素进行正交实验,来进一步确定氨基磺酸催化合成尼泊金甲酯的最佳反应条件.实验过程中以对羟基苯甲酸 0.05 mol 为标准,试验的设计和结果见表 1 和表 2.

表 1 正交试验因素与水平

因素	水平			
	1	2	3	4
$n(\text{醇})/n(\text{酸})(A)$	3:1	4:1	5:1	6:1
$t(B)/h$	5	6	7	8
$m(\text{催化剂用量})/(C)/g$	1.0	1.5	2.0	2.5

根据表 1 选取的正交表来确定实验方案,以尼泊金甲酯的产率为衡量标准,试验结果见表 2.

表 2 尼泊金甲酯产率的正交试验结果

实验序号	因素			Y(尼泊金甲酯)/%
	A	B	C	
1	1	1	1	73.2
2	1	2	2	83.5
3	1	3	3	89.2
4	1	4	4	88.6
5	2	1	3	85.9

续表 2

实验序号	因素			Y(尼泊金甲酯)/%
	A	B	C	
6	2	2	4	82.4
7	2	3	1	84.7
8	2	4	2	86.4
9	3	1	4	85.6
10	3	2	2	90.5
11	3	3	2	90.8
12	3	4	1	83.6
13	4	1	2	86.8
14	4	2	1	82.3
15	4	3	4	92.0
16	4	4	3	89.4
K <sub>1</sub>	334.6	331.4	323.4	—
K <sub>2</sub>	338.9	340.7	346.5	—
K <sub>3</sub>	351.5	365.1	357.0	—
K <sub>j1</sub>	83.7	82.9		
K <sub>j2</sub>	84.7	88.2	8.5	—
K <sub>j3</sub>	87.9	91.3		
K <sub>j4</sub>	87.3	89.3		

由表 2 可以看出,极差值  $R_C > R_B > R_A$ ,即各因素对产率的影响主次为:催化剂用量>反应时间>醇酸摩尔比.因此要使产率最高,最佳反应组合为  $A_3、B_3、C_3$ ,即反应温度为回流时,投料比(摩尔比) $n(\text{醇}):n(\text{酸})=5:1$ ,反应时间为 7 h,氨基磺酸的用量为 2.0 g(对羟基苯甲酸 0.05 mol,甲醇 0.25 mol).

2.3 最佳反应条件下的重复性试验

为了验证正交试验所得到的最佳合成条件,相关的试剂用量与操作过程均相同,做了平行试验 5 次,用尼泊金甲酯的产率作为衡量标准试验结果见图 1 所示.

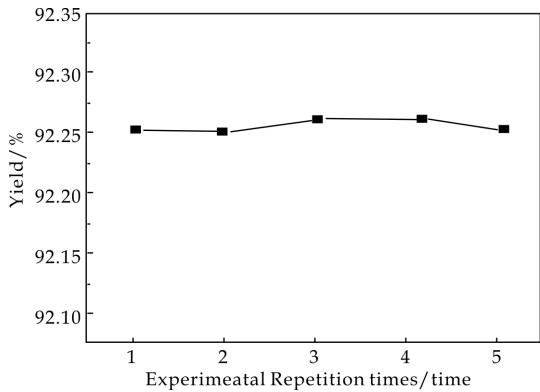


图 1 最佳反应条件下的产物的产量

由图 1 可以得出:该试验方案重复 5 次后,尼泊金甲酯的产率均在 92.25%左右.表明当甲醇与对羟基苯甲酸的摩尔比为 5:1(甲醇 0.25 mol,对羟基苯甲酸 0.05 mol),氨基磺酸的用量为 2.0 g,回流条件下反应 7 h 是得到尼泊金甲酯的最优实验条件,且平均产率为 92.28%.

2.4 催化剂重复使用验证实验

氨基磺酸是一种结晶固体,室温下几乎不溶于甲醇,反应结束稍冷后,过滤即得到固体,固体用甲醇洗涤.干燥后可重复使用.采用取对羟基苯甲酸 0.05 mol,甲醇为 0.25 mol,回流反应时间为 7 h 的实验方案,氨基磺酸 2.0 g,则催化剂使用次数和尼泊金甲酯产率的实验结果见图 2 所示.

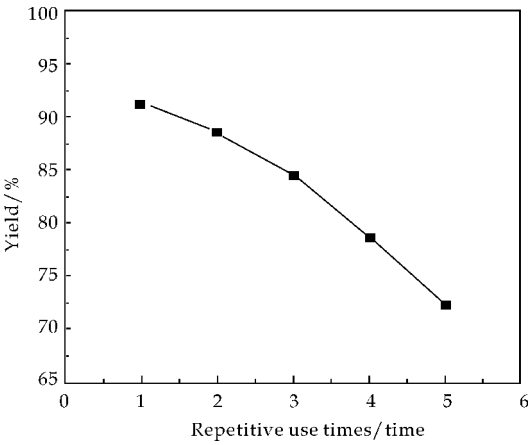


图 2 氨基磺酸重复使用时产物的产量

由图 2 可以得出,在进行了相同条件的 5 次实验,氨基磺酸重复使用三次时,本身仍具有较好的活性,是由于目标产物尼泊金甲酯产率均高于 80%,表明氨基磺酸的重复使用效果好,是一种高效价廉的催化剂.

2.5 氨基磺酸和浓硫酸的催化活性比较

按照正交试验所得到的最佳条件,选取原料及反应条件对羟基苯甲酸为 0.05 mol、甲醇为 0.25 mol,回流条件下反应 7 h,催化剂分别选用氨基磺酸(2.0 g)和浓硫酸(2.5 mL)进行平行试验,试验结果如下表 3.

表 3 催化剂对尼泊金甲酯产率的影响

催化剂	氨基磺酸	浓硫酸
Y(尼泊金甲酯)/%	92.28	73.8

由表 5 可知,以合成尼泊金甲酯的产率为标准,氨基磺酸作为催化剂比浓硫酸的催化效果好,是一种高效的催化剂.

3 结束语

本文采用氨基磺酸作催化剂,尼泊金甲酯合成的最佳反应条件为:醇酸摩尔比 5:1,回流时间为 7 h,催化剂用量为 2.0 g(对羟基苯甲酸 0.05 mol,甲醇 0.25 mol),目标化合物尼泊金甲酯的产率为 92.28%.氨基磺酸作催化剂时,催化效率高,并且

(下转第 69 页)



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0065-05

# 白泥纤维对发泡水泥性能影响的研究

苏秀霞<sup>1</sup>, 曹鹏妮<sup>1</sup>, 郑小鹏<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. 上海洁联环保科技有限公司, 上海 201721)

**摘 要:**以水泥、白泥纤维为主要原料,加入分散剂,发泡剂,制备白泥纤维发泡水泥,通过沉降法研究分散剂浓度对白泥纤维分散情况,结果表明:与水泥的质量比范围为 0.71%、1.43%、2.14%、2.86%、3.57%、4.29%、5.00% 的白泥纤维的最佳分散剂浓度范围为 0.80%、0.90%、1.00%、1.10%、1.20%、1.30%、1.40%;研究了白泥纤维掺量对发泡水泥力学性能的影响,结果表明:当分散剂浓度 1.30%、白泥纤维 4.29%,试样抗压和抗折强度分别达到最大值:0.81 MPa、0.34 MPa;研究了空白试样、1.30%分散剂与 4.29%白泥纤维试样和 4.29%白泥纤维试样的断面泡孔结构,结果表明:1.30%分散剂与 4.29%白泥纤维试样泡孔结构均匀。  
**关键词:**白泥纤维;羧甲基纤维素钠;沉降法;发泡水泥;力学性能;泡孔结构  
**中图法分类号:**TB332      **文献标识码:**A

## Study on the effect of white mud fibers on properties of foamed cement

SU Xiu-xia<sup>1</sup>, CAO Peng-ni<sup>1</sup>, ZHENG Xiao-peng<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. Shanghai Jielian Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shanghai 201721, China)

**Abstract:** White mud fibers foaming cement are prepared by adding foam agent  $H_2O_2$ , dispersant to the main raw material for white mud fibers and cement, the effect of concentration of dispersant on white mud fibers dispersibility were studied, by hydrometer method, the optimum dispersant concentration of different dosage white mud fibers, which were 0.71%, 1.43%, 2.14%, 2.86%, 3.57%, 4.29%, 5.00% compared to the cement mass, were 0.80%, 0.90%, 1.00%, 1.10%, 1.20%, 1.30%, 1.40%; the effect dosage of white mud fibers on mechanical properties of foamed cement are studied, the results showed the compressive and flexural strength of 4.29% white mud fibers dispersed in concentration for 1.30% reached the maximum value, respectively: 0.81 MPa, 0.34 MPa. , bubbles structure of the section for the blank sample, sample of dosage 4.29% white mud fibers dispersed in concentration for 1.30%, sample of dosage 4.29% white mud fibers are studied, the results showed bubbles structure of sample of dosage 4.29% white mud fibers dispersed in concentration for 1.30% were very uniform.

\* 收稿日期:2014-01-09  
基金项目:西安市科技局科研计划项目(CXY1349(8))  
作者简介:苏秀霞(1964—),女,陕西礼泉人,教授,研究方向:高分子材料改性

**Key words:** white mud fibers; CMC; hydrometer method; foamed cement; mechanical properties; bubbles structure

0 引言

发泡水泥是以水泥为胶凝材料,通过添加适当的外加剂(发泡剂除外),加水混合,搅拌成均匀的浆体,然后,在浆体中,加入化学发泡剂产生气泡,经过硬化成型,养护而制成的一种含有大量封闭气孔的轻质多孔材料<sup>[1,2]</sup>. 它因具有防火性能等级高,环保、耐老化、成本低等优点<sup>[3]</sup>,而受到了人们的关注,是目前市场上较为理想的新型墙体保温材料,可是,与传统的有机保温材料相比,其导热系数高、干密度大<sup>[4]</sup>,严重阻碍了其在市场上的推广使用,因此,本论文通过添加白泥纤维的方法,来改善发泡水泥的性能,以此来降低其导热系数,提高力学性能和降低干密度<sup>[5]</sup>. 白泥纤维疏水性很强,易结团、絮聚<sup>[6]</sup>,因此使用白泥纤维时,必须对其进行均匀的分散,方能体现其在发泡水泥试样中的功能. 本实验以羧甲基纤维素钠(CMC)为分散剂对白泥纤维进行分散<sup>[7]</sup>,通过浊度法<sup>[8]</sup>分别选择出不同掺量纤维的最佳分散剂浓度,然后将不同掺量的白泥纤维加入料浆中,制备出白泥纤维发泡水泥外墙外保温材料,研究测试试样的力学性能,并对发泡水泥试样断面的泡孔结构进行观察和分析.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

(1)原料:白泥纤维,上海洁联环保科技有限公司提供;42.5 复合硅酸盐水泥,陕西某水泥厂提供;分散剂:羧甲基纤维素钠,实验纯;化学发泡剂:  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%); 催化剂:  $\text{MnO}_2$ , 化学纯; 稳泡剂:硬脂酸钙,化学纯.

(2)仪器:JB90-D 型强力电动搅拌机,上海标本模型厂制造;PT-1036PC 型万能材料实验机,台湾宝大国际仪器有限公司;电子天平;模具.

1.2 实验方法

1.2.1 白泥纤维的分散

首先,在 100 mL 自来水中加入不同质量的散剂,配置不同质量分数的分散剂溶液,然后,将相同量的白泥纤维依次加入分散剂溶液中,添加方式以少量多次为宜,搅拌使其分散均匀,制备出一系列分散质的量相同,而分散剂浓度不同的分散体系.

1.2.2 白泥纤维增强发泡水泥的试样制备

发泡水泥试样包括空白发泡水泥 A0;添加最佳量的分散剂,使白泥纤维均匀的分散在分散剂溶液中,制备白泥纤维增强发泡水泥试样 A1~A7;未添加分散剂对白泥纤维进行分散的白泥纤维增强发泡水泥 A8. 三种配比如表 1 所示,其中:白泥纤维、发泡剂、稳泡剂、催化剂的掺量均为与水泥的质量比,试样的制备方法:(1)空白发泡水泥,先将水泥、稳泡剂、催化剂混合均匀,加入盛有一定量水的搅拌桶中,运用搅拌器快速搅拌均匀,再加入化学发泡剂搅拌 30 s,然后将料浆注入 10 cm×10 cm×10 cm 模具中,静停发泡,硬化成型,脱模,在室温下养护,最终得产品;(2)添加分散剂的白泥纤维增强发泡水泥,在最佳量的分散剂溶液中,加入白泥纤维,搅拌使其分散均匀,然后向其中加入已混合均匀的固体料(水泥、稳泡剂、催化剂),重复上述操作,制备出添加分散剂的白泥纤维增强发泡水泥试样;(3)未添加分散剂的白泥纤维增强发泡水泥,首先,将白泥纤维加入水中,搅拌使其尽量分散开,然后向其中加入混合均匀的固体料,重复上述操作,制备出未添加分散剂的白泥纤维增强发泡水泥试样.

表 1 白泥纤维增强发泡水泥  
试样配比(与水泥的质量比)

序号	水泥 /g	水 /%	稳泡剂 /%	发泡剂 /%	催化剂 /%	纤维 /%
A0	140	71.4	0.71	7.93	0.29	—
A1	140	71.4	0.71	7.93	0.29	0.71
A2	140	71.4	0.71	7.93	0.29	1.43
A3	140	71.4	0.71	7.93	0.29	2.14
A4	140	71.4	0.71	7.93	0.29	2.86
A5	140	71.4	0.71	7.93	0.29	3.57
A6	140	71.4	0.71	7.93	0.29	4.29
A7	140	71.4	0.71	7.93	0.29	5.00
A8	140	71.4	0.71	7.93	0.29	4.29

1.2.3 分散剂浓度的优化

以沉降法来表征白泥纤维在分散剂溶液中的分散性,不同的分散体系其分散质沉降的速度不同,分别观察记录 B1~B7 七组不同质量比的白泥纤维在 0.00%、0.70%、0.80%、0.90%、1.00%、1.10%、1.20%、1.30%、1.40%、1.50% 的分散剂浓度下沉降的时间,即当纤维均匀的分散在分散剂溶液中开始计时,分散体系开始出现分层状态停止计时,该段时间记为纤维沉降的时间<sup>[9]</sup>,纤维掺量沉降时间越长,表明白泥纤维分散的更为均匀<sup>[10]</sup>.

1.2.4 力学性能的测试

将按 A0~A8 配比制备的试样,养护 28 d 后,用锯条切去上表面的面包头,使试样上下面相互平行,呈长方体形,参照 GB/T17671-1999,在万能材料实验机上测定试样的抗压和抗折强度。

1.2.5 泡孔结构分析

对空白试样和添加最佳量分散剂的白泥纤维增强发泡水泥试样以及未添加分散剂的白泥纤维

增强发泡水泥试样断面的泡孔结构进行观察和分析。

2 结果与讨论

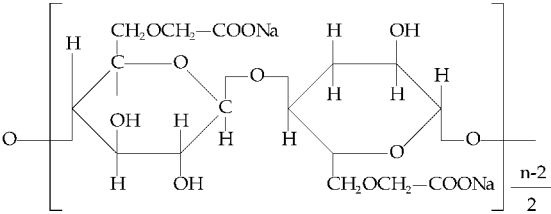
2.1 分散剂浓度对白泥纤维分散的影响

观察记录每个分散体系分散质白泥纤维的沉降时间,结果如表 2 所示。

表 2 分散剂浓度对白泥纤维分散的影响

序号	纤维掺量		分散剂浓度 / %									
	/ %		0.00	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40	1.50
B1	0.71	絮状	5'00"	7'00"	6'50"	6'46"	6'40"	6'30"	6'20"	4'00"	3'00"	
B2	1.43	絮状	4'49"	6'00"	7'01"	7'00"	6'50"	6'35"	5'00"	4'00"	3'50"	
B3	2.14	絮状	4'30"	5'00"	6'00"	7'02"	7'00"	7'00"	6'55"	5'00"	4'10"	
B4	2.86	絮状	4'35"	4'55"	6'10"	6'59"	7'02"	7'01"	6'46"	6'00"	5'29"	
B5	3.57	絮状	4'00"	4'27"	5'00"	5'20"	6'40"	7'02"	6'50"	6'30"	5'00"	
B6	4.29	絮状	3'58"	4'10"	5'33"	6'21"	6'43"	6'56"	7'03"	6'54"	6'00"	
B7	5.00	絮状	3'50"	3'55"	5'10"	5'35"	5'52"	6'36"	6'50"	7'01"	6'30"	

分析上述实验结果可发现:(1)当白泥纤维掺量为 0.71%、1.43%、2.14%、2.86%、3.57%、4.29%、5.00%时,随着分散剂浓度的增加,白泥纤维在分散体系沉降的时间先增长后缩短,而将白泥纤维加入无分散剂的水中时,产生絮状,即分散效果很差。(2)对不同掺量的白泥纤维,沉降的时间最长、分散效果好的分散剂浓度为:0.80%、0.90%、1.00%、1.10%、1.20%、1.30%、1.40%。CMC 分散剂结构图如下:

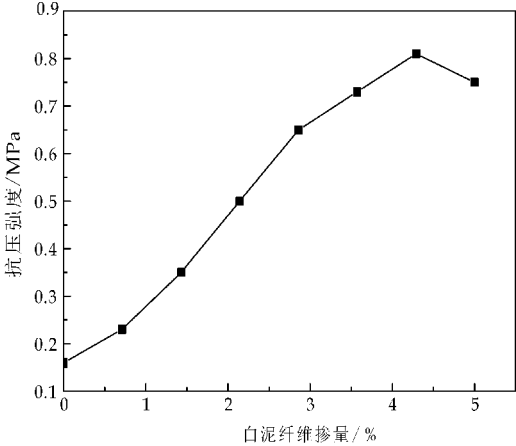


CMC 结构中含有亲水基团羟基、羧基和憎水基团烃基,其中,分子中的亲水基团与水中的羟基形成氢键,使得分散剂溶液的表面张力急剧下降,故增加了白泥纤维的亲水性和润湿性,提高了分散性,形成了类胶体分散体系<sup>[11]</sup>,同时,在纤维表面的非极性物质极易吸附分散剂中的非极性基团,降低了白泥纤维和水溶液之间的表面张力,进一步提高了纤维在水溶液中的自由分散能力。但若 CMC 浓度过大,溶液的黏度变大,影响了分散体系的流动性,反而阻碍了白泥纤维的分散<sup>[12]</sup>。

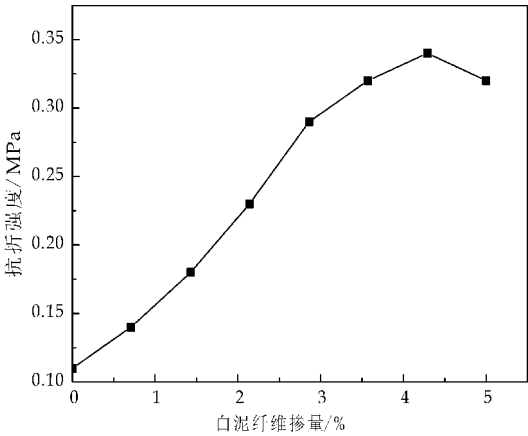
2.2 白泥纤维对发泡水泥力学性能的影响

对试样 A0~A8 分别进行抗压和抗折强度的

测试,其测试结果如图 1 所示。



(a)纤维掺量对发泡水泥试样抗压强度的影响



(b)纤维掺量对发泡水泥试样抗折强度的影响

图 1 纤维掺量对发泡水泥试样  
抗压、抗折强度的影响

观察图 1,可见:(1)与空白试样相比,不同掺

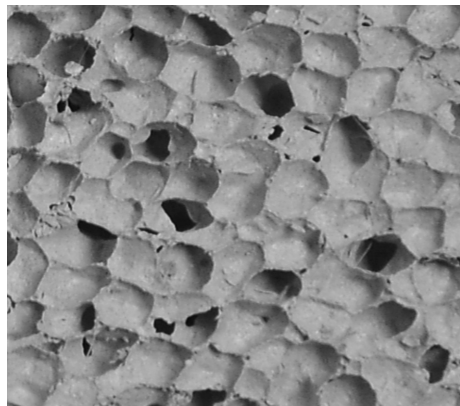
量的白泥纤维发泡水泥试样其抗压和抗折强度均有不同程度的提高;(2)当白泥纤维掺量 4.29% 时,随着白泥纤维掺量增加,试样的抗压和抗折强度逐渐增大,而当白泥纤维掺量 $>4.29\%$ 时,随着白泥纤维掺量的增加,试样的抗压和抗折强度总体上均呈现下降趋势,因此,当白泥纤维掺量为 4.29% 时,试样的抗压和抗折强度最佳;(3)序号 A7 试样,白泥纤维掺量为 4.29%,抗压强度和抗折强度分别为 0.81 MPa、0.34 MPa.

发泡水泥试样的抗压强度和抗折强度主要取决于两个条件:(1)制备试样所选取的水泥种类、试样干密度以及试样水灰比;(2)试样断面的泡孔结构.很显然,序号 A0~A8 试样的第 1 个条件都相同,故条件 2 是影响试样抗压强度和抗折强度的主要因素,由力学知识可知,试样断面的孔越接近球形,大小越均匀,其尺寸也就越小,试样受力时,应力的分布就越均匀<sup>[13]</sup>,白泥纤维的掺入,使试样断面泡孔结构变得更加均匀,更加细小,因此,提高了试样的抗压和抗折强度<sup>[14]</sup>,同时,利用纤维之间的相互交织作用提高产品的抗裂性与耐久性,增加了试样的强度;然而当试样中白泥纤维的掺量 $>4.29\%$ 时,在水泥料浆中,纤维絮凝,结团,导致试样的抗压和抗折强度降低<sup>[15]</sup>.

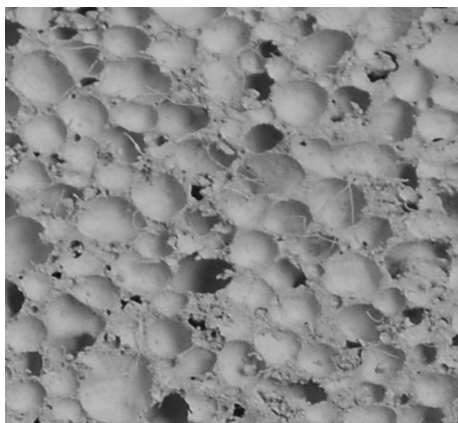
### 2.3 白泥纤维对发泡水泥泡孔结构的影响

图 2 为空白发泡水泥试样和添加分散剂浓度 1.30%、4.29% 白泥纤维的发泡水泥及未添加分散剂、4.29% 白泥纤维的发泡水泥断面泡孔结构图:

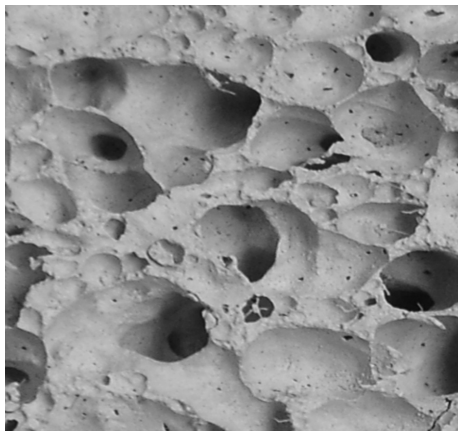
观察图 2,由图可见:(1)空白发泡水泥试样断面泡孔的孔径大小居于图 2(b)和图 2(c)之间;(2)试样泡孔的形状分别为:(a)球形,(b)球形,(c)椭圆形;(3)试样泡孔的分布情况:(a)较均匀,(b)均匀,(c)不均匀.分散剂被包覆在白泥纤维表面,而分散剂本身含有亲水基团,使得纤维表面亲水性增



(a)空白试样



(b)1.30%分散剂、4.29%纤维试样



(c)无分散剂、4.29%纤维试样

图 2 白泥纤维对发泡水泥的泡孔结构

大,与水泥料浆之间的润湿性增大,化学键合力也得到进一步增强<sup>[16]</sup>,因此,图 2(b)孔径小、泡孔的形状为球形,泡孔分布的更加均匀.

### 3 结论

(1)白泥纤维分散的是否均匀极大地影响着发泡水泥的性能,对于白泥纤维掺量为 0.71%、1.43%、2.14%、2.86%、3.57%、4.29%、5.00%,沉降时间长、对白泥纤维分散效果好的分散剂浓度为 0.80%、0.90%、1.00%、1.10%、1.20%、1.30%、1.40%.

(2)白泥纤维能够显著地增加发泡水泥的力学性能,当添加分散剂浓度为 1.30%、白泥纤维掺量为 4.29% 时,发泡水泥试样的抗压和抗折强度分别达到最大值,即为:0.81 MPa 和 0.34 MPa.

(3)均匀分散的白泥纤维能够明显改善发泡水泥断面的泡孔结构,与空白试样以及未添加分散剂、4.29% 白泥纤维的发泡水泥相比,添加分散剂浓度 1.30%,白泥纤维 4.29% 的发泡水泥断面的泡孔结构得到了很大地改善,其孔径小,形状为球形且分布均匀.



参考文献

[1] 潘志华,程 麟,李东旭,等. 新型高性能泡沫混凝土制备技术研究[J]. 新型建筑材料,2002(5):1-5.

[2] 丁 曼. 防水性泡沫混凝土研究[D]. 湖南:湖南大学,2011.

[3] 刘亮森,刘志云. 重庆地区外墙外保温技术[J]. 中国建材科技,2013(4):28-31.

[4] 邹 焱,商宏伟. 浅谈建筑墙体的节能技术[J]. 应用能源技术,2000(1):21-22.

[5] Muhammad Mamun, Vivek Bindiganavile. Sulphate resistance of fibre reinforced cement-based foams[J]. Construction and Building Materials,2011,25(8):3 427-3 442.

[6] 王金山,朱官花,王本康,等. 粉煤灰纤维复合纸增强方法的研究[J]. 天津造纸,2009(1):25-31.

[7] 于海霞,邹玉林,孟祥瑞,等. 新型陶瓷坯体增强剂的研制[J]. 中国陶瓷,2013,49(11):63-65.

[8] 景元琳. 粉煤灰纤维分散、软化及应用实验研究[D]. 天

津:天津大学,2010.

[9] 刘淑鹏,张小伟,朱长亮,等. 纤维水镁石的分散性基础研究[J]. 矿产保护与利用,2008(6):29-33.

[10] 钱觉时,谢从波,邢海娟,等. 聚羧酸减水剂对水泥基材料中碳纤维分散性的影响[J]. 功能材料,2013,44(16):2 389-2 392,2 396.

[11] 李 勃,陈文帅,于海鹏,等. 纤维素纳米纤维增强聚合物复合材料研究进展[J]. 林业科学,2013,49(8):126-131.

[12] 傅献彩. 物理化学[M]. 北京:高等教育出版社,2005.

[13] 杜传伟,李国忠. 新型发泡水泥材料的研究制备[J]. 建筑砌块与砌块建筑,2013(2):52-54.

[14] 邓富泉. EVA/POE/EPDM/OMMT 纳米复合发泡材料的制备与性能研究[D]. 西安:陕西科技大学,2013.

[15] 李启金,李国忠,杜传伟. 改性聚丙烯纤维对发泡水泥性能的影响[J]. 复合材料学报,2013,30(3):15-20.

[16] Ramesh Rengarajan, Vetkav R. Parameswaran, Sunggyu Lee, et al. N. m. r. analysis of polypropylene-maleic anhydride copolymer [J]. Polymer, 1990, 31 (9): 1 703-1 706.

(上接第 64 页)

可以重复使用,是一种绿色、环境友好型的催化剂. 该实验方案克服了浓硫酸作为酯化催化剂时,易发生醇脱水反应,腐蚀设备和有大量废酸产生的缺点,采用氨基磺酸作为催化剂为尼泊金甲酯的合成工艺奠定了一定的基础.

参考文献

[1] 王文敏,许文苑,罗明标. 纳米固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  的制备及其催化合成尼泊金酯[J]. 食品科技,2005,31(8):49-51.

[2] 郭进宝. 微波辐射下有机锡催化合成对羟基苯甲酸甲酯[J]. 化学工程师,2011,24(12):9-11.

[3] 曾立华,李其华. 磺酸树脂催化合成尼泊金酯的研究[J]. 精细化工中间体,2007,38(6):62-64.

[4] 陈丹云,周 惠,何建英. 硫酸氢钾催化合成尼泊金丁酯[J]. 食品与发酵工业,2006,32(11):78-79.

[5] 尹大伟,苗东琳,刘玉婷. 壳聚糖硫酸盐催化合成尼泊金甲酯[J]. 精细石油化工,2010,27(6):49-51.

[6] 刘玉婷,陈煦,尹大伟,等. 尼泊金酯合成的研究进展[J]. 中国调味品,2009,34(8):33-36.

[7] 尹大伟,刘玉婷,苗东琳. 离子液体中尼泊金甲酯的合成[J]. 中国调味品,2011,36(1):79-80.

[8] Beltran A, Marce R M, Cormack Pag. , et al. Synthetic approaches to parabens molecularly imprinted polymers and

their applications to the solid-phase extraction of river water samples[J]. Analytica Chimica Acta,2010,677(1):72-78.

[9] Hazarika M K. ,Parajuli R. ,Phukan P. Synthesis of parabens using montmorillonite K10 clay as catalyst: A green protocol [J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2007,14(1):104-106.

[10] Hong C. Synthesis of 2-ethylhexyl palmitate using aminosulfonic acid as catalyst[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering,2006(4):8.

[11] Zhong G. Synthesis of aminosulfonic acid and its applications in esterification reaction as catalyst [J]. Yunnan Chemical Technology,2000(6):15.

[12] Li J T, Dai H G, Xu W Z, et al. An efficient and practical synthesis of bis (indolyl) methanes catalyzed by aminosulfonic acid under ultrasound [J]. Ultrasonics Sonochemistry,2006,13(1):24-27.

[13] Li J T, Dai H G, Liu D, et al. Efficient method for synthesis of the derivatives of 5-arylidene barbituric acid catalyzed by aminosulfonic acid with grinding [J]. Synthetic Communications,2006,36(6):789-794.

[14] 罗一鸣,曾光尧,陈 建. 氨基磺酸催化合成尼泊金丁酯[J]. 精细化工中间体,2004,35(3):23-24.

[15] 卢跃东,夏 敏. 氨基磺酸催化剂在有机合成中的应用[J]. 合成化学,2007,15(2):123-128.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0070-05

# (SAS60/TX-4)-正丁醇-石油醚-水系微乳液的制备及其稳定性

李刚辉<sup>1</sup>, 苏向荣<sup>1</sup>, 阿尔吐克<sup>2</sup>, 王之锐<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 新疆油田公司 勘探开发研究院, 新疆 克拉玛依 834000)

**摘 要:**通过最大增溶水量法、电导率法选择合适微乳液体系组分及最佳配比,制备出以仲烷基磺酸钠(SAS60)和壬基酚聚氧乙烯醚(TX-4)为表面活性剂(S)、正丁醇(As)为助表面活性剂、石油醚(O)为油相的反相(W/O)型微乳液.考察了高速离心、盐度、温度对其稳定性的影响.结果表明:当正丁醇、仲烷基磺酸钠、TX-4、石油醚的质量比为 2.5 : 2 : 3 : 7.5 时,可得到稳定的 W/O 型单相微乳液;该微乳体系具有良好的机械稳定性.盐度在 0.6%~0.8%时对该体系几乎无影响,但随着温度的升高稳定性变差.

**关键词:**微乳液; 仲烷基磺酸钠; 壬基酚聚氧乙烯醚; 石油醚; 拟三元体系相图; 电导率

**中图法分类号:**O648.23      **文献标识码:**A

## Preparation and stabilization of (SAS60/TX-4)-n-butanol-petroleum ether-water microemulsion

LI Gang-hui<sup>1</sup>, SU Xiang-rong<sup>1</sup>, A Er Tu-ke<sup>2</sup>, WANG Zhi-kun<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China)

**Abstract:** In this paper an W/O microemulsion that consists of non-ionic surfactant TX-4, Anionic surfactant SAS60, n-butyl alcohol as co surfactant, petroleum ether as oil phase with increasing water and conductivity was developed. The influences of temperature, salinity as well as high-speed centrifugation method on the stability of microemulsion systems. The results showed that the stable micro-emulsion (W/O) could be formed, when the ratio of n-butyl alcohol, SAS60, TX-4, petroleum ether was 2.5 : 2 : 3 : 7.5. The micro-emulsion system had good mechanical stability without phase separation. Salinity has hardly influences on the micro-emulsion regions, but the micro-emulsion region decreases slightly with temperature.

**Key words:** micro-emulsion; cetyltrimethyl ammonium chloride; TX-4; petroleum ether; quasi-ternary phase diagrams; conductivity

\* 收稿日期:2014-02-16  
基金项目:陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSG2010013)  
作者简介:李刚辉(1978—),男,河南鲁山人,副教授,博士,研究方向:高分子材料

## 0 引言

微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂(通常是醇类)、油(通常为碳氢化合物)和水或者电解质水溶液,在适当的比例下自发的形成热力学稳定体系。与普通乳液相比,外观透明稳定。粒径在 10~100 nm 之间,具有超低界面张力,粘度小,流动性大等其突出的优点使得以水相作为合成纳米颗粒的“纳米微反应器”且高度分散、大小均一,在纳米微粒的制备过程中具有潜在的优势<sup>[1]</sup>。具有超低界面张力(通常为  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  N/m),使得微乳液驱在三次采油中显示出巨大的潜力而迎来了发展高潮<sup>[2]</sup>。目前已经渗透到精细化工、材料科学、生物技术等领域,成为当今国际上热门的研究领域<sup>[3-5]</sup>。

本文选 SAS60、TX-4、正丁醇、石油醚按照一定的比例复配,体系能够形成较大范围的 W/O 单相微乳液区域,考察了高速离心、温度、盐度对微乳液稳定性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

仲烷基磺酸钠 SAS60,分析纯,(石家庄经纬化工有限公司);壬基酚聚氧乙烯基醚 TX-4,(江苏海安石油化工厂);正丁醇、正己醇、正庚醇,分析纯,(天津市天力化工试剂有限公司);石油醚,分析纯,(天津市河东区红岩试剂厂);水为二次蒸馏水,(自制);DDS-11A 型电导率仪,(上海大浦仪器有限公司);液体石蜡,分析纯,(天津市百市化工有限公司);煤油,工业品,(西安韦伯力扬化工有限公司);氯化钠,分析纯,(天津河东区红岩试剂厂);CS-3610 离心机,(北京宏昌科技有限公司);水浴锅(上海科析实验仪器厂)。

### 1.2 微乳液组分及各组分比例的确定

#### 1.2.1 乳化剂的选择

采用单一乳化剂制备微乳液稳定性不如采用复配乳化剂制备的微乳液<sup>[6]</sup>。因此,将两种表面活性剂按照 1:1 的比例混合,向该体系加水配成 0.5% 的溶液,取该溶液与油相的体积比为 1:1 置于 100 mL 的具塞量筒中混合,摇匀后放置 30 ℃ 恒温箱中 30 min,取出后通过观察油相与水相的体积比评价其各种复配表面活性剂的乳化性能优劣。

#### 1.2.2 表面活性剂分散稳定性检测

分散性评价:参照农业乳油分散性测定方法<sup>[7-10]</sup>常温油(25 ℃)中配制 10% 溶液的分散效果是否容易,一般分为易(加入后马上能自行溶解)、

较易(加油相中需要搅拌一段时间才能溶解)和难(需要相当长时间才能溶解)。

稳定性评价:观察 10% 的溶液是否透明。分透明、半透明、乳白以及不相溶几种情况。其中透明和半透明,表明稳定性较好,乳白的情况可能会出现两种情况:稳定和分层(根据分层的时间长短,可以判断稳定性的好坏)<sup>[11-15]</sup>。

#### 1.2.3 表面活性剂复配比的确定

在 30 ℃ 浴温下,固定体系石油醚的含量 60%,改变 SAS60 与 TX-4 的质量比分别为 2:8,3:7,4:6,5:5,6:4,7:3,8:2,9:1 向其中缓慢加入二次蒸馏水,根据体系由清变浊时的最大增水量,绘制表面活性剂体系 SAS60 含量与增水量之间关系图,从中找到表面活性剂最佳的复配比。

### 1.3 (SAS60/TX-4)-正构醇-石油醚-水体系电性能研究

在 30 ℃ 时,在表面活性剂、正构醇、油相一定的比例下,采用 DDS-11A 型电导率仪,测定不同体系增水过程中的电导率变化,绘制电导率( $\text{k/s} \cdot \text{m}^{-1}$ )-含水量(w)关系图,确定微乳液形成的最优助表面活性剂及其表面活性剂与油相之间的比例。

### 1.4 (SAS60/TX-4)-正丁醇-石油醚-水拟三元体系相图

将 SAS60/TX-4 最佳配比与正丁醇按质量比 2:1 混合,作为乳化剂。乳化剂和石油醚按不同质量比(分别为 1:9,2:8,3:7,4:6,5:5,6:4,7:3,8:2,9:1,设两者的比值为 R)混合配制成一系列拟二元组分体系,置于磨口烧瓶内,将其在恒温槽中 30 ℃ 恒温,然后在剧烈搅拌下采用水稀释法向二组分体系中滴加第三组分。通过观察体系的相转变点,确定最大溶水量,将相变点的乳化剂、石油醚和增水量计算成质量分数,绘制出三元相图。

### 1.5 微乳液的制备

在磁力搅拌下,先将仲烷基磺酸钠、TX-4、正丁醇按照一定的比例混合作为乳化剂(S+As)加入圆底烧瓶内,再加入一定量的石油醚(O),恒温 30 ℃ 制的浑浊乳状液加快搅拌,在 30 min 内向该体系滴加一定量的二次蒸馏水(W)使得体系变为澄清微泛兰色乳光即得 W/O 微乳液。

### 1.6 微乳液的稳定性

#### 1.6.1 离心加速试验

取配好的微乳液于离心管中加塞密封,置于离心机中分别在 30 ℃ 条件下,分别以  $3\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $5\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $6\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  离心 30 min, 60 min, 120 min 观察是否分层。

#### 1.6.2 温度、盐度对微乳液稳定性的影响

按照形成微乳液的最佳配比,分别在 30 ℃、40

℃、50 ℃ 等不同温度下,通过增溶水量拟三元相图,考察温度对于微乳液稳定区域的影响;在 30 ℃ 下,将体系中的水用 0.6% 和 0.8% 的盐水替换继续试验.考察了不同盐度对于微乳液稳定区域的影响.

2 结果与讨论

2.1 乳化剂的选择

在合适条件下,不同表面活性剂复配时,分散性乳化性如表 1 所示.

表 1 表面活性剂复配性能

表面活性剂	性状	稳定性	分散性	油水比	乳化性
TX-4/Span60	白色膏状	较稳定	较易	3 : 7	较优
TX-4/Tween80	分层	不稳定	较难	3 : 7	较优
TX-4/D-2000	分层	不稳定	较难	4 : 6	一般
TX-4/Tween20	分层	不稳定	较难	3 : 7	较优
CTAB/TX-4	乳白膏状	稳定	较易	3 : 7	较优
CTAC/TX-4	乳白膏状	稳定	较易	2 : 8	优
SAS60/TX-4	白色腊状	稳定	易	2 : 8	优
SDS/TX-4	分层	不稳定	较难	4 : 6	一般
Span80/TX-4	均相	稳定	易	4 : 6	一般

从表 1 可以看出,阴离子表面活性剂 SAS60 与非离子表面活性剂 TX-4 复配会产生强烈的增效作用,稳定性分散性乳化性均较好,所以选择 SAS60 与 TX-4 进行复配.

2.2 乳化剂复配的增水测定及复合 HLB 值计算

在非离子表面活性剂溶液中加入阴离子表面活性剂,阴离子表面活性剂的离子基团和非离子表面活性剂的极性聚氧乙烯基相互作用对体系增水量的影响,如图 1 所示.

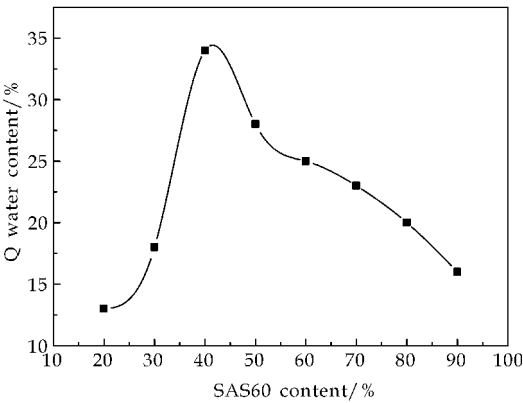


图 1 30 ℃ SAS60/TX-4 复配表面活性剂中 SAS60 含量与水容量之间的关系

从图 1 可以看出,随着混合表面活性剂中 SAS60 含量的逐渐增加,体系中增溶水量出现先增加后减小趋势,当混合体系中 SAS60 含量增加至 40% 时,增水量出现最大值  $Q=33\%$ ;随着体系中 SAS60 含量继续增大时,微乳液增溶水量  $Q$  将逐渐减少.理想微乳液形成的关键是在表面活性剂

亲水-亲油性与体系的亲水-亲油性达到平衡时,才可以出现.随着复配表面活性剂中 SAS60 含量的增大,其 HLB 值也随之升高,复配表面活性剂的亲水性也逐渐增大,亲油性变小,有利于体系容纳更多量的水.当 HLB 值增加到一定值时,体系亲水-亲油性达到平衡状态,即获得最大增溶水量.如果体系中 SAS60 含量再继续增大,则在油水两相的界面膜会因亲水-亲油失衡而变得不稳定,要形成稳定油包水型结构的难度加大,从而导致微乳液体系中增溶水量逐渐减少.根据实验结果及  $HLB=HLBA \times A\%+HLBB \times B\%$  理论计算认为,当固定混合表面活性剂与油相质量比,混合表面活性剂中 SAS60 含量为 40% 时,体系 HLB 值为 10 适宜 W/O 微乳液体系的形成及稳定.

2.3 微乳液增水过程电导率的变化特征

在 30 ℃ 下,在表面活性剂与助表面活性剂固定比为 1 : 2 时,分别以(表面活性剂+助表面活性剂)与油相之比为 2 : 5,2 : 3 配比测定体系电导率与增水量之间的关系,如图 2 和图 3 所示.

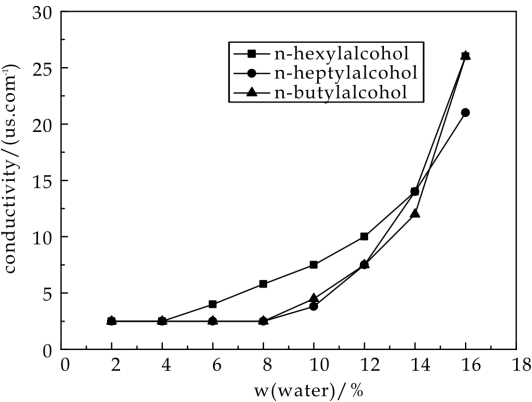


图 2 在 30 ℃ 下,  $m(S+As) : m(O)=2 : 5$ ;  $m(S) : m(As)=1 : 2$  时电导率随增水量的变化

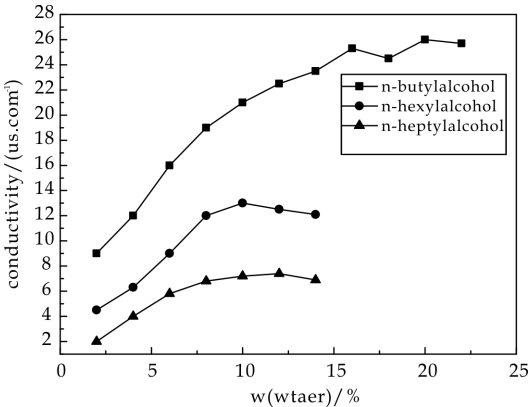


图 3 在 30 ℃ 下,  $m(S+As) : m(O)=2 : 3$ ;  $m(S) : m(As)=1 : 2$  时电导率随增水量的变化

图 2,图 3 为微乳液电导率随水的质量分数的变化情况,由图可知微乳液在增水过程中助表面活



性剂链长影响微乳液的增水量及电导率;当  $m(S+AS):m(O)=2:5$  时正丁醇为助剂的微乳液的增水量和电导率较小,但是,当  $m(S+AS):m(O)=2:3$  时正丁醇为助剂形成的微乳液增水量及电导率大于其他几种醇形成的微乳液.

2.4 (SAS60/TX-4)-正丁醇-石油醚-水拟三组分体系

在 30 ℃下,(SAS60:TX-4)-正丁醇-石油醚-水拟三组分体系的拟三相图如图 4 和图 5 所示.

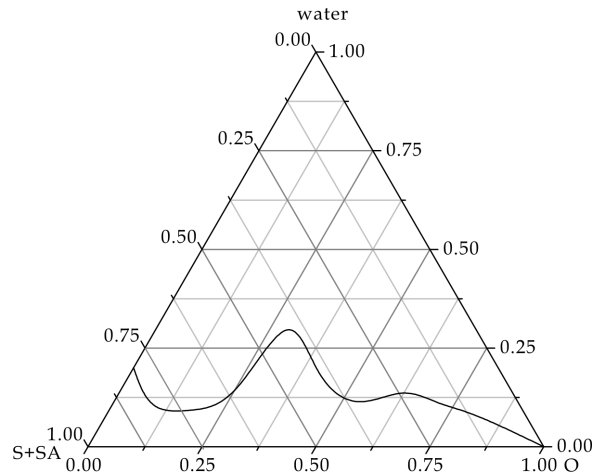


图 4 在 30 ℃下,SAS60/TX-4-正丁醇-石油醚-水拟三组分体系相图  $m(SAS60):m(TX-4)=2:3$ ;  $m(SAS60+TX-4):m(正丁醇)=1:2$

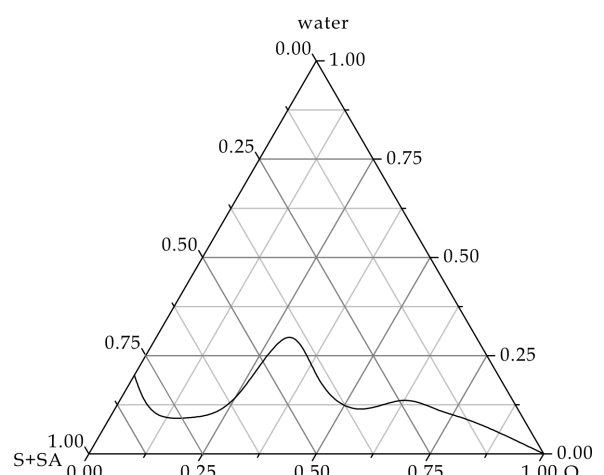


图 5 在 30 ℃下, $m(SAS60):m(TX-4)=2:3$ ;  $m(SAS60+TX-4):m(正丁醇)=2:1$ ;  $m(SAS60+TX-4):m(正丁醇)=2:1$

从图 4 和图 5 中可以明显看出,随着醇在乳化剂中含量的增加,它能和表面活性剂形成混合膜,这种膜比表面活性剂形成的膜更加致密,且具有一定的刚性,它有利于降低微乳液的界面张力使界面强度增加,有利于稳定体系形成;但是当醇的含量过高时,部分醇将游离于有机相,这将降低洁面膜的强度,不利于稳定体系的形成,所以醇的含量要合适.当  $m(SAS60+TX-4):m(正丁醇)=2:1$

形成的微乳液区最大,微乳液最稳定.

2.5 不同的油相拟三元相图

将 2.2、2.3 确定的乳化剂与各种助剂的最佳比混合液,分别与石油醚、煤油、液体石蜡等不同的油相按照不同的质量比混合,用水滴法确定各体系的相变点,各种比例下的微乳液稳定相区拟三元相图.

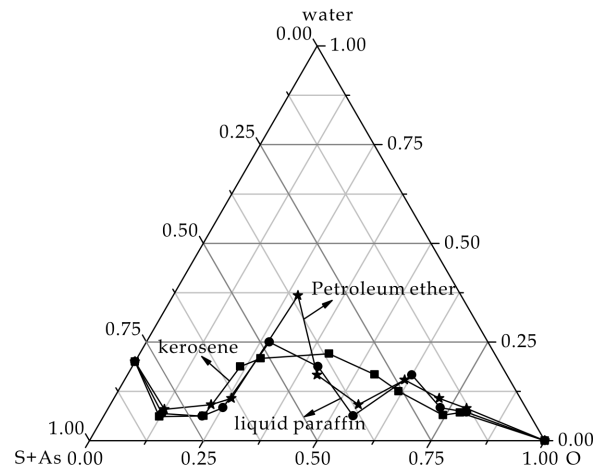


图 6 在 30 ℃下,不同的油相对微乳液稳定区域的影响

由图 6 可知,当油相为石油醚时,形成的微乳液稳定区域较其他体系较大.其最大的溶水量为 37%左右,(SAS60/TX-4)-正丁醇与石油醚质量比为 3:7.因此,后面主要针对(SAS60/TX-4)-正丁醇-石油醚-水体系进行稳定性影响因素的研究.

2.6 影响微乳液稳定性的因素

2.6.1 高速离心加速试验

表 2 30 ℃时离心对微乳液稳定性的影响			
转数 /rpm	时间/min		
	30	60	120
3 000	均一透明	均一透明	均一透明
5 000	均一透明	均一透明	均一透明
6 000	均一透明	均一透明	均一透明

由表 2 可以看出随着转速升高和时间延长,该体系仍保持透明均一,没有油水分层,说明稳定性很好.

2.6.2 温度对于微乳液稳定性的影响

在最佳的复配比条件下,以石油醚为油相,正丁醇为助表面活性剂,  $As:S=0.5$  考察不同温度对微乳液的影响.

由图 7 可以看出,随着温度的升高,单相微乳液稳定区域减小.在含水量较高的 W/O 区域受温度的影响较大.主要可能是因为温度升高以后水核的运动和碰撞加剧,导致水核并聚加快.另外,温度升高会使得膜的流动性加快,这些将导致渗透现象将在增水量较低时出现,使得微乳液形成变得困

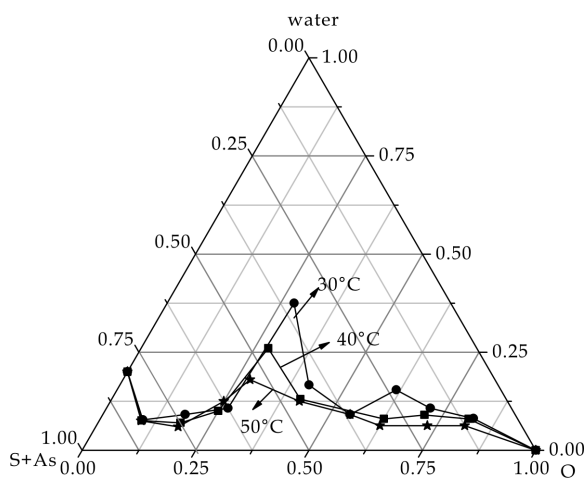


图 7 不同温度对微乳液稳定性的影响

难.

### 2.6.3 盐度对其微乳液稳定性的影响

在最佳的复配比条件下,以石油醚为油相,正丁醇为表面活性剂,As:S=0.5 以 0.6% 和 0.8% 的 NaCl 水溶液代替二次蒸馏水,考察了不同浓度 NaCl 对微乳液的影响.

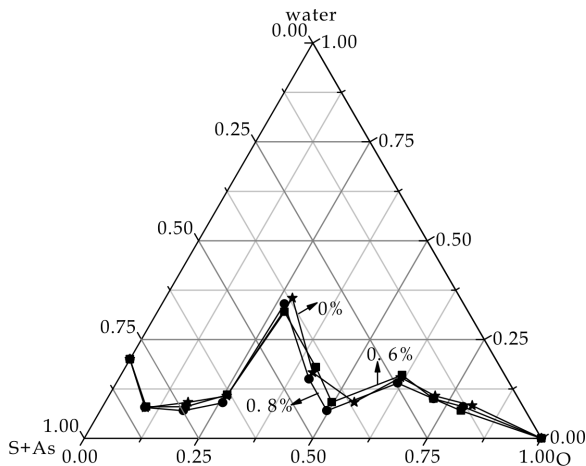


图 8 在 30 °C 下,不同浓度 NaCl 溶液对微乳液稳定性的影响

由图 8 可以看出,盐的加入对微乳液的影响有两方面:一方面,盐的加入降低了,微乳液的临界胶束浓度降低有利于微乳液的增水量增大;另一方面,盐的加入使得表面活性剂的亲水性下降,微乳液区域减小.从图 8 可以看出,这两种作用相当,对微乳液的影响较小.

## 3 结论

(1) 当 TX-4 与 SAS60 质量比为 3 : 2; (SAS60/TX-4) 与正丁醇的质量比为 2 : 1; ((SAS60/TX-4)/正丁醇)与石油醚质量比为 3 : 7 时整个体系能够容纳水量高达 37%.

(2) 以最佳的配比制备微乳液,对该微乳液体

系稳定性进行离心实验,分别在相同时间下,提高转速和相同转速下,延长时间,结果该体系仍然均一透明,未出现油水分层,说明微乳液的稳定性较好.

(3) 温度对微乳液稳定性影响较大,随着温度升高,微乳液稳定区域逐渐减小,盐度在 0.6% ~ 0.8% 范围内对微乳液稳定性几乎没有影响.

## 参考文献

- [1] 王 军,杨许召.微乳液的制备及应用[M].北京:中国纺织出版社,2011:1-3.
- [2] Schulman J H,Stoeckenius W,Prince L M. Mechanism of formation and structure of microemulsion by electron microscopy[J]. Journal Of Physical Chemistry, 1956, 63: 1 677-1 680.
- [3] I Keda M, Tago T, Kishida M, et al. Thermal stability of pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared using microemulsion and catalytic activity in NO/CO reaction[J]. Catalysis Communication, 2001, 8(2): 261-267.
- [4] 万 涛,王跃川.以石油醚为油相微乳液的结构研究[J].石油学报,2006,22(2):50-55.
- [5] 赵国玺.表面活性剂物理化学(第四章)[M].北京:北京大学出版社,1984.
- [6] 杨锦宗,张淑芬.表面活性剂复配及其工业应用[J].日用化学工业,1999,29(2):26-32.
- [7] He Y, Yang B, Cheng G. Controlled synthesis of ceo<sub>2</sub> nanoparticles from the coupling route of homogeneous precipitation with microemulsion[J]. Materials Letters, 2003, 57 (1-2): 1 880-1 884.
- [8] 陈剑波,孟巨光,叶建忠.阳离子蜡乳液的制备工艺[J].化学工业与工程,2006,23(4):33-338.
- [9] 郑 忠,胡纪华.表面活性剂物理化学原理[M].广州:华南理工大学出版社,1995:2-6.
- [10] 龚福忠,张丽梅,马培华,等.微乳液的增溶、相态及微乳液/中空纤维膜萃取铈的研究[J].化工学报,2006,57(3):590-595.
- [11] He Yong-jun, Yang Bo-lun. Studies on the dynamics of synthesis of cerium oxalate nanoparticles[J]. J Chemical Engineering Journal of Chinese University, 2004, 18(4): 437-441.
- [12] 李兴福,王建中,傅正生,等.混合表面活性剂微乳液的形成和相行为研究进展[J].化学通报,1999,66(6):13-19.
- [13] 章莉娟,古国榜,邵庆辉. W/O 微乳液法制备铂纳米粒子[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2002, 30(6): 9-13.
- [14] 吴洪达,桂 鑫,李 琴,等. Triton X-100/正构醇/石油醚/水反相微乳液性质的研究[J]. 日用化学工业, 2012, 42(1): 1-5.
- [15] 徐燕莉. 表面活性剂的功能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 112-120.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0075-04

# 酚醛树脂交联聚丙烯酰胺弱凝胶的 制备与性能评价

赖小娟, 宫米娜, 马国艳, 王蕊, 李江鹏

(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:**为了提高调剖效果,开展了新型调剖剂的研制.实验利用低浓度聚丙烯酰胺溶液和酚醛树脂交联剂反应形成了弱凝胶体系.成胶后通过流变仪对其进行性能评价.测试了凝胶体系的耐温性、耐矿化度、稳定性和老化时间.结果表明,交联聚合物弱凝胶的性能稳定,耐盐、耐剪切、流动性好.在 55 ℃下,聚合物浓度为 3 000 mg/L,交联剂浓度为 0.25%时,弱凝胶成胶时间适中(7~8 h),成胶强度大于 300 000 mPa·s,有利于油层深部的封堵.

**关键词:**交联聚丙烯酰胺;调剖剂;弱凝胶;性能评价

**中图法分类号:**TE39      **文献标识码:**A

## Synthesis and performance evaluation of phenolic resin crosslinked polyacrylamide profile control agent

LAI Xiao-juan, GONG Mi-na, MA Guo-yan, WANG Rui, LI Jiang-peng

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

**Abstract:** In order to improve the profile control effect, the new profile control agent was carried out in this paper. The polyacrylamide solution with a low concentration and phenolic resin as crosslinking agent were used to form weak gel system. Performance of this profile control agent was tested by a rheometer. The temperature resistance, salts tolerancy, stability and aging time were tested. The results showed that the crosslinked polymer weak gel has stable performance, good salt resistance, shearing resistance, good liquidity. The gelation time is 7~8 h and the strength of the weak gel is more than 300 000 mPa·s when the concentration of polyacrylamide is 3 000 mg/L and the concentration of crosslinking is 0.25% at 55 ℃, which is advantageous to the deep reservoir.

**Key words:** crosslinked polyacrylamide; profile control agent; weak gel; performance evaluation

\* 收稿日期:2014-01-03

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51103081);陕西省教育厅科研专项项目(2013JK0705)

**作者简介:**赖小娟(1984—),女,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:功能高分子材料

## 0 引言

我国大多数油田采用注水开发,由于油藏非均质情况严重,注入油层的水有 80% 以上被高渗透层所吸收,导致注水剖面不均匀.为了发挥中低渗透层的作用,提高注入水的波及系数,需要对高渗透层进行一定程度的堵塞,使后续的注入水进入中低渗透层,通常向注水井中注入的化学药剂称为调剖剂<sup>[1,2]</sup>.

由于地层条件复杂多变,一般调剖剂在取得良好稳油控水效果的同时,也表现出了一定的缺陷,如常用的调剖剂在高盐度高矿化度下易分解,稳定性较差,因此影响了交联效果从而影响了调剖剂的作用.弱凝胶作为性能独特的新一代深部液流转向剂,可改善高含水或特高含水期油藏深部非均质性,提高注水开发效果,近年来在油田获得成功应用,越来越受到人们的关注<sup>[3-5]</sup>.

弱凝胶调驱体系通常使用略高于聚合物驱浓度的聚合物,加入少量延缓型交联剂,使之在地层内缓慢生成弱凝胶.这种弱凝胶具有一定的粘性,良好的弹性、韧性,强度较低.采用弱凝胶处理方式可以提高地层深部波及效率,耐地层水冲刷,稳定性好.它在地层中的波及效果是动态的,因此能更最大限度地扩大波及体积和提高驱油效率.弱凝胶调驱体系的上述特点,使其在油田调剖调驱中的应用规模日益扩大<sup>[6-8]</sup>.但是,弱凝胶自身存在的缺点又限制了其进一步应用,即不能用于矿化度太高的油田.弱凝胶体系中普遍使用的聚合物即聚丙烯酰胺抗盐性能较差,即使在低温高盐油藏条件下,由于增稠能力下降,交联反应受到严重影响,甚至出现不溶物而不交联<sup>[9-15]</sup>.

本论文针对低渗透油藏条件,合成出新型酚醛树脂交联剂制备弱凝胶体系,对弱凝胶体系的配方进行优选,对弱凝胶的流变性进行实验研究,探究了弱凝胶体系成胶时间,耐矿化度,耐温性,耐剪切性能,最终确定成胶性能.通过该弱凝胶体系的研究,确定其使用条件,为油田提高采收率提供一项可行技术.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

聚丙烯酰胺(PAM),分析纯,枣庄市嘉明精细化工有限公司;间苯二酚,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;邻苯二酚,化学纯,天津市红岩化学试剂厂;对苯二酚,化学纯,成都市金山化学试剂厂;乙

二醛,化学纯,天津市福晨化学试剂厂;戊二醛,化学纯,天津市登峰化学试剂厂;甲醛,化学纯,天津市红岩化学试剂厂;氯化铵,化学纯,天津市红岩化学试剂厂.

AR2000ex 型共轴圆筒旋转式流变仪,美国 TA 公司.

### 1.2 合成工艺

在装有搅拌器的烧杯中,先加入一定量的去离子水后再加入计量的聚丙烯酰胺,搅拌至刚出现“爬杆”现象时终止搅拌,放置 1 天等待其溶解较完全后加入一定剂量的酚醛树脂交联剂和调节剂氯化铵,混合均匀后将液体倒入广口瓶中,贴标签后放入恒温箱中待其成胶.

### 1.3 测试

弱凝胶体系成胶后先测试聚合物浓度,交联剂,pH 值对成胶体系强度的影响,再利用 AR2000 流变仪(美国 TA 公司)对凝胶体系进行耐矿化度,耐温性实验和老化试验,检查体系成胶后的各项性能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物浓度对调剖剂成胶强度和时间的影响

配置不同浓度的聚合物溶液,加入适量的交联剂和调节剂,放入在 55 °C 下恒温箱中待其形成凝胶体系后,利用流变仪对调剖剂的成胶强度进行测定,聚合物浓度对调剖剂性能的影响实验结果如图 1 所示.

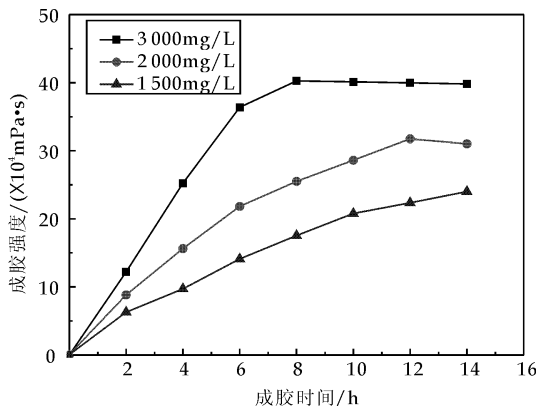


图 1 聚合物浓度对调剖剂成胶性能影响

从图 1 中可以看出,调剖剂的成胶强度随着浓度的增大而增大.浓度为 1 500 mg/L 时,成胶强度较低,当聚合物浓度为 2 000 mg/L 和 3 000 mg/L 时,调剖剂成胶强度明显升高.从成胶时间可以看出,聚合物浓度较大时,所用成胶时间较短,如聚合物浓度为 3 000 mg/L 时,成胶 8 h 后体系强度达



到最大,成胶强度大于 300 000 mPa · s,强度高,有利于油层深部的封堵.而浓度为 2 000 mg/L 和 1 500 mg/L 的聚合物体系成胶达到强度最大,所需时间变长.

2.2 交联剂浓度对调剖剂成胶强度的影响

交联剂浓度是影响调剖剂性能的重要因素,在不同聚合物浓度下,分别改变交联剂浓度配制调剖剂,采用流变仪对调剖剂的成胶强度进行了测定,以确定最佳的交联剂浓度,使成胶强度最大.交联剂对调剖剂性能的影响结果如图 2 所示.

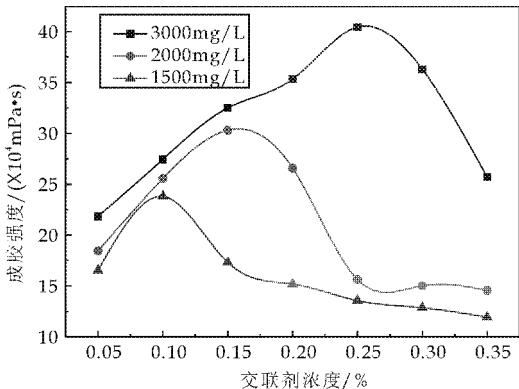


图 2 交联剂浓度对调剖剂成胶性能影响

从图 2 中可以看出,对于不同的聚合物浓度的凝胶体系,有各自不同的最适宜的交联剂浓度.对于 1 500 mg/L 的聚合物凝胶体系,其成胶强度在交联剂浓度为 0.05%~0.10%时升高明显,在交联剂浓度为 0.10%时达到峰值,随着交联剂浓度的继续增大,凝胶体系的成胶强度逐渐减小.对于 2 000 mg/L 的聚合物凝胶体系,在交联剂浓度为 0.15%时达到最大,而对于 3 000 mg/L 的聚合物凝胶体系,在交联剂浓度为 0.25%时达到最大.交联剂浓度超过最佳值后,体系的黏度下降,这是因为此时体系交联过度而缩水,凝胶强度减小.

2.3 pH 对调剖剂成胶强度的影响

为了确定此耐高温体系最佳的 pH 使用范围,在 pH 值为 3~8 范围内,55 ℃ 的温度下,考察了此凝胶体系的成胶强度变化. pH 值对凝胶体系的成胶强度影响效果如图 3 所示.

从图 3 可以看出,对于不同浓度的聚合物凝胶体系, pH 值对调剖剂性能的影响具有相似的变化规律,只有成胶强度大小有所变化. pH 过高或者过低时,成胶黏度都很低. pH 为 3 时,各体系成胶强度最小,随着 pH 的增大,成胶强度增大.当 pH 为 5~6 时,体系凝胶强度达到最大.随着 pH 的继续增大,体系凝胶强度急速减小.由此说明,聚合物

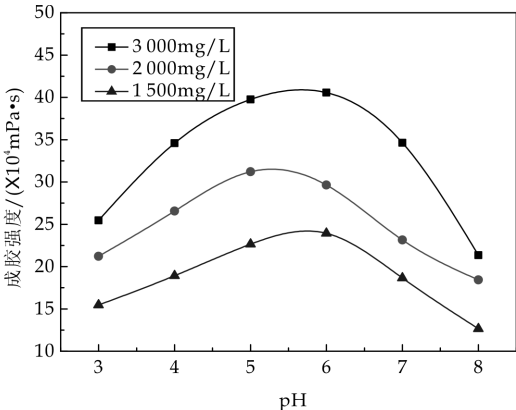


图 3 pH 值对调剖剂性能影响

成胶的最适宜 pH 值是 5~6.

2.4 矿化度对调剖剂成胶强度的影响

调剖剂具有良好的抗盐性,才能在地层中形成性能稳定的凝胶体.油藏地层水矿化度严重影响了弱凝胶的成胶性能,从而限制弱凝胶调驱技术在油田的推广与应用.为了确定矿化度对弱凝胶调剖剂的影响规律,提高弱凝胶调驱剂的应用效果,本实验配置不同矿化度比例的溶液,加入相应的聚合物配置出不同矿化度和不同浓度的聚合物溶液,加入交联剂和调节剂,放入 55 ℃ 恒温箱中待其形成凝胶体系后,测试各凝胶体系的成胶强度变化.矿化度对凝胶体系的成胶强度影响效果如图 4 所示.

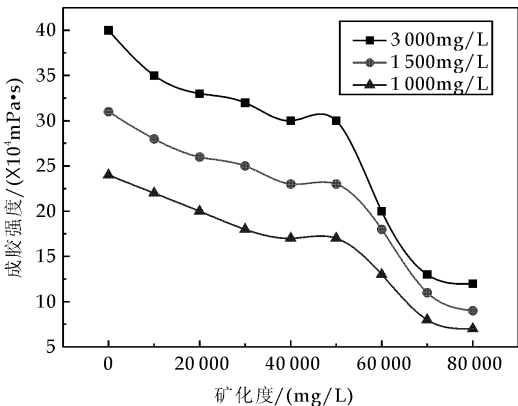


图 4 矿化度对调剖剂性能影响

从图 4 中可以看出,在矿化度低于 50 000 mg/L 时,体系成胶强度随着矿化度的增大而减小,但是减小幅度不大,在矿化度高于 50 000 mg/L 时,随着矿化度的增大,凝胶体系的强度急速下降.说明凝胶体系的耐矿化度极限为 50 000 mg/L.

2.5 凝胶体系的耐温性能测试

为了考察调剖剂的耐温稳定性,配置不同浓度的聚合物溶液,加入适量的交联剂和调节剂后,分别放入不同温度的恒温箱中,待其形成凝胶体系

后,每隔 20 h 测试不同温度下凝胶体系的成胶强度变化.凝胶体系的耐温性能测试如图 5 所示.

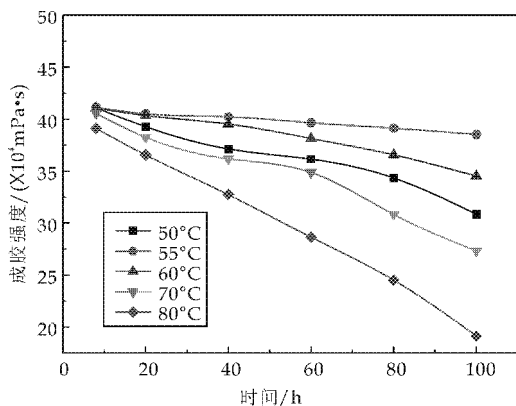


图 5 调剖剂耐温性能测试

从图 5 可以看出,温度为 55 °C 时,凝胶体系的强度最稳定,随着时间的推移,强度变化很小. 温度为 50 °C、60 °C 时,凝胶体系的强度较稳定,强度有所变化. 温度为 70 °C 时,凝胶体系的强度随着时间的推移变化较大,但仍然处于可用范围内. 在 80 °C 时,凝胶体系强度很不稳定,随着时间的推移,强度急速下降,最后处于失效状态. 说明体系的最适宜温度是 55 °C,高温极限是 70 °C.

## 2.6 调剖剂的抗老化性能测试

配置 3 000 mg/L 的 PAM 溶液,加入适量的交联剂和调节剂后,放入恒温箱中,待其形成凝胶体系后,将其在恒温箱中放置 270 d,每隔一段时间测试凝胶体系的成胶强度变化. 凝胶体系的抗老化性能测试结果如图 6 所示. 弱凝胶在容器中摇荡或倾倒时可观察到整体性,倾倒时有“吐舌”现象. 该弱凝胶调剖剂在 55 °C 老化 3 个月,5 个月,7 个月后的吐舌长度如图 7 所示.

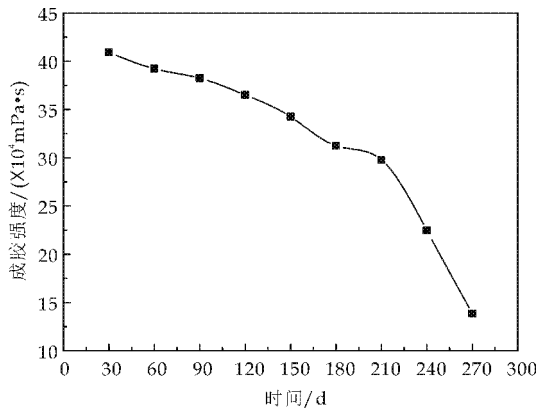
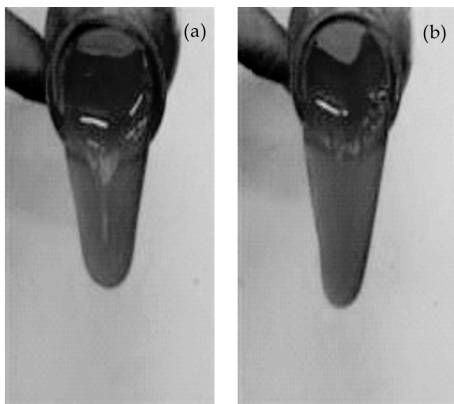


图 6 调剖剂老化性能测试

从图 6 和图 7 中可以看出,在少于 210 天时,凝胶体系较稳定,强度有所减小但变化不大,经过 210 d 的候凝,黏度保留率仍然达到 72%. 经过 210



(a)55 °C 老化 3 个月 (b)55 °C 老化 5 个月



(c)55 °C 老化 7 个月

图 7 凝胶老化外观

d 以后,凝胶体系强度急速下降,最后到失效状态. 说明该体系稳定性非常好,适合深度调剖.

## 3 结论

制备了一种酚醛树脂交联聚丙烯酰胺弱凝胶,室内研究表明:交联聚合物弱凝胶的性能稳定,耐盐、耐剪切、流动性好. 在室温下 24 h 不成胶,有利于施工正常注入;长期稳定性、热稳定性好. 在 55 °C 下,交联聚合物弱凝胶成胶时间适中(7~8 h),成胶强度大于 300 000 mPa · s,强度高,有利于油层深部的封堵.

## 参考文献

- [1] 刘一江,王香增. 化学调剖堵水技术[M]. 北京:石油工业出版社,2009.
- [2] 唐善法. 疏水缔合水溶性聚合物的研究进展[J]. 现代化工,2010,9(3):39-40.
- [3] Yazhou Zhou,Daiyin Yin. Study and application of numerical simulation of deep profile control with weak gel[J]. International Journal of Control and Automation,2013,6(5):297-314.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0079-05

# PANI/碱刻蚀 EVA 复合导电泡沫的制备

邵 亮<sup>1, 2</sup>, 曹 磊<sup>2</sup>, 张旭霞<sup>3</sup>

(1. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 2. 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; 3. 陕西省国防科技工业环境监测科研所, 陕西 西安 710061)

**摘 要:**以乙烯醋酸乙烯酯共聚物(EVA)泡沫为基材,使用碱溶液对 EVA 泡沫表面进行刻蚀处理,得到了碱处理的 EVA 泡沫(SH-EVA),然后以 HCl 为掺杂剂,引发苯胺单体在 SH-EVA 表面聚合,制备出了 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫,并研究了苯胺单体使用量对复合泡沫导电性能的影响. 实验研究表明:PANI/SH-EVA 复合导电泡沫表面电阻最佳可达 4 747.9  $\Omega$  并趋于稳定;扫描电子显微镜(SEM)和傅立叶变换红外分光光度计(FT-IR)的分析结果表明:在未改变 EVA 化学结构的同时,SH-EVA 泡沫表面具有更多的活性点,有利于 PANI 的包覆,同时可获得有利于导电性能且稳定致密的草莓状形貌.

**关键词:**聚苯胺; 乙烯醋酸乙烯酯共聚物; 泡沫

中图法分类号:TB332;TB34;TQ317 文献标识码: A

## Preparation and properties of polyaniline/alkali etching EVA composite conductive foams

SHAO Liang<sup>1, 2</sup>, CAO Lei<sup>2</sup>, ZHANG Xu-xia<sup>3</sup>

(1. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 2. 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; 3. Shaanxi Environment Monitoring Research Institute of Science and Technology Industry for National Defense, Xi'an 710061, China)

**Abstract:** Composite conductive foams PANI/SH-EVA were prepared by the encapsulation of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) foam template with polyaniline (PANI) after the surface etching with aqueous alkali on the surface of EVA foams (SH-EVA). Moreover, the effects of the usage of aniline monomer on the properties of composite conductive foams were explored. The SH-EVA and PANI/SH-EVA were studied by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). Our studies indicate that there were more active points on the surface of SH-EVA without changing chemical structure of EVA, which is advantageous to the cladding of PANI. Moreover, the stable and dense fram-boidal morphology was conducive to obtained. Furthermore, the conductivities of PANI/SH-EVA were better than PANI/EVA composite conductive foams, and the lowest surface re-

\* 收稿日期:2014-02-24  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2013JQ2014); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-25)  
作者简介:邵 亮(1983—),男,辽宁兴城人,讲师,博士,研究方向:功能高分子复合材料

sistance of PANI/SH-EVA was about 4 747.9  $\Omega$ .

**Key words:** polyaniline; ethylene-vinyl acetate copolymer; foams

## 0 引言

在众多导电聚合物中,聚苯胺(Polyaniline, PANI)具有较高的导电率、原料便宜、性能稳定,且合成方法简单,掺杂机理清晰及掺杂程度可控制等特点.因而,已成为当前最有希望获得工业应用的结构型导电聚合物材料之一.但由于分子链的刚性和链间极性的相互作用使其溶解性极低,几乎不溶于任何有机溶剂,给掺杂态聚苯胺成膜及加工带来了困难,严重妨碍了其在各个领域的大规模推广应用.

因此,如何改进聚苯胺的加工性能是促进聚苯胺实用化的关键.方法之一就是通过对聚苯胺复合改性技术来克服其加工性差的缺点,从而获得具有多功能性的复合材料,拓展其应用领域<sup>[1-4]</sup>.

在导电高分子复合材料中,受到广泛关注的一类是复合型导电高分子泡沫,它不仅具有导电性能优良且可调、化学稳定性好、成本低等优点,而且质量更轻、比强度高、可吸收和缓冲冲击载荷,是理想的静电保护和电磁屏蔽材料,其在航空航天、汽车等领域的应用不仅可以节省材料和能量、降低成本,还可使操作更加灵活方便.然而,由于泡沫中微孔的存在,阻碍了体系中导电网络的构建,因此,复合型导电高分子泡沫的制备比较困难<sup>[5-8]</sup>.

EVA 泡沫塑料是以 EVA 树脂为基体而内部具有微孔的塑料制品.气相的存在使得 EVA 泡沫塑料具有密度低、比强度高、能吸载荷、能隔热隔音等优点,因而用途广泛<sup>[9,10]</sup>.

本文采用 EVA 泡沫与苯胺单体为原料,在 HCl 体系中,使用过硫酸铵为引发剂,引发苯胺单体聚合,制得 PANI/EVA 复合导电泡沫材料.并以此工艺为基础,使用氢氧化钠溶液对 EVA 泡沫进行处理,增加其表面活性,获得碱处理 EVA 泡沫(记为 SH-EVA),再以 SH-EVA 为原料,制备得到 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫材料.通过傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)对 PANI/EVA 及 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫材料的结构和形貌进行了分析,并对其表面电阻进行研究.

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

(1)原料:苯胺(An)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaHCO<sub>3</sub>)均为分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;过硫酸铵(APS)分析纯,天津市化学试剂二厂;EVA 泡沫,实验室自制.

(2)仪器:傅立叶变换红外分光光度计(FT-IR, Bruker V70 型,德国布鲁克);扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日立公司);数字万用表(VC9806A+型,深圳市胜利仪器仪表公司).

### 1.2 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫的制备

(1)先将 EVA 泡沫的板材切成条状,再放至液氮中冷冻后切成片状,将切好的 EVA 泡沫继续裁剪成  $6 \times 6$  mm 大小,厚度为 1 mm,获得 EVA 泡沫切片备用.然后将制得的 EVA 泡沫切片置于 NaOH 溶液中,超声处理 1 h,获得碱处理的 EVA 泡沫(记为 SH-EVA).

(2)取 SH-EVA 泡沫置于试管中浸泡苯胺单体 1 h,试管中苯胺单体用量为 0.1 ~ 3 mL.另配制 1 mol/L 的 HCl 溶液 89 mL 加入三口瓶中,浸泡结束后,将试管中 SH-EVA 加入三口瓶,用酸液反复冲洗试管,使苯胺全部被加入三口瓶.待搅拌均匀,滴加过硫酸铵溶液(过硫酸铵与苯胺的摩尔比约为 1 : 1),滴加时间约为 15 min,引发苯胺单体聚合,使其负载在 EVA 泡沫表面,反应时间为 6 h,聚合完成后取出负载好的泡沫,用水淋洗材料表面至淋洗液无色,然后放于室温下干燥,制得 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫.根据所加入苯胺量的不同,将制备的 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫记为 0.1 PANI/SH-EVA ~ 3 PANI/SH-EVA.

### 1.3 PANI/EVA 复合导电泡沫的制备

为了进行比较,使用 EVA 泡沫切片为原料重复章节 2.2 叙述的制备过程,苯胺用量为 0.1 ~ 3 mL.根据所加入苯胺量的不同,将制得的 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫记为 0.1 PANI/EVA ~ 3 PANI/EVA.

### 1.4 性能测试与结构表征

使用傅立叶变换红外分光光度计记录 PANI/SH-EVA 及 PANI/EVA 复合导电泡沫的红外光谱图,仪器的分辨率为  $16 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描波数范围为



4 000~600 cm<sup>-1</sup>;将碱处理前后的 EVA、PANI/SH-EVA 及 PANI/EVA 复合导电泡沫样品表面喷金,用扫描电子显微镜观察它们表面形貌的变化。

将 EVA 及 SH-EVA 泡沫切片置于相同体积的苯胺单体中浸泡 1 h,取出室温干燥,测试浸泡前后切片质量,计算 EVA 及 SH-EVA 泡沫对苯胺单体的吸附量;用数字万用表测试 PANI/SH-EVA 及 PANI/EVA 复合导电泡沫样品的表面电阻,每个样品测试三次,取平均值。

2 结果与讨论

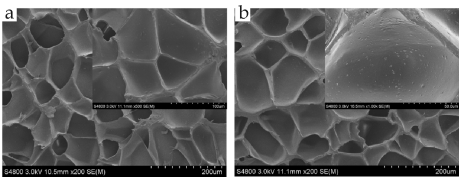
2.1 泡沫材料对苯胺单体的吸附量

表 1 为 EVA 及 SH-EVA 泡沫对苯胺单体的吸附量。如表 1 中数据所示,SH-EVA 泡沫对苯胺单体的吸附量为 46.9 g/m<sup>2</sup>,高于 EVA 泡沫,说明其对苯胺单体具有更强的吸附能力。这可能是由于经碱刻蚀后,SH-EVA 表面的活性部位增加所致。

表 1 泡沫材料对苯胺单体的吸附量	
泡沫材料	对苯胺单体的吸附量/(g/m <sup>2</sup> )
EVA	35.4
SH-EVA	46.9

2.2 形貌分析

图 1 为 EVA 及 SH-EVA 泡沫的 SEM 照片。从图 1(a)中可以看出,EVA 泡沫呈现闭孔结构,孔径大小较为均一,孔径分布较为均匀,泡孔内部光滑。SH-EVA 泡沫如图 1(b)所示,其泡孔结构与 EVA 相似。比较图 1(a)和图 1(b),可以看出,经碱处理后,SH-EVA 的泡孔壁上出现小的凹陷处(如图 1(b)插图所示)。这是因为碱处理会对 EVA 泡孔内壁产生刻蚀作用,使其产生较小的缺陷,对 EVA 表面形貌产生了较为明显的影响。小的凹陷处的存在提供了更大的接触面积和活性点,从而导致其对苯胺单体的吸附量增加<sup>[11]</sup>。



(a)EVA (b)SH-EVA

图 1 EVA 及 SH-EVA 的 SEM 照片

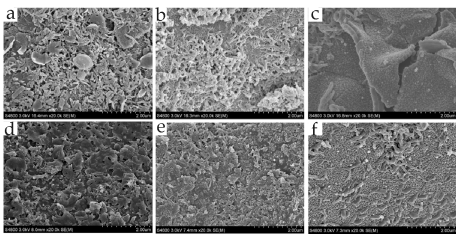
图 2 为 PANI/EVA 及 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫的 SEM 照片。对比图 1,从图 2 中可以看出,PANI 为无定形结构,负载在泡孔壁上<sup>[12]</sup>。

从图 2(a)~(c)中可以看出,随着苯胺用量的

增加,EVA 泡沫泡孔表面负载的无定形 PANI 从较为松散的排列,到排列出现一定规整性,变得更加密集,出现了草莓状的密集排列(如图 2(c)所示)。Yang<sup>[13]</sup>和 Xuan<sup>[14]</sup>等的研究表明,草莓状形貌有利于导电聚合物电性能的提升。因此,此处所获得的草莓状结构可对复合导电泡沫材料的电性能产生有利影响,使得表面电阻下降。

但从图 2(c)可以看出,虽然在苯胺用量较大时,出现了草莓状的形貌,但是材料表面出现了裂痕。这是因为 PANI 与基体 EVA 的结合牢度较弱,主要依靠物理吸附作用,而较低的结合牢度,导致泡沫材料中作为导电组分的 PANI 的填充较为松散,致密性较差,使得材料的电性能下降。

从图 2(d)~(f)中可以发现,经碱处理后,PANI/SH-EVA 复合导电泡沫表面的排列更致密,不存在裂缝,这可能是因为碱的刻蚀在提高 SH-EVA 泡沫表面活性的同时,又促进了酯的水解,使得羟基含量增加,这与 Xue 等<sup>[15,16]</sup>的研究结果相一致。而较多的羟基存在,可导致 SH-EVA 基体与 PANI 间的氢键作用增强,提高了结合牢度。同时,致密的表面 PANI 覆盖,有利于复合导电泡沫电性能的提高<sup>[17,18]</sup>。



(a) 0.5PANI/EVA (b) 1PANI/EVA (c) 2PANI/EVA (d) 0.1PANI/SH-EVA (e) 0.5PANI/SH-EVA (f) 2PANI/SH-EVA

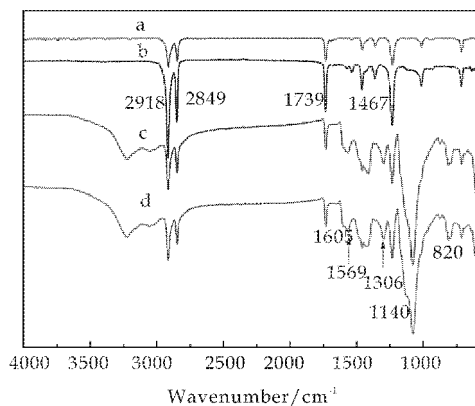
图 2 复合导电泡沫的 SEM 照片

2.3 FT-IR 分析

图 3 为 EVA、SH-EVA、1 PANI/EVA 及 1 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫的 FT-IR 谱图。如图 3 中 a 和 b 曲线所示,2 918 cm<sup>-1</sup>、2 849 cm<sup>-1</sup>、1 467 cm<sup>-1</sup>为 EVA 上饱和 C—H 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动<sup>[19]</sup>。对比图 3 中 a 和 b 曲线的主要出峰位置大致相同,说明经碱处理后,EVA 的主链结构依然得以较好保存。

图 3 中 c 和 d 曲线上出现了 PANI 的特征吸收峰,1 569 cm<sup>-1</sup>和 1 600 cm<sup>-1</sup>处是 PANI 分子中醌环骨架振动吸收峰,1 306 cm<sup>-1</sup>和 8 20 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应着苯环上 C—N 的伸缩振动,1 140 cm<sup>-1</sup>处对应着质子化作用生成的—NH<sup>+</sup>=结构

的模式振动<sup>[20,21]</sup>. 除此之外,EVA 的特征峰依然存在,说明制备出了 PANI/SH-EVA 及 PANI/EVA 复合导电泡沫材料.



a: EVA; b: SH-EVA; c: 1PANI/SH-EVA;  
d: 1PANI/EVA

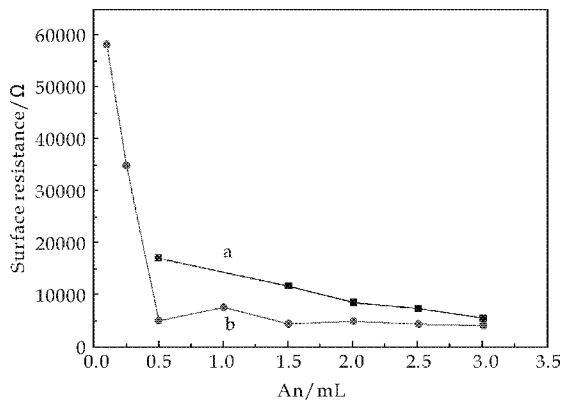
图 3 EVA 及导电泡沫的红外谱图

## 2.4 表面电阻分析

苯胺的用量对 PANI/EVA 和 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫表面电阻的影响如图 4 所示. 从图 4 可以看出,随着苯胺用量的增加,复合导电泡沫表面电阻有减小的趋势.

如图 4 中 a 曲线所示,随苯胺用量的增加,材料的表面电阻下降不明显,这可能是因为 EVA 基体表面的活性点较少,使其与 PANI 的结合牢度较低,PANI 难以稳定存在. 而从图 4 中 b 曲线可以看出,对于 SH-EVA 泡沫,在苯胺用量为 0.5 mL 时,PANI/SH-EVA 复合导电泡沫表面电阻下降明显,可降至  $4\,747.9\,\Omega$  并趋于稳定,这可能是由于随着苯胺用量的增加,SH-EVA 泡沫表面就有更多的活性点,负载 PANI 的量有所增加,但当增加到一定程度后,PANI 的负载量不再发生变化或仅发生极为微小的变化,导致 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫表面电阻出现降低后又趋于稳定的现象.

对比图 4 中 a 和 b 曲线,PANI/EVA 复合导电泡沫在苯胺用量低于 0.5 mL 时,材料的表面电阻过大,超出了测量工具的量程(表面电阻大于  $108\,\Omega$ ). PANI/SH-EVA 相对于 PANI/EVA 复合导电泡沫的表面电阻整体较低,可能是由于 EVA 泡沫经碱处理后产生了更多的活性点,使得 PANI 可以较为稳定地包覆,同时可形成稳定致密的草莓状形貌(如图 2 所示),使得 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫的电性能得到提升.



a: PANI/EVA; b: PANI/SH-EVA

图 4 苯胺用量对导电泡沫表面电阻的影响

## 3 结论

本文以 EVA 泡沫为基材,使用碱溶液对 EVA 泡沫表面进行刻蚀处理,得到了碱处理的 EVA 泡沫(SH-EVA),然后让苯胺单体在 SH-EVA 表面聚合,制备出了 PANI/SH-EVA 复合导电泡沫,并探索了苯胺单体使用量对复合泡沫导电性能的影响. 研究表明,在苯胺用量为 0.5 mL 时,PANI/SH-EVA 复合导电泡沫表面电阻可降至  $4\,747.9\,\Omega$  并趋于稳定.

SEM 和 FT-IR 分析结果表明,在未改变 EVA 化学结构的同时,SH-EVA 泡沫表面具有更多的活性点,有利于 PANI 的包覆,同时还可获得有利于导电性能且稳定致密的草莓状形貌.

## 参考文献

- [1] B. Sambhu,K. Dipak,K. S. Nikhil,et al. Progress in preparation,processing and applications of polyaniline[J]. Progress in Polymer Science,2009,34(8):783-810.
- [2] Z. Lin,Z. Guan,Z. Huang. A new bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite film with one conductive side via constrained interfacial polymerization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (8): 2 869-2 874.
- [3] N. C. S. Vieira, E. G. R. Fernandes, A. D. Faceto, et al. Nanostructured polyaniline thin films as pH sensing membranes in FET-based devices[J]. Sensors and Actuators B,2011,160(1):312-317.
- [4] Z. Huseyin, E. Belgin. Synthesis and characterization of polyaniline/silicon dioxide composites and preparation of conductive films[J]. Polymers for Advanced Technologies,2010,21(3):216-223.
- [5] L. F. Chen, H. W. Liang, Y. Lu, et al. Synthesis of an attapulgite clay and carbon nanocomposite adsorbent by a hydrothermal carbonization process and their application in the removal of toxic metal ions from water[J]. Langmuir,2011,27(14):8 998-9 004.

- [6] J. T. Yeh, C. K. Wang, P. Hu, et al. Ultradrawing properties of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/attapulgite fibers [J]. *Polymer International*, 2012, 61 (6): 982-989.
- [7] Z. Qi, H. Ye, J. Xu, et al. Improved the thermal and mechanical properties of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by forming nanocomposites with attapulgite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 421(20): 109-117.
- [8] L. Shao, J. Qiu, M. Liu, et al. Preparation and characterization of attapulgite/polyaniline nanofibers via self-assembling and graft polymerization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 161(1-2): 301-307.
- [9] 马建中, 邓富泉, 薛朝华, 等. 发泡 EVA 轻质材料的研究进展 [J]. *中国皮革*, 2011(20): 117-121.
- [10] 王炳辉, 茅文良, 陈海相, 等. LDPE/EVA/CB 导电泡沫复合材料的耐压行为 [J]. *浙江理工大学学报*, 2011, 28 (1): 39-43.
- [11] T. Liu, Y. Zheng, J. Hu. Surface modification of aramid fibers with new chemical method for improving interfacial bonding strength with epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(5): 2 541-2 552.
- [12] L. Shao, J. Qiu, M. Liu, et al. Preparation and characterization of fly ashes and polyaniline core/shell microspheres [J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(1-2): 143-149.
- [13] C. Yang, T. Wang, P. Liu, et al. Preparation of well-defined blackberry-like polypyrrole/fly ash composite microspheres and their electrical conductivity and magnetic properties [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2009, 13(5-6): 112-118.
- [14] S. Xuan, Y. J. Wang, K. C. Leung, et al. Synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @polyaniline core/shell microspheres with well-defined blackberry-like morphology [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(48): 18 804-18 809.
- [15] C. H. Xue, P. Zhang, J. Z. Ma, et al. Long-lived superhydrophobic colorful surfaces [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 3 588-3 590.
- [16] C. H. Xue, W. Yin, P. Zhang, et al. UV-durable superhydrophobic textiles with UV-shielding properties by introduction of  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  core/shell nanorods on PET fibers and hydrophobization [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 427 (20): 7-12.
- [17] N. Chantarasiri, N. Sutivisedsak, C. Pouyuan, et al. Thermally stable metal-containing epoxy polymers from an epoxy resin-Schiff base metal complex-maleic anhydride system [J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37 (10): 2 031-2 038.
- [18] L. Shao, J. Qiu, Lin Lei, et al. Properties and structural investigation of one-dimensional SAM-ATP/PANI nanofibers and nanotubes [J]. *Synthetic Metals*, 2012, 162 (34): 2 322-2 328.
- [19] B. Wang, X. Wang, G. Tang, et al. Preparation of silane precursor microencapsulated intumescent flame retardant and its enhancement on the properties of ethylene-vinyl acetate copolymer cable [J]. *Composites Science and Technology*, 2012, 72(9): 1 042-1 048.
- [20] 刘承美, 邱进俊, 田大昕. 二磺酸掺杂高热稳定性导电聚苯胺的合成及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2008, 15(4): 489-494.
- [21] C. G. Wu, Y. R. Yeh, J. Y. Chen. Electroless surface olymerization of ordered conducting polyaniline films on aniline-primed substrates [J]. *Polymer*, 2001, 42(7): 2 877-2 885.

(上接第 78 页)

- [4] 王志武, 刘 恒, 袁庆峰, 等. 大庆油田稳油控水系统工程 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2000.
- [5] 李谦定, 李彦闯, 李彦庆. 一种低温锆弱凝胶调剖剂的研制 [J]. *西安石油大学学报 (自然科学版)*, 2013, 28(2): 98-102.
- [6] White J L, Goddard J E, Phillips H M. Use of polymers to control water production in oil well [J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1973, 25(2): 143-150.
- [7] 吴 刚, 王志强, 游 靖, 等. 高温低渗透砂岩油藏可动凝胶调驱技术 [J]. *石油钻采工艺*, 2012, 34(6): 97-99.
- [8] 曲 波, 战洪浩, 鲁印龙, 等. 锦 90 块弱凝胶深部调驱配方体系的筛选 [J]. *精细石油化工进展*, 2012, 13(8): 29-31.
- [9] Liang, Jenn-Tai. Why do gels reduce water permeability more than oil permeability [J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1995, 10(4): 282-286.
- [10] 勇振明. 聚丙烯酰胺类溶液在砂岩油层中选堵效应的试验研究 [J]. *油田化学*, 1987, 4(1): 16-23.
- [11] 张 宇. 弱凝胶体系成胶性能影响因素研究 [J]. *天然气与石油*, 2013, 31(4): 70-72.
- [12] 安玉华, 周隆超, 康 楠, 等. 抗盐弱凝胶调驱体系性能评价 [J]. *石油化工应用*, 2013, 32(9): 22-24.
- [13] Yang Guang, Zhang Jian, Xuexin Sheng, et al. Development and evaluation of salt-resisting polymer gel profile control agent [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 781-784: 426-430.
- [14] 刘平德, 张 松, 冯爱丽, 等. 延缓交联弱凝胶调驱剂的研制与性能评价 [J]. *石油钻采工艺*, 2013, 35(3): 90-93.
- [15] Tian Ming, Xu Yongjun. The preparation and characterization of AM/2-EHA/VTEOS copolymer as profile control agent [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 602-604: 732-738.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0084-05

# 聚羧酸盐在不同煤种成浆中的应用性能

朱军峰<sup>1</sup>, 李元博<sup>1</sup>, 王卓妮<sup>2</sup>, 常 兴<sup>1</sup>, 张光华<sup>1</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. 中国石油天然气股份有限公司 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

**摘 要:**选取水煤浆浓度、添加剂用量、pH 值和温度等制浆条件作为研究变量,使用新型聚羧酸盐分散剂对陕西彬长煤、神华煤及宁夏沟口煤等制水煤浆,研究各因素对三种煤的水煤浆表观粘度和成浆稳定性的影响.研究得出了沟口煤、彬长煤和神华煤在使用聚羧酸盐分散剂时的较佳制浆条件:沟口煤的较佳制浆条件为煤浆浓度 68 wt%,分散剂浓度 0.4 wt%,稳定剂羧甲基纤维素钠(CMC)浓度为 0.02 wt%,pH 值为 8,温度为 25 ℃;彬长煤的较佳制浆条件为煤浆浓度 62 wt%,分散剂浓度 0.4 wt%,稳定剂 CMC 浓度为 0.02 wt%,pH 值为 9,温度为 25 ℃;神华煤的较佳制浆条件为煤浆浓度 62 wt%,分散剂浓度 0.4 wt%,稳定剂 CMC 浓度为 0.02 wt%,pH 值为 7,温度为 25 ℃.

**关键词:**水煤浆;聚羧酸盐分散剂;制浆条件;表观粘度;稳定性

**中图法分类号:**TQ536.9      **文献标识码:**A

## Study on application performance of polycarboxylate in different coal-water slurries

ZHU Jun-feng<sup>1</sup>, LI Yuan-bo<sup>1</sup>, WANG Zhuo-ni<sup>2</sup>, CHANG Xing<sup>1</sup>, ZHANG Guang-hua<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina Company Limited, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:**In this essay,concentration of coal-water slurry,dosage of dispersing agent,pH value and temperature were selected as factors to study. Three kinds of coals, Binchang and Shenhua coals in Shaanxi and Goukou coal in Ningxia,were chosen to prepare coal-water slurries (CWSs) incorporating polycarboxylate dispersant(PC). The influences of the factors on apparent viscosity and stability of the three types of CWSs were also studied. The optimal slurring condition of Goukou coal is 68 wt% of coal concentration,0.4 wt% of dispersant dosage,then 0.02 wt% of the concentration of CMC,pH value for 8 and temperature for 25 ℃. The suitable slurring condition of Binchang coal includes that concentration of coal is 62 wt%,dispersing agent is 0.4 wt%,CMC is 0.02 wt%,pH value is 9 and temperature is 25 ℃. The proper slurring condition of Shenhua coal was coal concentration up to 62 wt%, 0.4

\* 收稿日期:2014-01-22  
基金项目:国家自然科学基金项目(21303098);陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM2040);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-04)  
作者简介:朱军峰(1978—)男,陕西韩城人,讲师,博士,研究方向:功能高分子及煤化工



wt% of dispersing agent, 0.02 wt% of CMC, pH value of 7 and temperature of 25 ℃.

**Key words:** CWS; polycarboxylate dispersant; pulping conditions; apparent viscosity; stability

0 引言

水煤浆是一种非牛顿流体,它的粘度随流动时速度梯度(剪切速率)的大小而变,所以它的粘度被称为“表观粘度”,在不同剪切速率条件下可表现为不同值<sup>[1,2]</sup>. 作为普通燃料,要求水煤浆在常温及 100 s<sup>-1</sup>剪切速率下的表观粘度不高于 1 000 mPa · s. 此外,还要求水煤浆具有“剪切变稀”的流变特性,即在它处于流动状态时,表现出具有较低的粘度,便于使用;而当它停止流动处于静止状态时,又可表现出高黏度,便于存放. 水煤浆的流变特性受煤种、粒径分布、煤浆浓度、添加剂用量、成浆温度及 pH 等诸多因素的影响<sup>[3-5]</sup>.

聚羧酸盐相比传统的水煤浆分散剂,具有环保、高效、结构灵活、适用范围广等优点,已逐渐取代了传统分散剂<sup>[6,7]</sup>. 本文研究了不同制浆条件下新型聚羧酸盐分散剂<sup>[8]</sup>对三种不同品质煤成浆性能的影响. 其研究结果对水煤浆工业具有指导意义,可为实际生产提供可靠的参考数据.

1 实验部分

1.1 煤样表征分析

实验选用无烟煤宁夏的沟口煤和烟煤煤种陕西的神华煤和彬长煤,煤质分析见表 1 所示.

表 1 煤质分析

煤种	工业分析/wt%			元素分析/wt%				
	M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	C	H	N	O	S
沟口煤	1.06	9.13	9.38	91.56	3.62	1.36	1.95	0.38
神华煤	6.85	6.59	33.01	65.55	4.67	0.91	14.69	0.46
彬长煤	5.71	10.58	23.59	67.84	3.97	1.04	10.86	0.36

1.2 水煤浆的制备及表观粘度测试

实验采用干法制浆,通过多峰级配实验确定制浆的最佳粒度级配,20~40 目占 8 wt%、40~120 目占 42 wt%、120~200 目占 7 wt%、200~300 目占 8 wt%、300 目以下占 35 wt%.

在单因素条件下改变各制浆条件,采用 NXS-4C 型水煤浆粘度计测定室温下剪切率为 0~100 s<sup>-1</sup>的水煤浆表观粘度. 所用新型聚羧酸盐分散剂的结构如图 1 所示,其制备过程见文献<sup>[8]</sup>所述.

1.3 水煤浆稳定性测试

实验采用析水率法测定稳定性. 将上述过程中

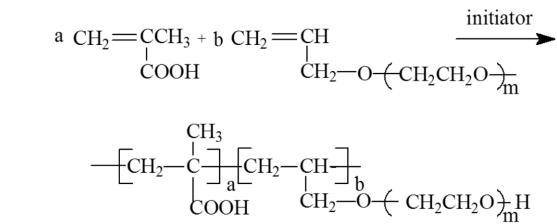


图 1 聚羧酸盐分散剂化学结构

各制浆条件下所配的水煤浆适量(<50 mL)充分搅拌均匀倒入 50 mL 的量筒中,记录体积 V<sub>0</sub>,用保鲜膜封口后静置 7 d,测定上层析出水量 V<sub>1</sub>,计算析水率:

$$\text{析水率}(V/V\%) = \text{析出水的体积 } V_1 / \text{总水煤浆体积 } V_0 \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 水煤浆浓度对水煤浆表观粘度和稳定性影响

有工业应用价值的水煤浆浓度通常应该维持在 60 wt%以上,而且水煤浆的粘度对浓度变化很敏感,尤其是接近最大堆积密度时,粘度及剪切应力会急剧增加<sup>[9]</sup>.

实验选用多峰级配煤样,分散剂质量分数为 0.4 wt%进行测试. 如图 2 所示,三种煤样都是随煤样浓度的增加,其粘度值也是增加的. 不同之处是神华煤和彬长煤两种烟煤其最大的成浆浓度仅为 64 wt%,并且其粘度受煤浆浓度影响较大;而沟口煤较之性能较好,其最大成浆浓度能达到 70 wt%,粘度值也远远小于其它两种烟煤. 较其它两种烟煤来说,其受浓度影响比较小. 究其原因是与其煤种有关,两种烟煤中的灰分较大,含碳量较低,可磨性系数也不是太好,这些因素都对煤浆粘度值有很大的影响<sup>[10]</sup>.

水煤浆浓度对水煤浆稳定性影响如图 3 所示. 从图 3 中可以比较清楚地看出,随煤浆浓度增加,各煤种的稳定性都有所提升. 这是因为当水煤浆中的固体含量增高时,煤粒间的相互作用力增大,空隙的减少降低了煤颗粒的沉降速度,相应地也就提高了煤浆的稳定性. 沟口煤在 68 wt%的浓度时为较佳,彬长煤和神华煤在为 62 wt%时较佳.

2.2 分散剂添加量对水煤浆表观粘度和稳定性的影响

聚羧酸盐分散剂添加量一般控制在煤质量(干

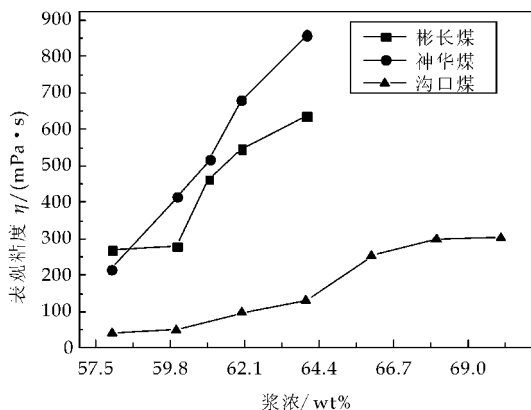


图 2 水煤浆浓度对水煤浆表观粘度的影响

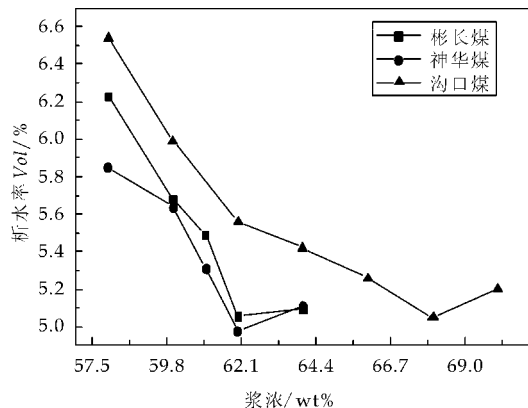


图 3 水煤浆浓度对水煤浆稳定性的影响

基煤)的 1 wt%内。本实验参考各有关聚羧酸盐系水煤浆分散剂的添加量,选取分散剂质量分数分别为 0.1 wt%、0.2 wt%、0.3 wt%、0.4 wt%、0.5 wt%、0.6 wt%。沟口煤的煤浆浓度为 67 wt%,彬长煤和神华煤的煤浆浓度为 63 wt%,进行实验。

如图 4 所示,沟口煤随分散剂浓度增加,其粘度值是在降低,但其降低的趋势逐渐趋缓,而彬长和神华两种烟煤的趋势为降后再增。当彬长煤的分散剂添加量超过 0.3 wt%,神华煤的分散剂添加量超过 0.4 wt%时,粘度值却是在上升的,这是由煤浆吸附水、游离水之间的相对多少引起的。适量的分散剂能够减少水分子在煤表面的吸附,但是分散剂过量时,水分子的吸附反而会增加,进而引起煤浆粘度的增加,对制浆不利。故从表观粘度来考虑,彬长煤的较佳分散剂用量为 0.3 wt%,神华煤的较佳分散剂用量为 0.4 wt%。

分散剂浓度对水煤浆稳定性的影响如图 5 所示。从图 5 可以清楚地看出,随分散剂质量分数的增加,各煤种的稳定性在提升。分散剂本身也具有一定的稳定作用。从稳定性来看,沟口煤的较佳分散剂质量分数为 0.4 wt%,彬长煤和神华煤的较佳分散剂质量分数为 0.5 wt%。

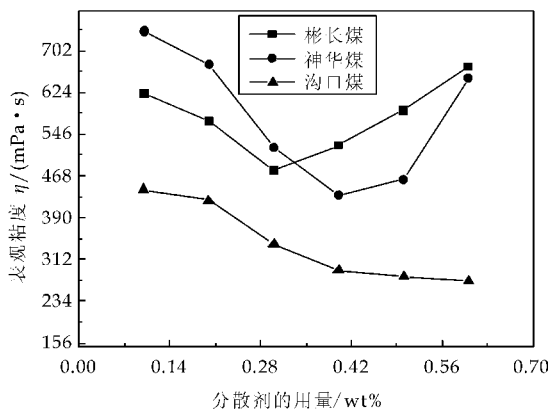


图 4 分散剂浓度对水煤浆表观粘度的影响

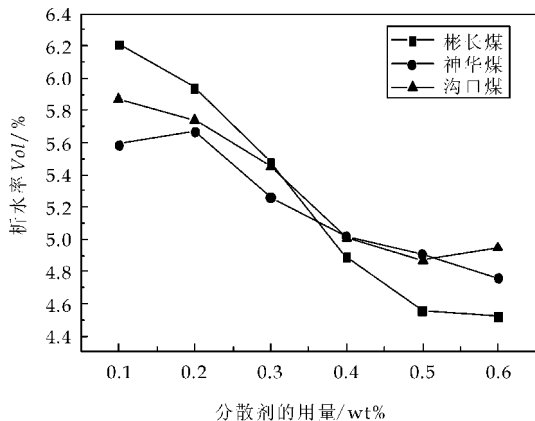


图 5 分散剂浓度对水煤浆稳定性的影响

## 2.3 稳定剂 CMC 浓度对水煤浆表观粘度和稳定性的影响

水煤浆是一种高浓度固液两相粗分散体系。煤粒具有疏水性,很容易自发聚结,在重力和其它外加力作用下发生沉淀,无论是分子热运动,颗粒间的范德华力,还是颗粒间的经典排斥力,都不足以阻止水煤浆颗粒的沉淀<sup>[11,12]</sup>。所以工业中需要加入一定量稳定剂。

实验选取 CMC 质量分数分别为 0.02 wt%、0.08 wt%、0.14 wt%、0.20 wt%、0.26 wt%,分散剂添加量选用 0.4 wt%,沟口煤的煤浆浓度为 68 wt%,彬长煤和神华煤的煤浆浓度为 62 wt%,进行实验测试。

如图 6 所示,三种煤的粘度随 CMC 量的增加而增加,并且较不加稳定剂时的粘度有了很大地提升,其中沟口煤的粘度值提升最大。究其机理,在制备水煤浆时加入稳定剂,在稳定剂的作用下,被分散的煤粒和水煤浆的水相间相互交联,形成一种脆弱但有一定强度的三维空间结构<sup>[13,14]</sup>。在静置时,这种结构能够有效阻止颗粒沉淀,即使沉淀也是松软的、可恢复的软沉淀,而且水被包含在结构的空隙内,使得浆体粘度升高,从而有利于浆体稳

定<sup>[15,16]</sup>。

CMC 浓度对水煤浆稳定性的影响如图 7 所示。从图 7 中可以清楚地看出,随 CMC 添加量的增加,其稳定性也在增加,较不加稳定剂的浆体,其稳定性有了一个很大地提升。综合图 6 和图 7 可知,CMC 较佳添加量为 0.02 wt%。

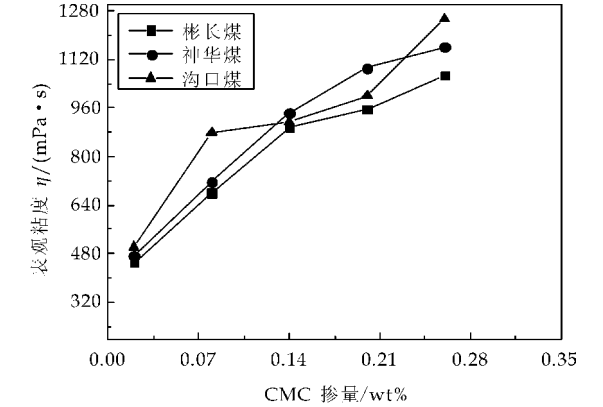


图 6 CMC 浓度对水煤浆表观粘度的影响

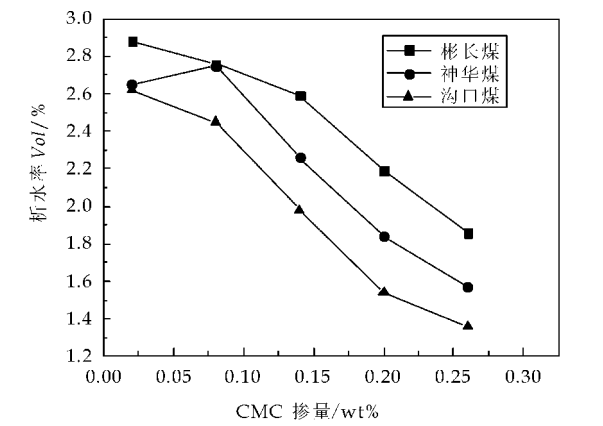


图 7 CMC 浓度对水煤浆稳定性的影响

2.4 pH 值对水煤浆表观粘度和稳定性的影响

水煤浆 pH 值过高或过低都会严重腐蚀生产设备。工业应用中的 pH 值一般是在 6~10 之间的弱酸性或弱碱性。所以,本实验中选取 pH 值为 6、7、8、9、10,分散剂质量分数为 0.4 wt%,沟口煤的煤浆浓度为 68 wt%,彬长煤和神华煤的煤浆浓度为 62 wt%,进行实验测试。

如图 8 所示,三种煤的表观粘度受 pH 影响都不是很大,尤其是沟口煤仅有很小的上升。这是因为对于阴离子型聚羧酸盐的水煤浆分散剂,在酸性条件下容易电离,在碱性条件下分散剂易水解,而这两种条件都有利于分散剂对煤的吸附,所以具有较好的降粘效果<sup>[6,14]</sup>。

pH 值对水煤浆稳定性的影响如图 9 所示。从图 9 中可以比较清楚地看出,随 pH 值的增加,三种煤的稳定性都有一个先降后增的趋势,出现了最

佳 pH 值。适宜的 pH 值对煤浆的稳定性有一定地提升,其中,沟口煤的较佳 pH 值为 8,而彬长煤为 9,神华煤为 7。

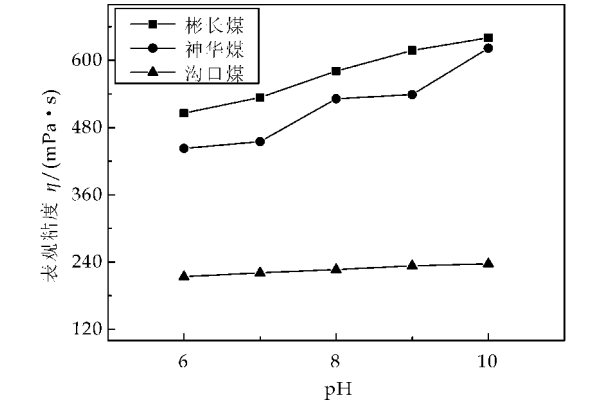


图 8 pH 值对水煤浆表观粘度的影响

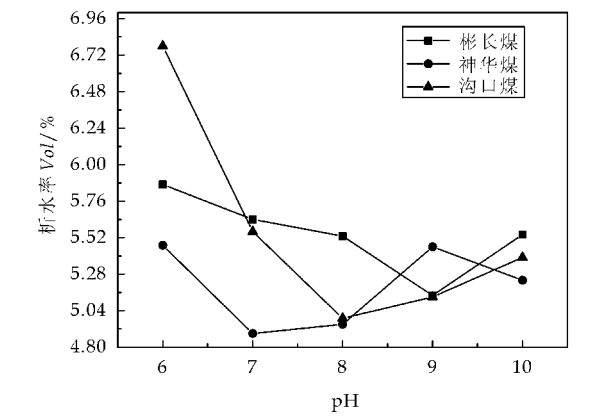


图 9 pH 值对水煤浆稳定性的影响

2.5 温度对水煤浆表观粘度和稳定性的影响

温度对水煤浆表观粘度的影响如图 10 所示。实验中所用沟口煤为 68 wt%,彬长煤和神华煤为 62 wt%。从图 10 中可以清楚地看出,煤浆的粘度随温度的升高会有明显地降低。这是因为水煤浆在低温区温度的改变是由悬浮体介质行为所决定的。而且彬长煤和神华煤的粘度值对于温度比较敏感,有较大降幅,沟口煤的降幅较之小些。

温度对水煤浆稳定性的影响如图 11 所示。从图 11 中可较清楚地看到,随温度升高,各煤浆的稳定性都有所降低。这是因为随着温度升高,煤浆的介质黏度降低,颗粒的沉降速率加快,从而使水煤浆的稳定性降低。故在水煤浆制备过程中,温度不宜过高,总体来说,制浆温度在常温即可。

3 结论

综合各制浆条件下聚羧酸盐对水煤浆表观粘度和稳定性的影响研究得出:沟口煤的较佳制浆条件是煤浆质量分数 68 wt%,分散剂质量分数 0.4

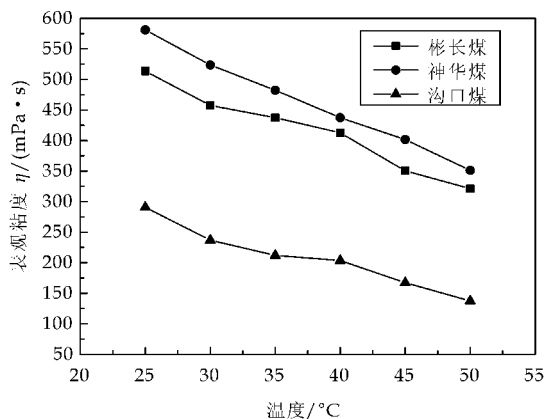


图 10 温度对水煤浆流变性的影响

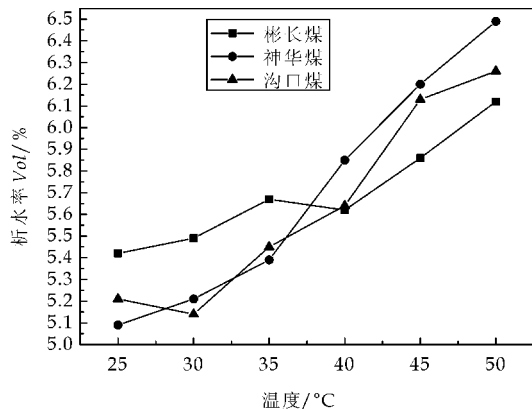


图 11 温度对水煤浆稳定性的影响

wt%, 稳定剂 CMC 质量分数为 0.02 wt%, pH 值为 8, 温度为 25 °C; 彬长煤的较佳制浆条件为煤浆质量分数 62 wt%, 分散剂质量分数 0.4 wt%, 稳定剂 CMC 质量分数为 0.02 wt%, pH 值为 9, 温度为 25 °C; 神华煤的较佳制浆条件为煤浆质量分数 62 wt%, 分散剂质量分数 0.4 wt%, 稳定剂 CMC 质量分数为 0.02 wt%, pH 值为 7, 温度为 25 °C.

## 参考文献

[1] 何国锋, 詹 隆, 王燕芳. 水煤浆技术发展与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.  
[2] 刘明华. 水煤浆添加剂的制备及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[3] 王利珍, 杨祥生, 陈荣荣, 等. 水煤浆稳定性影响因素的研究进展[J]. 煤化工, 2007, 35(6): 55-59.  
[4] 张延霖, 邱学青, 王卫星. 木钠添加剂对水煤浆流变行为的影响研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(2): 48-58.  
[5] 李 超, 代正华, 孙钟华, 等. 气流床气化炉综合模型及颗粒粒径对气化结果的影响研究[J]. 高校化学工程学报, 2013, 27(4): 597-603.  
[6] 朱雪丹, 张光华. 聚羧酸系分散剂合成单体对水煤浆性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(7): 122-125.  
[7] 张光华, 郝 皓, 朱军峰. 柠檬酸酯型聚羧酸水煤浆分散剂的合成与研究[J]. 煤炭科学技术, 2011, 39(9): 121-124.  
[8] Zhu J. F., Zhang G. H., Miao Z., et al. Synthesis and performance of a comblike amphoteric polycarboxylate dispersant for coal-water slurry[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2012, 412(10): 101-107.  
[9] 宋金梅, 张玉秀, 张继勇. 改性木质素分散剂对褐煤水煤浆流变性的影响[J]. 选煤技术, 2012, 41(1): 18-22.  
[10] 邹立壮, 朱书全, 王晓玲. 不同水煤浆分散剂与煤之间的相互作用规律研究: II 分散剂改性煤粒的界面性质及其对 CWS 性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 161-165.  
[11] 石丽娜, 陈志平, 章序文. 基于动网格的高压煤浆输送泵内部流场数值模拟优化研究[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(3): 402-411.  
[12] Qiu X. Q., Zhou M. S., Yang D. J., et al. Evaluation of sulphonated acetone-formaldehyde(SAF) used in coal water slurries prepared from different coals[J]. Fuel, 2007, 86(10): 1 439-1 445.  
[13] Zhu J. F., Zhang G. H., Liu G. J., et al. Investigation on the rheological and stability characteristics of coal-water slurry with long side-chain polycarboxylate dispersant [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 118(2): 187-191.  
[14] 朱书全, 邹立壮, 黄 波. 水煤浆添加剂与煤之间的相互作用规律研究: I 复合煤颗粒间的相互作用对水煤浆流变性的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6): 519-524.  
[15] Yang D. J., Qiu X. Q., Zhou M. S., et al. Properties of sodium lignosulfonate as dispersant of coal water slurry [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(9): 2 433-2 438.  
[16] Zhu J. F., Zhang G. H., Li J. G., et al. Synthesis, adsorption and dispersion of a dispersant based on starch for coal-water slurry[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 422(4): 165-171.



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0089-04

# 体积压裂复杂裂缝形态压力响应特征分析

赵晓亮, 廖新维, 王 欢, 赵东锋, 陈晓明, 叶 恒, 李东晖

(中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102200)

**摘 要:** 体积压裂根据岩石脆性会形成不同的裂缝形态, 会造成不同的改造体积和增油效果. 本研究在实际油田认识基础上, 建立了不同裂缝形态的渗流数值模拟模型, 并分析了关井压力恢复时不同裂缝形态的压力响应特征. 研究表明, 当体积压裂形成两翼缝时, 表现为有限导流的压力响应特征; 当形成裂缝网络时, 会出现双重介质和复合油藏的压力响应特征, 由该特征可以通过试井分析方法判断体积压裂后裂缝形态, 从而为体积压裂效果评价提供技术参考.

**关键词:** 体积压裂; 试井; 两翼缝; 裂缝网络

**中图法分类号:** TE347      **文献标识码:** A

## The pressure transient characteristics of complex fracture for SRV

ZHAO Xiao-liang, LIAO Xin-wei, WANG Huan, ZHAO Dong-feng,  
CHEN Xiao-ming, YE Heng, LI Dong-hui

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102200, China)

**Abstract:** At present the SRV (Stimulated Reservoir Volume) is a popular method to improve oil recovery, and have great effect in development of shale gas. Based on the rock brittleness the different fracture geometry can be stimulated. In this research, a numerical simulation model is set up to simulate the buildup pressure transient characteristics on different fracture geometry. The results show that the pressure transient characteristics of wing fracture have the characters of the finite conductivity fracture, and the pressure transient characteristics of fracture network have the characters of the double medium and composite medium.

**Key words:** stimulated reservoir volume; well testing; the wing fracture; fracture network

### 0 引言

所谓体积压裂又称为体积改造<sup>[1-3]</sup>, 是指在水力压裂过程中, 使天然裂缝不断扩张和脆性岩石产生剪切滑移, 形成天然裂缝与人工裂缝相互交错的裂缝网络, 从而增加改造体积, 提高初始产量和最终采收率, 如图 1 所示<sup>[4-7]</sup>.

体积压裂能否形成复杂网络裂缝, 除了受体积压裂施工参数影响外, 还取决于储集层的岩石性质. 储集层岩石的矿物成分会影响岩石的力学性

\* 收稿日期: 2014-01-17

基金项目: 国家科技部 973 计划项目(2011CB707302); 国家重大科技专项项目(2011ZX05016, 2011ZX05009); 中国石油大学(北京) 科研基金项目(No. 00000); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(新教师类)(20120007120007)

作者简介: 赵晓亮(1978—), 男, 辽宁沈阳人, 讲师, 博士, 研究方向: 油藏数值模拟、试井分析

质,从而影响裂缝的起裂方式和延伸路径<sup>[8-11]</sup>. 北美页岩压裂实践经验表明,岩石脆性越高,压裂越易形成复杂缝网,随着脆性的降低,压裂裂缝趋近于对称的两翼裂缝<sup>[12-14]</sup>,如图 2 所示. 对于不同的裂缝形态,将产生不同的渗流规律、压力响应特征及不同的增产效果<sup>[14,15]</sup>.

本研究采用数值试井方法,参考长庆油田典型低渗透油藏体积压裂井施工设计报告,结合油田实际参数,建立了直井体积压裂渗流数值模拟模型,并分析了不同裂缝形态时的压力响应特征,及压力响应曲线的差异,还分析了产生差异的原因. 同时,分析了不同储层参数对压力曲线的影响规律,如表皮因子、裂缝半长等. 这可为体积压裂压后裂缝形态的监测和评估提供技术参考.

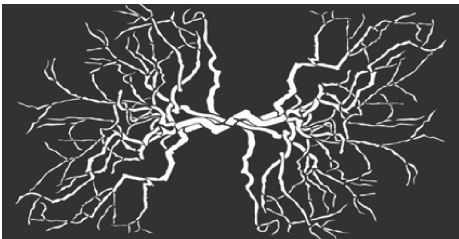


图 1 体积压裂裂缝形态

裂缝形态示意图		裂缝闭合剖面
缝网		
缝网		
缝网与多缝过渡		
缝网与多缝过渡		
多缝		
两翼对称		
两翼对称		

图 2 岩石力学脆性与裂缝形态的关系

1 体积压裂直井渗流模型建立

长庆油田典型油藏的体积压裂井存在同层多簇压裂和多层压裂现象. 本研究分别建立了体积压裂同层和多层模型. 模型分为两翼缝压裂数值模型和裂缝网络数值模型,分别如图 3 和图 4 所示. 两翼裂缝形态采用局部网格加密技术进行模拟,裂缝网络采用双重介质模型模拟. 模型中流体和相渗参数取自区块实际测试数据.

2 压力响应特征分析

2.1 两翼缝时压力响应特征分析

在两翼缝时,建立了三个模型,包括单层压裂、两层压裂、同层多段压裂模型等,模拟结果如图 5 所示.

体积压裂形成两翼缝时,试井曲线表现为有限

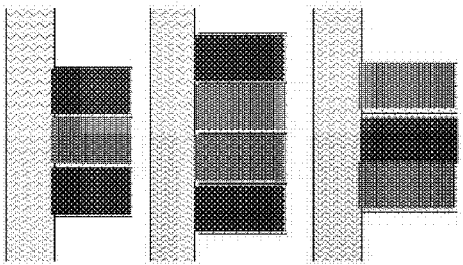


图 3 两翼缝压裂数值模型

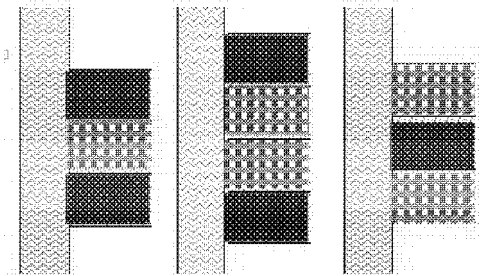


图 4 裂缝网络压裂数值模型

导流的压力响应特征. 曲线流动阶段分为压力和压导曲线斜率为 1 的井储段、压导曲线斜率为 0.5 的裂缝线性流段、压导曲线为水平的油藏径向流和边界响应段. 两翼缝试井曲线特征表现为随着压裂簇的增加,早期段、双线性流段出现时间变早;但有无隔层对试井曲线影响不大,如图 5(a)所示.

当两层裂缝半长不同时,试井曲线主要差异出现在早期段. 随着单层裂缝半长的增加,导流能力增强,线性流段出现时间变早,压力和压力导数曲线右移;其对后期基本无影响,如图 5(b)所示.

对于单层的两翼缝模型,随着裂缝半长的增加,早期段影响不大,油藏径向流段随半长的增加出现时间变晚,如图 5(c)所示.

随着表皮系数增加,早期段发生明显变化,表皮越大,早期段曲线越向上凸起形成驼峰,峰值大小取决于  $C_D e^{2S}$ . 由于表皮系数  $S$  位于指数位置,因此,表皮系数是影响峰值大小的主要因素,如图 5(d)所示.

导流能力响应特征表现为随着裂缝导流能力的增加,试井曲线的双线性流特征越来越明显,如图 5(e)所示.

2.2 裂缝网络时压力响应特征分析

体积压裂形成裂缝网络时,裂缝采用双重介质模型模拟. 研究建立了三个模型,包括单层压裂、两层压裂、同层多段压裂模型等,如图 6 所示.

裂缝网络模型井储段特征明显,导数下降幅度较大;裂缝流动段裂缝网络出现双重介质特征;对于外区流动段,裂缝网络出现较长的过渡段. 有无

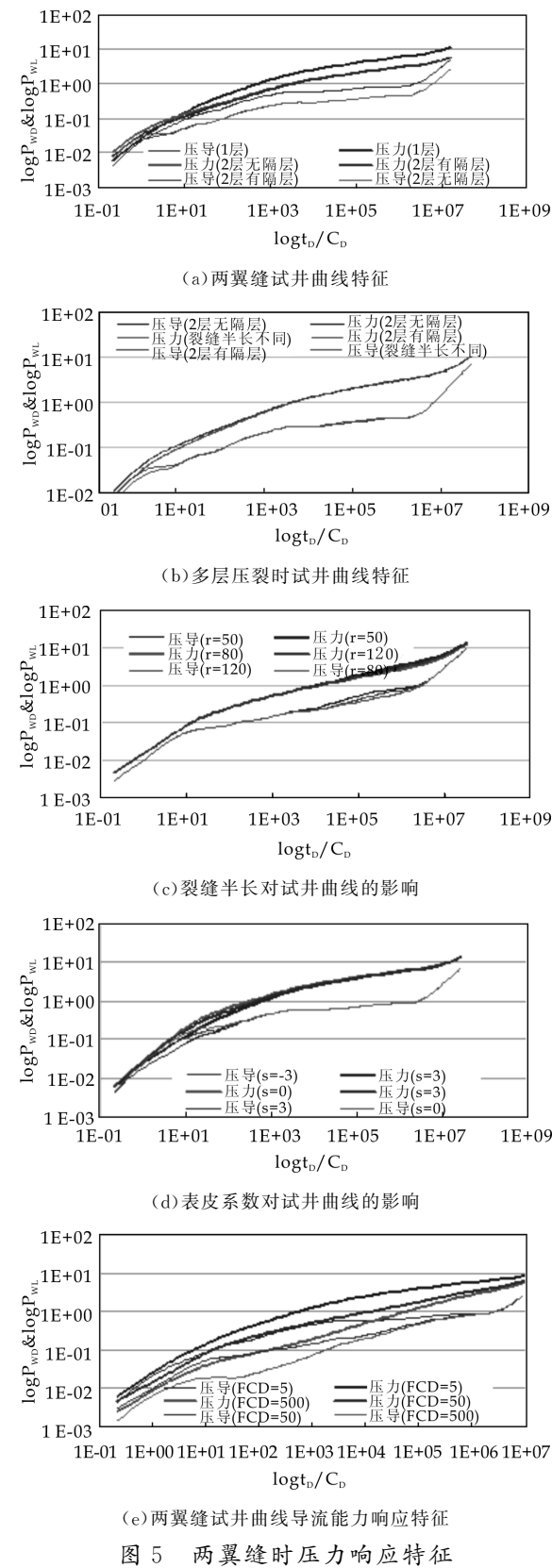


图 5 两翼缝时压力响应特征

隔层对试井曲线影响不大,如图 6(a)所示。

裂缝网络模型试井曲线中晚期表现为径向复合油藏的压力响应特征。当两层裂缝半长不同时,试井曲线早期段压力和压力导数曲线右移,外区径向流出现时间变早,如图 6(b)所示。

裂缝半长的增加,对早期段影响不大,径向流段随半长的增加出现时间呈向后推迟趋势,如图 6(c)所示。

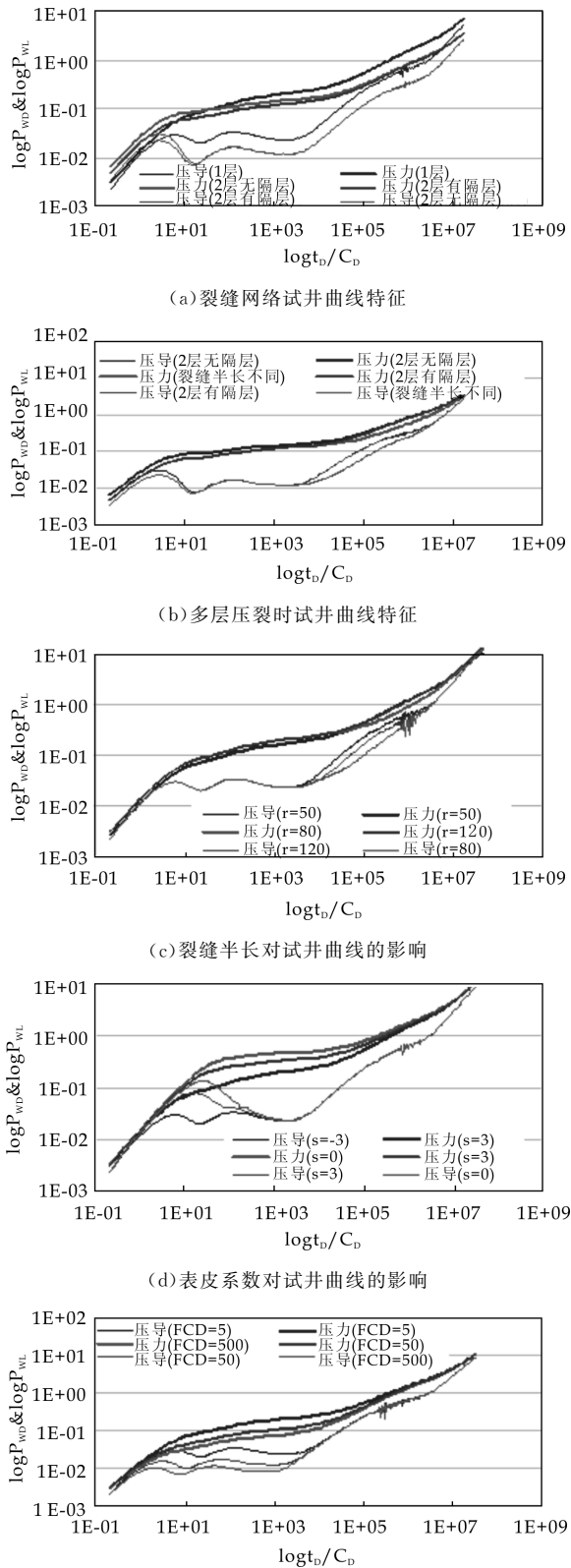


图 6 裂缝网络时压力响应特征

随着表皮系数增加,早期段发生明显变化,表

皮系数越大,早期段曲线越向上凸起,如图 6(d)所示。

导流能力响应特征表现为随着裂缝导流能力的增加,试井曲线的双线性流特征越来越明显,如图 6(e)所示。

### 2.3 两翼缝和裂缝网络试井曲线特征对比分析

由不同裂缝形态的压力响应特征可知,两翼缝和裂缝网络试井曲线具有明显的区别。由该区别可以评价体积压裂后储层改造效果。其中,两翼缝和裂缝网络主要区别如图 7 所示。

(1)井储段:裂缝网络模型井储段特征明显,导数下降幅度较大。

(2)裂缝流动段:两翼缝曲线表现为有限导流特征,裂缝网络出现双重介质特征。

(3)外区流动段:都出现径向流段,裂缝网络出现较长的过渡段。

(4)边界:模型为不渗透边界,两种情况边界响应特征相同。

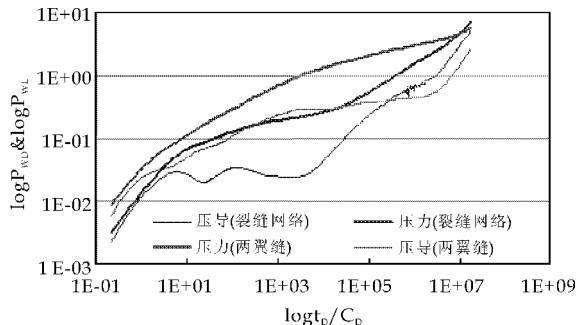


图 7 两翼缝和裂缝网络试井曲线特征区别

## 3 结论

对于超低渗油藏,因其储层致密、渗透率低,后经体积压裂后形成复杂缝网,将增大改造体积,提高初期产量。

本研究采用数值试井方法,研究了不同裂缝形态时的压力响应特征,并得出以下结论。

(1)根据岩石脆性不同,体积压裂后会形成不同的裂缝形态。如果脆性大,将形成裂缝网络;如果脆性小,将形成以两翼缝为主导的裂缝发育形态。

(2)当压裂形成两翼缝时,压力响应特征表现为明显的有限导流压力响应特征。随着压裂簇的增加,早期段、双线性流出现时间变早;有无隔层对试井曲线影响不大。

(3)当形成裂缝网络时,压力响应特征表现为双重介质和复合油藏的压力响应特征。随着压裂簇

的增加,早期段压力导数表现出下凹的特征;有无隔层对试井曲线影响不大。

(4)裂缝网络和两翼缝压力响应特征具有明显的区别,可以根据压力响应特征来判断体积压裂后裂缝的形态。

## 参考文献

- [1] M. J. Mayerhofer, Pinnacle E. P. Lolon, Carbo Ceramics, et al. What is stimulated reservoir volume[C]//SPE Shale Gas Production Conference. Fort Worth, Texas, USA; Society of Petroleum Engineers, 2008:16-18.
- [2] 徐梦雅,廖新维,刘姣姣. 储层应力敏感性对致密气藏压裂水平井试井分析的影响[J]. 陕西科技大学学报, 2012, 30(5):57-61.
- [3] M. J. Mayerhofer, E. P. Lolon. Integration of microseismic-fracture-mapping results with numerical fracture network production modeling in the barnett shale[C]//SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Lafayette, Louisiana, USA; Society of Petroleum Engineers, 2009:1-8.
- [4] 张艳玉,李卫东,崔国亮,等. 低渗透双重介质油藏试井解释模型[J]. 陕西科技大学学报, 2012, 30(3):65-69.
- [5] 廖新维,刘尉宁,陈钦雷. 裂缝性油藏水平井试井分析研究[J]. 油气井测试, 1993(2):11-21.
- [6] Mayerhofer M. J., Bolander J. L., Williams L. I., et al. Integration of microseismic fracture mapping, fracture and production analysis with well interference data to optimize fracture treatments in the overton field[C]//The 2005 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. East Texas, USA; Society of Petroleum Engineers, 2005:9-12.
- [7] Cipolla C. L., Warpinski N. R., Mayerhofer M. J., et al. The relationship between fracture complexity, reservoir properties, and fracture treatment design[C]//The SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver, USA; Society of Petroleum Engineers, 2008:105-116.
- [8] Cipolla C. L., Peterman F., Creegan T., et al. Effect of well placement on production and frac design in a mature tight gas field[C]//The 2005 SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Dallas, Texas, USA; Society of Petroleum Engineers, 2005:8-21.
- [9] 姚 军,李爱芬,陈月明,等. 盒状砂岩油藏中水平井试井分析方法[J]. 石油学报, 1997, 18(3):105-109.
- [10] 李晓平,沈燕来,刘启国,等. 双重介质油藏水平井试井分析方法[J]. 西南石油学院学报, 2001, 23(5):16-18.
- [11] 张奇斌,张同义,廖新维. 水平井不稳定试井分析理论及应用[J]. 大庆石油地质与开发, 2005, 24(5):59-61.
- [12] 李树松,段永刚,陈 伟,等. 压裂水平井多裂缝系统的试井分析[J]. 大庆石油地质与开发, 2006, 25(3):67-69.
- [13] 姚 军,殷修杏,樊冬艳,等. 低渗透油藏的压裂水平井三线性流试井模型[J]. 油气井测试, 2011, 20(5):1-5.
- [14] 石国新,聂仁仕,路建国,等. 2区复合油藏水平井试井模型与实例解释[J]. 西南石油大学学报, 2012, 34(5):99-106.
- [15] 任 龙,苏玉亮,王文东,等. 分段多簇压裂水平井渗流特征及产能分布规律[J]. 西安石油大学学报, 2013, 28(4):55-59.



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0093-04

# 超高压处理对酥梨浊汁多酚氧化酶活性和色差的影响

刘树兴, 魏送送, 常大伟

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**通过单因素及正交组合实验设计研究了超高压压力、温度以及保压时间对酥梨浊汁多酚氧化酶和色差的影响. 结果表明各因素对多酚氧化酶和色差的影响顺序均为超高压压力>温度>保压时间, 得出超高压处理的条件为超高压压力 400 MPa、温度 40 ℃和保压时间 10 min. 该条件下酥梨浊汁的色差和多酚氧化酶剩余酶活分别为 1.44 和 34.20%.

**关键词:**超高压; 梨浊汁; 多酚氧化酶

**中图法分类号:**TS 255.1      **文献标识码:**A

## Effect of ultra-high pressure treatment on polyphenol oxidase and color in crisp pear cloudy juice

LIU Shu-xing, WEI Song-song, CHANG Da-wei

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

**Abstract:** The influences of ultra-high pressure, temperature and the time on the color and polyphenol oxidase (PPO) in crisp pear cloudy juice were investigated by single factor and orthogonal experiments. The impact order of ultra-high pressure technique on the PPO and color were as follows: the pressure>temperature>the time. The optimal parameters were as follows: high pressure was 400 MPa, temperature was 40 ℃ and the time was 10 min. The color and PPO residual activity of pear cloudy juice were 1.44 and 34.20% respectively in these conditions.

**Key words:** ultra-high pressure; pear cloudy juice; polyphenol oxidase

0 引言

超高压 (Ultra-High Pressure Processing, UHP) 是将食品物料包装完好后, 放入液体介质 (如水、油等) 中, 使用 100-600 MPa 的压力, 在常温或低温条件下保压一定时间, 使食品中的高分子物质结构发生变化从而改变食品的性质<sup>[1]</sup>. 高压仅作用于食品中大分子物质, 对于品种的小分子营养物质无影响, 对热敏性果汁草莓汁、哈密瓜汁进行超高压处理后, 获得的果汁符合国家卫生标准要求, 并且具有良好的口味和品质<sup>[2,3]</sup>.

近年来关于超高压对于酶的作用的研究增多, 陶敏等<sup>[4]</sup>发现菠萝汁中的菠萝蛋白酶随压力的升

\* 收稿日期: 2014-03-11  
基金项目: 陕西省科技厅科研计划项目 (2012JQ3013)  
作者简介: 刘树兴 (1962—), 男, 河南新乡人, 教授, 研究方向: 食品加工及食品添加剂开发

高先下降后上升,在 300 MPa、20 ℃ 条件下保压 10 min 相对酶活力增加到 120%,低压条件下压力激活酶的活性. Ángela 指出在苹果清汁在 300 MPa 下处理可以较好地保持果汁的营养价值和品质<sup>[5]</sup>. 对于引起果汁酶促褐变的多酚氧化酶(PPO)的研究方面,江俊<sup>[6]</sup>对树莓 PPO 研究发现随压力的升高酶活降低,600 MPa,保压 45 min 处理后树莓 PPO 剩余酶活为 40.976%,而袁根良等<sup>[7]</sup>对香蕉果肉在 480 MPa、55 ℃、保压时间 10 min 超高压处理条件下,PPO 活性可降至 0.90%. 本实验以酥梨浊汁的色差和 PPO 活性为对象,研究超高压压力、温度以及保压时间对它们的影响,以期对酥梨浊汁超高压护色技术的研究提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

陕西蒲城酥梨(4 ℃ 下冷藏);购于陕西西安辛家庙果蔬批发市场.

磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、硫酸铵、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  均为分析纯试剂(天津市天力化学试剂有限公司);邻苯二酚、聚乙烯吡咯烷酮(PVPP)、聚乙二醇、亚硫酸氢钠均为分析纯试剂(天津市科密欧化学试剂有限公司).

### 1.2 仪器与设备

HH-S6 型 电热恒温水浴锅(北京科伟永兴仪器有限公司);H-1850R 高速冷冻离心机(长沙湘仪离心仪器有限公司);JYLC012 九阳料理机(山东九阳股份有限公司);Sartorius AC pH-10 酸度计(北京赛多利斯仪器系统有限公司);Bs323s 电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司);BCD-19LTD IA 电冰箱;UV-2600 紫外可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司);CM-5 型色差仪(日本 Minolta 公司);DZ-500 2S 双室真空包装机(星火(中国)包装机械有限公司);HPP L3-600/3 超高压设备(天津市华泰森森生物工程技术有限公司).

### 1.3 方法

#### 1.3.1 PPO 的提取及活性测定

PPO 提取采用 Christiane Queiroz 等<sup>[8]</sup>的方法并进行部分改进. 酥梨去皮、核,切成 3~4 mm 大小,取 100 g 梨肉,加 50 mL、0.2 mol/L、pH 6.5 的磷酸盐缓冲溶液(含 1% 聚乙二醇,1% PVPP),用九阳料理机,迅速搅拌均匀,于 4 ℃ 下 10 000 r (9 686×g)离心 30 min,取上清液,迅速加硫酸铵

至 95% 饱和度,再次在 4 ℃ 下 10 000 r 离心 30 min,弃去上清液,沉淀用 5 mL (0.2 mol/L) pH 为 6.5 的磷酸盐缓冲溶液,分 4 次溶解,置于 4 ℃ 冰箱中保存 24 h,为粗酶液.

取 2.4 mL、50 mM 的邻苯二酚溶液(溶剂为 0.2 mol/L、pH 6.5 的磷酸盐缓冲溶液),加 0.6 mL 粗酶液,室温静置 30 min,使用紫外分光光度计扫描其的最大吸收波长<sup>[9]</sup>.

取 2.4 mL、50 mM 的邻苯二酚溶液(溶剂为 0.2 mol/L、pH 6.5 的磷酸盐缓冲溶液),加 0.6 mL 粗酶液,立即在 410 nm 下测其活力. 一个酶活单位定义为酶在每分钟内引起吸光度变化 0.001OD<sup>[10]</sup>.

#### 1.3.2 色差测定

使用 CM-5 型色差仪进行分析. 其中:  $L^*$  值代表亮度,并且  $L^*$  值升高表示亮度越大;  $a^*$  值显示的是有色物质的红绿偏向,正值代表颜色偏向红色,负值则是偏向绿色,且绝对值越大表示偏向程度越大;  $b^*$  值则代表有色物质的颜色的黄蓝偏向,正值越大越偏向黄色,负值越大越偏向蓝色.

总色差  $\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$ ;  $\Delta L = L_0 - L_t$ ;  $\Delta a = a_0 - a_t$ ;  $\Delta b = b_0 - b_t$ <sup>[11]</sup>.

$L_0$ : 时间( $t$ ) 为 0 时(即初始时)物质的  $L^*$  值(亮度);  $L_t$ : 在时间  $t$  时,物质的  $L^*$  值;  $a_0$ : 初始  $a^*$  值,  $a_t$ :  $t$  时所测的  $a^*$  值;  $b_0$ : 初始  $b^*$  值,  $b_t$ :  $t$  时所测的  $b^*$  值.

#### 1.3.3 单因素实验

##### (1) 超高压压力对梨汁褐变的影响

将梨去皮、核,切成块,经微波功率 720 W、处理时间 20 s、用 3 mM 抗坏血酸浸泡 15 min 预处理,然后打浆,粗虑制得梨浊汁,装入超高压专用袋中(每袋装 100 mL 梨浊汁),迅速用真空包装机热封,在常温、保压时间 10 min 条件下,分别于 100~600 MPa(间隔 100 MPa)压力条件下对果汁进行处理. 处理后的果汁立即提取 PPO 并测其活性,并测果汁的色差.

对照为加入 0.2% 亚硫酸氢钠制得的梨汁.

##### (2) 超高压环境温度对梨汁褐变的影响

将梨去皮、核,切成块,经微波预处理,然后打浆,粗虑制得梨浊汁,装入超高压专用袋中(每袋装 100 mL 梨浊汁),迅速用真空包装机热封,在 400 MPa、保压时间 10 min 条件下,分别于 20 ℃~60 ℃(间隔 10 ℃)温度条件下对果汁进行处理. 处理后的果汁立即提取 PPO 测其活性并测果汁的色差.

(3)超高压保压时间对梨汁褐变的影响

将梨去皮、核,切成块,经微波预处理,然后打浆,粗滤制得梨浊汁,装入超高压专用袋中(每袋装 100 mL 梨浊汁),迅速用真空包装机热封,在 400 MPa、常温条件下,分别保压 5~25 min(间隔 5 min)处理.处理后的果汁立即提取 PPO 测其活性并测果汁的色差.

1.3.4 二次回归正交组合实验设计

在单因素实验基础上,采用三因素二次回归正交组合实验设计,研究压力、温度、保压时间 3 因素对梨浊汁 PPO 活性、色差的影响.

2 结果与讨论

2.1 超高压压力对梨汁 PPO 活性和色差的影响

由图 1 可知,在常温、保压时间 10 min 的条件下,色差和 PPO 活性随超高压压力的增大而降低,与袁根良等研究香蕉果肉 PPO 酶活随压力的增加呈下降的趋势相似,本实验中酥梨 PPO 活性基本呈直线下降,但香蕉果肉 PPO 处理压力达到 500 MPa 后酶活的下降趋势变缓<sup>[7]</sup>,这是原料的性能决定的.PPO 活性的变化是因为高压对蛋白质的构象作用,使其活性部位的结构发生改变,导致蛋白质变性,从而降低 PPO 活性,实现抑制酶促褐变的目的,获得色值较好的产品.色差随压力的增大而降低,是由于压力升高降低酶促褐变引起的.由图看出,超高压压力在 300~500 MPa 范围内较好降低 PPO 活性获得色差在 1.50(肉眼观察无变化)左右的果汁.

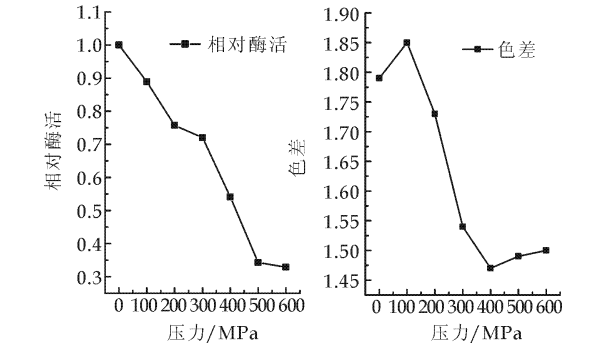


图 1 超高压压力对 PPO 活性和色差的影响

2.2 超高压保压时间对梨汁 PPO 活性和色差的影响

在 400 MPa、常温条件下,PPO 活性随时间的延长而降低,在 15 min 后下降趋势缓慢对 PPO 活性无显著影响,同样曾庆梅等<sup>[12]</sup>指出梨汁中 PPO 活性随保压时间的延长活性减小,并在 18 min 前下降速度快之后速度变缓慢,因此,保压时间应该

存在最小值,当大于这个最小值时,高压对 PPO 活性的影响就由其它条件(压力、温度等)决定色差随时间的延长而降低,说明超高压作用时间越长果汁的品质越好,所以,为了保持果汁的新鲜品质超高压处理时间选择为保压 10~20 min 作用.

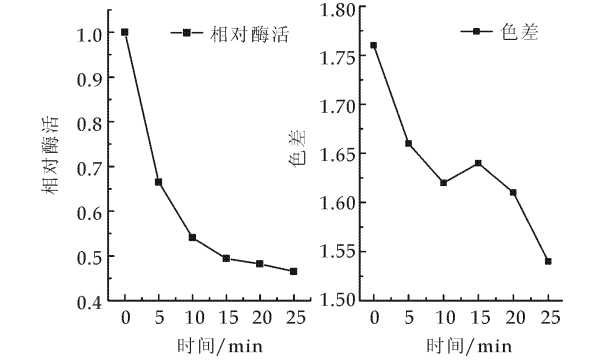


图 2 超高压保压时间对 PPO 活性和色差的影响

2.3 超高压温度对梨汁 PPO 活性和色差的影响

在超高压对酶的处理中,处理环境温度的变化对酶活的有极显著的影响,一般在超高压协同 40℃以上温度,可有效钝化 PPO 的活性<sup>[12]</sup>.在 400 MPa、保压 10 min 条件下,由图 3 可知,梨汁中 PPO 活性在 30℃有一个极大值,这是由酥梨 PPO 的最适温度为 35℃的性质决定的,在 40℃以上温度 PPO 活性和色差均呈线性下降.因此,选择超高压温度的水平范围是 30℃~50℃.

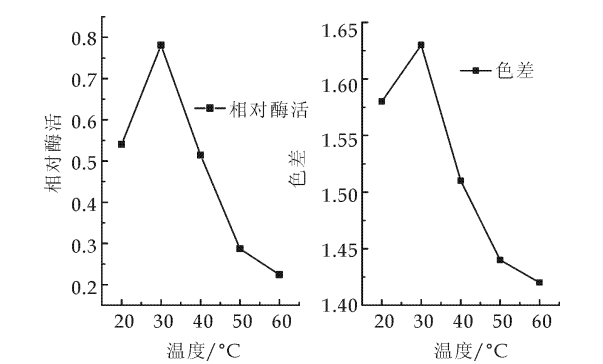


图 3 超高压温度对 PPO 活性和色差的影响

2.4 三元二次回归正交组合试验

在单因素的基础上,设计三元二次正交组合实验,因素水平设计如表 1 所示.

表 1 因素水平表			
编码	X <sub>1</sub> 压力 /MPa	X <sub>2</sub> 温度 /℃	X <sub>3</sub> 保压时间 /min
1. 215	521.5	52.15	21.08
1	500	50	20
0	400	40	15
-1	300	30	10
-1. 215	278.5	27.85	8.93

按照正交组合试验设计所得结果如表 2 所示.

表 2 试验设计及结果

试验号	X <sub>1</sub> 压力 /MPa	X <sub>2</sub> 温度 /℃	X <sub>3</sub> 时间 /min	色差 △E	剩余酶活 /%
1	1	1	1	1.61	22.4
2	1	1	—1	1.78	34.3
3	1	—1	1	1.76	19.5
4	1	—1	—1	1.83	19
5	—1	1	1	1.85	54.1
6	—1	1	—1	1.81	46.5
7	—1	—1	1	1.86	28.7
8	—1	—1	—1	1.93	27.8
9	1.215	0	0	1.54	21.12
10	—1.215	0	0	1.92	51.4
11	0	1.215	0	1.57	35.14
12	0	—1.215	0	1.62	29.48
13	0	0	1.215	1.53	48.2
14	0	0	—1.215	1.61	30.1
15	0	0	0	1.44	34.2

以色差为指标,表 2 中实验结果最优的为 15 号实验即 400 MPa 压力、40 ℃、15 min 条件下处理,其次是 13 号实验:处理条件时 400 MPa 压力、40 ℃、21.08 min,9 号实验:521.5 MPa 压力、40 ℃、15 min.

表 3 回归统计表

Multiple R	R Square	Adjusted RSquare	标准误差	观测值
0.914 905	0.837 051	0.543 743	7.868 203	15

由表 3 可知,回归模型的复相关系数  $R=0.914\ 905$ ,说明所建立的回归方程有显著性,所建立的回归方程能很好的解释这个模型.

表 4 回归分析结果表

	Coefficiens	标准误差	tStat	P-value
Intercept	37.568 09	5.176 37	7.257 612	0.000 776
$x_1$	—9.010 79	2.377 497	—3.790 03	0.012 758
$x_2$	6.316 112	2.377 497	2.656 623	0.045 066
$x_3$	1.743 126	2.377 497	0.7331 77	0.496 363
$x_1x_2$	—3.237 5	2.781 83	—1.163 8	0.297 015
$x_1x_3$	—2.487 5	2.781 83	—0.894 2	0.412 187
$x_2x_3$	—0.712 5	2.781 83	—0.256 13	0.808 057
$x_1^2$	—1.634 89	3.767 872	—0.433 9	0.682 443
$x_2^2$	—4.311 04	3.767 872	—1.144 16	0.304 359
$x_3^2$	0.323 102	3.767 872	0.085 752	0.934 992

由表 4 可知,回归系数(Coefficients)依次为:37.568,—9.011,6.316,1.743,—3.238,—2.488,—0.713,—1.635,—4.311,0.323,所以回归方程的表达式为:

$$y = 37.568 - 9.011x_1 + 6.316x_2 + 1.743x_3 - 3.238x_1x_2 - 2.488x_1x_3 - 0.713x_2x_3 - 1.635x_1^2 - 4.311x_2^2 + 0.323x_3^2$$

根据表中偏回归系数的:“tStat”和“P-value”可知,偏回归系数  $x_1$ 、 $x_2$  对应 P-value 均在 0.01 和 0.05 之间,所以因素  $x_1$ 、 $x_2$  对 PPO 活性有显著(\*)的影响,其它因素对 PPO 活性无显著影响.在

实验范围内,关于超高压处理对梨汁 PPO 活性的影响,在偏回归方程系数中一次项的绝对值为  $x_1 > x_2 > x_3$ ,说明压力的影响最大,而保压时间的影响最小.

3 结论

超高压压力、保压时间、环境温度对酥梨浊汁中 PPO 剩余酶活的回归分析中,因素  $x_1$ 、 $x_2$  对 PPO 活性均有显著(\*)的影响,且 PPO 因素的影响顺序为超高压压力>环境温度>保压时间.

利用正交组合设计分析超高压处理对酥梨浊汁中色差 PPO 活性的影响,得出超高压处理的工艺条件为压力 400 MPa、40 ℃、保压时间 10 min.该条件下酥梨浊汁的色差、PPO 剩余酶活分别为 1.44 和 34.20%.

参考文献

[1] 闰雪峰.超高压处理对树葛汁杀菌效果影响的研究[D].北京:中国农业机械化科学研究院,2010.

[2] 潘 见,曾庆梅,谢慧明,等.草莓汁的超高压杀菌研究[J].食品科学,2004,25(1):31-34.

[3] 马永昆,刘 威,胡小松.超高压处理对哈密瓜汁品质酶和微生物的影响[J].食品科学,2005,26(12):144-147.

[4] 陶 敏,潘 见,张文成,等.超高压处理对菠萝汁中菠萝蛋白酶活性的影响[J].食品科学,2013,34(15):162-165.

[5] Suárez-Jacobo Á, Rüfer C E, Gervilla R, et al. Influence of ultra-high pressure homogenisation on antioxidant capacity, polyphenol and vitamin content of clear apple juice[J]. Food chemistry, 2011, 127(2):447-454.

[6] 江 俊,张 燕,廖小军,等.高静压钝化树莓多酚氧化酶的动力学分析[J].食品工业科技,2010,31(11):127-129.

[7] 袁根良,杨公明,余 铭,等.超高压处理对香蕉果肉多酚氧化酶和过氧化物酶活性抑制的研究[J].食品科学,2010,31(10):64-68.

[8] Queiroz C, Da Silva A J R, Lopes M L M, et al. Polyphenol oxidase activity, phenolic acid composition and browning in cashew apple (Anacardium occidentale L.) after processing[J]. Food Chemistry, 2011, 125(1):128-132.

[9] 张百刚.红枣多酚氧化酶(PPO)特性及抑制其酶促褐变的研究[D].西安:陕西师范大学,2006.

[10] Mishra B B, Gautam S, Sharma A. Purification and characterisation of polyphenol oxidase (PPO) from eggplant (Solanum melongena) [J]. Food Chemistry, 2012, 134 (4):1 855-1 861.

[11] Cruz R, Vieira M C, Silva C L M. Modelling kinetics of watercress (Nasturtium officinale) colour changes due to heat and thermosonication treatments [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2007, 8(2): 244-252.

[12] 曾庆梅,潘 见,谢慧明,等.超高压处理对多酚氧化酶活性的影响[J].高压物理学报,2004,18(2):144-148.



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0097-04

# 人工接种发花对茯砖茶主要质量指标的影响

秦俊哲, 罗 冰, 殷 红, 任金玫

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为了探索茯砖茶发花过程的不同阶段微生物及茶叶主要功效成分变化,试验在不同的接种环节进行人工接种,从发花初期(4 d)开始,每两天取样一次,进行剖面观察,活菌计数,同时,对茶多酚、氨基酸、茶多糖进行测定.结果表明,在压制前这一环节接种能显著提高冠突散囊菌数量,促进发花,缩短发花周期.茯砖茶发花过程中茶多酚和游离氨基酸含量呈降低趋势,茶多糖含量呈上升趋势,该质量指标的变化均与发花过程中微生物活动相关.

**关键词:**冠突散囊菌;茯砖茶;茶多酚;游离氨基酸;茶多糖

**中图法分类号:**TS272.5<sup>+</sup>4      **文献标识码:**A

## Effects of the main quality index during the processing of *Eurotium cristatum*-fermented “Fu” brick tea artificially

QIN Jun-zhe, LUO Bing, YIN Hong, REN Jin-mei

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

**Abstract:**In order to explore the variation of microbial and the tea main efficacy components at different stages on the “Fu” brick tea in the processing of fermentation. In this paper, *Eurotium cristatum* was inoculated into “Fu” brick tea in different inoculation links. The viable count was measured and the sections of tea was observed from the early fermentation (4 d) sampling the tea every two days. At the same time, the tea components, such as polyphenol, amino acids, tea polysaccharide were determined. Results showed that the number of *Eurotium cristatum* was increased and shorten the fermentation period obviously in the link which inoculated before pressing. The contents of the polyphenol and amino acids was decreased, the tea polysaccharide was increased during the processing of fermentation. And the variation of the main quality index are associated with microbial activity during the processing of fermentation.

**Key words:***Eurotium cristatum*; “Fu” brick tea; the polyphenol; amino acids; the tea polysaccharide

## 0 引言

茯砖茶是黑茶的一种,属于后发酵茶,茯砖茶以黑毛茶为原料,经过毛茶筛分、半成品拼配、汽蒸渥堆、压制成型、发花干燥和成品包装等工艺制成<sup>[1]</sup>.发花是茯砖茶生产的关键环节,该过程促使有益微生物冠突散囊菌大量繁殖,是形成茯砖茶特有品质和功效的关键所在<sup>[2]</sup>.冠突散囊菌俗名“金花菌”,“金花”多少被视为检查茯砖茶品质好坏的唯一标志.

传统的茯砖茶发花均为自然发花,也有添加天然助发花剂<sup>[3]</sup>,如茶末,由于老茶末中冠突散囊菌活性较低,同时菌种纯度无法保证,以致发花效果不理想.以上发花方式均不能保证发花质量,以致茯砖茶的生产存在着发花周期长、发花质量差、杂菌污染率高等问题.为此,本试验采用人工接种纯菌种发酵剂,在不同的生产环节接种,以期找到改进茯砖茶生产工艺的新方法.同时在发花的不同时期连续取样,对微生物的生长以及茶叶理化指标进行试验分析,探索茯砖茶中微生物活动与理化成分之间的联系,以期对后续在生产中提高茯砖茶品质有所参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验时间和地点

2013 年 7 月至 9 月于咸阳泾渭茯茶有限公司完成.

### 1.2 试验材料

黑毛茶(泾渭茯茶提供)、发酵剂(用于人工接种,实验室自制)、改良 PDA 培养基(用于对冠突散囊菌数量进行测定).

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 试验设计与取样<sup>[4]</sup>

试验分为三个不同处理方式:1 是对照,不接种;2 是渥堆前接种;3 是压制前接种.2 组和 3 组接种量一致.从发花初期(4 d)开始取样至发花结束(16 d),每两天对微生物进行测定,每四天对茶多酚、游离氨基酸总量、茶多糖进行测定.

为保证取样的相对一致性、代表性和试验的准确性,试验所用的发花样和成品茶均是在同一批茯砖茶处理组中随机取样,取样后快速进行样品处理和相关指标测定.

#### 1.3.2 茯砖茶发花过程中微生物数量的测定

采用多点取样的方法,称取茶样 5.000 g,置入 250 mL 装有玻璃珠的 95 mL 的无菌生理盐水中,在 150 r/min 的摇床上震荡 60 min,运用稀释涂布平板法进行逐级稀释与涂布培养<sup>[5]</sup>,三天后对平板长出的菌落形态与数量进行观察和描述.

#### 1.3.3 茯砖茶发花过程中相关理化指标的测定

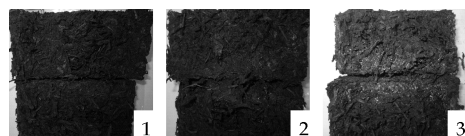
茶汁的制备:称取 1.00 g 茶样,加沸水 85 mL,在沸水浴中浸提 45 min(每 10 min 摇一次)趁热过滤,冷却后定容至 100 mL.茶多糖测定时将上述茶汁进行适度稀释.

茶多酚总量测定采用酒石酸铁比色法<sup>[6]</sup>;茶多糖测定采用苯酚硫酸法<sup>[7]</sup>;游离氨基酸总量采用茚三酮比色法<sup>[8]</sup>.

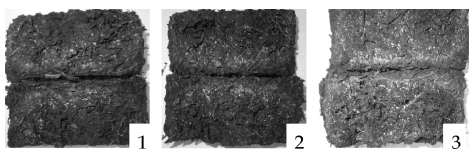
## 2 结果与讨论

### 2.1 不同时期茶叶剖面的变化

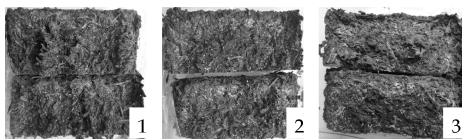
图 1 为不同发花时期茯砖茶剖面图组,1 为对照组,2 为渥堆前接种组,3 为压制前接种组.由上图可以看出,相较于自然发花的茯砖茶,人工接种



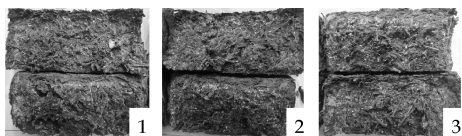
(a)发花初期(4 d)



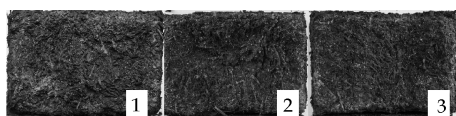
(b)发花中期(8 d)



(c)发花后期(12 d)



(d)发花结束期(16 d)



(e)成品茶剖面

图 1 茯砖茶不同时期剖面图

的茯砖茶发花稳定,第四天处理组 3 开始能产生大

量金花,处理组 2 有少量黄色金花生成,而对照组 1 仅有极少量白色菌丝生成,到发花中期 1 和 2 两处理组均金花茂盛,整个发花过程发花量和均匀度,3>2>1. 分析原因,可能是处理组 2 接种的发酵剂(含大量冠突散囊菌活菌),冠突散囊菌孢子在渥堆时已开始萌发,由于萌发的菌丝耐热性差,在二次汽蒸时萌发菌丝被杀死,而处理组 3 加入发酵剂后,直接压制发花,随着适宜的发花条件,快速产生大量金花.对照组 1 由于未添加发酵剂,初始冠突散囊菌活菌基数低,发花相对迟缓,总体发花率不稳定,冠突散囊菌数量较低.

2.2 微生物数量的变化

本试验茯砖茶发花过程中,主要存在以下四种微生物:冠突散囊菌、黑曲霉、酵母菌、枯草芽孢杆菌.如表 1 所示,发花初期,处理组 3 产生少量冠突散囊菌,组 2 仅有极少量冠突散囊菌,对照组 1 无冠突散囊菌,随着发花时间推移,冠突散囊菌大量繁殖,发花中期(6 d),酵母菌开始生长,同时出现黑曲霉,黑曲霉持续存在直到发花结束期,发花过程中对照组 1 偶尔会生长枯草芽孢杆菌.

表 1 茯砖茶发花中微生物的种类及数量

发花 天数 /d	处理组	冠突散囊 菌数量 /(cfu/g)	黑曲霉 数 量 /(cfu/g)	酵母菌 数 量 /(cfu/g)	枯草芽孢 杆菌数量 /(cfu/g)
4	1	—	—	—	—
	2	1.0×10 <sup>2</sup>	—	—	1.0×10 <sup>3</sup>
	3	2.0×10 <sup>3</sup>	—	—	—
6	1	—	1.0×10 <sup>4</sup>	2.0×10 <sup>3</sup>	—
	2	2.0×10 <sup>4</sup>	—	1.0×10 <sup>4</sup>	—
	3	6.0×10 <sup>4</sup>	—	—	—
8	1	3.0×10 <sup>4</sup>	—	—	2.0×10 <sup>4</sup>
	2	2.8×10 <sup>5</sup>	2.0×10 <sup>4</sup>	3.0×10 <sup>4</sup>	—
	3	1.7×10 <sup>5</sup>	—	—	—
10	1	2.1×10 <sup>5</sup>	—	—	—
	2	2.4×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>4</sup>	—	—
	3	4.8×10 <sup>5</sup>	—	—	—
12	1	1.9×10 <sup>5</sup>	2.0×10 <sup>4</sup>	—	—
	2	3.4×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>4</sup>	—	—
	3	6.1×10 <sup>5</sup>	—	—	—
14	1	3.4×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>4</sup>	—	1.0×10 <sup>4</sup>
	2	3.9×10 <sup>5</sup>	—	—	—
	3	6.4×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>4</sup>	1.0×10 <sup>4</sup>	—
16	1	3.9×10 <sup>5</sup>	—	1.0×10 <sup>4</sup>	6.0×10 <sup>4</sup>
	2	4.5×10 <sup>5</sup>	—	—	—
	3	7.1×10 <sup>5</sup>	—	—	—
成品茶	1	5.0×10 <sup>5</sup>	1.4×10 <sup>6</sup>	—	5.0×10 <sup>4</sup>
	2	7.0×10 <sup>5</sup>	—	—	—
	3	8.5×10 <sup>5</sup>	1×10 <sup>5</sup>	—	—

注:—表示未分离到此种微生物.

总体来看,杂菌污染率组 3<2<1,同时冠突散囊菌数量 3>2>1. 茯砖茶发花过程中,冠突散

囊菌呈优势生长,但本试验发花中期由于天气潮湿,迎合了黑曲霉喜湿<sup>[9]</sup>的特性,导致黑曲霉大量生长,直至发花结束期,随着空气湿度的降低,冠突散囊菌生长稳定.

冠突散囊菌的繁殖增长如图 2 所示,发花初期(4 d)处理组 3 较组 2 冠突散囊菌数量多,对照组 1 为无生长.发花中期,冠突散囊菌生长进入对数期,数量急剧增加,不同处理组冠突散囊菌数量均表现为急剧上升趋势,到发花结束期发花平缓趋于稳定.图中明显看出,组 3 冠突散囊菌数量最多,人工接种的处理组 3 高于组 2 高于未接种的对照组 1. 处理组 3 第 10 d 时的冠突散囊菌数量相当于对照组 1 成品茶中冠突散囊菌的数量,由此说明处理组 3 即压制前接种茯砖茶发酵剂组能显著缩短茯砖茶的发花周期.

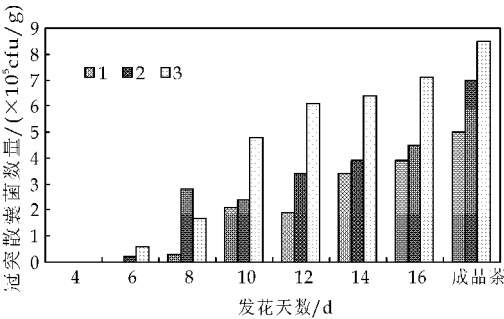


图 2 茯砖茶发花过程中冠突散囊菌活菌数的变化

2.3 茶多酚总量的变化

图 3 显示,茯砖茶发花中茶多酚含量变化整体呈下降趋势,处理组 2 从发花初期(4 d)的 17.53%,下降到发花结束(16 d)13.12%,降低了 25.16%,成品茶中茶多酚含量有所回升,为 15.88%.处理组 3 从发花初期的 15.74%,下降到发花结束的 11.23%,降低了 28.65%,成品茶中含量为 12.77%.对照组 1 从发花初期(4 d)的 14.82%,下降到发花结束(16d)12.30%,降低了 17.00%,成品茶中茶多酚含量有所回升,为 13.63%.在茯砖茶的发花过程中,茶多酚含量减少,其主要原因是冠突散囊菌代谢旺盛,产生各种胞外酶,在多酚氧化酶的作用下,多酚类物质极易被氧化,导致了多酚类含量大幅减少.同时,黑曲霉能忍耐较高浓度的多酚类氧化物,将茶多酚中的儿茶素聚合体降解为儿茶素单体<sup>[10]</sup>,使茶多酚含量降低.研究表明,茯砖茶生产发花中茶多酚的变化与微生物活动代谢十分相关,冠突散囊菌数量多,发花效果好的处理组 3 茶多酚含量降低幅度最大.



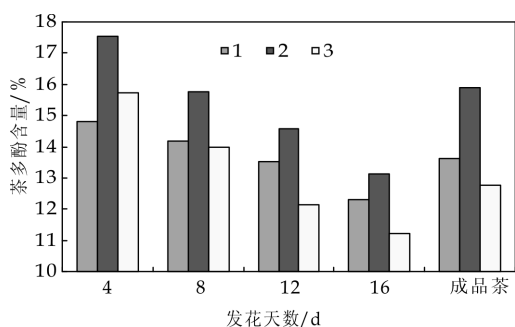


图 3 茯砖茶发花过程中茶多酚含量的变化

## 2.4 游离氨基酸总量的变化

游离氨基酸是构成茶叶品质尤其是茶汤滋味的重要化学成分,能增强茶汤的鲜爽度.如图 4 所示,在茯砖茶发花过程中,游离氨基酸含量呈递减趋势,处理组 2 从发花初期(4 d)的 4.41%,下降到 3.9%,降低了 11.56%,处理组 3 从发花初期(4 d)的 4.39%,下降到 3.3%,降低了 24.83%,对照组 1 从发花初期(4 d)的 4.78%,下降到 4.08%,降低了 14.64%.茶叶中的氨基酸含量相对较少,却能够影响茶叶的滋味.游离氨基酸在茯砖茶中含量较低,氨基酸与糖发生的反应,是茯砖茶香气成分形成不可缺少的,基于这些反应和转化,游离氨基酸的含量逐渐降低<sup>[11]</sup>.在发花初期和中期,微生物处于生长繁殖阶段,其生命活动极其旺盛,此时茶叶中的氨基酸作为微生物主要的氮源被利用消耗,因此氨基酸的含量明显降低,随着微生物代谢缓慢进入发花结束期,氨基酸含量也在降低,但降低幅度越来越小.同时,茯砖茶在陈化过程中,游离氨基酸容易发生氧化、降解、转化,氨基酸含量逐渐减少.

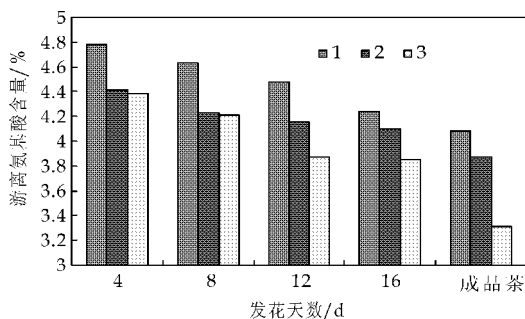


图 4 茯砖茶发花过程中  
游离氨基酸含量的变化

## 2.5 茶多糖总量的变化

由图 5 可知,在茯砖茶发花过程中,茶多糖的含量呈现上升趋势,处理组 2 从发花初期(4 d)的 0.53%,上升到成品茶的 0.74%,处理组 3 从发花初期(4 d)的 0.38%,上升到成品茶的 0.82%,对照组 1 从发花初期(4 d)的 0.34%,上升到成品茶

的 0.75%.张凯农等<sup>[12]</sup>研究发现,总糖含量在黑茶传统渥堆过程中呈现先上升后缓慢下降的趋势.黑茶渥堆过程中微生物代谢产生的纤维素酶、淀粉酶等可将多糖转化为单糖,单糖可以被微生物作为碳源利用.由于渥堆过程中总糖含量的升高和单糖含量的降低,导致渥堆后多糖含量的上升.因此,在发花初期(4 d)时,渥堆前接种组 2 茶多糖含量很高.

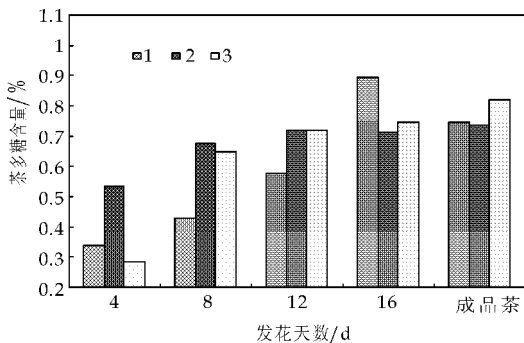


图 5 茯砖茶发花过程中茶多糖含量的变化

茶多糖是由糖类、蛋白质、果胶和灰分组成的一种类似灵芝多糖和人参多糖的高分子化合物,其相对分子量为 107 000<sup>[13]</sup>.多糖含量呈上升趋势,其可能原因是微生物大量的繁殖及快速代谢并产生分泌物.已有研究表明,茶多糖具有降血糖、降血脂、从而达到防治糖尿病的作用,同时在抗凝、防血栓形成,保护血相和增强人体非特异性免疫能力等方面均有明显效果<sup>[14]</sup>,因此高含量多糖对提升茶汤营养价值有着积极作用.

## 3 结论

本研究采用人工接种发花茯砖茶的方式,分别在茯砖茶加工的两个环节(渥堆前和压制前)加入发酵剂(实验室自制)促进发花,结果表明,人工控制发花通过添加发酵剂可以实现,同时接种环节十分关键,渥堆前接种由于在渥堆过程中,大量冠突散囊菌孢子由于温度、湿度等条件适宜,开始萌发,但萌发的新生菌丝由于热敏感,其耐热性很差,在二次汽蒸时,被大量杀死.压制前接种发花发砖茶,由于适宜的环境条件,冠突散囊菌孢子开始萌发,大量生长,试验表明,压制前接种发酵剂,能明显降低成品茶的杂菌污染率,同时保证发花率 100% (试验共生产 120 片砖,全部发花茂盛).在压制前添加的处理组 3,发花时间短,冠突散囊菌数量多,同时茶多酚含量降低率、游离氨基酸含量降低率、茶多糖升高率高于处理组 2.

多酚类物质是黑茶茶汤的主要呈色物质,氨基  
(下转第 111 页)



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0101-05

# 甜荞麦壳中原花青素提取及抗氧化性研究

杨芙莲<sup>1</sup>, 陈旭清<sup>1</sup>, 李 凡<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安天一生物技术有限公司, 陕西 西安 710075)

**摘 要:**研究了超声波辅助提取甜荞麦壳中的原花青素及产物的抗氧化性. 以原花青素得率为指标, 采用正交试验优化超声波辅助提取甜荞麦壳原花青素工艺. 在此基础上, 采用 DPPH · 法进行了抗氧化性研究. 结果表明, 在超声温度 60 ℃、乙醇体积分数 70%、超声时间 70 min、料液比 1 : 30、超声功率 200 W 条件下, 原花青素得率为 1.311%. 抗氧化性研究表明, 甜荞麦壳原花青素对 DPPH · 自由基有显著的清除效果, 且明显优于 VC.

**关键词:**甜荞麦壳; 原花青素; 超声波提取; 抗氧化性

中图法分类号: TS210.9      文献标识码: A

## Study on ultrasonic extraction and antioxidation properties of procyanidins from common buckwheat hull

YANG Fu-lian<sup>1</sup>, CHEN Xu-qing<sup>1</sup>, LI Fan<sup>2</sup>

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Acetar Bio-teeh inc, Xi'an 710075, China)

**Abstract:** Ultrasonic extraction of procyanidins from common buckwheat hull and antioxidation properties was studied in this paper. With the yield of procyanidins as index, ultrasonic extraction of procyanidins from common buckwheat hull was optimized by the orthogonal experiments. Under the best conditions, the antioxidation properties were illustrated by DPPH ·. The results showed that under the best conditions of extraction temperature 60 ℃, ethanol volume fraction 70%, ultrasonic time 70 min, solid-liquid 1 : 30, ultrasonic power 200 W, the yield of procyanidins was 1.311%. The results of antioxidant properties showed much better the antioxidant ability of procyanidins in common buckwheat hull on DPPH · scavenging, and the antioxidant ability is strong than VC.

**Key words:** common buckwheat hull; procyanidins; ultrasonic extraction; antioxidation properties

\* 收稿日期: 2014-02-11  
基金项目: 榆林市 2011 年产学研合作项目; 陕西科技大学研究生创新基金项目  
作者简介: 杨芙莲(1965—), 女, 陕西延安人, 教授, 研究方向: 食品加工与功能性食品开发

## 0 引言

原花青素是自然界中广泛存在的聚多酚类混合物,具有清除自由基、保护心血管、抑菌和抗癌等功效,已经被人们所关注,具有广阔的开发前景<sup>[1,2]</sup>.目前市售的原花青素产品大多来自葡萄籽,来源比较单一,价格较高,因此拓宽原花青素的来源一直是研究的热点<sup>[3-5]</sup>.通过前期研究发现,甜荞麦壳中原花青素含量较高,具有较好的生理活性<sup>[6,7]</sup>,同时,荞麦壳作为荞麦加工后的副产物,价格便宜,只需简单的预处理便可直接用于原花青素的制备,适合作为工业化生产的原料.

超声波辅助提取技术在功能性物质提取方面应用比较广泛<sup>[8-10]</sup>,超声波产生的热效应和空化效应可以促进功能性物质的溶出,从而提高提取率.目前,国内未见有关超声波辅助提取甜荞麦壳中原花青素的报告,本研究以甜荞麦壳为原料,对超声波辅助提取原花青素工艺及提取物的抗氧化性进行了研究,为工业化生产提供一定依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

甜荞麦壳,购自陕西省榆林市;儿茶素标准品、DPPH·,国药集团化学试剂有限公司;香草醛、浓盐酸、甲醇、乙醇等均为分析纯.

UV-2600 型紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;300 g 摇摆式粉碎机 HK-06B 型,广州市旭朗机械设备有限公司;BS323S 型电子天平,北京赛多利斯仪器有限公司;101-1AB 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;SHZ-D 循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 甜荞麦壳中原花青素的提取

将甜荞麦壳除杂、干燥、粉碎后,准确称取 1.00 g 甜荞麦壳于 100 mL 三角瓶中,按一定料液比加入一定体积分数的乙醇溶液,在一定温度、超声功率下提取一定时间,冷却后抽滤,将滤液置于 100 mL 容量瓶内,定容待测.

#### 1.2.2 标准曲线的绘制

选用香草醛-盐酸法<sup>[11,12]</sup>测定甜荞麦壳中原花青素含量,具体方法如下:精密称取干燥至恒重的儿茶素标准品 10 mg,置于 10 mL 容量瓶中,甲醇溶解,定容至刻度,配成 1 mg/mL 的储备液.再以甲醇分别稀释成浓度为 0.02 mg/mL,0.05 mg/

mL,0.1 mg/mL,0.2 mg/mL,0.4 mg/mL 的标准溶液.将上述一系列标准溶液各取 1 mL,置于 25 mL 比色管中,依次分别加入 5 mL 30 g/L 香草醛-甲醇溶液和 3 mL 浓盐酸,摇匀后,在 30 ℃ 水浴 30 min.以甲醇代替儿茶素标准溶液作为空白对照,于 500 nm 波长处测定吸光度,绘制标准曲线得出回归方程为:  $y = 3.3971x + 0.0255$ ,  $R^2 = 0.9989$ .

#### 1.2.3 原花青素含量测定及得率计算

精密量取 1.0 mL 样品液置于 25 mL 比色管中,按 1.3.2 方法处理测定,根据线性回归方程计算,即可得到 1.0 mL 样品中原花青素含量.

#### 1.2.4 原花青素抗氧化能力研究

##### (1)原花青素的纯化

将提取液经浓缩、萃取脱脂、醇沉后旋转蒸发得到浓缩液,加适量蒸馏水稀释得到原花青素溶液.选择 D101 型大孔吸附树脂纯化甜荞麦壳原花青素溶液,上样液浓度为 0.24 mg/mL,上样流速为 2 mL/min,最大上样量为 9 BV,以 60% 的乙醇作为洗脱液,洗脱流速为 1 mL/min,洗脱剂用量为 7 BV.洗脱液浓缩真空冷冻干燥,备用.

##### (2)DPPH·自由基清除能力测定

DPPH·自由基清除作用在国内外广泛用于清除自由基物质性质的研究与天然抗氧化剂的筛选<sup>[13-15]</sup>.取纯化后的甜荞麦壳原花青素样品,以甲醇为溶剂,配制浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.08、0.1、0.15、0.18、0.2 mg/mL 的系列溶液.分别取上述样品溶液各 0.1 mL,加入 3.9 mL 质量浓度为 25  $\mu$ g/mL DPPH·标准液,用甲醇代替样液为空白,测定样品溶液在 517 nm 处的吸光度  $A_{\text{样品}}$ .同时,测定原花青素样品溶液 0.1 mL 与甲醇 3.9 mL 混合液在 517 nm 处的吸光度  $A_{\text{对照}}$ ,再测定 0.1 mL 甲醇与 3.9 mL DPPH 溶液在 517 nm 处的吸光度  $A_{\text{空白}}$ ,DPPH·清除率的计算方法见如下公式.

$$\text{清除率}(\%) = \left(1 - \frac{A_{\text{样品}} - A_{\text{对照}}}{A_{\text{空白}}}\right) \times 100\%$$

同时,配置浓度分别为 0.01、0.02、0.05、0.08、0.1、0.15、0.18、0.2 mg/mL 的 VC 溶液,按照上述步骤计算其对 DPPH·自由基清除率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 超声波辅助提取单因素实验

#### 2.1.1 提取剂种类确定

在料液比为 1 : 20,温度 50 ℃,超声时间 50

min, 超声功率 200 W 条件下, 分别选择浓度为 50% 的甲醇、乙醇、丙酮和蒸馏水作为提取剂, 考察提取剂种类对原花青素得率的影响, 结果如图 1 所示。

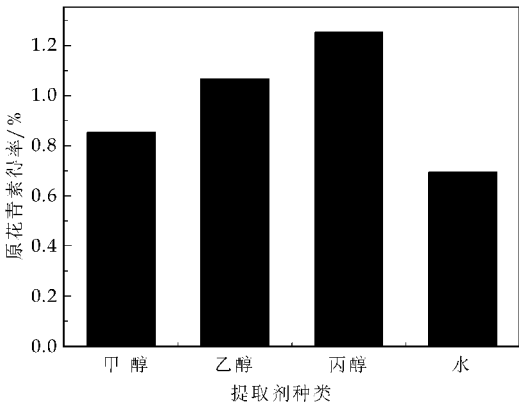


图 1 提取剂种类对原花青素得率的影响

由图 1 可知, 丙酮的提取效果最好, 乙醇次之, 水的提取效果最差。丙酮羰基氧不稳定, 能取代与葡萄糖结合的多聚体酚类物质; 由于甲醇和丙酮都具有较高毒性, 在提取时会存在安全隐患, 而乙醇的安全性则较高, 且广泛应用与各种功能性物质的提取。综合考虑, 选择乙醇作为提取剂。

2.1.2 料液比对原花青素得率的影响

在乙醇体积分数 50%, 温度 50 ℃, 超声时间 50 min, 超声功率 200 W 条件下, 考察料液比 1 : 10、1 : 15、1 : 20、1 : 25、1 : 30、1 : 35 对原花青素得率的影响, 结果如图 2 所示。

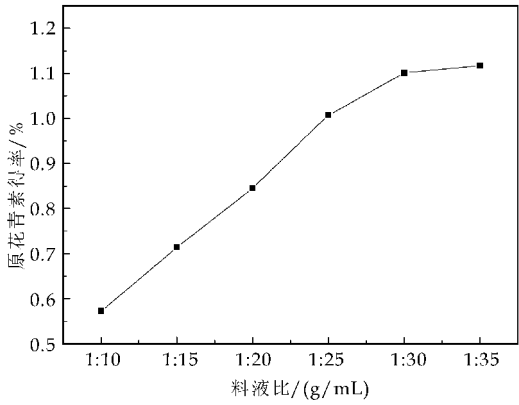


图 2 料液比对原花青素得率的影响

由图 2 可知, 随着料液比的增大, 原花青素的得率也随之增大, 但当料液比达到 1 : 30 后, 原花青素得率增加很小。这是由于当料液比小于 1 : 30 时, 由于料液比的提高增加了样品与溶剂体系间原花青素的浓度差, 从而提高原花青素得率较明显, 但这种提高并不是无限的, 当料液比达到 1 : 30 后, 原花青素的溶出达到平衡, 继续增大料液比对原花青素得率影响不大, 同时会增大后续脱溶处理

的难度。综合考虑得率和经济效益, 选择 1 : 30 料液比最佳。

2.1.3 乙醇浓度对原花青素得率的影响

在料液比 1 : 30, 温度 50 ℃, 超声时间 50 min, 超声功率 200 W 条件下, 考察乙醇浓度 30%、40%、50%、60%、70%、80% 对原花青素得率的影响, 结果如图 3 所示。

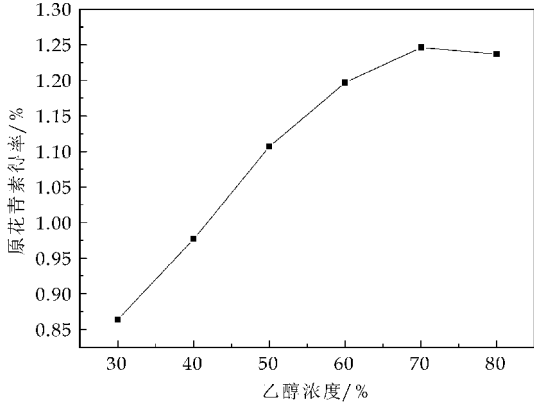


图 3 乙醇浓度对原花青素得率的影响

由图 3 可知, 随着乙醇体积分数的提高, 原花青素得率呈先增大后减小的趋势, 70% 的乙醇提取效果最好。这是由于溶剂极性过低时, 不利于原花青素的溶出, 极性过高时多糖等杂质溶出较多, 阻碍了原花青素的溶出。综合考虑, 选择 70% 体积分数乙醇最佳。

2.1.4 超声时间对原花青素得率的影响

在料液比 1 : 30, 温度 50 ℃, 乙醇体积分数 70%, 超声功率 200 W 条件下, 考察超声时间 30 min、40 min、50 min、60 min、70 min、80 min 对原花青素得率的影响, 结果如图 4 所示。

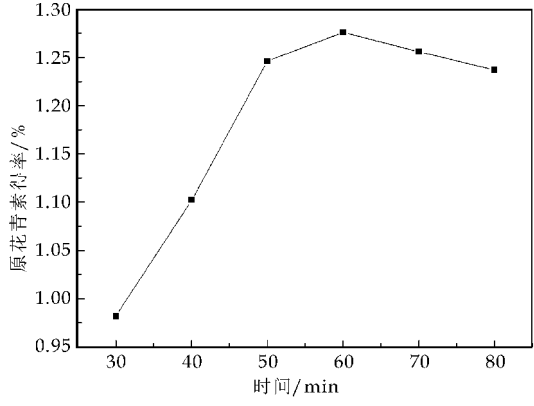


图 4 超声时间对原花青素得率的影响

由图 4 可知, 随着超声时间的增加, 原花青素得率不断增加, 当 60 min 时得率达到最高, 然后随着时间增加得率反而降低。这可能是由于超声波较强的机械效应和热效应, 长时间作用会破坏甜荞麦壳中原花青素, 因此超声时间选择 60 min 最佳。

2.1.5 超声温度对原花青素得率的影响

在料液比 1 : 30,乙醇体积分数 70%,超声时间 60 min,超声功率 200 W 条件下,考察超声温度 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃对原花青素得率的影响,结果如图 5 所示.

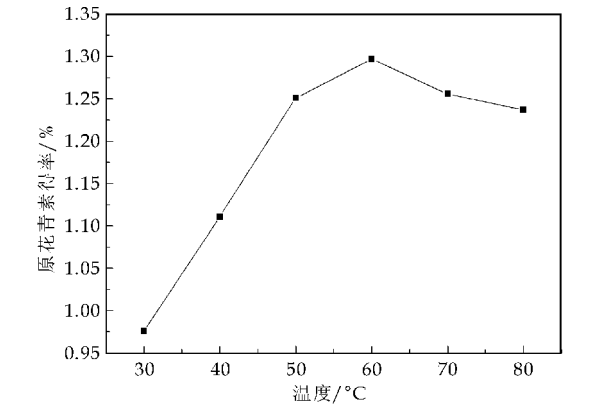


图 5 超声温度对原花青素得率的影响

由图 5 可知,随着超声温度的升高,原花青素得率呈现先增大后减小的趋势,60 ℃时原花青素得率最大.这可能是由于温度的升高,分子运动加快,同时提取液的粘稠度降低,原花青素更容易溶出,然而原花青素在 60 ℃以上时不稳定,会发生分解.因此,超声温度选择 60 ℃最佳.

2.1.6 超声功率对原花青素得率的影响

在料液比 1 : 30,乙醇体积分数 70%,超声时间 60 min,超声温度 60 ℃条件下,考察超声功率 125 W、150 W、175 W、200 W、225 W、250 W 对原花青素得率的影响,结果如图 6 所示.

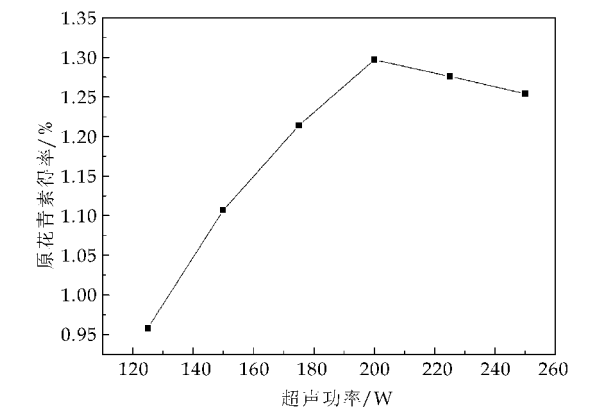


图 6 超声功率对原花青素得率的影响

由图 6 可知,随着超声功率的升高,原花青素得率呈现先增大后减小的趋势,200 W 时原花青素得率最大.这可能是因为开始时超声功率越大,对荞麦壳细胞壁破坏程度越大,从而增加了原花青素的溶出,然而功率过大,杂质的溶出量增加,与原花青素竞争溶剂,原花青素得率反而下降.因此,超声

功率选择 200 W 最佳.

2.2 超声波辅助提取正交试验

在单因素实验的基础上,将料液比固定为 1 : 30,超声功率固定为 200 W,选择乙醇浓度(A)、超声时间(B)、超声温度(C)3 个因素,以原花青素得率为指标,采用  $L_9(3^4)$  正交试验设计对提取工艺进行研究,确定最佳工艺条件.因素水平如表 1 所示,正交试验结果与极差分析如表 2 所示.

表 1 因素水平

水平	因素		
	A/%	B/min	C/℃
1	60	50	50
2	70	60	60
3	80	70	70

表 2 正交试验结果与极差分析

	A	B	C	空白	得率/%
1	1	1	1	1	1.202
2	1	2	2	2	1.287
3	1	3	3	3	1.155
4	2	1	2	3	1.247
5	2	2	3	1	1.251
6	2	3	1	2	1.277
7	3	1	3	2	1.083
8	3	2	1	3	1.142
9	3	3	2	1	1.268
$K_1$	1.215	1.177	1.207	1.240	
$K_2$	1.258	1.227	1.267	1.216	
$K_3$	1.164	1.233	1.163	1.181	
R	0.094	0.056	0.104	0.059	

由表 2 可以看出,影响原花青素得率的各因素依次是: $C>A>B$ ,通过比较各水平的  $K$  值,得出最佳因素水平组合为  $C_2A_2B_3$ ,即:乙醇浓度为 70%,超声时间 70 min,超声温度为 60 ℃.综合单因素和正交实验结果,最终得出超声波辅助提取甜荞麦壳中原花青素的最佳工艺条件为:选择 70%乙醇作为提取溶剂,料液比为 1 : 30,在温度为 60 ℃,功率 200 W 的条件下超声提取 70 min.

2.3 验证实验

在料液比 1 : 30,乙醇体积分数 70%,超声时间 70 min,超声温度 60 ℃,超声功率 200 W 的条件下进行验证实验,结果如表 3 所示.

表 3 验证实验结果

编号	1	2	3	平均值
得率/%	1.311	1.308	1.314	1.311

由表 3 可以看出,超声波辅助提取原花青素在最佳工艺条件下原花青素得率为 1.311%,三组平行实验的重复性较好,说明此工艺条件可行,结果可靠.



2.4 抗氧化能力研究

甜荞麦壳原花青素和 VC 对 DPPH · 自由基清除效果如图 7 所示。

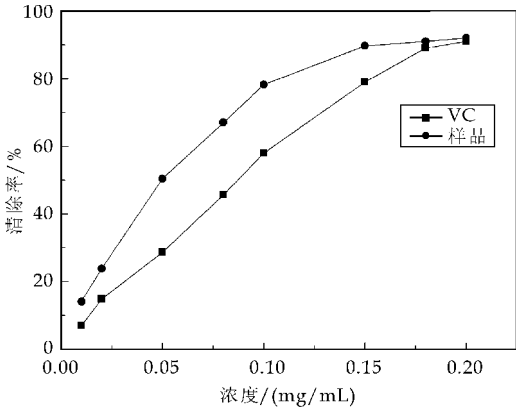


图 7 甜荞麦壳原花青素对 DPPH · 自由基清除效果

由图 7 可以看出,原花青素浓度在 0.01~0.1 mg/mL 范围内,随着浓度的增大,对 DPPH · 自由基清除率明显增大,最高达到 92%,进一步增大浓度,清除率增幅不明显。目前,半数清除浓度 (EC<sub>50</sub>) 被普遍采用作为评价抗氧化清除自由基能力强弱的指标。通过线性回归分析,计算得到甜荞麦壳原花青素和 VC 的 EC<sub>50</sub> 分别为 0.061、0.092 mg/mL,说明纯化后的原花青素抗氧化能力强于 VC。

3 结论

本实验首先对超声波辅助提取甜荞麦壳中的原花青素进行研究,得到最佳提取工艺条件为:超声温度 60 ℃,乙醇体积分数 70%,超声时间 70 min,料液比 1:30。在此工艺条件基础上,原花青素得率为 1.311%,对其抗氧化性研究发现,甜荞麦壳中的原花青素对 DPPH · 自由基清除效果显著,最高清除率可达 92%,EC<sub>50</sub> 为 0.061 mg/mL,抗氧化能力强于 VC。

参考文献

[1] 孙传范. 原花青素的研究进展[J]. 食品与机械, 2010, 26 (4): 146-168.

[2] 张 华, 曾 桥. 原花青素功能及应用进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(9): 5 349-5 350.

[3] 张小军, 夏春镗, 吴建铭, 等. 原花青素的资源研究[J]. 中药材, 2009, 32(7): 1 154-1 160.

[4] 樊金玲, 罗 磊, 武 涛, 等. 沙棘原花青素与葡萄籽原花青素抗氧化活性的比较[J]. 食品与机械, 2007, 23(2): 26-30.

[5] 宋应华, 陶 冶, 罗小武. 红松树皮中原花青素提取工艺研究[J]. 天然产物研究与开发, 2010, 22(2): 339-342.

[6] Christel Quettier Deleu, Bernard Gressier, Jacques Vasseur, et al. Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2000, 72(2): 35-42.

[7] 查阳春, 杨义昕, 胡晓茜, 等. 相应面法优化荞麦壳中原花青素的提取工艺[J]. 食品科学, 2009, 30(16): 189-192.

[8] 徐怀德, 闫宁环, 陈 伟, 等. 黑莓原花青素超声波辅助提取优化及抗氧化性研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(2): 264-268.

[9] 战伟伟, 司振军, 王超萍, 等. 蓝莓叶原花青素提取工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2010(6): 39-42.

[10] 刘 新, 韩 琴, 徐 洁. 荔枝核中原花青素超声波提取工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(6): 3 282-3 285.

[11] 赵 平, 刘俊英, 张月萍. 香草醛法测定原花青素物质的量浓度[J]. 中国食品添加剂, 2011(3): 219-224.

[12] 薛昆鹏, 颜流水, 赖文强, 等. 超声微波酶解协同提取油茶壳中原花青素[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(8): 1 295-1 299.

[13] 吴平格, 杨怀霞, 陈志红, 等. DPPH · 法评价葡萄籽梯度渗漉各组分的抗氧化性能[J]. 食品科技, 2005(10): 40-42.

[14] 陈 婵, 黄 琼, 彭 宏, 等. 紫色甘薯原花青素稳定性及抗氧化性的研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40 (35): 17 308-17 310.

[15] 于立梅, 赵谋明, 李 莹. 基于响应面法的马尾松树皮原花青素提取及抗氧化性研究[J]. 食品与机械, 2007, 23 (1): 64-68.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0106-06

# 乳清分离蛋白与大豆分离蛋白、酪蛋白 物理特性的比较研究

易建华<sup>1</sup>, 程菁菁<sup>1</sup>, 朱振宝<sup>1</sup>, 黄鑫<sup>2</sup>, 李静娟<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 焦作市粮食质量安全检测中心, 河南 焦作 454001; 3. 焦作市疾病预防控制中心, 河南 焦作 454001)

**摘要:**为了解含有蛋白质的食品,其加工条件和蛋白质物理性质之间的关系,研究了 pH、NaCl、CaCl<sub>2</sub> 对乳清分离蛋白(WPI)、大豆分离蛋白(SPI)、酪蛋白(CA)等三种蛋白质溶解性、黏度以及乳化性的影响. 实验结果表明:WPI 的溶解性最好,且对 pH、NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 的耐受性较高;WPI 的粘度低于 SPI 和 CA,但 NaCl 对其黏度影响较小,而 CaCl<sub>2</sub> 提高其黏度;WPI 的乳化性较低,但乳化稳定性较高. 因此,与 SPI 和 CA 相比,WPI 具有极好的溶解性和较好的乳化性,且 WPI 的溶解性、黏度、乳化性几乎不受低浓度钠离子和钙离子的影响,适合于蛋白饮料和高脂肪含量食品.

**关键词:**乳清分离蛋白; 大豆分离蛋白; 酪蛋白酸钠; 物理特性

中图分类号:TS252.9      文献标识码:A

## Comparison of physical properties of WPI, SPI and CA

YI Jian-hua<sup>1</sup>, CHENG Jing-jing<sup>1</sup>, ZHU Zhen-bao<sup>1</sup>, HUANG Xin<sup>2</sup>, LI Jing-juan<sup>3</sup>

(1. College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Jiaozuo Food Quality and Safety Testing Center, Jiaozuo 454001, China; 3. Jiaozuo Municipal Center for Disease Control and Prevention, Jiaozuo 454001, China)

**Abstract:** To explore the complex relationship between processing conditions and physical properties of food products containing proteins, the effect of pH, NaCl, and CaCl<sub>2</sub> on the solubility, viscosity and emulsification of whey protein isolate(WPI), soy protein isolate(SPI) and caseinate (CA) were investigated. The result showed that the solubility of WPI was better than SPI and CA. And WPI had a high physical stability even in the presence of NaCl and CaCl<sub>2</sub>. The viscosity of WPI was lower when compared with SPI and CA. However, the effect of NaCl on the viscosity of WPI was the smallest among the three kinds of proteins. In instead, the addition of CaCl<sub>2</sub> would improve their viscosity. The emulsification of WPI was the lowest, but the emulsification stability of WPI was the highest among these proteins. Compared with SPI and CA, WPI had excellent solubility and good emulsification. Moreover, the solubility, viscosity and emulsification of WPI almost were not influenced by Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup>.

\* 收稿日期:2014-03-28  
基金项目:国家自然科学基金项目(31101326)  
作者简介:易建华(1971—),女,河南信阳人,副教授,研究方向:油脂与蛋白质化学

Therefore, WPI was suitable for beverages and fatty foods containing proteins.

**Key words:** whey protein isolates; soy protein isolates; caseinate; physical properties

## 0 引言

乳清分离蛋白(WPI)作为乳品工业生产干酪和酪蛋白过程中所产生的副产品,其蛋白含量约占全奶蛋白的20%<sup>[1]</sup>。乳清蛋白具有良好的乳化性、成膜性和搅打起泡性,可作为蛋白替代品应用于多种食品中。此外,由于WPI能很好地分布在油水界面层<sup>[2]</sup>,且具有抑制油脂氧化的能力<sup>[3]</sup>,因此经常将WPI作为乳化剂添加入油水分散体系。

但是,蛋白质会因温度、pH、离子强度等因素的改变而发生伸展、聚集或变性,从而影响其物理特性。蛋白质的稳定性容易受盐离子的影响,是由于盐离子的存在会使蛋白质发生不同程度的水合作用<sup>[4]</sup>。pH、离子强度、盐浓度以及蛋白浓度等因素会通过静电吸引或者排斥作用使得蛋白质发生聚集<sup>[5]</sup>。

刘慧清等<sup>[6]</sup>研究的Na<sup>+</sup>对大豆分离蛋白(SPI)乳化性影响的结果表明,在pH值为2.0和10.0时,SPI的乳化性随NaCl浓度的上升而降低,pH值为4.0~6.0时,NaCl的添加可使SPI的乳化性提高。

曾庆孝等<sup>[7]</sup>研究的乳清浓缩蛋白流变学特性的结果表明,在极端pH、较高离子强度和较高温度下,乳清浓缩蛋白的黏度明显增加,容易胶凝化。

G. Unterhaslberger等<sup>[8]</sup>研究的NaCl在pH4.0和pH7.0条件下对WPI热变性影响的结果表明,Na<sup>+</sup>降低了蛋白质间的相互作用,使其热稳定性降低。

李旭敏等<sup>[9]</sup>研究了在不同温度、pH值条件下,牦牛酪蛋白的溶解度、表观黏度、疏水性以及乳化、发泡等功能特性。结果表明,在等电点范围之外,牦牛酪蛋白具有较理想的溶解性、乳化性、起泡性,其功能特性受pH值、温度影响较显著。

目前,针对WPI物理性质的影响因素,尚无深入研究。基于此,本研究以SPI、Casein为对照,综合研究了pH、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>以及蛋白浓度多种因素对WPI溶解性、黏度、乳化性的影响,为WPI在食品工业中的广泛应用提供了理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料及设备

#### 1.1.1 材料与试剂

乳清分离蛋白(Davisc WPI95):上海福诺食品有限公司;大豆分离蛋白(SPI):上海娇源实业有限公司;酪蛋白(Casein):新疆伊犁特克斯县科瑞乳品开发有限公司;美国光谱透析袋:美国光谱医学;磷酸氢二钠、柠檬酸:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;硫酸铜:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;无水氯化钙、氯化钠:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器设备

精密pH计:PB-10型,赛多利斯科学仪器北京有限公司;电子天平:BS323S型,赛多利斯科学仪器北京有限公司;可见光分光光度计:7200型,尤尼柯上海仪器有限公司;磁力搅拌器:84-1型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;台式离心机:TDL-40B型,上海安亭科学仪器厂;高速组织捣碎机:DS-1型,上海标本模型厂;优普系列超纯水机:UPHW型,成都超纯科技有限公司;流变仪:LVDV-III Ultra型,美国brookfield公司;原子吸收光谱仪:美国PE公司;凯氏定氮仪:9840型,济南海能仪器股份有限公司;旋涡混合器:QL-901型,海门市其林贝尔仪器制造有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 蛋白质溶解性的测定

可溶性蛋白质的测定采用双缩脲法<sup>[10,11]</sup>和凯氏定氮法。

(1)标准曲线的绘制:以牛血清蛋白浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,采用最小二乘法标准曲线的线性回归方程为 $y=0.0461x+0.0537$ ,相关系数 $R^2=0.9996$ 。

(2)样液测定:取0.25 g WPI分散于25 mL不同浓度的NaCl(0 mol/L、0.1 mol/L、0.5 mol/L、1 mol/L、2 mol/L、3 mol/L)溶液(用20 mmol/L磷酸缓冲液溶解)中,用0.5 mol/L HCl或0.5 mol/L NaOH调节pH,搅拌10 min,3 500 r/min下离心15 min下备用。

取样品溶液1.0 mL置试管内,加入双缩脲试剂4.0 mL,旋涡混合器混匀1 min,在室温下放置30 min后,取上清液于540 nm处,以蒸馏水作参比,进行比色测定,对照标准曲线方程求得样品溶液蛋白质的浓度。

另外,由于钙离子会与磷酸根离子生成磷酸钙沉淀,并且钙离子会与双缩脲试剂中的硫酸根生成

硫酸钙沉淀,因此,本实验在测定钙离子对 WPI 溶解性的影响时采用蒸馏水溶解样品.用 0.5 mol/L HCl 或 0.5 mol/L NaOH 调节 pH,搅拌、离心均与上述方法相同,离心后取上清液 10 mL 置消化管中,采用凯氏定氮法测定样品溶液中蛋白质的浓度.

### 1.2.2 蛋白质黏度的测定

配制不同浓度的 WPI 溶液,0%、2%、4%、6%、8%、10%、12%;配制不同浓度 NaCl (或  $\text{CaCl}_2$ ) 溶液,0.01 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.15 mol/L、0.2 mol/L、0.25 mol/L.之后,用配制好的不同浓度 NaCl (或  $\text{CaCl}_2$ ) 溶液分别配制 2% 的 WPI 溶液.将样品溶液以 720 r/min 匀速搅拌 1 h 后测其黏度,注意取 250 RPM 下转 1 min 后的黏度值.

### 1.2.3 蛋白质乳化性的测定

参考 Chau C F 等<sup>[12]</sup>的方法进行乳化性测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 WPI、SPI、CA 溶解性比较

蛋白质溶解性是蛋白质水合、增稠、起泡、乳化等功能性的重要因素.可溶性蛋白质往往比不可溶蛋白质具有更加广泛地应用.因此,研究影响蛋白质溶解性的因素尤为重要.

#### 2.1.1 pH 对蛋白质溶解性的影响

pH 高于或低于蛋白质等电点,蛋白质分别带有净的正电荷或负电荷.蛋白质中带电氨基酸残基的静电排斥和水合作用可促进蛋白质的溶解.因此,pH 是影响蛋白质溶解的重要因素.WPI、SPI、CA 在不同 pH 条件下的溶解性见图 1 所示.

由图 1 可知,WPI 在 pH 为 4.0 时溶解性最低,SPI 和 CA 在 pH 为 3.0 时溶解性最低.可见,WPI 的等电点(pI)为 4.0,而 SPI 和 CA 的 pI 为 3.0.pH 高于或低于 pI 时,三种蛋白质溶解性增大.图 1 同时表明,即使是在等电点,WPI 的溶解性也达到 88%,而  $\text{pH} > 6.0$  时,溶解性几乎达到了 100%,这可能是由于 WPI 分子中亲水残基的数量远高于疏水残基的数量,因此,pH 对 WPI 溶解性影响较小.

Kinsella J. E. 等<sup>[13]</sup>的研究结果表明,WPI 在水中的等电点是 5.1,与本文有差异.这可能是由于本文所用的溶剂是 20 mmol/L 的磷酸缓冲液.缓冲溶液中带有正负离子,会产生静电吸引,从而影响蛋白质的带点情况,有可能改变蛋白质的 pI 值.与 SPI 和 CA 相比,pH 对 WPI 影响较小.可

见,WPI 对不同 pH 食品有着较高的适应性.

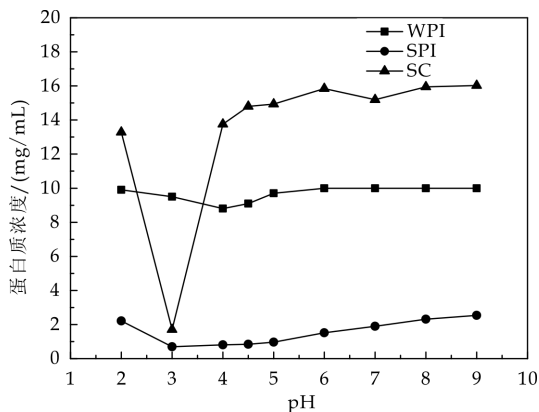


图 1 pH 对蛋白质溶解性的影响

#### 2.1.2 NaCl 对蛋白质溶解性的影响

NaCl 对 WPI 溶解性的影响如图 2、图 3 所示.图 2、图 3 表明,NaCl 对蛋白质溶解度影响受 pH 制约.由图 2 可知,在 SPI 和 CA 的等电点(pH 3.0),SPI 和 CA 溶解性虽较低,但几乎不受 NaCl 浓度的影响.而在该 pH 值,WPI 在低浓度 NaCl 溶液中(0.1~0.4 mol/L),几乎全部溶解;但是在高浓度 NaCl 溶液中(0.5~3 mol/L),WPI 开始出现盐析现象,即蛋白质溶解性随着盐浓度的增加而逐渐降低.

在 pH 7.0 时,CA 受 NaCl 影响最明显,随着 NaCl 浓度的增加溶解性骤然降低,表现为盐析现象.而 WPI 和 SPI 并不随 NaCl 浓度的增加而有所改变,即使 NaCl 浓度达到 3 mol/L,WPI 的浓度也达到了 9.98 mg/mL(样品溶液蛋白浓度是 10 mg/mL).

对 WPI 而言,之所以会出现 pH 7.0 条件下的溶解性高于 pH 3.0,可能是因为与 pH 3.0 相比,pH 7.0 更远离等电点,蛋白质获得更多净的负电荷,蛋白质之间的排斥力更大,导致蛋白质的水合能力比在酸性条件下强<sup>[14]</sup>,从而使其溶解性增加.

从图 2、图 3 还可以发现,无论是在酸性还是在中性条件下,WPI 受 NaCl 浓度的影响小于 SPI 和 CA.可见,WPI 对 NaCl 的耐受性高于 SPI 和 CA.

#### 2.1.3 $\text{CaCl}_2$ 对蛋白质溶解性的影响

不同的盐对蛋白质表面电荷影响差异较大,而对蛋白质溶解特性影响各异.如图 4、图 5 所示,在 pH 3.0 和 pH 7.0 条件下,WPI 的溶解性均随  $\text{CaCl}_2$  浓度的增加总体呈现下降趋势,可见, $\text{CaCl}_2$  对 WPI 溶解性的影响大于 NaCl.这可能是由于二价离子对于蛋白质溶解度的影响大于一价离子<sup>[14]</sup>的缘故.CA 受 pH 和钙离子的影响也很大,pH 3.0



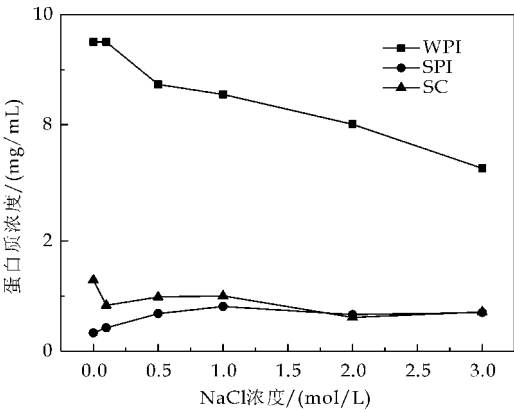


图 2 pH3.0 条件下 NaCl 浓度对蛋白质溶解性的影响

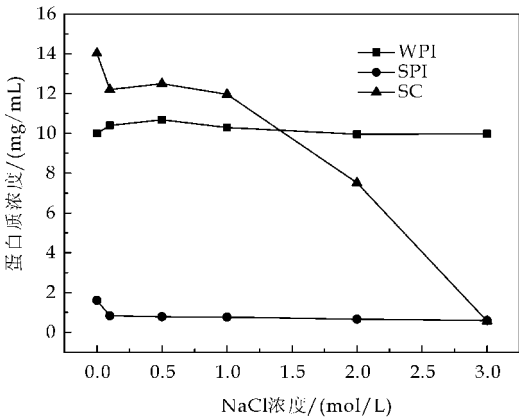


图 3 pH7.0 条件下 NaCl 浓度对蛋白质溶解性的影响

时几乎不溶解,而 pH7.0 时几乎全溶解,并且加入  $\text{CaCl}_2$  后溶解度由 14.02 mg/mL 突然降至 0.82 mg/mL.

图 4、图 5 同时表明,无论是在 pH3.0 还是 pH7.0 条件下, $\text{CaCl}_2$  对 WPI 溶解性的影响均小于 SPI 和 CA,说明 WPI 对钙盐的耐受性较好.

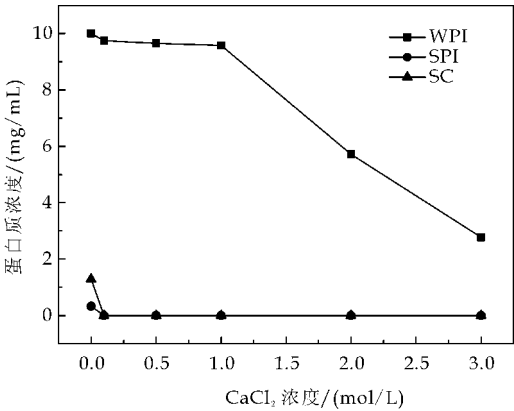


图 4 pH3.0 条件下  $\text{CaCl}_2$  浓度对蛋白质溶解性的影响

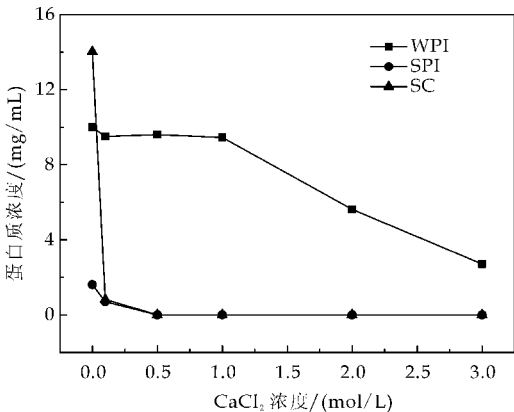


图 5 pH7.0 条件下  $\text{CaCl}_2$  浓度对蛋白质溶解性的影响

2.2 WPI、SPI、CA 黏度比较

一些液态和半固态食品(例如汤汁、肉汁及饮料等)的特性取决于产品的黏度,而这些产品的黏度又是由其所含成分决定.蛋白质是一种可溶性高聚物,能提高这类食品的黏度.蛋白质的这种性质一方面取决于诸如分子大小、形状、柔性等分子性质,同时还受蛋白质分子之间相互作用的影响.因此,影响蛋白质分子的形状、柔性以及分子之间的相互作用,必将会影响产品的黏度.

2.2.1 蛋白质浓度对黏度的影响

如图 6 所示,三种蛋白质溶液的黏度均随浓度的增加而增加,且大小顺序为  $\text{SPI} > \text{CA} > \text{WPI}$ .可见,蛋白质种类及其浓度是影响蛋白质溶液黏度的重要因素.

在实验中,我们发现,在室温下,即使乳清分离蛋白浓度达到 12%,黏度值也只达到 32.65 cp,溶液仍然呈现很稀的状态,这可能与乳清分离蛋白具有高溶解性和低吸收水及低肿胀力有关.

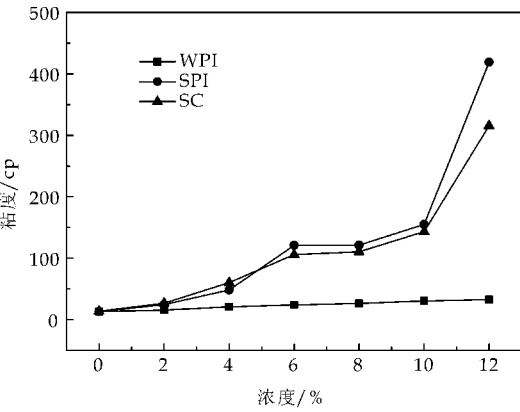


图 6 蛋白质浓度对黏度的影响

2.2.2 NaCl 和  $\text{CaCl}_2$  对蛋白质黏度的影响

图 7、图 8 表明,盐的种类及其浓度对不同蛋白质溶液的黏度的影响存在较大差异.在一定浓度

范围内,NaCl 对 WPI、SPI、CA 黏度的影响较小.但是 CaCl<sub>2</sub> 对 WPI、SPI、CA 溶液黏度的影响趋势有较大差别:WPI 溶液黏度随盐浓度的增大而增加;相反,SPI、CA 溶液黏度随盐浓度的增大而降低,且钙盐浓度对 CA 的影响大于 SPI.

可见,不同的盐对蛋白质表面电荷分布影响不同,由此对蛋白质分子形状及其相互作用影响各异,因而溶液的黏度表现出较大差异.

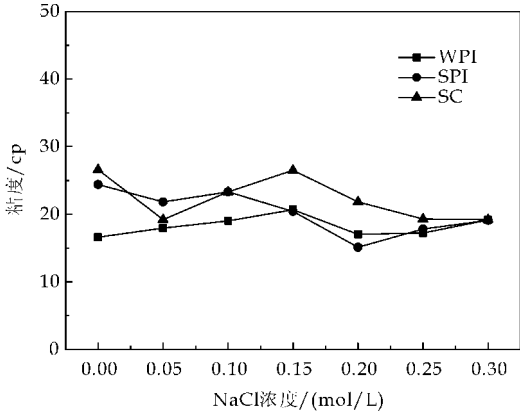


图 7 NaCl 浓度对黏度的影响

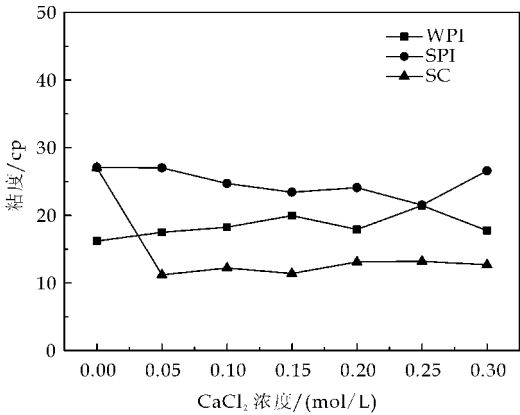


图 8 CaCl<sub>2</sub> 浓度对黏度的影响

2.3 WPI、SPI、CA 乳化性比较

蛋白质是两相分子,能自发地迁移至气-水或油-水界面,并降低界面张力,达到稳定气水或油水两相(如泡沫或乳状液)的目的.由于蛋白质形成的界面膜具有一定的黏弹性,与小分子表面活性剂相比,在食品加工中对机械冲击的承受力会更大,因此,由蛋白质稳定的泡沫和乳状液体系会比由小分子表面活性剂制备的相应体系更加稳定.故蛋白质的乳化性能在食品加工中具有实际应用价值.

如图 9 所示,三种蛋白质的乳化性从大到小依次为 CA>SPI>WPI,而乳化稳定性顺序为 WPI>SPI>CA. Owen R. Fennema<sup>[15]</sup> 提出,在蛋白质的溶解度和乳化能力或乳状液稳定性之间常存在一致的关系,不溶性的蛋白质对乳化作用的贡献很

少,而溶解性好的蛋白质相对来说乳化性能就好.因此,WPI 良好的乳化稳定性可能与其高溶解性有关.

可见,WPI 与 CA 或 SPI 混合使用,能提高含油或含泡沫食品体系的稳定性.

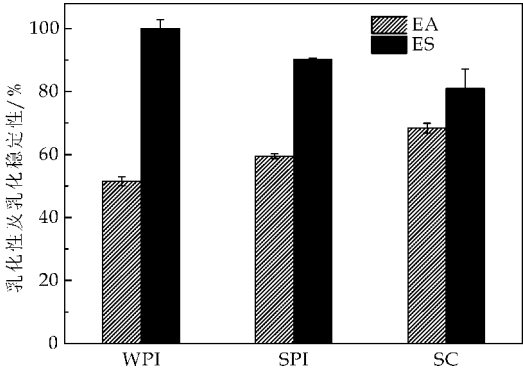


图 9 WPI、SPI、CA 乳化性及乳化稳定性的比较

3 结论

与 SPI、CA 相比,WPI 受 pH 影响较小,即使在其等电点(pI 4.0),WPI 仍然高度溶解;CaCl<sub>2</sub> 对 WPI 溶解性影响大于 NaCl,WPI 对 NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 的耐受性高于 SPI、CA,且受 pH 影响较小;WPI 黏度低于 SPI、CA,但 WPI 受 NaCl 影响较小,且 CaCl<sub>2</sub> 反而提高其黏度;WPI 乳化性较低,但乳化稳定性较高.

参考文献

[1] P. X. Qi, C. I. Onwulata. Physical properties, molecular structures, and protein quality of texturized whey protein isolate; Effect of extrusion moisture content[J]. Journal of Dairy Caseinience, 2011, 94(5): 2 231-2 244.

[2] Min Hu, D. Julianmcclements, Eric A. Decker. Impact of whey protein emulsifiers on the oxidative stability of salmon oil-in-water emulsions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(5): 1 435-1 439.

[3] Sarah S. Kellerby, D. Julian Mcclements, Eric A. Decker. Role of proteins in oil-in-water emulsions on the stability of lipid hydroperoxides[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(20): 7 879-7 884.

[4] Arakawa T., Prestrelski S. J., Kenney W. C., et al. Factors affecting short-term and long-term stabilities of proteins[J]. Advances in Drug Delivery Reviews, 2001, 46(1-3): 307-326.

[5] Mc Clements D. J. Modulation of globular protein functionality by weakly interacting cosolvents[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2002, 42(5), 417-471.

[6] 刘慧清,周春霞,洪志鹏,等.大豆分离蛋白乳化特性研究[J].广东农业科学,2012(20):80-83.

[7] 曾庆孝,P. A. Munro. 乳清蛋白质浓缩物的流变学性质[J].食品与发酵工业,1989(5):6-14.

[8] G. Unterhaslberger, C. Hmitt, C. Sanchez. Heat denaturation and aggregation of  $\beta$ -lactoglobulin enriched WPI in the presence of arginine HCl, NaCl and guanidinium HCl at pH 4.0 and 7.0 [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20: 1006-1019.

[9] 李旭敏,曹劲松,高建华.牦牛酪蛋白理化及功能特性的研究[J].中国乳品工业,2005,33(9):17-20.

[10] 李静娟,易建华,朱振宝,等.桃仁蛋白与大豆分离蛋白功能特性比较[J].食品与发酵工业,2010,36(12):100-104.

[11] 朱国君.紫苏饼粕蛋白质的分离提取及其功能特性研究[D].重庆:西南大学,2008.

[12] Chau C F, Cheung P C. Functional properties of flours prepared from three chinese indigenous legume seeds [J]. Food Chemistry, 1998, 61(4):429-433.

[13] Kinsella J. E., Whitehead D. M. Proteins in whey: chemical, physical, and functional properties [J]. Chemical Abstract, 1989, 33:343-438.

[14] 莫重文.蛋白质化学与工艺学[M].北京:化学工业出版社,2006.

[15] Owen R. Fennema. 食品化学[M].王璋.北京:中国轻工业出版社,1991.

(上接第 100 页)

酸有明显的鲜爽味,可缓解茶的苦涩味道,糖类可增加茶汤的甜味和厚度<sup>[15]</sup>.茶多酚是茶叶品质的重要活性成分,还是茶汤苦涩味的主要呈味物质,同时也是茶叶保健功能的首要成分.一般茶叶中多酚类含量较高,其含量的减少,有利于黑茶醇和滋味的形成.茶叶中的氨基酸赋予茶汤营养及“醇”的口感<sup>[16]</sup>,氨基酸既是茶叶的呈味物质,又是茶叶香气的重要基质.微生物利用茶叶中的游离氨基酸,在胞内酶系统作用下,大量合成对人体有益的氨基酸,微生物对改善黑茶品质是十分有利的.在茯砖茶加工过程中,主要是由于冠突散囊菌等微生物的大量参与,形成了特有的菌花香<sup>[17]</sup>,并由于这些微生物的作用以及在加工过程中的高温高湿作用下,茶多酚的氧化、缩合,氨基酸、糖类等成分之间的聚合、缩合等一系列的复杂反应,形成了茯砖茶特有的品质风味.

研究发现,冠突散囊菌的数量与茶多酚、游离氨基酸和茶多糖这些茯砖茶质量指标存在联系,该指标含量的变化均与冠突散囊菌等微生物的活动代谢有关.因此,利用优势菌种冠突散囊菌来发酵茯砖茶,是了解和探索茯砖茶中微生物代谢与茶叶质量指标的有效方式,确定影响茯砖茶质量的关键因素,从而人为加以控制.

参考文献

[1] GB/T 9833.3-2002,茯砖茶国家标准[S].

[2] 宛晓春,黄继轸,张正竹,等.茶叶生物化学[M].北京:中国农业出版社,2003.

[3] 杨秀芳,翁 昆,祝雅松,等.加工中添加天然物质对茯砖茶感官品质的研究初报[J].中国茶叶加工,2007(3):24-25.

[4] GB/T 8302-1987,茶取样国家标准[S].

[5] 沈 萍,范秀荣,李广武.微生物学实验[M].北京:高等教育出版社,1996.

[6] GB/T 8313-2002,茶叶标准汇编[S].

[7] 陈建国,胡 欣,梅 松.茶叶中茶多糖的提取和测定方法[J].中国卫生检验杂志,2004,14(4):432-433.

[8] GB/T 8314-2002,茶叶标准汇编[S].

[9] 温志杰,张凌云,吴 平,等.黑茶加工中微生物作用的研究[J].茶叶通讯,2010,37(2):26-29.

[10] 范文教,姚 开,贾冬英,等.黑曲霉降解茶多酚中聚儿茶素为单体儿茶素的条件研究[J].天然产物研究与开发,2007,19(1):21-24.

[11] 傅冬和,刘仲华,黄建安,等.茯砖茶加工过程中主要化学成分的变化[J].食品科学,2008,29(2):64-67.

[12] 张凯农,肖 纯.康砖渥堆中主要成分的变化规律[J].茶叶通讯,1992(1):19-23.

[13] 王淑如,王丁刚.茶叶多糖对心血管系统的部分药理作用[J].中草药,1992,23(8):4-5.

[14] 汪东风,张阳春.粗老茶中的多糖含量及其保健作用[J].茶叶科学,1994,14(1):73-74.

[15] 欧阳归香,郭则之.茯砖茶发花技术的研究[J].茶叶通讯,1996(2):13-15.

[16] 杨抚林,邓放明,赵玲艳,等.黑茶微生物学研究进展[J].微生物学杂志,2006,26(1):81-84.

[17] 温琼英,刘素纯.茯砖茶发花中优势菌的演变规律[J].茶叶科学,1991,11(增刊):56-62.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0112-03

# 微杆菌 Z4 产几丁质酶的发酵条件研究

缙敬轩, 董文宾, 曾 桥

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为提高微杆菌 Z4 发酵的几丁质酶得率,利用摇瓶研究了发酵温度、初始 pH、装液量等对于发酵产酶的影响.在这些实验的基础上,运用正交试验对 Z4 产几丁质酶的摇瓶发酵条件进行了进一步优化.结果的极差分析和方差分析表明温度对产酶的影响最大,具有显著性.最佳摇瓶发酵工艺条件为:培养温度 28 ℃,培养基初始 pH7,接种量 6%,三角瓶装液量 60 mL 培养基/250 mL 三角瓶.在该条件下发酵液酶产量达到 4.13 U/mL,比优化前提高了 79.6%.

**关键词:**几丁质酶; 正交试验; 微杆菌 Z4; 发酵; 优化

**中图分类号:**Q93-33      **文献标识码:**A

## Fermentation optimization of a chitinase producing *Microbacterium* sp Z4

GOU Jing-xuan, DONG Wen-bin, ZENG Qiao

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

**Abstract:** The effect of the fermentation temperature, inoculum ratio and liquid volume of the flask on the chitinase fermentation of *Microbacterium* sp Z4 was studied. The fermentation condition for optimized production of chitinase was further studied by using  $L_9(3^4)$  orthogonal experimental method. The maximal chitinase activity up to 4.13 U/mL was attained under the condition: temperature of 28 degrees Celsius, initial pH 7, inoculums 6%, and 60 mL medium in 250 mL flask. The chitinase production increased 79.6% of the initial production.

**Key words:** chitinase; orthogonal experimental design; Z4; fermentation; optimize

### 0 引言

几丁质(Chitin)又称甲壳素、甲壳质,是地球上蕴藏最丰富的有机物之一<sup>[1]</sup>.其水解产物几丁寡糖具有抗真菌、调节机体免疫、抗肿瘤以及抗植物病虫害等功能,已在食品、医药、农业、环保和保健等方面得到广泛应用<sup>[2-5]</sup>.这些几丁质水解产物目前主要用化学降解的方法生产,对环境造成严重的

污染.酶降解法则具有条件温和,得率高且无污染等优点,是公认的最佳生产工艺<sup>[6]</sup>.但目前所选菌株产酶能力和酶活性均比较低,不能满足生产的需要,因此几丁质酶在实际中应用程度还并不高<sup>[7,8]</sup>.故筛选产酶量高的菌株,寻找合适的发酵工艺,是微生物产几丁质酶研究的当务之急<sup>[9-12]</sup>.本实验室在前期筛选到的一株几丁质酶高产菌株 Z4,初步鉴定属于微杆菌属,本文对其产酶发酵条

\* 收稿日期:2014-01-15  
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2011KTCQ03-08); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-06)  
作者简介:缙敬轩(1975—),男,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:应用微生物



件进行优化研究,以期提高几丁质酶产量,了解该菌株的特性,为进一步的发酵罐发酵生产该酶和工业化应用提供技术参考.

1 材料与方法

1.1 材料

菌株:菌株 Z4,本实验室从土壤中分离获得.  
种子培养基和发酵培养基:参照 DiPietro 的配方<sup>[13]</sup>,稍作改变.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.03 g、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$  0.07 g、 $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.001 g、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.05 g、 $\text{ZnSO}_4$  0.000 1 g、胶体几丁质 0.2 g、酵母膏 0.2 g、水 100 mL(pH7.0).

试剂:几丁质(国药集团化学试剂有限公司),N-乙酰氨基葡萄糖(生工生物工程(上海)有限公司),其余试剂均为国产分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 胶体几丁质的制备

胶体几丁质的制备参考 Rodriguez 的方法<sup>[14]</sup>,并略作修改:称 20 g 几丁质加入 200 mL 浓盐酸,在 40 ℃ 搅拌 3 min,使之溶解.溶液中加入 2 L 4 ℃ 的冷水,过滤后的胶体沉淀用蒸馏水洗涤至中性.

1.2.2 单因素实验

菌株活化后,以 4% 的接种量将种子发酵液接入发酵培养基中,30 ℃,160 rpm 恒温培养 96 h,每隔 24 h 取样,测定几丁质酶活性.根据预实验结果,分别考察培养温度、接种量、初始 pH 和装液量对菌株 Z4 产几丁质酶的影响.

1.2.3 正交试验

根据单因素试验结果设计正交试验,对以上因素进一步优化.具体因素水平安排见表 1.

表 1 正交试验因素水平表

水平	温度/℃	接种量/%	pH	装液量/mL
1	25	6	6	40
2	28	8	7	50
3	31	10	8	60

1.2.4 发酵液酶活测定

参照 Antonio 的方法<sup>[15]</sup>:取 0.5 mL 上清液与 0.5 mL 1% 胶体几丁质混合,37 ℃ 恒温 30 min,放入沸水浴 5 min,立即冷却,并用 DNS 法<sup>[16]</sup>测定还原糖.酶活力单位定义为:在上述反应条件下,每分钟释放相当于 1  $\mu\text{mol}$  NAG 所需酶量为 1 个酶活力单位(U).

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 温度对产酶的影响

在其他培养条件不变的情况下,改变培养温度,比较 25 ℃,28 ℃,31 ℃,34 ℃,37 ℃ 5 个不同培养温度下发酵液酶活的变化. Z4 产酶情况如图 1 所示,由图 1 可看出,在实验测定的不同发酵时间中,28℃ 培养的发 酵液中产酶量在 24 h 至 48 h 增长迅速,此后一直保持最高的酶活,酶活性明显大于其他培养温度.故该培养条件下,最适产酶的温度为 28 ℃.

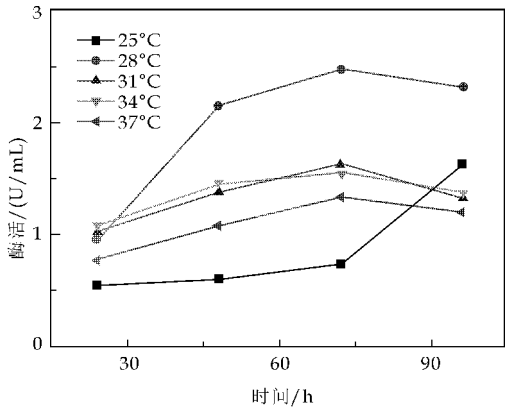


图 1 温度对产酶的影响

2.1.2 接种量对产酶的影响

将种子培养液按 2%、4%、6%、8%、10% 的接种量接入发酵培养基中,其他培养条件不变,每隔 24 h 测一次发酵液酶活力,结果如图 2 所示.

由图 2 可知,接种量为 4% 时,酶的产量在 24 ~48 h 增加最快,且产量最高.但是 48 h 以后,接种量为 8% 的发酵液中酶活力迅速增加并在 72 h 后超过其他几种接种量的发酵液,保持最大产酶量.故选择 8% 为最适接种量.

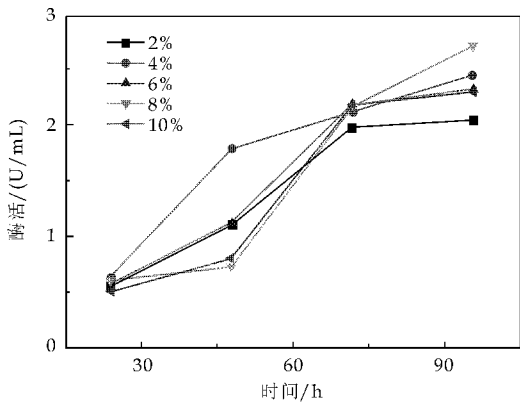


图 2 接种量对产酶的影响

2.1.3 初始 pH 对产酶的影响

将发酵培养液的起始 pH 值分别调为 5、6、7、8、9,进行摇床发酵培养,每隔 24 h 测定一次发酵液的酶活力(图 3).从图 3 可看出,pH 值为 7 时,产酶量最高,达到 2.525  $\mu\text{mol}$ /mL;pH 值为 6、8 和 9 时,酶产量次之;pH 为 5 时,酶产量最低,而且与

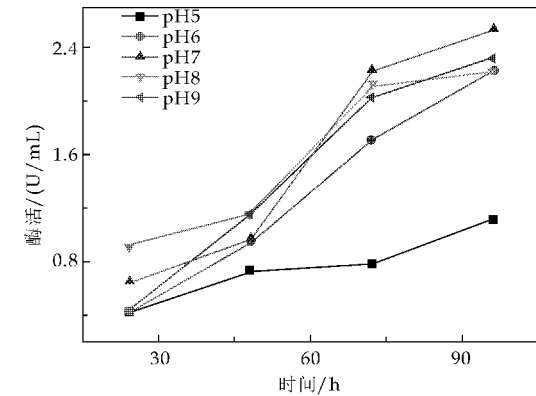


图 3 初始 pH 对产酶的影响

其他几种 pH 值时发酵液酶的产量差距很大. 由此看来, pH 中性条件适宜菌体产酶, 随着 pH 值的增加或减少都会影响菌体几丁质酶的合成, pH 值降低影响更大.

2.1.4 装液量对产酶的影响

在 250 mL 三角瓶中分别装 40 mL、50 mL、60 mL、75 mL、100 mL 的发酵培养基, 30 ℃ 恒温培养, 每 24 h 测定发酵液的酶活(图 4). 结果表明, 装液量为 50 mL 的发酵液在 48 h 后产酶量高于其他装液量的发酵液, 但是差值不是很大. 所有装液量的发酵液中, 几丁质酶的产量基本保持相同的趋势, 即 48 h 前, 增长不明显, 48~72 h, 酶产量快速增加, 而 72 h 以后, 基本趋于稳定. 该趋势同 Z4 生长曲线特征基本一致, 说明菌体数量的增加同几丁质酶的合成具有一定的相关性. 这是因为在发酵培养基中几丁质为微生物的生长提供碳源, Z4 需要通过几丁质酶系的作用才能把几丁质降解为可以吸收利用的寡糖或单糖, 因此几丁质酶的产量影响菌株对碳源的利用, 进而影响菌体生长.

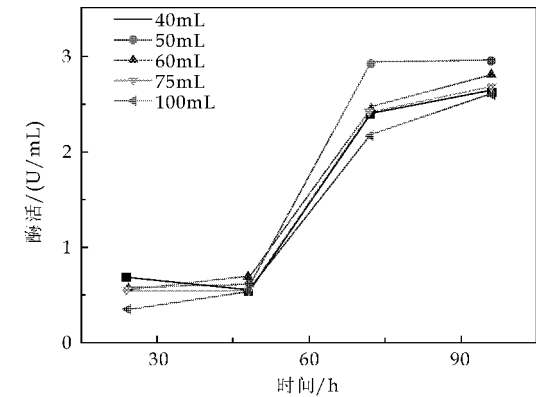


图 4 装液量对产酶的影响

2.2 正交试验

根据单因素实验结果, 设计四因素三水平正交试验确定 Z4 发酵产几丁质酶的最佳条件, 利用正交设计助手 II V3.1, 对正交结果进行极差分析和

方差分析. 试验结果和分析见表 2 和表 3. 极差分析表明, 对酶产量影响最大的因素为温度, 其次为 pH, 接种量和装液量影响最小. 其中温度对酶产量影响明显大于其他三个因素. 方差分析也证明四个因素中只有温度对酶产量的影响具有显著性, 与极差分析结果一致.

表 2  $L_9(3^4)$  正交试验结果和极差分析

实验组	温度 /℃	接种量 /%	pH	装液量 /mL	酶活 /(U/mL)
1	25	6	6	40	2.42
2	25	8	7	50	2.68
3	25	10	8	60	2.30
4	28	6	7	60	4.13
5	28	8	8	40	3.33
6	28	10	6	50	3.66
7	31	6	8	50	2.34
8	31	8	6	60	2.20
9	31	10	7	40	2.12
均值 1	2.467	2.963	2.760	2.623	
均值 2	3.707	2.737	2.977	2.893	
均值 3	2.22	2.693	2.657	2.877	
极差	1.487	0.270	0.320	0.270	

正交试验结果表明, Z4 产几丁质酶的最佳条件为  $A_2B_1C_2D_3$ , 即培养温度 28 ℃, 起始 pH 为 7, 装液量 60 mL, 接种量为 6%.

表 3  $L_9(3^4)$  正交试验方差分析表

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
温度	3.809	2	3.600	3.110	显著
接种量	0.126	2	0.119	3.110	
pH	0.160	2	0.151	3.110	
装液量	0.137	2	0.129	3.110	
误差	4.23	8			

3 结论

本研究在单因素实验的基础上, 通过三因素四水平的正交试验确定 Z4 产几丁质酶的最佳发酵条件为: 培养温度为 28 ℃, 培养基初始 pH 为 7, 接种量为 6%, 三角瓶装液量为 60 mL 培养基/250 mL 三角瓶. 在该发酵条件下, 所得发酵液酶产量达到 4.13 U/mL, 与优化前的酶产量 2.3 U/mL 相比, 提高了 79.6%.

该菌株虽然经过条件优化, 产酶能力显著增加, 但距离工业化应用还有一定差距. 作为一株野生型菌株, 同其他已经报道的野生型菌株一样产酶能力还达不到实际应用的要求, 都需要进一步诱变育种或基因改造. 该菌株相对较高的产酶能力保证其可以作为一个优良的出发菌株进行诱变育种或杂交育种的亲本. 本实验通过对温度、pH、转速、装液量等不同发酵条件的组合优化, 初步掌握了该菌株适合的培养条件, 为进一步的育种提供依据.

(下转第 127 页)

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0115-04

# 冻融对胡萝卜压差膨化效果的影响

卢亚婷<sup>1,2</sup>, 罗仓学<sup>1</sup>, 史超<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 军空工程大学, 陕西 西安 710051)

**摘 要:**以胡萝卜为研究对象,采用压差膨化技术,针对冻融处理对膨化效果的影响进行了研究,通过单因素试验、组合试验分别研究了冷冻温度、冷冻时间、融冻温度、融冻次数及其两者的协同作用对膨化效果的影响. 试验结果表明:胡萝卜冻融处理参数为:冷冻温度 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,时间 120 min,融冻温度 $(80\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时融冻一次,产品的膨化效果较好.

**关键词:**胡萝卜脆片; 冻融; 压差膨化

**中图法分类号:**TS255.36      **文献标识码:**A

## Effect of freeze-thaw on puffed carrot slices

LU Ya-ting<sup>1,2</sup>, LUO Cang-xue<sup>1</sup>, SHI Chao<sup>3</sup>

(1. College of Life Science and Engineering ,Shaanxi University of Science &. Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Air Force Engineering University, Xi'an 710051, China)

**Abstract:**A comprehensive study to evaluate the relative effect of freeze-thaw on puffed carrot slices was conducted. Four factors,including freezing temperature,freezing time, thawing temperature,thawing frequency and the compound synergy were tested on carrot slices under the same puffing conditions. Among the tests,the optimized parameters of freezing and thawing processing were at the freezing temperature of  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 120 minutes then at the thawing temperature of  $(80\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$  for once,the puffed carrot slices showed the best results among the test.

**Key words:**carrot slices; freeze-thaw; explosion puffing

0 引言

果蔬变温压差膨化干燥是近几年兴起的一种新型果蔬干燥技术,它是利用相变和气体的热压效应原理,使被加工物料内部的液体迅速升温汽化、增压膨胀,并依靠气体的膨胀力带动组织中高分子物质的结构变化,从而使之成为具有网状结构特征且定型的多孔状物质.压差膨化技术结合了真空冷冻干燥产品品质好的优点,克服了真空低温油炸膨化不耐贮藏的缺点,膨化后的产品具有较高的优越性<sup>[1,2]</sup>.随着压差膨化产品市场需求量的不断增大,有关压差膨化技术方面的研究也成为时下研究的热点.国内外学者毕金峰、何新益、Nath A 等人

\* 收稿日期:2014-02-17  
基金项目:咸阳市科技计划项目(2012K06-08)  
作者简介:卢亚婷(1979—),女,陕西户县人,工程师,硕士,研究方向:果蔬资源深加工

在 2006~2013 年间先后针对不同的果蔬如苹果、土豆、哈密瓜等开展了工艺优化、关键因素探析、前处理对品质结构影响等研究<sup>[3-10]</sup>,在一定程度上推动了压差膨化技术的进步. 目前的研究概括起来主要集中在工艺优化、关键技术研究及前处理方法,而前处理中以漂烫、护色、预脱水、浸渍处理为主,其中漂烫和护色常用于鲜切褐变较为严重的物料,如苹果、甘薯等<sup>[11,12]</sup>;预脱水处理常用于含水量较高的鲜果或浆果类,浸渍常用于组织结构致密的胡萝卜<sup>[13]</sup>. 尽管科研人员对压差膨化技术的研究已取得了较大的进展和丰富的成果,而有关冻融处理对胡萝卜膨化效果影响的研究较少,因此,以胡萝卜为对象,较为系统的探讨冻融处理对胡萝卜压差膨化效果的影响,旨在改善胡萝卜脆片的品质,为压差膨化果蔬脆片关键技术提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 胡萝卜原料

市购,适合于加工的三红品种.

#### 1.1.2 主要仪器设备

TA-XT PLUS 21/50 物性分析仪,英国 Stable Micro System 公司;压差膨化设备,陕西科技大学生命科学与工程学院自行研制;CM-5 分光测色仪,日本柯尼卡美能达;BC/BD-428A 海尔冷冻柜,海尔股份有限公司.

### 1.2 方法

试验中,原料清洗去泥沙,横向切片 2~4 mm,按照试验设计方案进行试验,压差膨化工艺参数分别为:膨化温度 $(98 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,膨化压力 $(0.3 \pm 0.02)\text{MPa}$ ,抽真空干燥温度 $(75 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,抽真空干燥时间 $(70 \pm 5)\text{min}$ ,原料量 $(5 \pm 0.1)\text{kg/m}^2$ .

### 1.3 分析检测方法

#### 1.3.1 脆度的测定

T.P.A 测定法. TA-XT PLUS 21/50 型分析仪参数设置如下:测试速度为 1 mm/s;测试下压距离为 3 mm;探头为 P/0.25 s. 仪器自动测定应力的变化,给出应力时间变化曲线. 脆度值:曲线上最大力的峰值与达到最大力所用时间的比值,单位为“N/s”,数值越大,脆性越好.

#### 1.3.2 色泽的测定

CM-5 分光测色仪进行测定.  $L^* a^* b^*$  值,  $L^*$  值表示色泽的明亮度,  $L^*$  值的范围是从 0~100,  $L^*=0$  表示黑色,  $L^*=100$  表示白色,  $L^*$  值越大,

表示亮度越高、褐变越轻,  $L^*$  值越小,表示褐变越严重.

### 1.4 数据处理

试验数据采用 SPSS17.0 统计软件进行单因子方差分析, Duncan 式多重比较,各表中数值以平均值±标准差表示,以  $p < 0.05$  作为差异显著性判断标准.

## 2 试验设计

### 2.1 冷冻温度的选择

水分在物料中存在有两种方式:(1)游离水,即机械结合水和物化结合水,以吸附和渗透方式存在于物料表面的毛细管空隙中;(2)结构水,以化学结合水形式存在于物料的组织中. 而干燥主要是除去游离水,水在物料中的状态影响着干燥速率和产品的品质<sup>[14]</sup>. 纯水可在  $0^\circ\text{C}$  冻结为结晶,而各种物料中的液体因含有的溶质不同而冻结温度和共晶温度各不相同. 通常物料中的水开始冻结的温度为冻结温度,物料中的水完全冻结的温度为共晶温度,物料中水分冻结情况受控于温度的选择<sup>[15]</sup>. 因此,针对胡萝卜在查阅大量文献的基础上以室温 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的样品为对照,选择冷冻温度为  $-3^\circ\text{C}$ 、 $-18^\circ\text{C}$ 、 $-25^\circ\text{C}$ ,冷冻时间为 480 min. 融冻一次,温度为 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,时间为 5 min.

### 2.2 冷冻时间的选择

物料中水分冻结情况受控的另外一个因素就是冷冻时间,因为物料中水分随着自身温度的降低而开始出现冻结,物料内部溶质随着冻结的加深不断的维持着动态平衡,逐渐达到完全冻结. 通常情况下该冻结过程可分为三部分:(1)晶核形成阶段;(2)大冰晶成长阶段;(3)共晶阶段<sup>[14,16,17]</sup>. 因此结合胡萝卜特点,查阅文献,在冷冻温度为  $-25^\circ\text{C}$  下,选择冷冻时间为 50 min、80 min、120 min、240 min. 融冻温度为 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,时间为 5 min.

### 2.3 融冻条件的选择

融冻温度选择受控于物料冻结的程度以及物料的类型,通常情况下,对已冻结的食品及原材料选用冷藏温度进行融冻(解冻)对食品的损伤较小,结合胡萝卜的结构特点,以在  $-25^\circ\text{C}$  条件下冷冻 480 min 原料在融冻温度为  $-3^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  ( $80 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,融冻 1 次;融冻 2 次;融冻 1 次后的原料在  $-25^\circ\text{C}$  条件下再次冻结 480 min 之后,在融冻温度为  $-3^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$  时,融冻结束,以原料完全解冻为准.



3 结果与讨论

3.1 冷冻温度对膨化效果的影响

冷冻过程本质上是冰界面与细胞之间的耦合传热传质过程,因为物料在冻结过程中,随着水分的冻结和迁移,物料内部溶质浓度发生变化,从而引起物料内部组分在细胞间的扩散,导致细胞微观结构的变化<sup>[18]</sup>. 冷冻温度直接影响着冷冻速率,因此试验中研究了不同冷冻温度处理后产品的膨化效果. 由表 1 可以看出,当冷冻温度在 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}\sim-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,产品的脆度随温度的降低显著增大,而色差值逐渐降低. 其原因在于胡萝卜的共晶温度为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[16,19,20]</sup>,当冷冻温度处于其预冻温度范围内时,胡萝卜片内部开始出现水分的冻结形成晶核,直至全部冻结. 冻结过程中水由液态转变为固态,在胡萝卜组织内部出现因晶体膨胀而体积增大,解冻膨化后的胡萝卜片,水分迅速逸出,留下了较多的空隙,糖类和纤维类物质维持着冻结时骨架,因此脆度增大. 冻结过程中水由液态转变为固态,体积的增大破坏了原料内部的结合力,结晶体的存在破坏了物料内部的组织结构和酶系<sup>[21]</sup>,当膨化升温时加速了物料的褐变,因此色差值逐渐降低. 而当冷冻温度在胡萝卜预冻温度范围之外时,一方面因为温度没有达到开始冻结的温度点,物料体积和状态均无显著变化,另一方面,当物料已经处于完全冻结状态,即在共晶点附近,物料不会随着温度的持续降低而体积有明显的变化,因此温度高于 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和低于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,脆度变化幅度较小. 结合以上分析,选择冷冻温度为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜.

表 1 不同冷冻温度对膨化效果的影响

冷冻温度/ $^{\circ}\text{C}$	脆度/(N/s)	$L$
0	$112.62\pm12.50\text{a}$	$51.51\pm0.62\text{b}$
-3	$142.21\pm14.32\text{b}$	$49.89\pm0.36\text{b}$
-18	$222.23\pm8.23\text{c}$	$45.69\pm0.78\text{a}$
-25	$232.47\pm5.02\text{d}$	$44.19\pm1.23\text{a}$

注:表中每行不同字母表示数据间有显著性差异( $p<0.05$ ).

3.2 冷冻时间对膨化效果的影响

冷冻的耦合传热传质过程是建立在时间体系上的二维过程<sup>[18]</sup>,因此冷冻时间的影响不容忽视.

表 2 不同冷冻时间对膨化效果的影响

冷冻时间/min	脆度/(N/s)	$L$
50	$142.62\pm13.50\text{a}$	$52.06\pm0.12\text{c}$
80	$156.53\pm8.20\text{a}$	$51.61\pm0.22\text{c}$
120	$200.78\pm6.32\text{b}$	$46.23\pm0.54\text{b}$
240	$221.32\pm8.20\text{c}$	$44.32\pm0.68\text{a}$
480	$228.22\pm7.40\text{c}$	$43.23\pm0.32\text{a}$

注:表中每行不同字母表示数据间有显著性差异( $p<0.05$ ).

由表可以看出,当冷冻时间在 $80\sim120\text{ min}$ 时,物料的脆度随着时间的延长显著增强,色差值显著降低,当冷冻时间大于 $120\text{ min}$ 时,物料的脆度随着时间的延长增幅减小,色差值降低幅度减小. 其原因在于 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是低于胡萝卜共晶温度以下 $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[22]</sup>,因此,物料能够在较短的时间内完全冻结,物料中的水分由液态转变为固态,随着冷冻程度的推进,细胞内的水分逐渐向外迁移,细胞经历着膨胀和高渗透压,因此膨化后的脆度显著增大,因体积增大损伤细胞导致的色差劣变也达到最大. 而当物料全部冻结之后,物料中的水已经是固态的,不会随着冻结时间的延长而有显著变化. 因此脆度增幅较小,色差值降低幅度减小. 结合以上分析,考虑到能耗,选择冷冻时间为 $120\text{ min}$ 为宜.

3.3 融冻温度和次数对膨化效果的协同影响

融冻是原料解除冷冻状态的一个复杂过程,解冻速率的快慢,取决于冻结时的状态、融冻外部条件和原料的特性. 由表 3 比较物料经过一次融冻后的脆度和二次融冻后的脆度可以看出,在 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}\sim0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 融冻范围内,二次比一次的脆度略有增大,在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim(80\pm2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,一次融冻后的脆度显著大于二次融冻脆度. 原因在于, $-3\text{ }^{\circ}\text{C}\sim0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是物料解冻的最适温度<sup>[21]</sup>,对物料的损伤如汁液的渗漏,组织的坍塌等最小,因此经过二次融冻后,脆度略有增大. $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim(80\pm2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 远离物料的共晶温度,尽管能够在最快的时间内解冻,但是短时间内的细胞骤缩带来的损伤较大,细胞内的液体也不能在短时间内达到动态平衡,导致汁液外漏,而膨化中,水分是膨化过程的内部动力,因此二次融冻后的物料因为组织坍塌,水分渗漏而导致脆度显著小于一次融冻.

表 3 融冻温度和次数对脆度的协同作用

温度/ $^{\circ}\text{C}$	融冻一次	融冻二次
	脆度/(N/s)	脆度/(N/s)
-3	$113.26\pm10.35\text{a}$	$120.26\pm11.20\text{a}$
0	$119.21\pm11.23\text{b}$	$122.21\pm13.24\text{a}$
25	$142.23\pm4.21\text{c}$	$130.23\pm7.32\text{a}$
$80\pm2$	$218.47\pm3.22\text{d}$	$128.47\pm5.62\text{a}$

注:表中每行不同字母表示数据间有显著性差异( $p<0.05$ ).

采用重复数相等情况下的 T 法多重比,分析表 4 中的数据. 可计算得到临界值 $c=4.24$ ,融冻一次与融冻两次色差  $L$  值的均值绝对值 $4.02$ ,小于 $4.24$ ,因此,在 $\alpha=0.05$ 水平上,融冻一次与融冻二次有显著性差异,且二次融冻的色差值低于一次融冻的色差值. 其中,随着融冻温度的升高,一次融冻后的色差值逐渐降低,达到 $42.69\pm0.21$ 时,

之后出现增大的趋势,但低于 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的色差值;二次融冻的色差值随着融冻温度的增大逐渐劣变.原因在于,二次融冻过程中,未冻结时细胞外水分通过细胞膜进入细胞,冻结到一定程度后,细胞内水分又往外迁移,解冻过程中,细胞内水分也向外迁移,细胞既经历膨胀又经历浓缩,对细胞损伤更大<sup>[18]</sup>.细胞的损伤促使了褐变的形成,因此二次融冻色差值劣变.一次融冻中在温度为 $(80\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时色差值有增大趋势的原因可能在于,物料所需要的解冻时间小于水分迁移时间,使得水分还停留在物料内部,冷冻所导致体积膨胀的那一部分还被水分充斥着,无法接触到氧气,因此色差值略有增大.该推测还需进一步试验验证.结合以上分析,选择融冻一次,温度 $(80\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为宜.

温度/ $^{\circ}\text{C}$	融冻一次	融冻二次
	<i>L</i>	<i>L</i>
-3	$47.51\pm 0.32c$	$44.51\pm 0.72b$
0	$43.89\pm 0.65a$	$40.89\pm 0.35a$
25	$42.69\pm 0.21a$	$38.69\pm 0.46a$
$80\pm 2$	$45.29\pm 0.34b$	$38.29\pm 0.59a$

注:表中每行不同字母表示数据间有显著性差异( $p<0.05$ ).

3.4 冻融条件下其他因素的影响

除了试验中考察的以上因素之外,影响水分冻结效果的还有切片形状,切片形状不同决定着物料比表面积,比表面积的大小影响着显热散失的快慢,决定着物料冷冻的速率,体现在物料冻结晶核的大小上,间接影响着产品的质量<sup>[17]</sup>.因此,试验中冷冻物料均以冷冻室单位面积冷冻量 $(12\sim 15)\text{ kg/m}^2$ 为准.

4 结论

以胡萝卜为研究对象,针对冻融处理对膨化效果的影响进行了研究,试验中优选的胡萝卜冻融处理参数为:冷冻温度为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,时间为 $120\text{ min}$ ;融冻温度为 $(80\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,融冻一次.

参考文献

[1] 毕金峰,魏益民.果蔬变温压差膨化干燥技术研究进展[J].农业工程学报,2008,24(6):308-312.  
[2] 马立霞,毕金峰,魏益民.苹果低温高压膨化影响因素研究[J].食品工业科技,2005,27(12):88-90,93.  
[3] 毕金峰,魏益民,王 杕,等.哈密瓜变温压差膨化干燥工艺优化研究[J].农业工程学报,2008,24(3):232-237.  
[4] 毕金峰,方 芳,丁媛媛,等.预处理对哈密瓜变温压差膨化干燥产品品质的影响[J].食品与机械,2010,26(2):15-

18.  
[5] 何新益,黄宗海,范 为,等.桃变温压差膨化干燥工艺研究[J].食品科技,2010,35(11):94-97.  
[6] He Xinyi,Liu Jinfu,Cheng Lili,et al. Quality properties of crispy winter jujube dried by explosion puffing drying[J]. International Journal of Food Engineering,2013,9(1):99-105.  
[7] Nath A,Chattopadhyay P K,Majumdar G C. High temperature short time air puffed ready-to-eat (RTE) potato snacks; Process parameter optimization [J]. Journal of Food Engineering,2006,80(3):770-780.  
[8] Nath A,Chattopadhyay P K. Quality attributes of high temperature short time air puffed ready-to-eat potato snacks [J]. International Journal of Food Properties, 2007,10(1):113-125.  
[9] Nath A,Chattopadhyay P K. Effect of process parameters and soy flour concentration on quality attributes and microstructural changes in ready-to-eat potato-so snack using high-temperature short time air puffing[J]. Food Science & Technology,2008,41(4):707-715.  
[10] Nath A,Chattopadhyay P K. Estimation of diffusion coefficients and activation energy for high temperature short time-air puffed ready-to-eat potato snack[J]. Journal of Food Science & Technology,2009,46(6):559-562.  
[11] 姜爱丽,钟 璐.3种褐变抑制剂对减轻鲜切苹果褐变效果的影响[J].食品与发酵工业,2010,34(7):44-48.  
[12] 郭 婷,何新益,邓放明.冻融甘薯热风干燥特性与动力学研究[J].食品与机械,2013,29(3):8-11.  
[13] 郭蕴涵,网政富.高压二氧化碳浸渍速冻胡萝卜片工艺及产品品质的研究[J].食品工业科技,2012,34(16):240-245.  
[14] 李心刚,胡桂秋.冻干工艺中预冻温度的确定[J].承德高等专科学校学报,2005,7(4):19-20,27.  
[15] 白 杰,曹晓虹.苹果冷冻干燥工艺优化[J].食品科学,2005,26(3):169-172.  
[16] 夏业鲍,陆 宁.冻干蔬菜的共晶点、共熔点电阻法测定研究[J].食品研究与开发,2010,31(1):36-38.  
[17] 华泽钊,李云飞,刘宝林.食品冷冻冻藏原理与设备[M].北京:机械工业出版社,1999:105-107.  
[18] 彭润玲.几种生物材料冻干过程传热传质特性的研究[D].沈阳:东北大学,2007.  
[19] 崔清亮,郭玉明.农产品物料共晶点共熔点的测定[A].田恒增.2007年全国包装与食品工程学术年会论文集[C].宜昌:中国学术期刊电子杂志出版社,2007:214-221.  
[20] 崔清亮,郭玉明.冷冻干燥物料共晶点和共熔点的电阻法测量[J].农业机械学报,2008,39(5):65-69.  
[21] 李云飞,葛克山.食品工程原理[M].中国农业大学出版社,2002:813-822.  
[22] 董铁有,李素云,张建龙,等.典型食品物料的共晶、共熔温度研究[J].食品工业,2005,27(5):49-51.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0119-04

# 颗粒直径差等因素对阻尼器 减振效果的试验研究

张功学, 任艳芝  
(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**颗粒阻尼减振机理是利用其损耗的振动能量,来达到减振的效果.为了研究颗粒直径差等因素对阻尼器减振效果的影响,搭建了简支梁试验装置,并设计试验方案,最后对所得数据进行分析.分析结果表明:颗粒直径大的比直径小的平均振幅减振百分比大 24.69%;改变颗粒直径差对于简支梁的共振区有明显的减振效果,平均减振比达到 52.57%;质量大的颗粒及砂子混合体,作为阻尼器能达到良好的减振效果,平均减振比为 58.25%.以上结论为颗粒阻尼器减振机理的理论研究提供了参考依据.

**关键词:**颗粒阻尼减振;颗粒直径差;简支梁

**中图法分类号:**TG502.14; U260.331      **文献标识码:**A

## Study on the influence of the factors of the particle diameter on damping effect of the damper

ZHANG Gong-xue, REN Yan-zhi  
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

**Abstract:**Particle vibration damping mechanism makes use of its energy consumption. In order to study the influence of the factors of the particle diameter on damping effect of the damper, the test device is built, and test program is designed. Finally, the data is analyzed. The results show: the particle diameter greater than the diameter of small average amplitude-damping percentage 24.69%. Changes of different particle diameter have obvious effect of vibration reduction for simply supported beam resonance region, the average damping ratio can reach 52.57%. Mixture of massive particles and sand, with which the damper can obtain a better damping effect. The average damping ratio is 58.25%. These conclusions provide a reference basis for theoretical study on the damping mechanism of particle damper.

**Key words:**particle damping; particle diameter difference; simply supported beam

\* 收稿日期:2014-02-11  
基金项目:陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2014JM7264)  
作者简介:张功学(1964—),男,陕西蒲城人,教授,博士,研究方向:机械系统动力学、机械可靠性

0 引言

颗粒阻尼技术是一种附加质量式被动阻尼器，是一种增加结构阻尼的装置<sup>[1]</sup>。就是将微小颗粒按照一定填充率填充到振动结构内部，结构振动引起颗粒之间以及颗粒与空腔壁之间的非弹性碰撞和摩擦，消耗能量来达到抑制结构振动的目的<sup>[2-4]</sup>。目前，颗粒阻尼已成功应用在纺织机械、车床切削减振、高速立式加工中心主轴箱的减振<sup>[5]</sup>以及装甲运输车等结构的减振降噪中，并取得良好效果。该技术还可扩展到航空发动机的减振、机翼颤振的抑制和飞机座舱的减振降噪等领域中<sup>[6]</sup>。国内外许多学者针对颗粒阻尼技术进行了研究<sup>[7]</sup>。闫维明等研究了颗粒阻尼技术的结构减振控制<sup>[8]</sup>。杜妍辰等研究了有无冲击器和有无填充颗粒的影响<sup>[9]</sup>。国外对粉体颗粒进行了试验研究<sup>[10,11]</sup>。影响颗粒阻尼的因素很多，如颗粒的形状和大小、材料密度、腔体的外形、尺寸以及金属盒的填充比。由于颗粒阻尼耗能机理的复杂性，其仍以实验研究为主。颗粒之间会相互碰撞、滑移、剪切，从而消耗大部分能量并进行能量转换<sup>[12]</sup>。Saeki 等研究简谐激励下颗粒阻尼器响应<sup>[13]</sup>，发现冲击体质量越大为结构提供的附加阻尼越多，而质量较小冲击体在主体结构振动初始地产生作用更迅速，并定出最佳净阻值。

在振冲器加固地基的工作中，由于其振动剧烈，轴承等重要部件易损坏。因此本文以简支梁为研究对象，结合大量的试验研究了颗粒阻尼的减振特性。通过改变颗粒直径、直径差和颗粒及砂的混合质量，分析了颗粒阻尼的减振特性。为以后研究振冲的减振机理奠定了基础。

1 颗粒阻尼减振特性试验方法及内容

1.1 颗粒阻尼减振试验装置及搭建

本试验是在简支梁上进行的。简支梁水平放置，一端固定，另一端可活动。图 1 为颗粒阻尼减振试验原理图。试验时将颗粒阻尼放入金属盒的空腔中，由 DH1301 信号发生器发出的正弦信号通过 DH5873-500W 功率放大器放大后，输入到 DJZQ-20 型激振器，由激振器产生的激励使简支梁产生振动。简支梁振动时用灵敏度 99.0 mv/g，谐振频率 27 kHz 的 LC0104T 加速度传感器测量其响应，加速度传感器的电荷信号通过电荷放大器输入到 DH5922 动态信号测试。之后用电脑上的 DHDAS 基本控制分析软件记录数据。表 1 为主要部件参数。

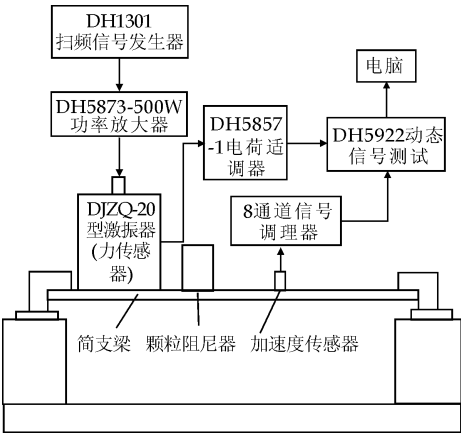


图 1 颗粒阻尼减振试验台示意图

表 1 简支梁和阻尼器腔体及颗粒材料参数

主要部件	参数	大小
简支架	长度/mm	600
	宽度/mm	50
	厚度/mm	8
	密度/( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	7 800
	弹性模量/GPa	200
金属盒腔体	腔体直径/mm	61
	腔体高度/mm	95
	盖的厚度/mm	4.70
	密度/( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	7 810
颗粒材料	弹性模量/GPa	219
	泊松比	0.3

1.2 试验方案设计

将简支梁两端用实验支座上的夹具夹紧，呈水平状态，再将颗粒阻尼器固定在简支梁上，其位置距离简支梁的固定端为 300 mm。简支梁上布置加速度传感器，其位置距离颗粒阻尼器为 80 mm。激振器给简支梁输送正弦激振力，让梁在竖直方向作简谐振动，并带动颗粒阻尼器一起振动。同时采集加速度传感器输出的值，记录振动实时数据。影响减振效果的因素有多种，本试验考虑了三种方案如表 2 所示。不同颗粒直径和不同颗粒直径差以及不同配比的颗粒和砂的混合体，通过给予不同频率的激振力，得出不同频率下的加速度曲线图。

金属盒的总深度为 95 mm，试验时首先按质量一定为原则 800 g 来进行。选用直径为 4、5、6、7、8、9、10、12、14、15 mm 的钢球以及砂。从表 2 可以看出由于金属盒的深度一定，方案 3 中直径 15 和砂，不能按质量 1 比 1 配比，因此选择 4 比 1 和 3 比 2 进行试验，即构成了颗粒阻尼器，然后吸附在简支梁的确定位置。在试验过程中选定的激振频率为 20、30、40、60、80、120、140、160、200、250、300、350、400、450、500 Hz。这样可以测定在不同频率下对简支梁的最大激振力和加速度的大小。



表 2 颗粒材料不同配比情况

颗粒直径				颗粒直径			
方 案 1		φ4			φ8		
		φ5			φ9		
		φ6			φ10		
		φ7					
颗    粒		直  径	质  量  比	颗    粒		直  径	质  量  比
直  径  差				直  径  差			
方 案 2	1	φ6-φ7	1：1	7	φ7-φ14	1：1	
	2	φ7-φ9	1：1	8	φ4-φ12	1：1	
	3	φ6-φ9	1：1	9	φ5-φ14	1：1	
	4	φ5-φ9	1：1	10	φ5-φ15	1：1	
	5	φ5-φ10	1：1	11	φ4-φ15	1：1	
	6	φ4-φ10	1：1				
直  径			质  量  比	总质量/g			
方 案 3	φ15-砂子		4：1	800			
	φ15-砂子		3：2	800			
	φ15-砂子		4：1	500			
	φ15-砂子		3：2	500			

1.3 试验结果及分析

试验时通过改变激振力的大小,得出加速度与时间曲线,对于本试验可以等效的用振动系统力学模型来说明,如图 2 所示。

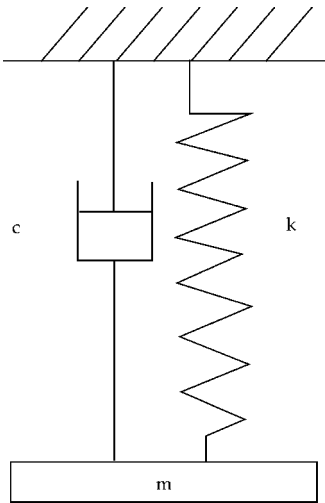


图 2 振动系统的力学模型

根据瑞利法可得梁的固有频率<sup>[14]</sup>计算公式为

$$\omega_n = \sqrt{\frac{k}{m + m_e}}$$
 (1)

式中,  $m$  为金属盒质量;  $m_e$  为梁的等效质量。

根据材料力学知识,简支梁在中间受集中力作用时,梁的刚度<sup>[15]</sup>计算公式为

$$k = \frac{48EJ}{l^3}$$
 (2)

式中,  $E$  为梁的弹性模量;  $J$  为梁截面弯曲惯性矩;  $l$  为简支梁长度。

由振动理论,简谐振动的响应为

$$x = A \sin(\omega t + \varphi)$$
 (3)

$$a = |-A\omega^2| \sin(\omega t + \varphi)$$
 (4)

由式(3)、(4)可得,位移与加速度之间关系为

$$x = a / (2\pi f)^2$$
 (5)

式中,  $x$  为振幅;  $a$  为加速度;  $f$  为频率。

由以上 1、2 两个公式和材料的各种参数,可以得出一阶共振频率为 39.54 Hz。

对所测数据进行处理,如公式(5)所示,得出不同颗粒直径差振幅与频率减振曲线如图 3 所示。通过计算,简支梁在无阻尼振动过程中其最大振幅为 73.25  $\mu\text{m}$ ,共振频率为 39.54 Hz。加入颗粒阻尼后将系统的共振频率从 39.54 Hz 降低到 30 Hz,减振后平均最大振幅 53.53  $\mu\text{m}$ 。其阻尼特性明显增加,系统的共振频率向低频移动,这和理论结果保持一致。从图中看出在共振区 30 Hz 时,不论是哪种直径差都达到了减振目的。而在非共振区减振效果不太明显。这是由于在初始频率,颗粒的重心位置不断改变,颗粒之间惯性作用阻碍了与金属壁的振动,这样能量就会消耗掉,达到良好的减振效果。而在高频阶段颗粒之间已经接触良好,但摩擦力变小了,因此看不出减振效果。总体来看把简支梁的最大振幅降下来,整体的减振效果就很好了。

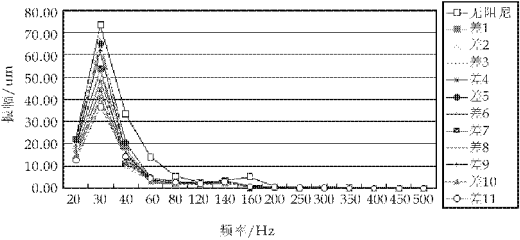


图 3 振幅与频率曲线图

从图 3 看不出在高频阶段的减振效果,需要对其进行数据处理,得出振幅减振变化百分比与频率之间的曲线图,其振幅减振百分比越大,则减振效果越好。其试验数据处理见公式 6。

$$x_1 = \left(1 - \frac{a_1}{a_2}\right) \times 100\%$$
 (6)

式中,  $x_1$  — 振幅减振百分比;  $a_1$  — 有阻尼加速度;  $a_2$  — 无阻尼加速度。

方案 1 的减振效果如图 4 所示。在 20~200 Hz,直径 10 的振幅减振百分比要比其它的高,且最小颗粒直径 4 在振动到 140 Hz 时,出现振幅减振百分比为负值,说明在此频率简支梁没有减振反而增加了振动。研究表明直径小的颗粒没有直径大的颗粒减振效果好,且颗粒直径大的比直径小的平均振幅减振百分比大 24.69%。

方案 2 的减振效果如图 5 所示。从图 5 可以得出以下结论:(1)图中直径差 1 到 10 的颗粒,在 300Hz 频率时,减振百分比为负值,可看出没减振反而加振了,而在直径差为 11 时减振百分比为 44.44%。说明颗粒直径差大一些时,其之间能更好的填充,相互碰撞摩擦,使其损耗能量达到良好的

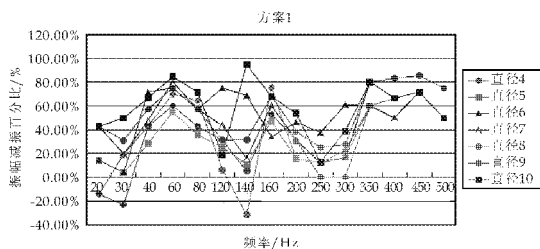


图 4 不同直径的振幅减振百分比与频率

减振效果。(2)在频率为 160 Hz 时,其减振百分比最高可以达到 94.34%。而且不论是哪种直径差在此频率都减振了。(3)总体来看,颗粒直径差的大小除了在 300 Hz 减振效果不一样,在其他频率内减振效果影响不大,且改变颗粒直径差对于简支梁有明显减振效果,平均振幅减振比达到 52.57%。

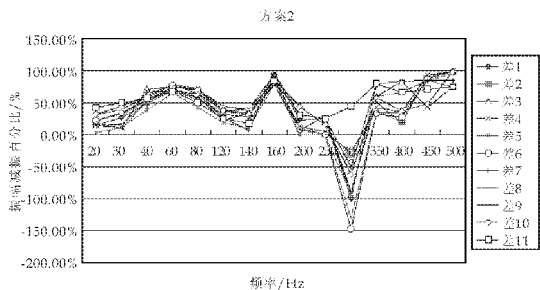


图 5 不同颗粒直径差振幅减振百分比与频率

方案 3 的减振效果如图 6 所示。图 6 为直径 15 和砂子进行配比,由于金属盒高度一定,因此砂子质量最大只能占总质量的 40%,在同比例情况下,可以看出质量在 500 g 时几乎达不到减振效果,而 800 g 的阻尼减振效果良好。因此颗粒阻尼质量的比重会对减振效果产生很大影响,这一点是值得注意的。研究表明质量大的颗粒及砂子混合体,作为阻尼器能达到良好的减振效果,平均振幅减振比为 58.25%。

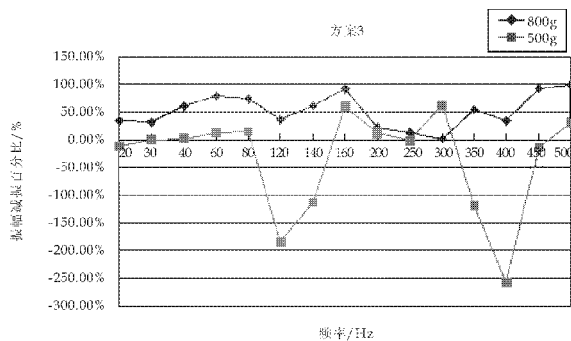


图 6 不同质量的振幅减振百分比与频率

## 2 结论

本文以简支梁为研究对象,对其进行了减振性

能分析,通过分析得出如下结论:

(1)颗粒阻尼随着频率的增加,而成非线性分布。颗粒阻尼用来解决共振区的问题,过了一阶固有频率减振效果未必好。

(2)方案 1 说明颗粒直径太小在 140 Hz 起不到减振效果,在研究中应尽量避免在此频率工作。方案 2 说明颗粒直径差在 300 Hz 时有影响,而在其他频率减振效果影响不大。方案 3 说明质量所占比重对于减振效果有特别大的影响。质量太小不减振反而增大了振动,因此研究某一具体振动的物体,应该加入合适的质量比重。

(3)颗粒阻尼中加入砂子比不加好,但是加入太多也会影响振动效果。这是由于加入太多砂子会阻碍钢球运动,从而不能有效地损耗其能量,反而不减振了,因此需适量加砂子。

## 参考文献

- [1] 鲁正,吕西林,闫维明. 颗粒阻尼器减震控制的试验研究[J]. 土木工程学报, 2012, 45(1): 243-247.
- [2] 段勇,陈前,周宏伟. 垂直简谐激励下颗粒阻尼耗能特性的仿真研究[J]. 振动与冲击, 2009, 28(2): 28-31.
- [3] 段勇,陈前,林莎. 颗粒阻尼对直升机旋翼桨叶减振效果的试验[J]. 航空学报, 2009, 30(11): 2113-2118.
- [4] 周宏伟,陈前. 电磁颗粒阻尼器减振机理及试验研究[J]. 振动工程学报, 2008, 21(2): 162-166.
- [5] 张功学,游丽嘉,王小龙. 高速立式加工中心主轴箱豆包阻尼减振试验研究[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(24): 7030-7033.
- [6] 李伟,朱德懋,胡选利,等. 豆包阻尼器的减振特性研究[J]. 航空学报, 1999, 20(2): 168-170.
- [7] Fowler B L. Multiparticle impact damping (MPID) design methodology for extreme environments [D]. Mountain View, CA: CSA Engineering Inc, 2003.
- [8] 闫维明,张向东,黄韵文,等. 基于颗粒阻尼技术的结构减振控制[J]. 北京工业大学学报, 2012, 38(9): 1316-1320.
- [9] 杜妍辰,王树林,朱岩,等. 带颗粒减振剂碰撞阻尼的减振特性[J]. 机械工程学报, 2008, 44(7): 186-189.
- [10] Panossian H V. Non-obstructive impact damping applications for cryogenic environments [C]//Proceeding of Damping 89 Conference. Florida: IEEE Service Center, 1989: 1-9.
- [11] Panossian H V. Non-obstructive particle damping tests on aluminum beams [C]//Proceedings of the Damping 91 Conference. San Diego, CA: IEEE Service Center, 1991: 13-15.
- [12] 胡深,黄其柏,柳占新,等. 颗粒阻尼的动态特性研究[J]. 振动与冲击, 2009, 28(1): 134-137.
- [13] 鲁正,吕西林,闫维明. 颗粒阻尼技术研究综述[J]. 振动与冲击, 2013, 32(7): 1-5.
- [14] 倪振华. 振动力学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1989: 48-52.
- [15] 张功学,侯东生. 材料力学[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2008: 119-124.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0123-05

# 基于螺栓结合的数控车削 中心主轴箱静刚度研究

惠 烨<sup>1,2</sup>, 李 艳<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安理工大学 机械与精密仪器工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘 要:**机床静刚度是机床的重要性能指标之一,机床刚度的评价和预测对机床结构设计和加工精度提高有重要意义。数控机床各部件之间存在大量的结合部,结合部的变形占机床总的静变形的 85%,在进行机床静刚度分析时,结合部的设置对分析结果的准确性有很大影响。主轴箱与床身导轨之间存在大量的螺栓结合部,基于螺栓结合部利用有限元分析技术,对数控车削中心的主轴箱进行了静力学分析。同时采用一种可靠的检测方法,对此进行了静刚度检测实验。通过分析结果与实验结果的对比,验证了基于螺栓结合部的有限元仿真计算与分析结果的准确性以及分析方法和过程的有效性,为机床主轴箱的刚度预测、评价以及主轴箱的结构改进提供了分析及实验数据依据。

**关键词:**主轴箱;有限元分析;螺栓结合部;静刚度

**中图法分类号:**TG519.1      **文献标识码:**A

## Static stiffness research of CNC turning center headstock based on bolt joints

HUI Ye<sup>1,2</sup>, LI Yan<sup>2</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** Static stiffness is one of the important performance indicators of the machine, evaluation and prediction of the stiffness of the machine tool is important for machine tools structural design and machining accuracy improve. A large number of joints between the various components of CNC machine tools, deformed joints accounted for 85% of the total static deformation of the machine, joint setting has a great influence on the accuracy of analytical results in stiffness analysis process. Many bolt joint is present between the headstock and the guide. Based on the bolt joint, using finite element analysis, Headstock CNC turning centers static analysis was performed. Application of a reliable assay method, static stiffness comparative experiments were carried out. Comparing the results of the analysis and experimental

\* 收稿日期:2014-02-08  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2013JM7014)  
作者简介:惠 烨(1972—),女,陕西清涧人,副教授,在读博士研究生,研究方向:机械结合部及数控机床检测技术

results. The accuracy of the finite element simulation and analysis of results and the effectiveness of analysis methods and processes based on the bolt joint were verified. Provides a basis analysis and the experimental data for headstock structural improvements design, stiffness is predicted and evaluated.

**Key words:** headstock; finite element analysis; bolt joints; static stiffness

## 0 引言

数控机床的刚度是保证机床加工具有高精度的前提<sup>[1-3]</sup>,机床在切削加工过程中,受到切削力的作用产生变形,影响加工精度、表面光洁度和刀具寿命<sup>[4,5]</sup>.机床主轴静刚度反映了机床设计、工艺和装配的优劣<sup>[6]</sup>,检测并分析机床主轴箱刚度,研究其对末端的影响规律,对提高数控机床加工精度有重要意义.

有限元法研究车削中心主轴箱的静刚度,能够预先对主轴箱的承力性能有所了解,为主轴箱的设计、改进和优化工作提供理论依据.张华<sup>[7]</sup>基于铰链点单元刚度矩阵对混联机床的静刚度进行了分析,蔺靖宇等<sup>[8]</sup>对车削中心主轴箱进行了热误差仿真及特性分析,刘悦等<sup>[9]</sup>基于轴承及导轨接触刚度的混联机床静刚度研究及优化,金涛等<sup>[10]</sup>基于结合面对车削复合加工中心进行了有限元分析.已有的研究表明有限元分析中的建模过程大量简化,且机床各个部件之间的结合部在有限元分析中的模拟和设置是难点;数控机床由许多部件组成,各部件之间存在大量的刚性和柔性结合部<sup>[11]</sup>,结合部的特性是非线性的,并且对机床刚度影响非常大.

本文以车削中心主轴箱为研究对象,基于有限元仿真软件,利用螺栓预紧力的设置来模拟机床主轴箱与床身之间螺栓结合部的连接属性,进行有限元分析并试验验证,对机床主轴箱静刚度提高改进提供理论和实验依据.

## 1 基于螺栓预紧单元的主轴箱有限元分析

静力学分析是有限元分析中最基本的分析类型,在有限元分析的参数设置过程中,模型的简化程度、结合面的处理、载荷施加、边界条件和约束的选择直接影响分析结果的准确性.在主轴箱有限元分析中,由于主轴箱结构复杂,有限元分析软件的建模功能没有专门三维软件强大,主轴箱三维实体模型的建立是用 Solidworks 进行的;模型建立后,主轴箱箱体结构上存在大量的小的螺纹孔、大量的加工圆角、倒角等细微结构,这些结构特征在进行

有限元分析划分网格时,很有可能需要画得很密,需要大量的计算时间和计算内存,如果网格画粗了会使得单元畸变较大,使有限元分析结果误差大.简化这些细微结构不影响构件的总体分析结果,因此在模型导入前进行了必要的细微结构特征简化,然后将模型导入 Ansys Workbench 进行有限元解析,图 1 为进行网格划分后的主轴箱模型.



图 1 主轴箱网格划分

由于螺栓结合的接触状态是非线性接触<sup>[12]</sup>,而主轴箱与导轨之间存在大量的螺栓连接,在进行有限元分析时准确施加螺栓连接的预紧载荷对分析结果的准确性至关重要.有限元分析认为,螺栓连接的两个主要特点是预紧和配合接触部分,螺栓预紧力的模拟对有螺栓的机械结构有着重要的作用;模拟螺栓预紧力一般有以下几种方法:热变形、约束方程、初始应变建模及预紧力单元法<sup>[13]</sup>.热变形建模方法,预紧的产生是通过指定模拟螺栓和法兰不同的温度和热膨胀系数.在约束方程法的情况下,预紧是耦合的一种特殊形式<sup>[14]</sup>,这个方程可应用于约束相关节点的特性.初始应变的方法是更直接的办法,初始位移被视为螺栓连接结构预应力的一部分.对主轴箱和床身的连接螺栓的预紧力,本文通过使用包含完整的线性和非线性接触状态分析的有限元软件 ANSYS Workbench 来分析复杂的螺栓结合面的接触状态,通过预紧单元分布施加载荷来实现螺栓的预紧效果,预紧力大小与实际预紧力一致,这样可以模拟实际螺栓连接状态.



本文分析的是如图 2 所示的某机床厂新研制的五轴数控车削中心的主轴箱,最大回转直径  $\phi 450$ ,最大车削直径  $\phi 285$ ,车削长度 500,主轴通孔直径为  $\phi 57$ .为提高主轴精度,采用大功率内装式高速电主轴,主轴最高转速为 8 000 rpm.因此,主轴箱的变形直接影响机床的加工精度.

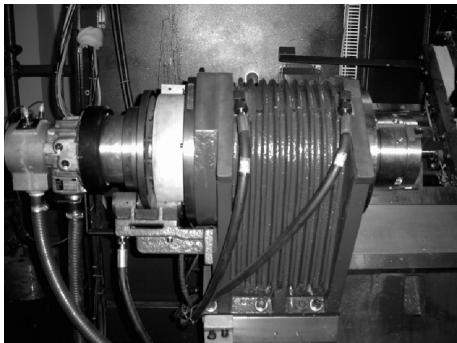


图 2 车削中心主轴箱

在主轴箱加载实验中,通过加载装置的载荷从 0 增加到 3 000 N,初始加载位置坐标为(80.527, 0,274.900).如图 3 所示,作用于施载位置的合力  $F$  符合切削力关系<sup>[15]</sup>:

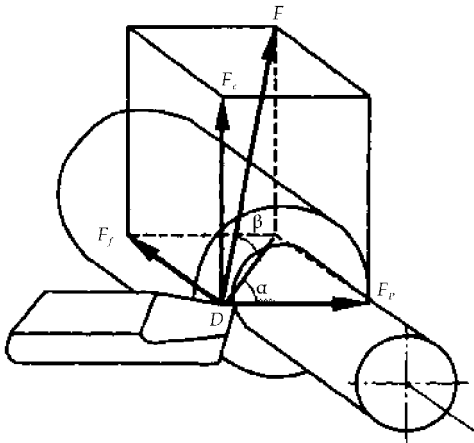


图 3 车床切削力分解示意图

$$F = \sqrt{F_c^2 + F_f^2 + F_p^2} \tag{1}$$

$$F_c = F \sin \beta \sin \alpha$$

$$F_p = F \sin \beta \cos \alpha \tag{2}$$

$$F_f = F \cos \beta$$

式中:  $F_c$ —主切削力;  $F_p$ —切深抗力;  $F_f$ —进给抗力.

车削中心切削过程中,切削力由工件传到主轴箱,为了使得解析时受力大小、方向、受力点位置与实验状况相同,在有限元载荷施加时,需要将实际刀具切削点产生的复合载荷  $F$ ,将合力  $F$  按照公式(2)的比例关系分解求得  $F_c$ 、 $F_p$ 、 $F_f$  三个作用于加载位置的力,按照坐标位置和数控机床的坐标方向

折算为直接作用于主轴箱前端面施加 X、Y、Z 方向的力  $F_x$ 、 $F_y$ 、 $F_z$  和主轴箱孔施加 X、Y、Z 方向的力矩  $M_x$ 、 $M_y$ 、 $M_z$ .

有限元分析中假定主轴箱与导轨结合表面不变形,施加螺栓预紧单元.在主轴箱前端面和内孔施加经过计算得到的各个方向的力和力矩,并分析计算结果.图 4~6 分别为车削中心主轴箱在负载为 3 000 N 时分析得到的 X、Y、Z 方向的变形云图.

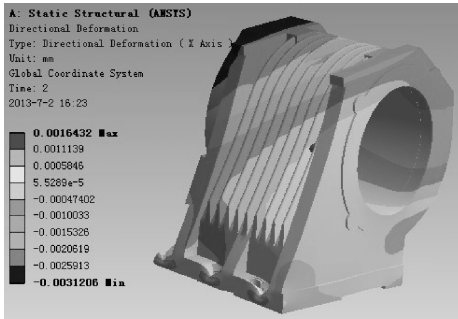


图 4 X 向变形云图

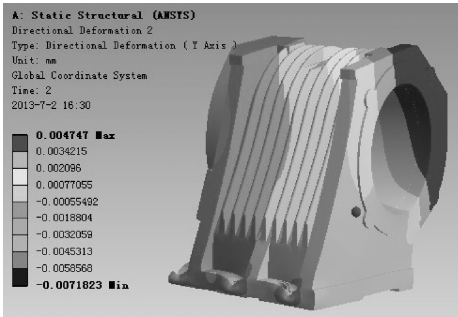


图 5 Y 向变形云图

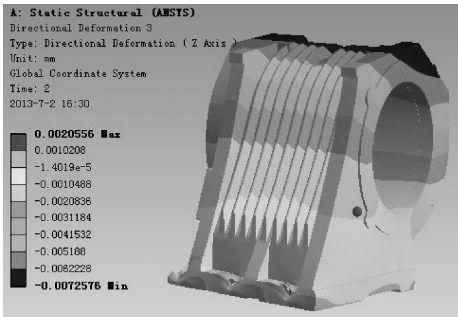


图 6 Z 向变形云图

## 2 车削中心刚度检测实验验证

为了验证有限元分析方法中载荷、边界条件和参数设置的正确性和分析结果的准确性,同步对五轴车削中心进行了静刚度检测实验.如图 7 所示,将弓形架、测力环和加力螺栓组成的施载装置安装在主轴的卡盘上并通过顶尖与尾座连接,模拟刀具夹持在车削中心的刀架上.

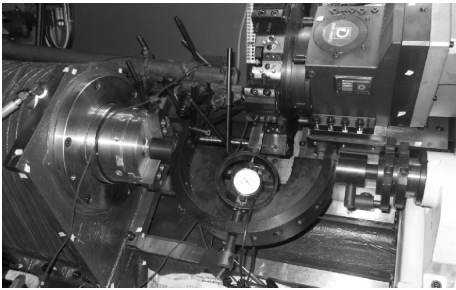


图 7 刚度检测实验装置

如图 8 所示,在主轴箱前后端面的不同方向安装 6 个电感位移传感器,为准确测量出主轴箱相对于床身的变形值,专门设计了传感器夹持件,夹持件通过磁力表座固定于床身导轨上。

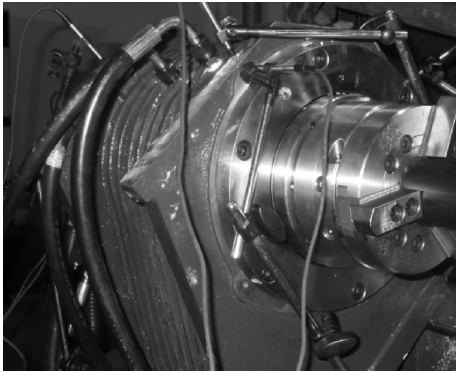


图 8 位移传感器安装位置

实验过程中通过加力螺栓加载,同时记录载荷及对应的各个位移传感器的值,从而测出主轴箱各个测点在不同载荷下的变形量。图 9 所示为载荷从 0 增加到 3 000 N 过程中,各个测点的变形量。

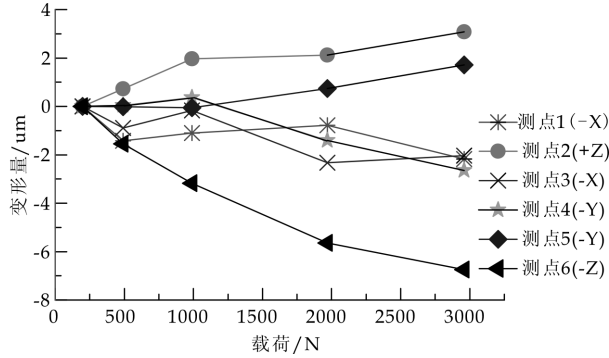


图 9 主轴箱各测点随载荷变化的变形量

将同一加载位置各个测点的有限元分析结果与实验数据对比,结果如表 1 所示。由表 1 的对比结果可以看出,主轴箱的分析结果与实验结果变形趋势一致,结果存在一定误差是由于解析时主轴箱结构非常复杂,在分析建模过程中,不可避免采用很多的简化处理。在实验中也会存在不可避免的实验误差。

表 1 各测点变形量对比

取值方法	变形量/ $\mu\text{m}$					
	测点 1	测点 2	测点 3	测点 4	测点 5	测点 6
有限元分析	-1.532	6.223	-2.062	-1.88	3.421	-7.257
实验测量	-2.168	3.075	-2.031	-2.648	1.712	-6.751

用于分析和实验的主轴箱是新研制的高速高精度车削中心,在设计中对床身和主轴箱结构进行了多次分析和优化设计,以保证较高的机床刚度和精度。多次有限元分析中,对主轴箱采用不同的约束方式,仅作固定连接没有考虑结合部的分析结果与实验误差较大,考虑螺栓结合的有限元分析,从表 1 可以看出与实验结果误差较小,分析结果的准确性更高。从实验和分析结果综合来看,随着载荷的增大,各个测点的变形增大,主轴箱前端的 Z 向测点 6 和测点 2 的变形量较大,主轴箱后端 Y 向变形较大,为提高主轴箱前端和后端刚度,尤其是对加工精度影响较大的前端,建议在结构改进时增加主轴箱前端的连接刚度,使得主轴箱头部的变形减小,以提高对加工精度影响较大的主轴头部的抗变形能力。改进型的设计在现有主轴箱与导轨连接的结合部增加了螺栓结合部,进一步提高了主轴箱的静刚度。

3 结论

机床的静刚度是表征机床性能的最基本的技术指标,本文基于螺栓结合对车削中心的主轴箱进行了有限元分析,可有效提高有限元分析的准确性。通过将有限元分析和实验环节验证相结合,证实了有限元仿真计算与分析的准确性及实验方法和过程的有效性,为进一步提高机床主轴箱的静刚度提供了依据。

参考文献

[1] M. Zaeh, D. Siedl, A new method for simulation of machining performance by integrating finite element and multi-body simulation for machine tools[J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2007, 56 (1): 383-386.

[2] Tian Huang, Xingyu Zhao, David J. Whitehouse, Stiffness estimation of a tripod-based parallel kinematic machine [J]. IEEE Transactions on Robotics and Automation, 2002, 18(1): 50-58.

[3] Bashar S. El Khasawneh, Placid M Ferreira, Computation of stiffness and stiffness bounds for parallel link manipulators[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 1999(39): 321-342.

[4] M. Ebrahimi, R. Whalley, Analysis modeling and simulation of stiffness in machine tool drives[J]. Computers &

Industrial Engineering,2000(38):93-105.

[5] I. Zaghbani, V. Songmene. Estimation of machine-tool dynamic parameters during machining operation through operational modal analysis[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture,2009,49(10):947-957.

[6] 王海滨,刘启伟,朱春雨. 数控车床静刚度试验及有限元分析[J]. CAD/CAM 与制造业信息化,2012,19(4):58-60.

[7] 张 华. 龙门式混联机床静刚度和动态特性分析与实验研究[D]. 北京:清华大学,2004.

[8] 蔺靖宇,赵海涛,杨建国. 车削中心主轴箱热误差仿真及特性分析[J]. 中国机械工程,2009,18(2):2 182-2 185.

[9] 刘 悦,汪劲松. 基于轴承及导轨接触刚度的混联机床静刚度研究及优化[J]. 机械工程学报,2007,43(9):151-154.

[10] 金 涛,彭晓辉,赵万华,等. 基于结合面的车铣复合加工中心有限元建模[J]. 组合机床与自动化加工技术,2011,53(9):77-80.

[11] 黄玉美,张广鹏,高 峰. 虚拟样机整机结构特性边界元仿真[M]. 北京:机械工业出版社,2004.

[12] Jeong Kim, Joo Cheol Yoon, Beom Soo Kang. Finite element analysis and modeling of structure with bolted joints[J]. Applied Mathematical Modelling, 2007, 31: 895-911.

[13] 刘启伟. 基于 ANSYS 的螺栓固定结合面建模方法研究[D]. 沈阳:东北大学,2008.

[14] M. Zaeh, D. Siedl. A new method for simulation of machining performance by integrating finite element and multi-body simulation for machine tools [J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology,2007,56(1):383-386.

[15] 陈日曜. 金属切学原理[M]. 北京:机械工业出版社,2006.

~~~~~  
(上接第 114 页)

参考文献

[1] 王爱勤. 甲壳素化学[M]. 北京:科学出版社,2008.

[2] 杨雪松,李 丽,刘红全. 海洋微生物几丁质酶的研究进展[J]. 安徽农业科学,2011,39(16):9 481-9 485.

[3] 缙敬轩,董文宾,曾 桥. 一株可降解几丁质的 *Bacillus* sp D23 的分离和筛选[J]. 陕西科技大学学报,2011,30(2):32-35.

[4] Patil N S, Waghmare S R, Jadhav J P. Purification and characterization of an extracellular antifungal chitinase from *Penicillium ochrochloron* MTCC 517 and its application in protoplast formation[J]. Process Biochemistry, 2013,48(1):176-183.

[5] 张利平. 几丁质酶及其在农业生产中的应用[J]. 浙江柑橘,2013,30(2):11-13.

[6] 薛永常,张 灿. 1 株产几丁质酶海洋细菌 Z-1 的分离与鉴定[J]. 微生物学杂志,2013,33(3):58-62.

[7] 杨绍青,张舒平,闫巧娟,等. 高产几丁质酶高温紫链霉菌的筛选和发酵条件优化[J]. 中国农业大学学报,2013,18(2):167-173.

[8] 施腾鑫,刘 嘉,贺淹才. 粘质沙雷氏菌产几丁质酶的发酵工艺优化[J]. 华侨大学学报(自然科学版),2010,31(6):667-670.

[9] Song Y S, Oh S, Han Y S, et al. Detection of chitinase ChiA produced by *serratia marcescens* PRC-5, using anti-PrGV-chitinase[J]. Carbohydrate Polymers,2013,92(2):2 276-2 281.

[10] Singh R K, Kumar D P, Solanki M K, et al. Optimization of media components for chitinase production by chickpea rhizosphere associated *Lysinibacillus fusiformis* B-CM18[J]. Journal of Basic Microbiology, 2013, 53(5): 451-460.

[11] 王振东,罗春艳,杨 晨,等. 海洋细菌 QDC01 的鉴定及其几丁质酶基因的克隆与分析[J]. 农业生物技术学报,2013,21(6):734-744.

[12] 王慧敏,祖国仁,尹 璐,等. 响应面法优化海洋细菌产几丁质酶培养条件[J]. 中国酿造,2012,31(2):103-106.

[13] Di Pietro A, Lorito M, Hayes C K, et al. Endochitinase from *gliocladium virens*: isolation, characterization, and synergistic antifungal activity in combination with gliotoxin[J]. Phytopathology,1993,83:308-312.

[14] Rodriguez K, Godoy Q, Morgan J, et al. The determination of soil chitinase activity: Conditions for assay and ecological studies[J]. Plant and Soil,1983,75(1):95-106.

[15] Antonio Romaguera, Utrich Menge, Roland Breves, et al. Chitinases of *streptomyces olivaceoviridis* and significance of processing for multiplicity[J]. Journal of Bacteriology,1992,174(11):3 450-3 454.

[16] 宋宏新,李敏康. 现代生物化学实验技术教程[M]. 西安:陕西人民出版社,2002.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0128-05

# 基于遗传算法的弧面凸轮特征 曲线优化及三维建模

田晓蕊<sup>1</sup>, 曹巨江<sup>2\*</sup>, 王波波<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 设计与艺术学院, 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:**弧面凸轮的轮廓曲面为不可展曲面, 利用传统方法很难设计. 本文采用优化反求的方法去得到弧面凸轮的运动特征曲线. 遗传算法与其他优化算法相比不依赖初始值, 能够搜索到全局最优解. 本文在简谐梯形的通用规律之上, 利用遗传算法对弧面凸轮曲线进行反求优化设计, 优化后的凸轮曲线满足设计要求. 最后利用优化结果在 UG 中进行三维建模, 直观地反映弧面凸轮的特征.

**关键词:**遗传算法; 弧面凸轮; 特征曲线; 反求设计  
**中图法分类号:**TP391.72; TP301.6; TH132.47      **文献标识码:** A

## Arc cam feature curve based on genetic algorithm optimization and three-dimensional modeling

TIAN Xiao-rui<sup>1</sup>, CAO Ju-jiang<sup>2\*</sup>, WANG Bo-bo<sup>2</sup>

(1. College of Design and Art, 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:** It is difficult to design profile surface of arc cam by using traditional methods because the surface is non-developable. In this paper, the optimization method of reverse is used to get characteristic curves. Compared with other optimization algorithms, genetic algorithm does not depend on the initial value, having the ability to search the global optimal solution. Based on the harmonic-trapezoidal general rule, characteristic curves can be achieved by using genetic algorithm reverse optimized design and the result meets the design requirements. Finally, the optimization result is used to achieve three-dimensional modeling in UG for reflecting the characteristics of the arc cam visually.

**Key words:** genetic algorithms; arc cam; characteristic curve; inverse design

\* 收稿日期:2014-04-08  
基金项目:国家自然科学基金项目(51175313)  
作者简介:田晓蕊(1987—),女,陕西宝鸡人,在读硕士研究生,研究方向:机械设计及理论、工业设计  
通讯作者:曹巨江(1955—),男,陕西户县人,教授,博导,研究方向:自动机械理论与设计方法、凸轮机构, jjcao@sust.edu.cn



0 引言

凸轮机构因其具有传动、导向和控制等功能,广泛用于包装、轻纺、印刷、食品、汽车等行业自动机械中.作为自动机械核心部件的凸轮机构必须具有优良的凸轮曲线,凸轮曲线的优良与否直接影响凸轮机构的精度、效率和寿命<sup>[1]</sup>.

弧面凸轮主要用于各种需要高速传动或分度的自动机械中.该机构类似于蜗轮蜗杆装置,相当于蜗杆的凸轮装置在相当行星轮的周边上,输出轴较大.它将蜗轮蜗杆的摩擦副传动改为滚动副传动,由于减少了摩擦传动引起的能量消耗和磨损,所以大大提高了传动效率.弧面凸轮还具有体积小、重量轻、传动效率高、寿命长等特点,故在高速高精度及高效率场合得到广泛应用.

然而弧面凸轮的轮廓曲线属于不可展曲面,利用传统的图解法很难将其作出.一些学者提出一些利用实测凸轮轮廓线进行反求的方法.例如应用拉格朗日五点数值微分法,利用测绘到的极坐标反求出凸轮机构从动件的运动规律;利用三次样条差值的方法;利用 B 样条反求从动件运动规律.以上文献对凸轮的反求研究主要集中在样条曲线插值或拟合上.插值即要求曲线通过所有的测试点,拟合只需反映数据的趋势,并不需要经过各个测试点,常用的拟合方法有多项式拟合、最小二乘、样条函数拟合.该类拟合问题最终可以转化为非线性最小二乘求解问题.利用多元函数下山单纯行法、多元函数变尺度法、多元函数共轭梯度法、L-M 型方法、G-N 迭代或拟牛顿方法都可以解决此类问题.该类算法是在需要搜索空间中一个初始点按照某一确定的规则不断地寻找下一个迭代点.由于充分利用了问题本身提供的信息,此类算法具有一定的针对性,搜索速度快、局部寻优能力强,然而这类算法容易陷入局部极小值,找到的结果可能并不是问题的全局最优解<sup>[2]</sup>.

本文提出一种基于遗传算法的弧面凸轮特征曲线反求优化方法,并在已知从动件运动规律的基础上利用三维软件 UG 对弧面凸轮进行了三维建模,更加直观地反映了二维不能表现的特征.该方法不失一般性,可以在其他凸轮曲线的设计中得到应用.

1 弧面凸轮特征曲线

目前创造的数十种特性优秀的凸轮曲线,将其恰当组合能满足各种场合的要求.凸轮从动件的运

动规律(特征曲线)常用的有修正正弦曲线、修正梯形曲线和修正等速曲线等.其中简谐梯形运动规律曲线兼有简谐运动规律在两端连续及梯形运动规律最大加速度低的优点,被很多场合采用.当取不同的值时,可得到修正梯形、修正正弦和修正等速等多种运动规律曲线.故简谐梯形通用凸轮曲线的优劣主要反映在无量纲时间的选取和设计是否满足实际需要.

本文选取从动件运动规律为简谐梯形通用运动规律曲线,该曲线是在修正等加速运动规律曲线的两端各加上一段简谐曲线作为过渡,以无因次时间为横轴,无因次加速度为纵轴,如图(1)所示,加速度的表达式如下<sup>[3-7]</sup>.

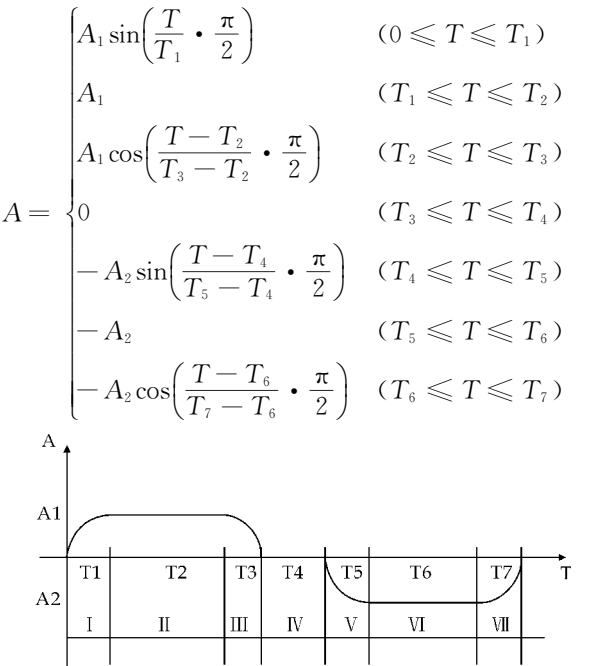


图 1 简谐梯形通用曲线

表 1 运动规律区间

| 时间段  | T0-T1 | T1-T2 | T2-T3 | T3-T4 |
|------|-------|-------|-------|-------|
| 区间编号 | I     | II    | III   | IV    |
| 时间段  | T4-T5 | T5-T6 | T6-T7 |       |
| 区间编号 | V     | VI    | VII   |       |

将其运动规律划分七个区间:

加速度曲线区间段 I, III, V, VII 区间是正弦曲线; II, IV, VI, 区间为直线, 是等加速段. 对加速度 A 顺序积分可得:  $V = \int A dT, S = \iint A (dT)^2$ .

对加速度 A 顺序微分可得  $J = dA/dT, Q = d^2 A/dT^2$ . 其中无量时间为  $T = \frac{t}{t_h} = \frac{\theta}{\theta_h}$ , 无量纲时间 T 和无量纲位移 S 是设初始点为 0, 终点为 1 之间,  $S = S(T)$ .

2 基于遗传算法的特征曲线反求优化

2.1 遗传算法原理

遗传算法是以自然选择和遗传理论作为理论基础,以“适者生存,优胜劣汰”为原则,仿照生物进化过程与机制求解问题的自组织与自适应的人工智能技术.该方法主要特点是对结构对象进行直接操作,不存在求导和函数连续性的限定;具有内在的隐并行性和更好的全局寻优能力;采用概率化的寻优方法,采用简单的编码技术来表示各种复杂的结构,并通过对一组编码进行简单的遗传操作和优胜劣汰的自然选择来自适应地指导学习和确定搜索的方向,不需要确定规则.由于这种用种群的方式组织搜索,能够同时搜索解空间的多个域,特别适合大规模并行计算.该方法被人们广泛的应用于组合优化、机器学习、信号处理、自适应控制和人工生命等领域<sup>[8-11]</sup>.

2.2 遗传算法的运算流程

遗传算法模拟了自然选择和遗传中发生的复制、交叉和变异等现象,从一个初始种群出发,通过随机选择、交叉和变异操作,产生一群更适应环境的个体,是群体进化到搜索空间中越来越好的区域,这样一代代的不断的繁衍进化,最后收敛到一群更适应环境的个体,求得问题的最优解.执行的流程图如图 2 所示.

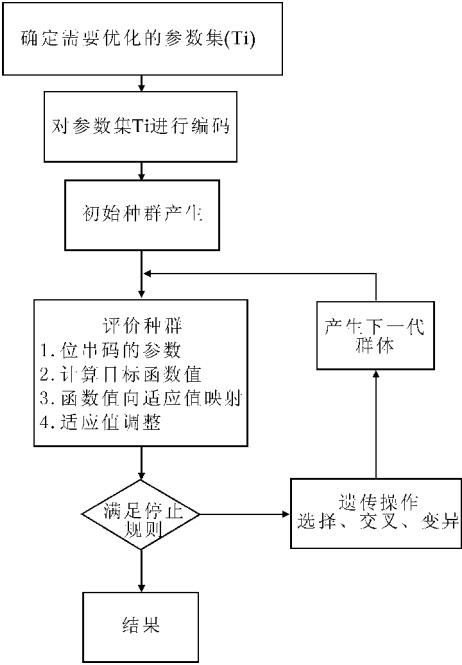


图 2 遗传算法执行流程

2.3 基于遗传算法的特征曲线优化

遗传算法的这些优点可以应用在对凸轮曲线的反求优化中,具体操作步骤如下:

Step1: 编码

因为  $T_i \in [0, 1]$ ,  $T_0 = 0, T_7 = 1$ , 因此将  $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$  作为独立的随机变量,它们中每一个  $T_i$  为一个基因片段,这些基因片段的一个组合为一条染色体.

Step2: 初始群体的生成

遗传算法的初始种群为随机生成,首先随机生成  $N$  个串结构数据,随机生成  $N$  个个体作为初始群体  $P(0)$  开始迭代. 设置进化代数计数器  $t = 0$ ; 设置最大进化代数  $T; N \in [10, 1\ 000], N \in N^* [12]$ .

Step3: 适应度值评价检测

适应度函数表明个体或解的优劣性. 由于遗传算法在搜索中基本不利用外部信息,仅仅将适应度函数作为区分种群优劣的标准,所以适应度函数的选取非常重要,一般适应度函数由目标函数变换而来. 在本文中将  $fit(f(T)) = \min_{i=0}^n (s_i - s_{si})^2$  作为适应度函数. 对最优个体输出最优解,否则转下一步.

Step4: 选择

将选择算子作用于群体,根据适应度函数值的大小排序,选取适应度高的个体进行下一步的操作.

$$p_i = \frac{f(T_i)}{\sum_{i=0}^{N_i} f(T_i)}$$

Step5: 交叉

将交叉算子作用于群体,交叉操作以交叉概率随机选取群体中的个体,并在随机生成的位置进行交叉. 交叉概率  $a_i$  控制着交叉操作被使用的频度. 较大的交叉概率可增强遗传算法开辟新的搜索区域的能力,但高性能的模式遭到破坏的可能性增大;若交叉概率太低,遗传算法搜索可能陷入迟钝状态. 一般取值从 0.25 到 1.00 之间.

$$T_i^O = T_i^{P_1} \cdot a_i + X_i^{P_2} \cdot (1 - a_i); (i = 1, 2, \dots, D)$$

式中  $T_i^{P_1}, T_i^{P_2}$  分别为父代的第  $i$  个分量;  $T_i^O$  为产生的子代的第  $i$  个分量;  $D$  为变量的维数,本文中  $D = 6$ .

Step6: 变异

变异在遗传算法中属于辅助性的搜索操作,它的主要目的是维持解群体的多样性. 通常取变异概

率  $P_m$  为 0.001 左右.

$$T_i^M = T_i + s_i \cdot P_m \cdot r_i \cdot 2^{-u \cdot k}$$

式中,  $T_i, T_i^M$  分别为变异操作前后个体第  $i$  个分量的值;  $r_i$  为个体第  $i$  个分量的变化范围;  $k$  为变异精度, 一般取 4 ~ 20.

Step7:

由选择策略选出种群规模大小构成下一代种群, 令  $k = k + 1$  转向步骤 3.

### 2.4 实例分析

要求设计的凸轮曲线经过表 2 中的点, 其中  $T$  表示无因次时间,  $S$  表示无因次位移. 并且要求满足特性要求:  $[A_m] = 4,858; [V_m] \leq 1.823$ ; 加速段较减速段短.

求:  $T_0, T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7$

表 2 设计要求的点的坐标

|   |   |         |         |         |         |   |
|---|---|---------|---------|---------|---------|---|
| T | 0 | 0.257 6 | 0.597 8 | 0.634 7 | 0.781 3 | 1 |
| S | 0 | 0.111 9 | 0.580 2 | 0.789 4 | 0.914 2 | 1 |

优化问题三要素为决策变量、目标函数和约束条件.

为了问题的求解简单, 应当尽可能减少决策变量的个数, 且要求这些变量彼此是相互独立的. 在本问题中可以将无量纲时间  $T_i$  看做一个向量, 用矩阵表示为  $T = (T_0, T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7)^T$  作为优化变量, 根据实际情况选取八个全部  $T_i$  或其中多个  $T_i$  作为决策变量, 当给这些变量赋值时, 每一组值都是该优化问题的一组解.

约束条件指对变量间需遵循的限制条件, 即目标函数的可行域. 约束条件不是任意的, 是根据工程实际的限制条件, 约束条件一般为边界约束和性能约束, 表达式一般有等式约束和非等式约束, 具体形式如下:

$$s. t. = \begin{cases} g_i \leq 0, \text{或 } g_i \geq 0 (i = 1, 2, 3, \dots, n) \\ h_j = 0, (j = 1, 2, 3, \dots, m) \\ g_i \geq 0, i = 1, 2, 3, \dots, n. \end{cases}$$

当不等式约束为这种情况是两边乘以 -1, 统一取  $g_i \leq 0$  形式.

目标函数是所关心的目标与相关因素的函数关系, 通常是某一问题需要最优(最大或最小)的那个目标函数的表达式, 是决策变量的函数, 它是评价设计方案优劣的标准, 本问题可以抽象的记做  $f(T)$ . 在选取目标函数的时候可以是单目标函数, 也可以是多目标函数, 具体问题时可以选取体积、质量、效率、可靠性、承载能力、成本作为优化目标, 也可以选择系统的动态响应如速度、加速度(最大加速度)或加速度均方根值等动载荷, 噪声、模态

柔度、模态阻尼比等动态性能作为优化目标. 由于在凸轮机构优化时, 大部分是非线性规划, 故此处采用非线性规划方法求解. 遗传算法在解决此类非线性问题中较其他方法有优越性.

根据上述的遗传算法操作步骤, 选取初始种群  $p(0) = 12$ , 迭代步数终止于 600 步, 交叉概率取 0.65, 变异概率为 0.001. 随机变量为  $T = (T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6)^T$ , 由要求可知等式约束:  $A_m - 4.858 = 0$ .

不等式约束为:

$$\begin{cases} V_m - 1.823 \leq 0; \\ 0 \leq T_1 \leq T_2 \leq T_3 \leq T_4 \leq T_5 \leq T_6; \\ T_1 = 0.257\ 6 \leq T_2; T_3 \leq 0.597\ 8 \leq T_4; \\ T_4 = 0.634\ 7 \leq T_5; T_5 \leq 0.781\ 3 \leq T_6; \end{cases}$$

以固定点的理论位移和期望位移之间的差值的平方和最小值为适应度函数具体建模如下:

$$fit(f(T)) = \min \left( (S_{0.257\ 6} - 0.111\ 9)^2 + (S_{0.587} - 0.580\ 2)^2 + (S_{0.634\ 7} - 0.789\ 4)^2 + (S_{0.781\ 3} - 0.914\ 2)^2 \right)$$

图 3 为经过遗传算法优化求得的弧面凸轮特征曲线图, 表 3 为最终优化得到的数值.

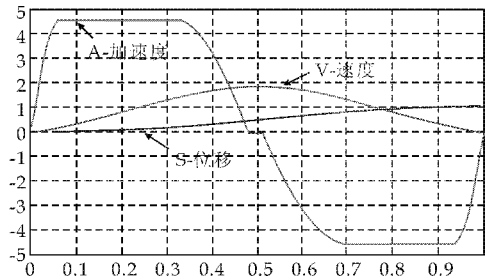


图 3 优化曲线图

表 3 遗传算法得到的优化结果

| 时间或特征 | 优化取值    |
|-------|---------|
| $T_1$ | 0.063 5 |
| $T_2$ | 0.332 1 |
| $T_3$ | 0.498 9 |
| $T_4$ | 0.511   |
| $T_5$ | 0.702 1 |
| $T_6$ | 0.934 2 |
| $A_m$ | 4.858   |
| $V_m$ | 1.816 5 |

由图表可知, 该弧面凸轮特征曲线的最大加速度为 4.858; 最大速度为 1.816 5 在要求的  $[A_m] < 1.823$  范围之内, 并且可以看出加速段开始于  $T = 0$ , 结束于  $T = 0.48$  时, 减速段开始于  $T = 0.51$ , 结束于  $T = 1$  时, 加速段较减速段小. 设计的特征曲线满足设计要求.

将表 2 中得到的  $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6$  值以及  $T_0 = 0, T_7 = 1$  代入加速度  $A$  的表达式中即可得到

加速度曲线,分别积分一次、两次得到速度曲线和位移曲线.具体代入及积分过程在这里不再赘述.

3 基于 UG 的三维建模<sup>[13-15]</sup>

UG NX 软件具有强大的参数化建模功能以及曲面造型功能.弧面凸轮的理论廓面属于直纹面,可将直纹面参数化,在 UG 中完成其参数化三维建模.以下对建模过程作以简述.

(1)在三维 UG 软件,利用上文得到弧面凸轮特征曲线和参数表达式,生成样条曲线如图 4 所示.

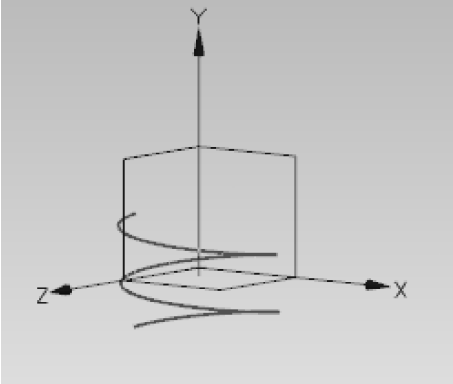


图 4 弧面凸轮曲线图

(2)利用直纹面及弧面凸轮廓面相关理论及 UG 的曲面造型工具,得到弧面凸轮工作廓面如图 5 所示.

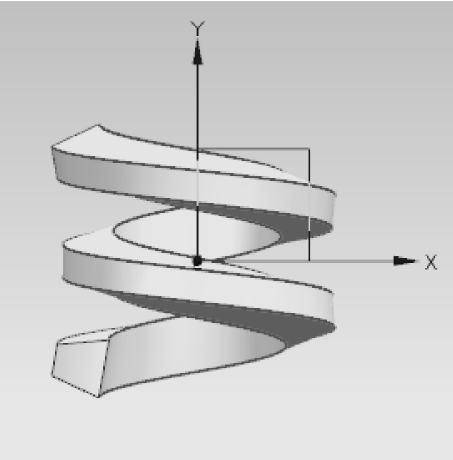


图 5 弧面凸轮工作廓面图

(3)绘制凸轮基体草图,利用回转命令完成凸轮基体造型,通过缝合以及求和命令,得到完整的弧面凸轮三维模型如图 6 所示.

(4)建立转盘模型如图 7 所示.(一般实际弧面凸轮机构中从动件滚子数量不超过 12 个,此处仅为转盘构造说明.)

(5)最后进行装配,得到完整的弧面凸轮机构

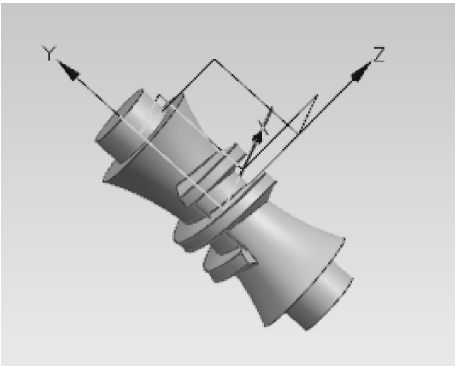


图 6 弧面凸轮三维图

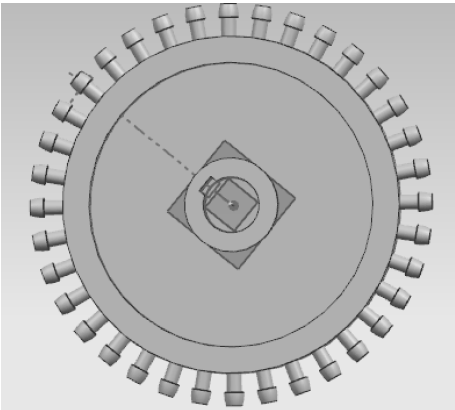


图 7 弧面凸轮转盘图

如图 8 所示,也可以利用该模型进行仿真,验证上文得到的结果.

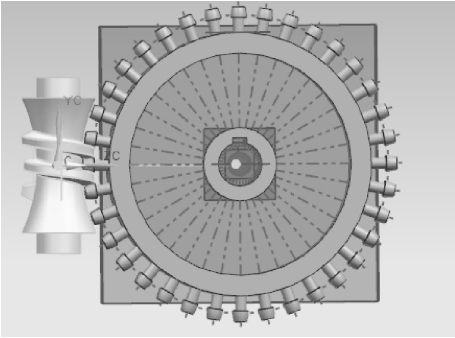


图 8 弧面凸轮机构装配图

4 结束语

本文提出一种利用遗传算法的优点有效的解决了弧面凸轮曲面不可展时的设计方法.在该方法中由优化目标函数转化来的适应度函数的选取十分重要,适应度函数的选取直接反应了设计的目标,强调的是注重哪个方面的因素.为了全面的展现弧面凸轮的特征,本文根据上述方法得到的结果利用 UG 建立了弧面凸轮的三维模型,得到了工程需要的结果.后面可进一步研究动态的仿真,不同

(下转第 137 页)





\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0133-05

# 地铁列车碰撞非线性动力学特性分析

赵 倩<sup>1</sup>, 张锁怀<sup>2\*</sup>

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 上海应用技术学院 机械工程学院, 上海 201418)

**摘 要:**基于现有的多自由度非线性动力学振动模型,通过 MATLAB 数值模拟方法,研究了在不同碰撞速度下,六车编组列车的连挂冲击特性.结果表明:车辆连挂碰撞时,随着碰撞速度的增加,距离碰撞分界面越近,缓冲器阻尼消耗的能量、缓冲器最大行程增大率越大;不同位置的车辆可以配置不同容量的缓冲器.

**关键词:**非线性动力学模型;缓冲器;地铁车辆编组;速度;碰撞

**中图法分类号:**TH113

**文献标识码:**A

## Analysis on nonlinear dynamic characteristics of subway with different impacting velocity

ZHAO Qian<sup>1</sup>, ZHANG Suo-huai<sup>2\*</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mechanical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:**In order to research subway impacting phenomena,a multi degree of freedom non-linear dynamic model is established. By means of numerical simulating method,the impacting characteristics of six vehicles groups are researched. The results show that when impacting phenomena between two vehicle groups take place,the closer distance impacting interface,the greater buffer's absorber damping energy and stroke of butter;different location of the vehicles can configure different capacity buffer.

**Key words:**nonlinear dynamic model; butter; metro vehicle group; speed; collision

### 0 引言

车钩缓冲装置实现了机车和车辆之间的链接,并传递和缓冲列车在运行启动、制动或调车作业时产生的纵向冲击和振动<sup>[1,2]</sup>.缓冲器能够耗散车辆之间的冲击和振动,从而减轻对车体结构和装载货物的破坏作用,是铁路车辆最重要的部件之一,有力

地保证了乘客在乘车时的舒适度,避免了装载货物相互之间发生剧烈碰撞<sup>[3-5]</sup>.

缓冲器的工作原理是借助于压缩弹性元件来缓和冲击作用力,同时在弹性元件变形过程中利用摩擦和阻尼吸收冲击能量.文献[6]以地铁列车作为研究对象,将列车编组调车时的碰撞冲击模型简化为质量弹簧系统,车钩缓冲系统简化为弹簧和阻

\* 收稿日期:2014-03-26

基金项目:国家科技部科技支撑计划项目(2009BAG11B01)

作者简介:赵 倩(1989—),女,山西忻州人,在读硕士研究生,研究方向:铁道车辆缓冲器

通讯作者:张锁怀(1962—),男,陕西宝鸡人,教授,博士,研究方向:机械系统动力学,zhangsuohuai@263.net

尼器,从而建立了刚体、弹性元件和阻尼器等组成的多自由度非线性动力学振动模型,如图 1 所示.图 1 研究了二车编组和六车编组列车的连挂冲击特性;文献[7]研究了相同速度、不同编组调车车钩缓冲器的冲击特性.

如今,随着列车高速化的发展,研究不同碰撞

速度下动车与静车缓冲器吸收的能量,以及最大缓冲行程和缓冲器阻尼消耗的能量等内容已成为重点,目的在于使编组列车在发生碰撞事故时,车钩缓冲系统能发挥出最佳吸能效果<sup>[8,9]</sup>,尽可能地降低碰撞分界面处的冲击力,以保护乘客安全、降低对车体的破坏<sup>[10,11]</sup>.

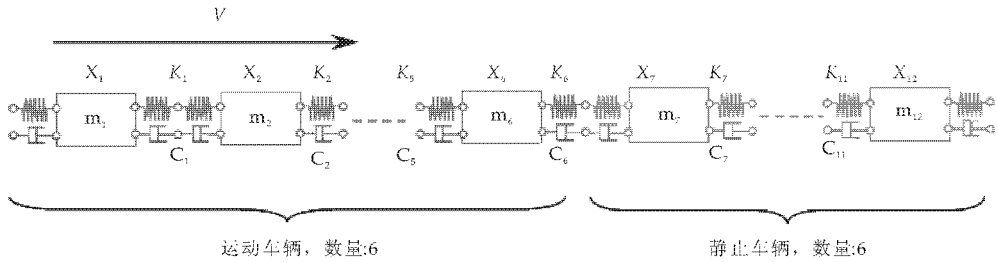


图 1 列车编组调车碰撞模型

1 动力学模型

1.1 动力学方程

$$\begin{cases} m_1\ddot{x}_1 + c_1(\dot{x}_1 - \dot{x}_2) + k_1(x_1 - x_2) + f_a m_1 g \cdot \text{sign}(\dot{x}_1) = 0 \\ m_2\ddot{x}_2 + c_2(\dot{x}_2 - \dot{x}_3) + k_2(x_2 - x_3) + c_1(\dot{x}_2 - \dot{x}_1) + k_1(x_2 - x_1) + f_a m_2 g \cdot \text{sign}(\dot{x}_2) = 0 \\ m_3\ddot{x}_3 + c_3(\dot{x}_3 - \dot{x}_4) + k_3(x_3 - x_4) + c_2(\dot{x}_3 - \dot{x}_2) + k_2(x_3 - x_2) + f_a m_3 g \cdot \text{sign}(\dot{x}_3) = 0 \\ \vdots \\ m_{n-1}\ddot{x}_{n-1} + c_{n-1}(\dot{x}_{n-1} - \dot{x}_n) + k_{n-1}(x_{n-1} - x_n) + c_{n-2}(\dot{x}_{n-1} - \dot{x}_{n-2}) + k_{n-2}(x_{n-1} - x_{n-2}) + f_a m_{n-1} g \cdot \text{sign}(\dot{x}_{n-1}) = 0 \\ m_n\ddot{x}_n + c_{n-1}(\dot{x}_n - \dot{x}_{n-1}) + k_{n-1}(x_n - x_{n-1}) + f_a m_n g \cdot \text{sign}(\dot{x}_n) = 0 \end{cases}$$

式中:  $m_i$ — 每列车的质量,  $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ;  
 $x_i$ — 每列车的位移;  $k_i$ — 车钩缓冲器的刚度;  $c_i$ — 车钩缓冲器的阻尼;  $f_a$ — 轮轨摩擦系数.

1.2 刚度与阻尼表达式

$$\begin{cases} f_0 = 0 \\ F_i = k_{cg} y_i + c_i(y_i, \dot{y}_i) \dot{y}_i, y_i \leq 0 \\ F_i = k'_{cg} y_i + c_i(y_i, \dot{y}_i) \dot{y}_i, y_i > s_m \\ F_i = k_0 y_i + c_i(y_i, \dot{y}_i) \dot{y}_i, s_m \geq y_i > 0, \dot{y}_i > 0 \\ F_i = k'_0 y_i + c_i(y_i, \dot{y}_i) \dot{y}_i, s_m \geq y_i > 0, \dot{y}_i \leq 0 \end{cases}$$

式中:  $F_i$ — 车辆之间的作用力;  $k_0$ — 缓冲器的压缩行程刚度;  $k'_{cg}$ — 车钩与车体的刚度;  $k'_0$ — 缓冲器的恢复行程刚度;  $k_{cg}$ — 球形橡胶接头刚度;  $s_m$ — 缓冲器的最大压缩行程.

$$\begin{cases} f_0 \neq 0 \\ F_i = k_{cg} y_i + c_i(y_i, \dot{y}_i) \dot{y}_i, y_i \leq 0 \\ F_i = k'_{cg} y_i + c_i(y_i, \dot{y}_i) \dot{y}_i, y_i > s_m \\ F_i = k_s y_i + c_i(y_i, \dot{y}_i) \dot{y}_i, s_e \geq y_i > 0, \dot{y}_i \geq 0 \\ F_i = \left(k_0 + \frac{f_0}{y_i}\right) y_i + c_i(y_i, \dot{y}_i) \dot{y}_i, y_i > s_e, \dot{y}_i \geq 0 \\ F_i = k'_0 y_i + c_i(y_i, \dot{y}_i) \dot{y}_i, y_i > 0, \dot{y}_i < 0 \end{cases}$$

式中:  $s_e$ — 缓冲器的初始压缩行程;  $k_s$ — 缓冲器的初始压缩刚度.

1.3 摩擦力表达式

$$F_{mi} = \begin{cases} f_c \cdot m_i g, \dot{x}_i > 0 \\ -f_c \cdot m_i g, \dot{x}_i < 0 \\ -(F_i - F_{i-1}), \dot{x}_i = 0, f_c \cdot m_i g > (F_i - F_{i-1})_i > 0 \\ (F_i - F_{i-1})_i, \dot{x}_i = 0, 0 > (F_i - F_{i-1}) > -f_c \cdot m_i g \end{cases}$$

式中:  $F_i$ — 弹性力与阻尼力之和;  $f_c$ — 最大摩擦系数.

1.4 模型验证及相关数据

在上述的非线性动力学冲击模型中,缓冲器的阻尼和刚度是由静压试验和冲击试验确定的.将冲击试验的结果和仿真计算的结果进行比较,如图 2 所示.

表 1 中列出了试验与仿真结果的对比数据,可以看出结果的一致性.其中存在的差异,是因为考虑到缓冲器在压缩过程中,车辆将沿斜坡移动一段距离,车辆的势能会转化成动能而被缓冲器吸收.

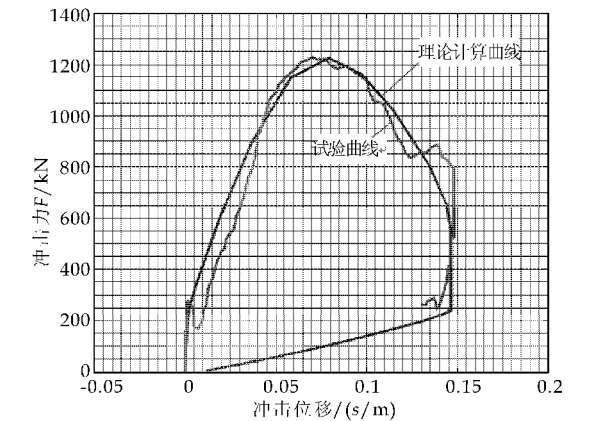


图 2 试验结果与仿真结果对比图

| 表 1 试验结果与仿真结果对比数据 |        |        |
|-------------------|--------|--------|
| 参数                | 试验值    | 仿真值    |
| 冲击速度 $v$ /(km/h)  | 10.3   | 10.5   |
| 车辆质量 $m$ /kg      | 34 000 | 32 000 |
| 初始力 $F_0$ /kN     | 140    | 140    |
| 吸收能量 $C$ /kJ      | 132.5  | 138.1  |
| 最大阻抗力 $F_m$ /kN   | 1 229  | 1 226  |
| 缓冲行程 $S$ /mm      | 148    | 146.7  |
| 吸收率 $\eta$ /%     | 90     | 91.2   |

2 计算参数

- (1)车辆的碰撞速度由 5 km/h 到 50 km/h,以 5 km/h 的速度递增.
- (2)运动车辆与静止车辆的数目相同,均是六车编组,且两端车辆的质量为 34 000 kg,中间车辆的质量为 38 000 kg.
- (3)在静止车辆编组轮轨之间,施加制动引起摩擦力,摩擦因数为 0.15.
- (4)缓冲器的刚度  $k_b$  为  $2.9\times10^6$  N/m,球形橡胶接头的刚度  $k_{cg}$  为  $5\times10^7$  N/m,车辆之间的链接刚度为  $k_0=k_b\cdot k_{cg}/(k_b+k_{cg})$ .
- (5)缓冲器阻尼系数  $a_{c1}=1.2\times10^6/n_b,a_{c3}=$

$2.4\times10^5/n_b$ (为静车数量),结构阻尼  $c_{gd}=10^5$ .

3 仿真与分析

利用 MATLAB 软件进行数值计算和图像处理,研究了在不同碰撞速度下,六车编组列车的冲击特性响应.所有车辆之间的车钩、缓冲器完全相同,且成对使用.

3.1 最大冲击行程

图 3 为不同碰撞速度下,12 列车厢之间缓冲器的最大缓冲行程冲击特性曲线.从图 3 中可以看出,(1,11)、(2,10)、(3,9)、(4,8)、(5,7)车缓冲器的最大缓冲行程曲线基本重合,但如果进一步对比数据,则存在一定差异,如表 2 所示.

这是由于距离碰撞分界面处两边车辆编组的数目、质量,以及缓冲器的阻尼、刚度都相同或成对使用,所以最大缓冲行程曲线基本重合;由于静车与轮轨之间考虑了摩擦力的影响,所以从数据上分析还是存在一定的差异,但相对于碰撞冲击力来说,摩擦力的影响很小,故两曲线基本是重合的.

在同一速度下,不同车辆的缓冲器的最大行程不同,距离碰撞分界面越近的缓冲器的最大缓冲行程越大,且随着速度的增大,最大缓冲行程增加的幅度也越大.这是因为速度越大,动能也越大,形变也越大,所以缓冲器的最大缓冲行程的增幅也越大.其中,6 车缓冲器的最大缓冲行程最大,增大的幅度与 5 车、7 车缓冲器的几乎相同.

由此可知,在距离碰撞分界面(车辆两端)较近的位置,缓冲器的行程相对较大.因此,在使用相同性能缓冲器的情况下,在距离碰撞分界面(车辆两端)较近的位置,应该配置缓冲行程较大的缓冲器,以避免缓冲器失效.

表 2 缓冲器最大行程与碰撞速度的计算数据

| 速度/(km/h) | 缓冲行程/m |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|           | 1      | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
| 5         | 0.004  | 0.008 | 0.063 | 0.098 | 0.127 | 0.146 | 0.124 | 0.094 | 0.059 | 0.005 | 0.003 | 0.039 |
| 10        | 0.005  | 0.087 | 0.152 | 0.203 | 0.240 | 0.262 | 0.237 | 0.199 | 0.147 | 0.083 | 0.005 | 0.894 |
| 15        | 0.026  | 0.146 | 0.235 | 0.300 | 0.345 | 0.370 | 0.342 | 0.296 | 0.231 | 0.143 | 0.024 | 3.124 |
| 20        | 0.060  | 0.199 | 0.306 | 0.386 | 0.441 | 0.471 | 0.440 | 0.383 | 0.303 | 0.196 | 0.059 | 5.694 |
| 25        | 0.089  | 0.248 | 0.372 | 0.465 | 0.530 | 0.563 | 0.528 | 0.463 | 0.369 | 0.245 | 0.087 | 8.455 |
| 30        | 0.113  | 0.293 | 0.432 | 0.538 | 0.611 | 0.647 | 0.609 | 0.536 | 0.430 | 0.290 | 0.113 | 11.71 |
| 35        | 0.137  | 0.334 | 0.488 | 0.605 | 0.685 | 0.722 | 0.684 | 0.603 | 0.486 | 0.332 | 0.136 | 15.98 |
| 40        | 0.159  | 0.373 | 0.540 | 0.666 | 0.752 | 0.791 | 0.751 | 0.665 | 0.538 | 0.372 | 0.158 | 21.02 |
| 45        | 0.180  | 0.410 | 0.588 | 0.723 | 0.813 | 0.854 | 0.813 | 0.722 | 0.587 | 0.408 | 0.179 | 26.55 |
| 50        | 0.201  | 0.444 | 0.633 | 0.775 | 0.869 | 0.911 | 0.869 | 0.775 | 0.632 | 0.443 | 0.200 | 32.61 |

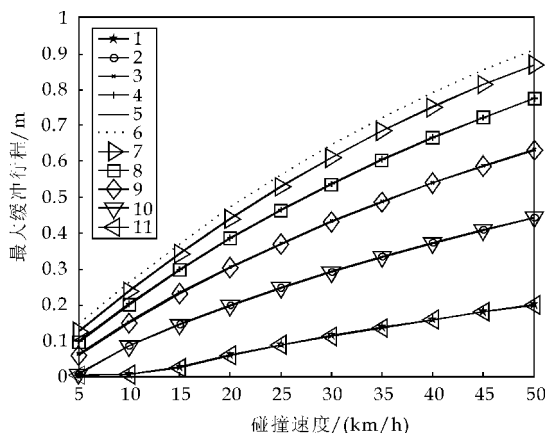


图 3 最大缓冲行程的冲击特性曲线

### 3.2 缓冲器阻尼耗能

图 4 为不同碰撞速度下,12 列车厢之间缓冲器阻尼消耗的能量.从图 4 中可以看出,同一位置的缓冲器,随着速度的增大,其阻尼器消耗的能量逐渐增大;不同位置的缓冲器,随着速度越大,距离碰撞分界面越近的缓冲器阻尼消耗的能量越大,它的增大量也越大.这是由于阻尼消耗的能量主要与相对速度有关,而动能变化与速度的二次方成正比,所以随着速度的增大,动能增大,缓冲器阻尼耗能的增量也越大.

由此可知,在碰撞分界面处(车辆两端),缓冲器吸收的能量远大于其它位置处缓冲器吸收的能量,6 车缓冲器阻尼消耗的能量远大于其它缓冲器.因此,在使用相同性能缓冲器的情况下,在碰撞分界面(车辆两端)处,应该配置冲击容量较大的缓冲器,以避免缓冲器破坏,从而可以发挥较大的缓冲效果.

另外,在速度为 40 km/h 时,所有静车消耗的能量都出现拐点,且要稍小于动车相同位置缓冲器所消耗的能量.

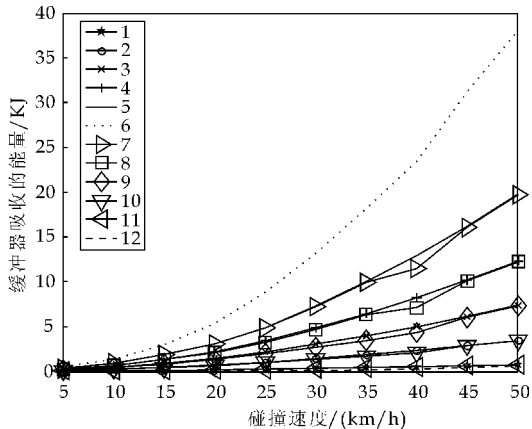


图 4 缓冲器阻尼耗能冲击特性曲线

### 3.3 缓冲器能量吸收率

图 5 为不同碰撞速度下,12 列车厢间缓冲器能量的吸收率.从图 5 中可以看出,(1,11)、(2,10)、(3,9)、(4,8)、(5,7)车厢间缓冲器的曲线基本重合,从而也验证了与图 3 得出结论的一致性.随着速度的增大,除 5 车、6 车、7 车缓冲器之外,其余缓冲器吸收的能量都呈下降趋势,这是因为离分界面远的缓冲器阻尼消耗的能量少.

在速度为 5 km/h 时,距离碰撞分界面远的列车能量吸收率大,且静车的能量吸收率大于动车;随着速度的增大,当速度达到 10 km/h 之后,5 车、6 车、7 车的能量吸收率增大的幅度大于其它列车,其中 6 车的能量吸收率最大;在碰撞速度增大到 15 km/h 的过程中,各车的能量吸收率迅速下降,静车的能量吸收率大于动车;在碰撞速度由 15 km/h 增大到 50 km/h 的过程中,距离碰撞分界面越近的缓冲器,其能量吸收率明显越高,而距离碰撞分界面越远的缓冲器,其能量吸收率上升幅度小,但所有动车上的缓冲器的能量吸收率均大于所有静车上缓冲器的能量吸收率.

这样,可以在列车编组两端即 6 车,配置吸收率最高的缓冲器,对(5,7)缓冲器可以配置相同的、能量吸收率相对高的缓冲器,其余列车间的缓冲器可配置相同的、能量吸收率较低的缓冲器.

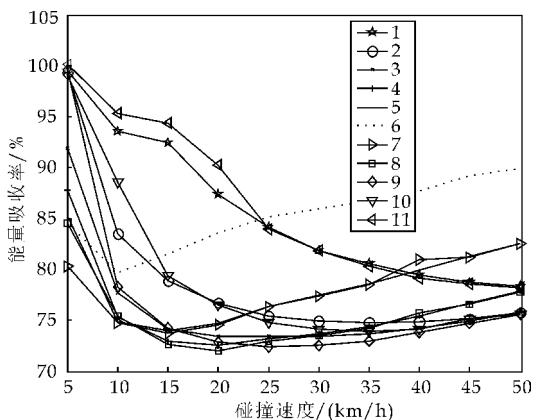


图 5 能量吸收率冲击特性曲线

## 4 结论

(1)车辆连挂碰撞时,随着碰撞速度的增大,距离碰撞分界面越近,缓冲器阻尼消耗的能量、缓冲器最大行程增大率越大;不同的位置可以配置不同容量的缓冲器.

(2)低速(速度小于或等于 15 km/h)时,静车缓冲器的能量吸收率大于动车;随着速度的提高(速度大于 15 km/h,小于 50 km/h),动车缓冲器



的能量吸收率大于静车。

(3)动车中距离碰撞分界面最近的 6 车缓冲器,其阻尼消耗的能量、缓冲器最大行程、能量吸收率等均明显高于其它列车。

参考文献

[1] 王 进,王明星,郭红锋,等. 铁路货车用车钩缓冲器简介[J]. 橡胶科技市场,2009,7(6):23-25.  
[2] 李 波,王自力,马卫华. 基于 VB 的调车车辆冲击研究[J]. 机械工程师,2007(3):83-85.  
[3] 杨俊杰,王立杰,李幸人,等. 机车车体碰撞吸能装置结构设计及仿真分析[J]. 铁道机车车辆,2011,31(1):72-75.  
[4] 张友南,黄友剑,陈忠海. 弹性胶泥车钩缓冲器的研究和应

用进展[J]. 特种橡胶制品,2001,22(4):57.  
[5] 黄 猛,李维忠,宋亚昕,等. 新型机车车钩缓冲器研发与优化设计[J]. 机械设计与制造,2011,7(7):14-16.  
[6] 张锁怀,孟 旭. 地铁车辆连挂冲击非线性动力学模型[J]. 机械工程学报,2012,48(9):111-116.  
[7] 张锁怀,张平满,贾 坤. 地铁调车作业中车钩缓冲器冲击特性分析[J]. 机械设计与研究,2010,26(6):61-64.  
[8] 伞军民. 列车吸能结构碰撞仿真与分析[D]. 大连:大连交通大学,2009.  
[9] 帅纲要,常 明,何 华. 城轨车辆车钩缓冲器的配置与能量吸收[J]. 电力机车与城轨车辆,2009,32(5):17-21.  
[10] 徐凤妹,汤恒舟,印建明. 出口突尼斯内燃动车组车钩缓冲装置选型设计[J]. 铁道车辆,2013, 51(3):13-16.  
[11] 黄运华,李 芾,付茂海. 缓冲器特性曲线间断点算法比较[J]. 西南交通大学学报,2005,40(1):9-12.

(上接第 132 页)

适应度函数对最终结果的影响. 该方法可以用来设计其他凸轮曲线,很值得进一步研究。

参考文献

[1] 彭国勋,肖正扬. 自动机械的凸轮机构设计[M]. 北京:机械工业出版社,1990.  
[2] 董正平,傅燕明. 印刷机械中凸轮机构的反求设计[J]. 机械设计与研究,2003,19(4):72-75.  
[3] 杨玉琥,姚燕安,张 策,等. 跃度连续的通用简谐梯形组合凸轮曲线的参数优化[J]. 大连轻工业学院学报,1995, 14(3):42-45.  
[4] 张高峰,杨世平,陈华章. 弧面分度凸轮机构的研究与展望[J]. 机械传动,2003,27(3):1-4.  
[5] 刘言松,贺 炜,唐学飞,等. 弧面分度凸轮三维实体模型的建立[J]. 组合机床与自动化加工技术,2004(6):36-37.  
[6] 杨 玮,曹巨江. 复杂弧面凸轮曲率和应力分析及其 CAD[J]. 机械设计与制造,2002,31(2):11-13.  
[7] 陶学恒,王其超,肖正扬. 弧面分度凸轮机构的运动几何特性分析[J]. 机械设计,1997(10):21-23 .  
[8] 王富民,张 扬,田社平. 遗传算法与惩罚函数法在机械优

化设计中的应用[J]. 中国计量学院学报,2004,15(4): 290-293.  
[9] 张聚梅,王洪伦. 基于遗传算法和模拟退火算法的 B 样条曲线拟合[J]. 计算机科学与工程,2011,33(3),191-193 .  
[10] 孙增圻. 智能控制理论与技术[M]. 北京:清华大学出版社,1997.  
[11] 樊重俊,王浣尘. 遗传算法的改进与应用[J]. 上海交通大学学报,1998,32(12):128-131.  
[12] 何大阔,王福利. 遗传算法初始种群与操作参数的均匀设计[J]. 东北大学学报(自然科学版),2005,26(9):828-831.  
[13] 白雪峰,尚 锐,李生元,等. 基于 UG 的弧面分度凸轮逆向 CAD/CAM 研究[J]. 辽宁工业大学学报,2009, 29(6):399-402.  
[14] 曹巨江,李龙刚,吕凯归,等. 基于 UG NX6.0 的弧面分度凸轮三维实体建模与仿真加工[J]. 机械设计与制造, 2011(1):169-171.  
[15] 刘加利,王好臣,李玉胜,等. 直纹面在弧面凸轮设计中的应用[J]. 山东理工大学学报(自然科学版),2006,20(5): 60-63.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0138-05

# 工况变化对可调热泵喷射系数影响与热泵系统设计

唐玉宝, 汤 伟

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**可调热泵在造纸干燥部的节能效果显著,喷射系数是可调热泵重要的性能指标.为进一步提高热泵的喷射系数,更大程度的挖掘节能潜能,不能仅限于根据经验对热泵系统进行设计.可调热泵的喷射系数受工况中各个因素的影响较大.本文在分析热泵的工作原理的基础上,分别对可调热泵在工况改变时喷射效系数的变化做了研究,利用仿真得到的结果对热泵系统设计给出合理化建议.

**关键词:**可调热泵; 喷射系数; 工作参数; 热泵系统

**中图法分类号:**TS 736      **文献标识码:** A

## Impact of changes in working conditions for adjustable pump spray coefficients and heat pump system design

TANG Yu-bao, TANG Wei

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

**Abstract:** The energy-saving effect of adjustable heat compressor in the drying section is remarkable. Jet coefficient is the important performance of adjustable heat compressor. To further improve the jet coefficient and tap the energy potential by best efforts, adjustable heat compressor research can't be limited to the design method based on experience. Adjustable heat compressor's jet coefficient is greatly affected by the working conditions of the various factors. Based on the analysis of adjustable heat compressor's working principle, this paper do the research of adjustable heat compressor's jet coefficient variation when changing the status of the working conditions and use the results obtained by simulation to give the rationalization proposals of the heat compressor system design.

**Key words:** adjustable heat pump; jet coefficient; work conditions change; pump system

\* 收稿日期:2014-01-20

基金项目: 国家科技部国际科技合作项目(2010DFB43660)

作者简介: 唐玉宝(1987—),男,陕西汉中,在读硕士研究生,研究方向:节能设备与控制

## 0 引言

热泵是一种无运转部件的热力压缩机,它可以不直接消耗机械能或电能就能提高低压蒸汽的品质,是一种重要的节能装置<sup>[1]</sup>。在现代造纸中,能源的效率利用直接关系着生产成本,从而影响产品在市场中的竞争力。干燥部是造纸过程中能量消耗的部分,纸机正常运行时,机械传动能量的消耗保持不变,然而蒸汽冷凝水系统消耗的能量却有较大变化。在纸机干燥部的节能方面,热泵供汽方式相比传统三段供气方式具有很大优势。喷射式蒸汽热泵可分为不可调节热泵和可调节热泵<sup>[2,3]</sup>。不可调节热泵一般是在特定的工况下设计的,当工况改变时,就不能达到设计时的工作效率,所以不可调热泵流量调节的范围相对较小,难以适应复杂的工况环境。可调热泵调节范围较广,在工况改变时依然能够表现出良好的节能效果。为进一步提高可调热泵的性能,减少能量的损失,亟需研究如何提高可调热泵的喷射系数,挖掘其节能潜能。

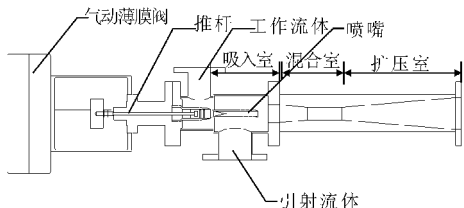


图 1 可调热泵结构图

## 1 可调热泵的结构和工作原理

由图 1 所示,简述可调热泵的工作原理,可调热泵工作时两股不同的流体,压力较高的称之为工作流体,压力较低的称之为引射流体。高温高压的工作流体经过拉伐尔喷嘴后,压力和温度会降低,而流体的速度加快,即流体的位能转化为流体的动能。工作流体的喷射速度和流量可以通过调节气动薄膜阀带动封堵探针进行改变。工作流体经拉伐尔喷嘴后喷嘴处的压力会稍低于引射流体压力,引射流体被吸入室中并与工作流体一起进入混合室。在混合室中,两种流体进行速度、压力、能量的混合,混合流体的压力逐渐上升,速度逐渐下降。进入扩压室后混合流体的压力继续上升,速度继续下降,动能又重新转化为位能。在整个过程中,引射流体的压力得到提高。

在纸机干燥部,引射流体是烘缸出口的蒸汽冷凝水混合物经过闪蒸罐闪蒸之后的二次蒸汽。这部

分蒸汽在之前的工艺中由于品质较低没有办法对其直接再利用,只能直接排放或者用于制浆工段,造成很大的浪费。热泵引入后,可以只消耗少量的新鲜蒸汽对系统进行补充,这部分二次蒸汽几乎可以全部被再次利用,直到蒸汽最后的品质降到非常低时才将其排放用于纸浆工段的热水消耗。从整个系统看,可调热泵的引入极大的降低了纸机干燥部的能量消耗,在我国的造纸行业有很大的推广前景。

文献表明,热泵的性能指标可以用喷射系数来衡量,喷射系数定义为引射流体的质量流量与工作流体的质量流量之比:

$$\mu = G_h / G_p$$

式中:  $G_h$  — 引射流体的质量流量;  $G_p$  — 工作流体的质量流量。

工况因素和结构参数是对可调热泵性能影响的主要原因,根据生产能力对热泵进行选型,热泵系统中能够调节的只有工作流体压力和引射流体的压力两项,混方流体压力就是烘缸的进口压力,不能直接进行调节,它是通过改变工作流体和引射流体压力间接调节的。结构参数对热泵性能的影响不在本文进行分析,本文所有的研究都是假设可调热泵的结构参数不发生改变。

本文重点讨论工作流体压力,引射流体压力和混合流体压力改变时对喷射系数的影响,在此基础上给出热泵系统设计合理化建设。

## 2 模型建立

### 2.1 分析方法介绍

为了分析可调热泵在工况变化时,喷射系数大小变化情况,常用的研究方法有实验法和数值模拟的方法,因为实验的方法成本较高,在实验室环境下需要合适的气源,一般很难满足要求。数值模拟利用了计算机在数值计算和图像显示方面的优秀性能,该方法将原来时间和空间连续的物理量用有限个离散的变量值代替,再根据相应的原理建立各个离散点之间的代数方程,最后求解代数方程组获得变量场的近似值<sup>[4,5]</sup>。美国 FLUENT 公司推出的计算流体力学软件 CFD (Computational Fluid Dynamics) 能够处理控制方程为非线性,多变量的流动问题,具有应用范围广、适用性强等诸多优点,广泛被应用在流体模型仿真之中<sup>[6,7]</sup>。利用 CFD 模拟的一般步骤如图 2 所示。

通常不论热泵是哪种形式,其中流动的介质是哪种,工作条件如何都满足以下三个基本的定律:

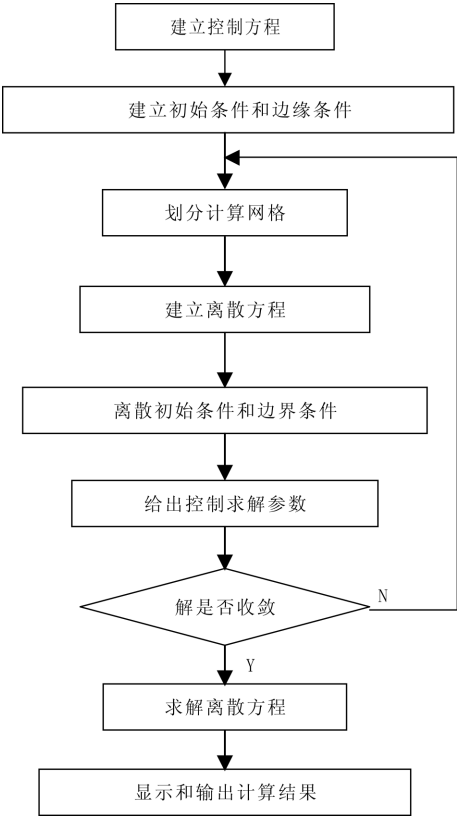


图 2 CFD 仿真流程图

- (1)质量守恒定律： $h_p + \mu h_h = (1 + \mu)h_c$  .
- (2)能量守恒定律： $G_c = G_p + G_h$  .
- (3)动量定律：

$$G_p v_p + G_h v_h - (G_p + G_h) v_c = p_3 A_c + \int_{f_3}^{f_1} p dA - (p_p + p_h A_h)$$

其中： $v_c$  为热泵出口的流体速度； $v_p$  为热泵喷嘴出口的流体速度； $v_h$  为引射流体的进口速度； $p_p$  为喷嘴出口压力； $p_h$  为引射蒸汽进口压力； $A_c$  为出口面积； $A_h$  为引射流体进口面积。

这三个条件是最基本的控制方程,他们揭示的是单位时间单位体积内物理量的守恒性质,在软件设定控制方程时要恰当改变数学形式,写成标准形式,化成通用的微分方程形式就可以求解热泵内部流体的流动和传热问题。

2.2 湍流模型建立

大量的实验表明热泵内部流动的主要流动形式为湍流流动,无论湍流的流动实际情况有多复杂,Navier-Stokes(N-S)方程和非稳态的连续方程对于湍流的瞬时流动仍然是适用的. 然而直接求解二维 N-S 方程式非常难以实现的,本文采用应用较为广泛的标准  $k-\epsilon$  湍流模型. 该模型是对湍流较为充分的条件下建立的数学模型,在高雷诺数的情况下,模型能够得到较为准确的结果,然而在低雷

诺数的流动情况和接近热泵的壁面的层流时会产生较大的误差,由于在热泵内部主要为湍流,所以认为该模型是适用的.

标准的  $k-\epsilon$  传输方程为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \rho v_i k - \frac{\rho v_T}{Pr_T(k)} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] &= \\ \rho (P_k + G_b - \epsilon) & \\ \frac{\partial \rho \epsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \rho v_i \epsilon - \frac{\rho v_T}{Pr_T(k)} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right] &= \\ \rho \frac{\epsilon}{k} (C_1 P_k + C_3 G_b - C_2 \epsilon) & \end{aligned}$$

热泵的设计是基于等熵条件假设下设计的,等熵条件假设是指流体在流动的过程中没有外界能量的流入也没有能量的损失. 本文采用 ANSYS FLUENT 12.1 版本建立的热泵模型.

在本文中流体的参数都是以空气代替过热蒸汽来计算的. 仿真时采用的热泵模型尺寸如表 1 所示.

表 1 热泵模型尺寸

| 代号    | 热泵尺寸      | 数值/mm |
|-------|-----------|-------|
| $d_0$ | 喷嘴喉部直径    | 50    |
| $d_p$ | 喷嘴入口直径    | 145   |
| $d_2$ | 喷嘴出口直径    | 55    |
| $D_0$ | 混合室喉径直径   | 68    |
| $D_1$ | 混合室入口直径   | 96    |
| $D_c$ | 扩散器出口直径   | 136   |
| $D_H$ | 引射蒸汽吸入口直径 | 190   |
| $l_0$ | 喷嘴喉部长度    | 5     |
| $l_1$ | 喷嘴渐缩段长度   | 15    |
| $l_2$ | 喷嘴扩张段长度   | 9     |
| $L_0$ | 混合室喉径长度   | 540   |
| $L_1$ | 混合室入口段长度  | 100   |
| $L_2$ | 扩张室渐扩段长度  | 800   |

3 工况参数变化对喷射系数影响

3.1 工作流体压力对热泵喷射系数的影响

取引射蒸汽的压力  $p_h$  分别为 3.5 atm、4.0 atm 和 4.5 atm 三组值作为对比. 分别将工作蒸汽压力由 1.25 atm 逐渐变到 3.3 atm.

如图 3 在混合流体压力和引射压力保持不变时,工作压力从小到大变化时,喷射系数不断变大. 但是当  $p_p$  的值低于  $p_L$  时,热泵的喷射系数为负数,由于工作蒸汽的压力过低,不能形成有效的抽射能力,热泵的出口压力相对较大,在这种情况下蒸汽会被背压从引射流体入口压出,热泵不能够正常的工作. 当  $p_p$  的值高于  $p_L$  时,热泵的喷射系数会随着  $p_p$  的增大而增大. 热泵在这个区域能够正常的工作. 当  $p_p$  的值高于  $p^*$  时,喷射系数不再随着工作流体压力的增大而增大,反而会减小. 这是由于工作流体的压力增大时,喷嘴处的压力变大能



够吸卷引射流体的能力变差造成的. 所以综合上面两点可以得出以下结论:

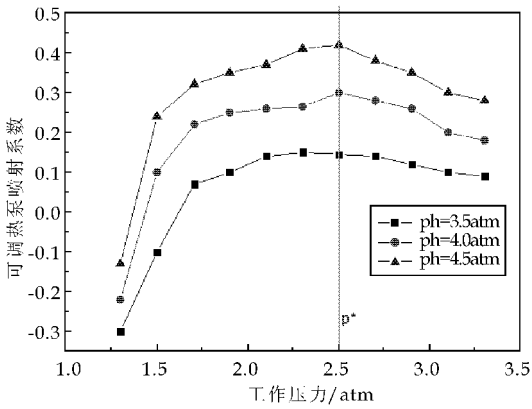


图 3 工作压力对喷射系数的影响

- (1)工作流体不能过低或者过高,存在一个最佳的工作压力  $p^*$ ,在此时热泵的喷射系数会最大,即热泵的工作效率最高.
- (2)工作流体的压力一定要大于热泵出口的压力,流体才能够正常的工作.

3.2 引射蒸汽压力对喷射系数的影响

工作流体压力取 4.5 atm 和 5.0 atm 两组值作为对比,分别将引射流体压力由 0.3 atm 逐渐变到 0.5 atm.

如图 4 所示,在造纸的干燥部,引射蒸汽为烘缸出口蒸汽经过闪蒸罐闪蒸后的二次蒸体,如果保持工作流体的压力和混合流体压力不变,增大引射流体的压力,喷射系数会逐渐变大. 其原因是显然的,如果引射流体的压力太低,此时工作流体和混合流体的压力都相对较大,引射蒸汽不但不能被引射,反而会从引射蒸汽入口反冲回去,造成喷射系数是负值,随着引射蒸汽压力的变大,被工作流体夹带的可能性就越大,喷射系数就会变大.

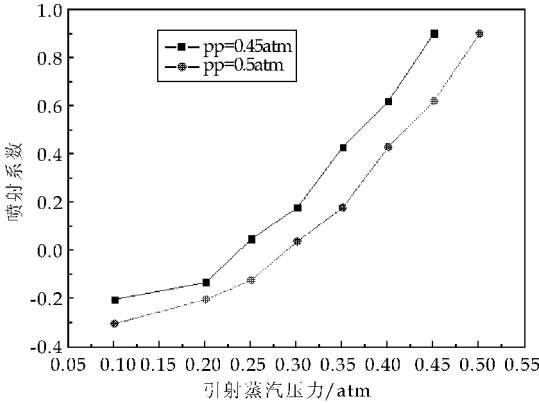


图 4 引射压力对喷射系数的影响

3.3 混合蒸汽压力对喷射系数的影响

为了研究混合蒸汽的压力对喷射系数的影响,

在保证工作蒸汽压力和引射流体压力不变的条件下,改变混合蒸汽的压力,工作蒸汽压力和引射流体压力可以设为六组值如表 2 所示.

表 2 工作蒸汽和引射蒸汽压力

| 组别 | 工作蒸汽压力 $p_p$ | 引射蒸汽压力 $p_h$ |
|----|--------------|--------------|
|    | /atm         | /atm         |
| 一  | 5.0          | 1.0          |
| 二  | 5.0          | 0.8          |
| 三  | 5.0          | 0.5          |
| 四  | 4.5          | 1.0          |
| 五  | 4.5          | 0.8          |
| 六  | 4.5          | 0.5          |

绘制六条曲线如图 5 所示. 由图 5 可以看出,不论在哪一种工况都存在一个混合蒸汽压力的临界值  $p_c^*$ . 当混合蒸汽的压力小于临界值时,喷射系数不会改变,热泵的效率是相应的工况下达到的最佳状态. 当混合蒸汽的压力大于临界值  $p_c^*$  时,随着混合蒸汽压力的增大,喷射系数快速变小,若混合蒸汽的压力继续增大,喷射系数可能为负值,即工作流体不能夹带引射流体喷射出热泵,反而会被混合流体反冲进入引射流体通道.

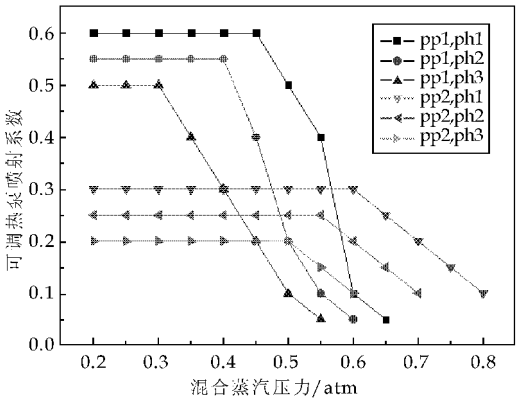


图 5 混合蒸汽压力对喷射系数的影响

现对热泵内部的具体原因分析如下:

(1)当混合蒸汽的压力小于临界值  $p_c^*$  时,由于在混合室中混合蒸汽是超音速流体,经过扩压室时,扩压室有压缩激波存在,压缩激波会使流体速度减小,压力变大,流体变为亚声速流体,热泵的混合室会出现壅塞现象,壅塞现象是指压缩空气通过收缩管或拉瓦尔管,在最小截面处达到声速时,若上游总压力和总温度保持一定,无论怎样降低管道下游的压力,通过管道的质量流量都不会增大的现象.

(2)当混合蒸汽的压力大于临界值  $p_c^*$  时,由于在混合室中的混合蒸汽是亚声速流体,混合室中不会出现壅塞现象. 热泵内部工作流体和引流体混合后流体的能量是驱动蒸汽向前流动的动力源. 混合蒸汽出口压力是阻碍蒸汽向前运动的原因之一.

所以当增大混合蒸汽压力的时候,相当于增大了阻碍了混合蒸汽的力量,引射蒸汽被夹带出的可能性减小,喷射系数自然会变小.混合蒸汽压力大于一定值时会出现反冲,喷射系数为负值.

#### 4 热泵系统设计建议

可调热泵是蒸汽冷凝水系统中重要的节能设备,节能效果一方面由自身结构决定,另外一方面可根据仿真的结果得知与其外部的工况有密切的关系,所以热泵系统设计也十分重要<sup>[8-10]</sup>.

根据上文分析,增大工作流体压力可以增大喷射系数,但是不能无限的增大,有一个最佳的值  $p_p^*$ ,增大引射流体的压力可以增大喷射系数,混合流体出口压力也有一个最佳的值  $p_c^*$ ,小于这个值时对喷射系数无影响,大于这个值时会使喷射系数急剧减小.所以在设计热泵系统的时候要综合考虑上面三个因数.

三段供气的主要缺点在于上级烘缸段的二次闪蒸当做下一段烘缸的热源,是串联关系.这样前一段的波动容易影响的下一段烘缸的状态,给压力和差压控制带来了很大不便.这样高温段和中温段的波动最终传导在低温段,表现在低温段烘缸供气不足,如果直接补气,增大了汽水分离的工作压力,提高了上一级烘缸的背压,容易产生烘缸排水困难的问题<sup>[11,12]</sup>.

下面利用仿真结果给出在原有的三段供气方式上改造为热泵系统的方法和建议:

(1)高温段烘缸因为缸温度较高和压力较大,背压很大,在高温段采用热泵效率不明显,可以考虑依然采用原来的三段供气方式.

(2)在中温段,烘缸数量多,需要的蒸汽量也很大,为了达到每组烘缸之间的控制不产生较大影响,又能充分的利用蒸汽的热量,可以利用高温段的烘缸出口和本段自身烘缸出口蒸汽经过闪蒸以后的二次蒸汽经过热泵给中温段供气,中温段热泵的背压较低,工作流体压力较大,节能效果明显.热泵供气不足部分可以采用直接补气的方式,如果二次蒸汽过多,可以将二次蒸汽引入热风气罩,这样既保证了高温和中温两段之间隔离,又能很好的提高蒸汽的利用率.

(3)在低温段,烘缸的数量较少,可以利用中温段冷凝水再次闪蒸后的三次蒸汽结合热泵给本段供气,不再需用直接供气.

这样设计的系统不但大大的减少了设备和仪表阀门的投资,使控制点数也大大减少.各段之间相对独立,将控制的难度降低,而且可以使得蒸汽在整个蒸汽冷凝水系统中得到更好的利用.

根据上述建议,新型的热泵系统图如图 6 所示.本文综合考虑经济和技术因数,吸收多段供气和现有热泵系统的优点,改进其不足,设计出的一种适合现有中小造纸企业改造的热泵系统,该系统可在减少改造投入的前提下,充分利用可调热泵的优点,挖掘能量利用潜能.

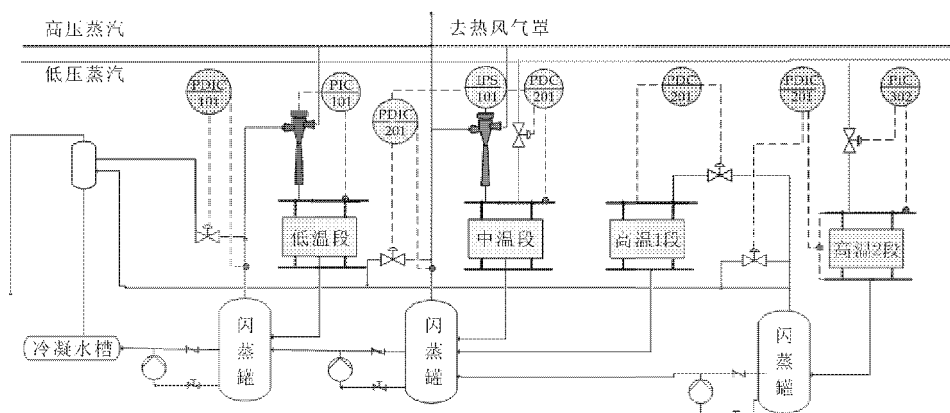


图 6 新型热泵系统

#### 5 结束语

本文研究了工况变化对可调热泵喷射系数的影响,并利用仿真结果给出在原有的三供气方式改造为热泵系统的建议,探索中小型造纸企业节能降耗的途径,带来经济效益和环境效益.

#### 参考文献

[1] 汤 伟,李 蕊.纸机干燥部蒸汽冷凝水系统热力平衡计算[J].纸和造纸,2011,30(9):22-25.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0143-05

# 非惯性系下旋转压电层合悬臂梁 的动力学建模及控制

张娟,舒亚锋,刘自强,白斌,杨未柱

(西北工业大学 力学与土木建筑学院,陕西 西安 710129)

**摘要:**以压电陶瓷-金属-压电陶瓷对称结构旋转压电层合悬臂梁(RPLCB)为研究对象,在大范围运动规律已知,基于 Hamilton 原理和有限元法,建立了该层合梁的离散非线性动力学模型.通过动力学数值仿真,给出了该梁末端的响应规律;然后基于建立的动力学模型,利用逆动力学控制方法对梁末端位移响应进行开环主动控制,通过仿真计算,在时域上,得到了 0.5 倍梁末端横向位移振幅下的预想控制电压,回代动力学方程,得到施加控制电压后梁末端位移响应,与预想结果误差为 3.3%,从而证明了该逆动力学控制方法的有效性.另外,这种省去压电传感器,平铺压电层的柔性梁结构,为工程应用提供了一种参考方案.

**关键词:**RPLCB 模型;动力学方程;逆动力学;控制电压

**中图法分类号:**Z2014118      **文献标识码:**A

## Dynamic modeling and control of rotating piezoelectric laminated cantilever beam in non-inertial reference frame

ZHANG Juan, SHU Ya-feng, LIU Zi-qiang, Bai Bin, YANG Wei-zhu

(School of Mechanics and Civil, & Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** The rotating piezoelectric laminated beams with piezoelectric ceramics-metal-piezoelectric ceramics symmetric structure is studied in this paper. Based on Hamilton principle and finite method, the discrete non-linear dynamic equations of the beam are deduced, when the large-scale rotation movement is known. Dynamics simulation results test and verify the correctness of the model. And then an open-loop active control method is established based on the dynamic model by using inverse dynamics control method. Through simulation, the expected control voltage is obtained when the lateral displacement amplitude of the end point of the beam is decreased to 0.5 times. After expected control voltage is brought into kinetic equation, the calculated error of the obtained actual lateral displacement at the end of the beam and the expected results is 3.3%. Therefore, the feasibility of the inverse dynamics control method is proved. And this tiling piezoelectric laminated layer beam structure without

\* 收稿日期:2014-01-27  
基金项目:国家自然科学基金项目(NSFC11172234);西北工业大学基础研究基金项目(JC20110256);西北工业大学研究生创业种子基金项目(22014118)  
作者简介:张娟(1973—),女,陕西杨凌人,副教授,博士,研究方向:多体系统动力学、航天器动力学

piezoelectric sensors is a type of reference solution for engineering applications.

**Key words:** RPCLB model; dynamic equations; inverse dynamics; control voltage

## 0 引言

旋转柔性悬臂梁的动力学建模和振动控制在航天器、机器人及高速旋转机构等工程领域具有独特的理论和应用价值。很多工程结构可以理想化为旋转悬臂梁,比如空间机械臂、空间太阳能帆板、大型空间天线等。许多学者如 Yoo H H<sup>[1]</sup>、洪嘉振、刘锦阳<sup>[2]</sup>、和兴锁<sup>[3]</sup>等建立了旋转柔性悬臂梁动力学模型,在刚-柔耦合建模理论方面已比较成熟。

近 20 年来,随着智能材料的兴起,利用智能材料抑制航天器上柔性部件的振动<sup>[4-7]</sup>,是解决空间机械臂末端振动问题的有效方法之一。Crawley<sup>[8]</sup>研究了梁与压电片之间的作用力,开辟了以压电陶瓷材料作为作动器的振动主动控制结构的研究,之后新的研究成果不断出现。但是以往的研究大都是片式作动器<sup>[9]</sup>,并且携带压电传感器,是一种反馈主动控制<sup>[10]</sup>方法,这种控制系统比较复杂,而且具有时滞性。而使用平铺压电层的智能梁进行振动主动控制的研究是近年来的热门话题。本文模型不需压电传感器,对做旋转运动的柔性悬臂梁<sup>[11,12]</sup>,在梁表面平铺压电层作为作动器,利用有限元法进行 RPLCB 模型的动力学建模,并设计一种逆动力学控制方法<sup>[13]</sup>对梁的末端振动进行振动控制。

## 1 旋转压电层合悬臂梁的动力学建模

研究对象为 RPLCB 模型,把压电陶瓷层粘贴于梁基体,如图 1 所示,压电层的厚度为  $h_p$ ,基体厚度  $h_m$ ,压电层合梁的长度、宽度分别为  $l, w$ ,梁的上层压电片沿  $e_2^1$  轴正向垂直极化,下层压电片沿  $e_2^1$  轴反向垂直极化。上层压电层的压电方程<sup>[14]</sup>为:

$$\begin{cases} -D_3 = d_{31} T_1 - \epsilon_{33}^T E_3 \\ S_1 = s_{11}^E T_1 - d_{31} E_3 \end{cases} \quad (1)$$

下层压电层的压电方程为:

$$\begin{cases} D_3 = d_{31} T_1 + \epsilon_{33}^T E_3 \\ S_1 = s_{11}^E T_1 + d_{31} E_3 \end{cases} \quad (2)$$

式中  $D_3, E_3, S_1, T_1$  分别表示电位移、电场强度、长度方向的应变与应力,  $\epsilon_{33}^T, d_{31}, s_{11}^E$  分别表示压电介质的自由介电常数、压电应变常数和短路时的柔顺常数。

根据 Hamilton 原理可得

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} (T - (U - W)) dt = 0 \quad (3)$$

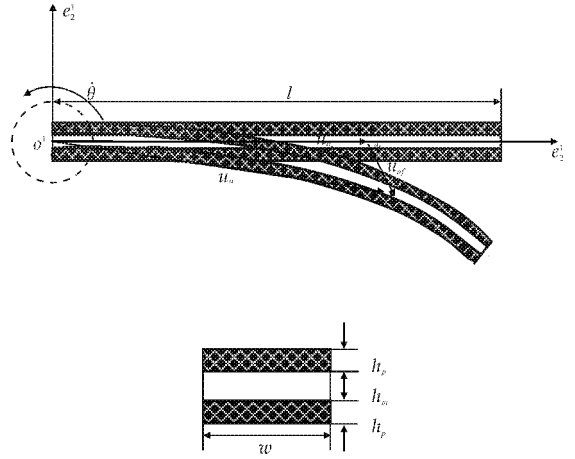


图 1 RPLCB 梁模型

势能包括两部分:基体的弹性势能和上下两层压电片的应变能(包括弹性势能和电能),其中  $U_{p1}(t)$ 、 $U_{p2}(t)$  分别表示上下两层压电片的应变能。

基体的弹性势能为  $U_0 = \frac{1}{2} \mathbf{q}_f^T \mathbf{K}_{f_0} \mathbf{q}_f$ , 其中

$$\mathbf{K}_{f_0} = \sum_{e=1}^n \mathbf{R}^T \mathbf{B}_e^T \int_0^{l_e} \left( EA \frac{\partial \mathbf{N}_{e,1}^T}{\partial x} \cdot \frac{\partial \mathbf{N}_{e,1}}{\partial x} + EI_z \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}^T}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}}{\partial x^2} \right) dx \mathbf{B}_e \mathbf{R} \quad (4)$$

结合(1)式,可求得  $e$  单元的应变能

$$\begin{aligned} U_{p1}^i(t) &= \frac{1}{2} \int_0^{l_e} \int_0^w \int_{\frac{h_m}{2}}^{\frac{h_m}{2}+h_p} \left[ \frac{1}{S_{11}^E} k^2 v_0^2 + \left( \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \right) E_3^2 \right] dx dy dz = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{l_e} \int_0^w \left[ \frac{1}{12 s_{11}^E} k^2 (3 h_m^2 h_p + 6 h_m h_p^2 + 4 h_p^3) + \left( \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \right) E_3^2 h_p \right] dx dz = \\ &= \frac{1}{24 s_{11}^E} (3 h_m^2 h_p + 6 h_m h_p^2 + 4 h_p^3) w \mathbf{q}_f^T \mathbf{R}^T \mathbf{B}_e^T \cdot \\ &\quad \int_0^{l_e} \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}^T}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}}{\partial x^2} dx \mathbf{B}_e \mathbf{R} \mathbf{q}_f dx + \\ &\quad \frac{1}{2} \left( \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \right) E_3^2 l_e w h_p \end{aligned} \quad (5)$$

其中  $k$  为梁的弯曲曲率,忽略剪切效应。

同理可求得

$$U_{p2}^i(t) = \frac{1}{2} \int_0^{l_e} \int_0^w \int_{\frac{h_m}{2}}^{\frac{h_m}{2}+h_p} \left[ \frac{1}{S_{11}^E} k^2 v_0^2 + \left( \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \right) E_3^2 l_e w h_p \right] dx dy dz$$



$$\begin{aligned}
& \left( \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \right) E_3^2 \Big] dx dy dz = \\
& \frac{1}{2} \int_0^{l_e} \int_0^w \left[ \frac{1}{12 s_{11}^E} k^2 (3 h_m^2 h_p + 6 h_m h_p^2 + 4 h_p^3) + \right. \\
& \left. \left( \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \right) E_3^2 h_p \right] dx dz = \\
& \frac{1}{24 s_{11}^E} (3 h_m^2 h_p + 6 h_m h_p^2 + 4 h_p^3) \omega \mathbf{q}_f^T \mathbf{R}^T \mathbf{B}_e^T \cdot \\
& \int_0^{l_e} \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}^T}{\partial \bar{x}^2} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}}{\partial \bar{x}^2} dx \mathbf{B}_e \mathbf{R} \mathbf{q}_f dx + \\
& \frac{1}{2} \left( \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \right) E_3^2 l_e \omega h_p
\end{aligned} \quad (6)$$

可知,  $U_{p_1}^i(t) = U_{p_2}^i(t)$ , 上下两层压电片总的应变能:

$$\begin{aligned}
U_p(t) &= \sum_{i=1}^n [U_{p_1}^i(t) + U_{p_2}^i(t)] = \\
& \sum_{i=1}^n \frac{1}{12 s_{11}^E} (3 h_m^2 h_p + 6 h_m h_p^2 + 4 h_p^3) \cdot \\
& \omega \mathbf{q}_f^T \mathbf{R}^T \mathbf{B}_e^T \int_0^{l_e} \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}^T}{\partial \bar{x}^2} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}}{\partial \bar{x}^2} dx \mathbf{B}_e \mathbf{R} \mathbf{q}_f + \\
& n \left( \epsilon_{33}^T - \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} \right) E_3^2 l_e \omega h_p
\end{aligned} \quad (7)$$

在压电层极化表面施加交变电压  $U(t) = h_p E_3$  时, 则压电层合悬臂梁上形成变化的电场  $E_3$ , 由于压电效应, 梁会发生弯曲变形产生弯矩  $M_e(t)$ :

$$\begin{aligned}
M_e(t) &= \\
& -d_{31} \left( \frac{2h_p + h_m}{2} \right) \frac{E_m E_p h_m \omega}{(E_m h_m + 2E_p h_p)} U(t) = c \cdot U(t)
\end{aligned} \quad (8)$$

其中,  $E_p$  为压电陶瓷的杨氏模量,

$c = -d_{31} \left( \frac{2h_p + h_m}{2} \right) \frac{E_m E_p h_m \omega}{(E_m h_m + 2E_p h_p)}$  是与压电材料和几何尺寸有关的常量, 表示每单位电压产生的弯矩. 在激振电场的作用下, 非有势力做的虚功分为

$$\begin{aligned}
\delta W &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} M_e \delta [\psi(l_e) - \psi(0)] = \\
& \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} M_e \delta [N'_{e,2}(l_e) \mathbf{B}_e \mathbf{R} \mathbf{q}_f - N'_{e,2}(0) \mathbf{B}_e \mathbf{R} \mathbf{q}_f]
\end{aligned} \quad (9)$$

上式中  $\psi$  是形函数  $N_1, N_2$  对  $x$  的偏导数. 则外力对应的广义力为

$$\mathbf{Q}_{q_f} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} M_a \mathbf{R}^T \mathbf{B}_e^T [N'_{e,2}(l_e) - N'_{e,2}(0)]^T \quad (10)$$

在惯性系下的动能矩阵表达式为

$$T = \frac{1}{n} [\dot{\mathbf{r}}_0^T \quad \dot{\theta} \quad \dot{\mathbf{q}}_f^T] \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{11} & \mathbf{M}_{12} & \mathbf{M}_{13} \\ \mathbf{M}_{21} & \mathbf{M}_{22} & \mathbf{M}_{23} \\ \mathbf{M}_{31} & \mathbf{M}_{32} & \mathbf{M}_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{\mathbf{r}}_0^T \\ \dot{\theta} \\ \dot{\mathbf{q}}_f \end{bmatrix}$$

在非惯性坐标系下的柔性梁, 大范围运动规律已知, 仅节点位移为未知量, 即  $\mathbf{r}_0, \dot{\theta}$  变化规律已知, 系统的坐标为  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_f$ . 本文模型为绕基点旋转的梁, 因此,  $\mathbf{r}_0 = 0$ , 采用平面一次耦合模型<sup>[15]</sup>, 其动能为

$$T = \frac{1}{n} (\dot{\theta} \mathbf{M}_{22} + 2\dot{\theta} \mathbf{M}_{23} \dot{\mathbf{q}}_f + \dot{\mathbf{q}}_f^T \mathbf{M}_{33} \dot{\mathbf{q}}_f) \quad (11)$$

其中  $\mathbf{N}_{e,1}, \mathbf{N}_{e,2}$  为单元形函数, 对于压电平面柔性梁, 不计分布外力(包括重力), 其动力学方程为

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{q}}_f + \mathbf{G} \dot{\mathbf{q}}_f + \mathbf{K} \mathbf{q}_f = \mathbf{Q} \quad (12)$$

其中,

$$\begin{aligned}
\mathbf{K}_f &= \sum_{e=1}^n \mathbf{R}^T \mathbf{B}_e^T \int_0^{l_e} \left( EA \frac{\partial \mathbf{N}_{e,1}^T}{\partial \bar{x}} \cdot \frac{\partial \mathbf{N}_{e,1}}{\partial \bar{x}} + \right. \\
& \left[ EI_{zz} + \frac{1}{6 s_{11}^E} (3 h_m^2 h_p + 6 h_m h_p^2 + 4 h_p^3) \omega \right] \cdot \\
& \left. \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}^T}{\partial \bar{x}^2} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{N}_{e,2}}{\partial \bar{x}^2} \right) d\bar{x} \mathbf{B}_e \mathbf{R}
\end{aligned} \quad (13)$$

$$\mathbf{Q} = \dot{\theta}^2 \mathbf{Z}_{11}^T - \dot{\theta} (\mathbf{Z}_{12}^T + \bar{\mathbf{Y}}_2^T) + \mathbf{Q}_{q_f} \quad (14)$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_{33} = \mathbf{W}_{11} + \mathbf{W}_{22} + \bar{\mathbf{W}}_{22} \quad (15)$$

$$\mathbf{G} = 2\dot{\theta} (\mathbf{W}_{21} - \mathbf{W}_{12}) \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{K} &= \mathbf{K}_f + \mathbf{K}_d = \mathbf{K}_f - \dot{\theta}^2 (\mathbf{W}_{11} + \mathbf{W}_{22} + \bar{\mathbf{W}}_{22}) + \\
& \dot{\theta} (\mathbf{W}_{21} - \mathbf{W}_{12}) + \dot{\theta}^2 \mathbf{D}
\end{aligned} \quad (17)$$

## 2 算例及仿真分析

### 2.1 RPLCB 梁端点的响应特性

本文旋转梁旋转角速度变化规律

$$\dot{\theta} = \begin{cases} \frac{\Omega}{T} t - \frac{\Omega}{2\pi} \sin \frac{2\pi t}{T} & 0 < t \leq T \\ \Omega & t > T \end{cases} \quad (18)$$

物理参数为: 弹性模量  $E = 6.8952 \times 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>, 密度  $\rho = 2.766 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup>, 长度  $l = 8$  m,  $w = 0.01$  m,  $h_m = 0.005$  m,  $h_p = 0.001$  m; 惯量矩  $I_{zz} = 2.9 \times 10^{-10}$  m<sup>4</sup>, 横截面积  $A = 7 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>, 加速时间为  $T = 15$  s, 取  $\Omega_1 = 2$  rad/s,  $\Omega_2 = 4$  rad/s. 本文的压电陶瓷用 PZT-5H, 基体材料选用 45 # 钢, 参数<sup>[14]</sup>如表 1 所示.

为了能够得到 RPLCB 梁在进行逆动力学控制时的控制电压, 根据前面得到的动力学模型(12), 先求出梁在未加控制电压时的响应特性. 当无初始变形时, 即初始条件为  $\mathbf{q}_f = 0, \dot{\mathbf{q}}_f = 0$  时, 给梁施加式(18)所示旋转角速度, 仿真结果如图 2~4 所示.

图 2 给出了两种稳定转速下的 RPLCB 梁末端浮点坐标系下的横向变形位移. 从图中看出, 在高转速下, 计算结果有发散趋势, 这是由系统非线性引起的.

从图 3 可知,由于梁旋转时离心力的存在,使梁始终处于伸长状态,但是与图 2 所示的横向位移相比,轴向变形是  $10^{-5}$  量级,可以忽略. 因此将只对梁的横向变形位移进行控制.

图 4 是梁端点在浮点坐标系下的横向加速度响应. 在初始阶段 4 s 之前,加速度一直增大,在 4.5 s 后,逐渐处于平稳状态.

表 1 PZT-5H 与基体材料参数

| 参数符号                                        | 参数值                     |
|---------------------------------------------|-------------------------|
| PZT-5H 密度 $\rho_p / (\text{kg}/\text{m}^3)$ | 7 500                   |
| 柔顺常数 $s_{12}^p / (\text{m}^2/\text{N})$     | $16.5 \times 10^{-12}$  |
| 柔顺常数 $s_{12}^p / (\text{m}^2/\text{N})$     | $-4.78 \times 10^{-12}$ |
| 柔顺常数 $s_{13}^p / (\text{m}^2/\text{N})$     | $-8.45 \times 10^{-12}$ |
| 柔顺常数 $s_{33}^p / (\text{m}^2/\text{N})$     | $20.7 \times 10^{-12}$  |
| 柔顺常数 $s_{44}^p / (\text{m}^2/\text{N})$     | $43.5 \times 10^{-12}$  |
| 压电应变常数 $d_{15} / (\text{C}/\text{N})$       | $741 \times 10^{-12}$   |
| 压电应变常数 $d_{31} / (\text{C}/\text{N})$       | $274 \times 10^{-12}$   |
| 压电应变常数 $d_{33} / (\text{C}/\text{N})$       | $593 \times 10^{-12}$   |
| 相对介电常数 $\epsilon_{11}^p$                    | 1 700                   |
| 相对介电常数 $\epsilon_{33}^p$                    | 1 470                   |
| 基体材料密度 $\rho_m / (\text{kg}/\text{m}^3)$    | 7 850                   |
| 弹性模量 $E_m / \text{Pa}$                      | $2.1 \times 10^{11}$    |
| 泊松比 $\mu$                                   | 0.27                    |

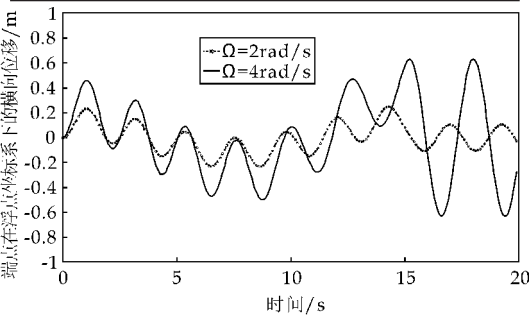


图 2 梁端点浮点坐标系下的横向变形位移( $e_2^1$  方向)

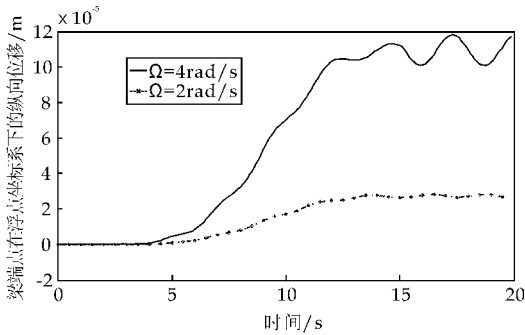


图 3 梁端点浮点坐标系下的轴向变形位移( $e_1^1$  方向)

2.2 控制电压计算算例

预想使得末端横向位移振幅衰减为 50%,运用逆动力学方法来实现预想控制结果如图 5 所示. 根据在时间间隔( $t_s$ )取值很小时,微商代替微分,所需要的加速度近似为  $\ddot{q}_{f_i} = \frac{\dot{q}_{f_i}(t_{n+1}) - \dot{q}_{f_i}(t_n)}{t_s}$ ,

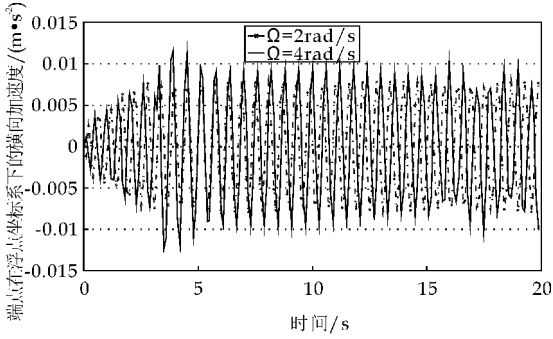


图 4 梁端点浮点坐标系下的加速度

求出控制电压  $U(t)$ . 根据二阶微分方程组解的存在唯一性<sup>[16]</sup>,在施加求出的控制电压后,回代动力学方程(12),得到的  $q_f, \dot{q}_f$  唯一,这就是预想控制结果. 本文对在  $\Omega = 2 \text{ rad/s}$  下梁末端浮点系下的横向位移进行逆动力学控制.

取状态变量  $X = [q^T \quad \dot{q}^T]^T, \dot{X} = AX + B$ , 其中

$$A = \begin{bmatrix} 0_{12 \times 12} & I_{12 \times 12} \\ -M^{-1}K & -M^{-1}G \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} 0_{12 \times 1} \\ M^{-1}Q \end{bmatrix}$$

设控制律为  $\zeta(t)$ ,控制后的位移为  $Y = \zeta(t) \cdot X$ ,本文目标是梁在浮点系下的位移最小,约束是方程的解收敛,即可求出控制电压. 令  $\zeta(t) = 0.5$  时,

$$B = \begin{pmatrix} B_{12 \times 1} \\ B_2 \end{pmatrix} = \dot{Y} - AY$$

$$Q = M \times B_2 = \ddot{\theta}^2 Z_{11}^T - \ddot{\theta} (Z_{12}^T + \bar{Y}_2^T) + Q_{q_f} \quad (19)$$

将式(13)求得的  $Q_{q_{f_i}}$  代入式(10)中,可得弯矩  $M_{ei}(t)$ ,代入式(9),可得控制电压  $U(t)$ .

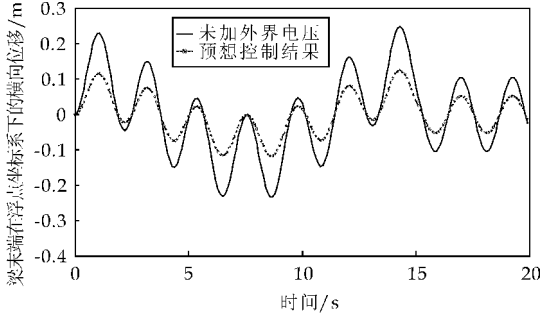


图 5 梁端点横向位移的预想控制前后对比图

设预想使得末端横向位移振幅衰减为 50%,根据图 5 所示的预想控制结果逆推出控制电压如图 6 所示,从图中可以看到电压随时间变化的稳定性,从而说明此逆动力学控制方法可以得到理想的控制电压.

但是把控制电压施加到结构上得到的梁末端位移与预想控制结果的对比,才能验证所求得控制电压是否有效. 因此下一步将证明控制电压的有效性.(这里取衰减率为一常数 0.5,得到了控制电

压,实际中可取不同衰减率,求解控制电压.)

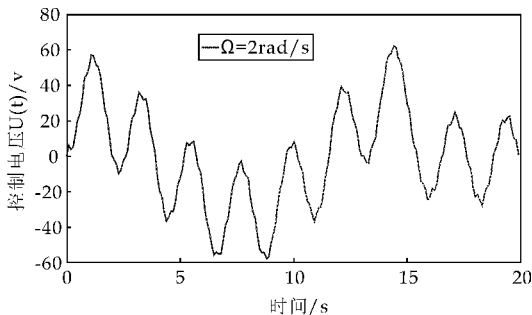


图6 控制电压时程曲线

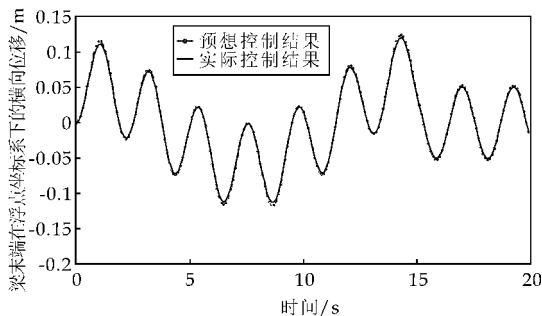


图7 实际与预想结果对比

### 2.3 控制电压的验证

为了该控制电压的有效性 & 动力学模型的正确性,将所求的控制电压回代动力学模型(12),可得实际梁末端横向位移与预想结果的对比,如图7所示,误差为3.3%,从而可得知此逆动力学控制方法的正确可行性,并且验证了本文所得RPLCB梁模型的正确性.该压电智能结构只用平铺压电层来作为作动器,而没有传感器,同样实现了较好的控制效果,这也是一种结构的优化.

### 3 结束语

本文针对做旋转运动的柔性悬臂梁<sup>[9]</sup>,在梁表面平铺压电层作为作动器,建立一种柔性旋转压电层合悬臂梁模型.利用有限元法进行柔性RPLCB梁的机电耦合动力学建模,并仿真算出梁末端的响应.然后取一梁末端位移的预想衰减率,根据预想控制结果求出控制电压,即逆动力学控制方法.再把求出的控制电压回代动力学方程与预想控制结果对比,验证了该逆动力学控制方法正确性.所得结论如下:

(1)通过有限元法,考虑了压电层电场效应,建立了做大范围旋转运动平铺压电层柔性悬臂梁的一次耦合动力学模型.

(2)对动力学模型进行求解,得到该RPLCB梁上任意一点在非惯性系下,所取时间点上的位移的数值解.对两个稳定转速下的梁末端位移、速度、加速度进行仿真分析,发现转速高的情况下,数值

稳定性小,这是由系统非线性导致的.

(3)通常对柔性梁的主动控制是一种闭环控制系统,是以压电传感器来把感应信号作为控制函数,使得作动器获得控制电压.这样的系统复杂而且存在时滞性.鉴于此,本文是先得到RPLCB梁的响应特性,然后根据预想控制结果逆求解出控制电压,施加给结构,就可以得到理想的控制结果,即一种逆动力学开环控制方法,省去了传感器,控制效果能达到预期效果,为压电智能梁设计提供了一种参考方法.

### 参考文献

- [1] Yoo H H, Ryan R R, Scott R A. Dynamics of flexible beams undergoing overall motions[J]. Journal of Sound and Vibration, 1995, 181(2): 261-278.
- [2] 刘锦阳,洪嘉振.刚-柔耦合动力学系统的建模理论研究[J].力学学报, 2002, 34(3): 408-415.
- [3] 邓峰岩,和兴锁,李亮,等.计及变形耦合项的平面柔性梁动力学建模及频率分析[J].振动工程学报, 2006, 19(1): 75-80.
- [4] 董兴建,孟光.压电悬臂梁的动力学建模与主动控制[J].振动与冲击, 2005, 24(6): 54-64.
- [5] 钟美法.压电层合板的有限元分析及其精细振动控制算法的研究[D].西安:西北工业大学, 2010.
- [6] 姚林晓.旋转柔性智能结构分析与振动控制研究[D].西安:西北工业大学, 2007.
- [7] W J Manning, A R Plummer, M C Levesely. Vibration control of a flexible beam with integrated actuators and sensors[J]. Smart Mater, Struct, 2000, 9: 932-939.
- [8] Crawley E F, Luis J. Use of piezoelectric actuator as elements of intelligent structures[J]. Aiaa Journal, 1987, 25(10): 1373-1385.
- [9] Zhang Juan, Shu Yafeng, Bai Bin. Dynamic modeling on smart flexible beam with large overall planar motion[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 387: 147-153.
- [10] 吴大方,刘安成,麦汉超,等.压电智能柔性梁振动主动控制研究[J].北京航空航天大学学报, 2004, 30(2): 160-163.
- [11] 方建士,章定国.旋转悬臂梁的刚柔耦合动力学建模与频率分析[J].计算力学学报, 2012, 29(3): 333-338.
- [12] J Chung, Yoo H H. Dynamic analysis of a rotating cantilever beam by using the finite method[J]. Journal of Sound and Vibration, 2002, 249(1): 147-164.
- [13] 陆佑方.柔性多体系统动力学[M].北京:高等教育出版社, 1996.
- [14] 王粉琴,苏文斌,王春明,等.压电振动理论及应用[M].北京:科学出版社, 2011.
- [15] 杨辉.刚-柔耦合动力学系统的建模理论与实验研究[D].上海:上海交通大学, 2002.
- [16] 刘炳妹,刘立山.二阶方程组解的存在唯一性[J].工程数学学报, 2007, 24(4): 757-761.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0148-05

# 手机二维码技术在质监外检管理中的应用

冉崇善, 朱 政

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为提高质量技术监督部门日常业务的整体效率与信息的交流共享,研究了采用手机扫描二维码完成整个质监外检工作的相关技术方法.在外检执法时,利用手机扫描产品的二维码,并识读解码而获得相应的具体信息,再通过 HTTP 请求以 XML 数据形式传送至质监管理系统.该系统通过对二维码数据的查询处理返回请求结果,基此判别产品的真伪,从而完成整个监督执法的外检工作.

**关键词:**手机二维码; 质监管理; 质监外检; 移动终端服务

**中图法分类号:**TP319      **文献标识码:** A

## Application of mobile two-dimensional barcode technique in the external examination of quality supervision and management

RAN Chong-shan, ZHU Zheng

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

**Abstract:** To enhance the whole efficiency of daily business and the sharing of information exchange for bureau of quality and technical supervision, a method adopting mobile phone to scan two-dimensional code and to complete whole supervision and management in external examination work has been studied in this paper. During the external inspection of law enforcement, the mobile phone is used to scan, read, identify and decode the products' two-dimensional code to obtain the corresponding specific information which is sent to the management system platform of quality and technical supervision via HTTP requests in the form of XML data. The work of supervision and law enforcement is completed by querying data process and returning request's result, with which we can discriminate the authenticity of the products.

**Key words:** mobile 2D barcode; quality technical supervision and management; external examination of quality supervision; mobile terminal services

\* 收稿日期:2014-02-20

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(2013JK1197)

作者简介:冉崇善(1956—),男,陕西富平人,教授,研究方向:分布式系统与计算机网络、智能信息处理



0 引言

随着互联网技术的高速发展,信息化网络技术已被广泛应用于各行各业.质量技术监督部门借助相应的管理系统平台实现了行政、办公、执法的自动化与网络化,使传统的管理模式发生了巨大变革.质监外检是质监部门尤为重要的环节,但我国现有的外检执法模式无法实现现场和数据库的实时交流共享.

在质监外检中,应用手机二维码技术能够对信息进行交流共享,可以辅助多部门之间协同工作,使质监部门能够简明高效地完成日常外检业务.因此,本文结合某市质量技术监督部门的日常管理,应用手机二维码技术,研究了其在质监管理日常外检工作中的应用.

1 手机二维码的优势及其应用

二维码技术利用黑白相间的图形来记录传递数据信息,具有信息容量大、容错能力强、成本低廉等优点.二维码从编码原理上可分为线性堆叠式和矩阵式等两种.线性堆叠式以一维码为基础,在纵向上进行累积,增加了信息存储量.其还继承了一维码的编码、设计、校验等特性,但需要进行行判定.目前流行的二维码有 PDF417、Code49、Code16k 等;矩阵式则是在矩形空间利用黑、白像素的不同分布进行编码.它是以计算机图像处理和组合编码技术为基础,形成的自识读码制.包括的码制有 QR(Quick Response) Code、DATA MATRIX、Code one 等<sup>[1-5]</sup>.

手机二维码的应用主要有识读和被读两种应用模式.识读是利用手机摄像功能扫描二维码,利用软件识别译码,然后链接到相关站点进行数据信息的浏览或下载;被读功能以手机为存储载体,将二维码伴随消息发到用户手机中实现了商家折扣券无纸化<sup>[1-5]</sup>.

2010 年 5 月,杭州公交集团和杭州移动公司联合推出了公共出行二维码信息查询系统.这是目前国内二维码技术在公交领域的首次应用.在公交站点都建立有不同的二维码,用户通过应用软件,并利用手机拍码即可链接到相应网址.网络信息包括区域地图及周边的餐饮、娱乐、道路、公交和换乘等信息.如此布设使信息覆盖了整个城市,就像随身携带了一张城市公交地图,直接改变了人们的出行模式<sup>[6]</sup>.这是我国手机二维码应用的一个成功案例,展现出了该技术广泛的应用前景.

2 质监管理系统的组成

某市质量技术监督部门信息管理平台的日常工作流程如图 1 所示,共由五个模块组成.其中,稽查执法模块依据其它管理模块所提供的产品数据辨别产品真伪进行外检工作.但由于外检工作环境复杂多变,导致外检执法人员无法及时进行信息交流,难以充分发挥质监管理系统的作用.本文研究利用手机二维码技术帮助完成质监外检工作<sup>[7]</sup>.

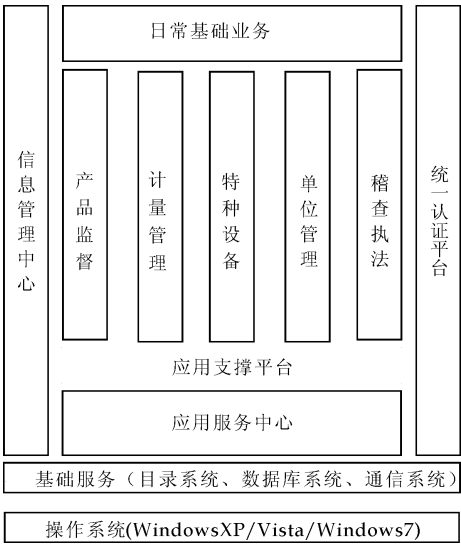


图 1 质监管理系统结构图

在稽查执法的外检环节中,通过运用手机二维码技术,不但可以便捷地获取条码的信息,而且能通过无线网络将信息传回质监管理平台并精确记录.这可使专业质监人员甚至普通群众,利用一维码和二维码中包含的产品信息及时了解产品,进而帮助判断真伪.

3 手机二维码在质监外检中的应用

3.1 总体结构设计与关键技术分析

将质监管理系统的各个业务模块抽象后,在质检部门日常外检执法的工作流程中加入手机二维码应用,可以实现良好的信息交流与资源共享,辅助完善统一的管理平台,从而帮助质检人员在复杂多变的外检环境中进行工作.

本文以 Android 系统中的二维码技术为基础,使用 QR 码作为实例对象,采用 We 服务模式进行开发设计.在服务器端采用轻量级 J2EE 的三层框架,使客户端简单轻便,服务器端安全稳定,其框架如图 2 所示<sup>[8]</sup>.不论是对一维码还是对二维码,使用手机进行采样扫描都能获取物品的唯一标识 ID (Identity,如认证证书编号),在原有数据库不变的

情况下,都可以通过网络查询该物品信息.

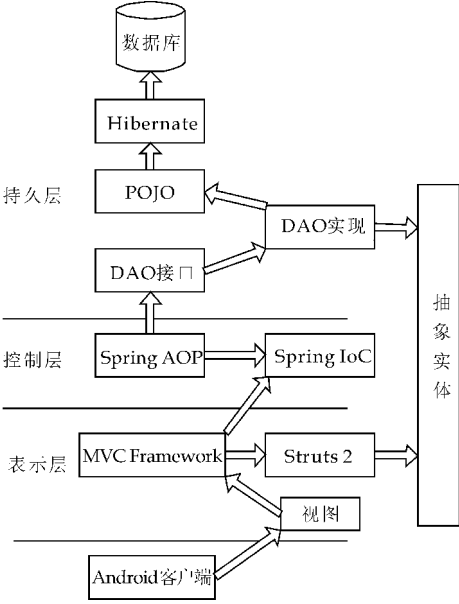


图 2 系统框架

图 3 为加入手机二维码技术后质监部门外检执法的实现流程图. 执法人员在现场如果发现假冒伪劣嫌疑的产品时,即可通过手机移动终端扫描相关产品的二维码来查询相应商品信息,并填写相关电子处罚决定,完成对相关单位的处罚. 如此便可大大提高工作效率,缩短工时. 图 3 中的虚线部分是在日常工作流程中添加了使用手机终端功能.

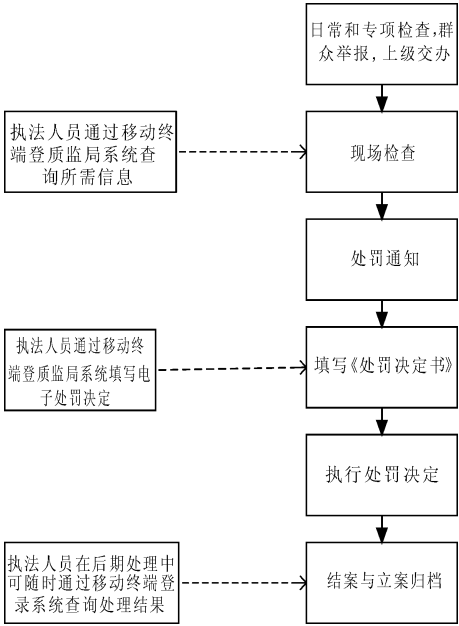


图 3 质监外检执法流程图

Web 服务的最大优点是实现异构平台之间的互通,通过对 XML 进行定义、描述、发现,即可实现双方通信<sup>[9,10]</sup>. 在通信过程中,以 SOAP( Simple Object Access Protocol) 执行服务调用,采取 RPC

的标准方法,创建 SOAP 连接.

```
SOAPConnectionFactory scf= SOAPConnectionFactory . newInstance();
```

```
SOAPConnection sc=scf. createConnecton();
```

程序调用 MessageFactory 创建消息工厂,并使用 SOAPMessage 建立 XML 数据来描述对象所属类消息,并传递必需参数,发送和接受响应.

```
URLEndpoint urlEndpoint = new URLEndpoint ( “ http://www. ...”);
```

```
SOAPMessage response=sc. call(message,urlEndpoint);
```

为了提高交互性,在 XML 中减少较长元素名和属性名的使用,设计如表 1 所示.

表 1 查询 XML 标准元素

| 标签       | 父结点      | 描述                            |
|----------|----------|-------------------------------|
| result   |          | 根节点                           |
| status   | result   | 返回结果:0-查询成功;1-查询失败,原因是数据库连接失败 |
| pro_list | result   | 产品类别列表                        |
| product  | pro_list | 产品类别                          |
| id       | product  | 产品 ID                         |
| name     | product  | 产品名称                          |
| describe | product  | 此产品的相关信息描述                    |

进行传递的 XML 数据文件,举例如下:

```
<? xml version="1.0" encoding="UTF-8"? >
<result>
  <stauts>0</status>
  <pro_list>
    <product>
      <id> JDZX002</id>
      <name> Lumia 920 </name>
      <describe>
        Windows Phone 8,1.5GHz,
        1GB RAM+32GB ROM
      </describe>
    </product>
  </pro_list>
</result>
```

3.2 系统实现

在外检的工作流程中,信息的查询传递最为重要,其直接影响到整个外检的结果. 使用手机二维码,可以帮助完成这一项工作. 图 4 为手机二维码的查询请求流程图. 手机完成二维码的采样解码工作后,生成对应的 XML 请求文档进行请求消息的传递.

手机终端二维码识读、发送请求查询后,由后台监管系统响应请求查询并反馈查询结果的处理流程如图 5 所示<sup>[11]</sup>. 系统所定义的接口地址对应一个服务入口,客户端初始内置定义的 url,为移动终端与质监管理平台建立一个交互链路,服务器通过修改服务入口的配置 XML 文件,可以使客户端

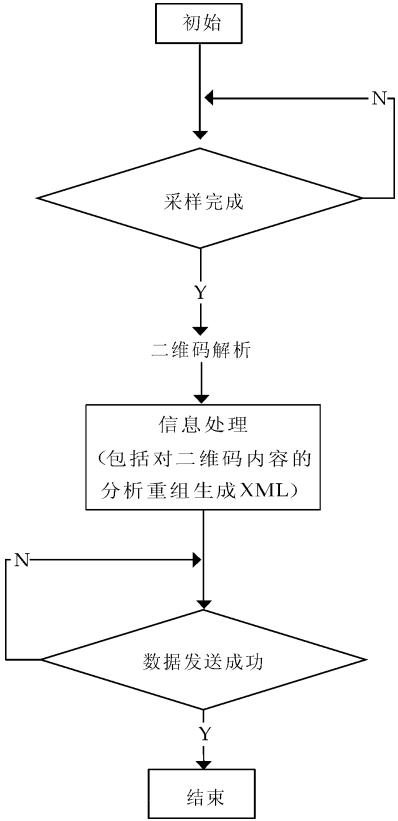


图 4 手机端二维码查询请求流程图

获取新的 url.

例如,在外检执法现场遇到需判别产品真伪的情况时,可通过手机扫描一维码或二维码快速识读解码获得相应的具体信息,再采用 HTTP GET 方法,将所获取的二维码图像信息,带上类别 ID(如 catID=1)参数发送回质量技术监督系统平台.通过对标识 ID 处理,以此为 SQL 查询依据完成查询,返回请求结果.在完成 Web 服务连接后,即可通过手机填写相关的电子文档记录现场数据,保证外检执法工作的顺利进行,同时这也为后续的外检工作建立数据积累.

通过 HTTP GET URL 获取手机二维码应用的子服务信息,此 url 为整个手机 app 服务总入口,发送的 Http 请求如下所示.

```
GET URL? op=GETCATEGORY&catID=1,2,3 HTTP/1.1
//请求的操作服务类型
//用户代理信息
User-Agent:
SAMSUNG-SGH-U108_CMCC/1.0
Release/1.24.2007
Browser/NetFront3.2 Profile/MIDP-2.0
Configuration/CLDC-1.1
Accept: */*, text/x-vcard, text/x-vcalendar,
Accept-Language: zh-cn,zh;q=0.5
Accept-Encoding: gzip,deflate //所需要的编码规范//接受的
字符集标准
```

```
Accept-Charset: gb2312,utf-8;q=0.7,*;q=0.7
Keep-Alive: 300 //链接保持的时长
Proxy-Connection: keep-alive
Cache-Control: max-age=0
```

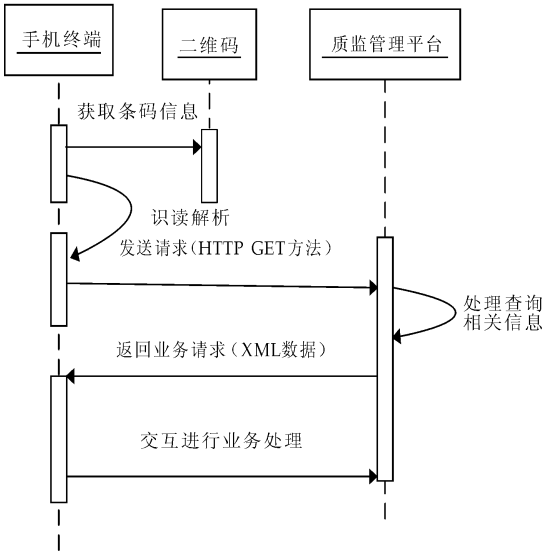


图 5 手机二维码请求查询交互时序图

对于每个特定操作,服务入口建立提交、查询等列表,以获取不同服务操作.除了基本设定的参数外,还会带有特定的参数,而返回的类型也各自不同.建立交互信息通过 OP 参数来区分不同的操作服务.如,HTTP GET URL? op=GETCATEGORY 通过该请求查询 App 的分类信息,该 url 为手机二维码 app 子服务地址;使用 BUGREPORT 参数采取 HTTP POST 方法可以提交问题报告.

手机端对于 XML 数据,采用了 Android 内置的 XML 解析器 Pull 进行遍历,该方式能在开始初期就完成大部分处理,极大地缩短了解析时间,非常适合质监外检中网络不稳定的状况.其工作过程是:工厂类 XmlPullParserFactory 创建一个 XmlPullParser 对象,并对 XML 文件输入流进行分析设置,通过调用 parser. getEnventType() 方法判断读取的元素类型,利用 parser. getName() 方法获取当前元素的标签名,使用 parserparser. nextText() 方法获得 XML 元素中所包含的信息.当读取到 END\_DOCUMENT 标记时,XML 文件结束读取事件,完成整个解析过程.不管产品所处环境多么复杂,都能较为完整地获取产品信息,从而给稽查执法的外检工作带来极大帮助.

服务器端在处理中,必须使对象完善 Serializable 接口,以对象输出流 java. io. ObjectputStream 中的 writeObject() 方法对其序列化后发送.部分

代码如下所示：

```
public final class Product implements Serializable
{
//建立产品对应的 product 类
    private String id;
    private String name;
    private String describe;
    private Object writeReplace()
    {
        return new SerializationProxy(this);
    }
}

//建立对象输出流
    ObjectOutputStream out=new ObjectOutputStream(new File-
OutputStream("...",obj"));
//将产品对象序列写到一个目标输出流中
    out. writeObject(product);
```

4 结束语

在质监管理工作中,利用手机二维码技术可以协助完成外检工作,并通过信息查询,实现数据的交互,这为稽查执法提供了更为便利和准确的服务.虽然我国的二维码技术还处于推广阶段,较之日本等发达国家尚有一定距离,但我们应该借鉴他们的成功经验,不断完善我们已有的信息管理系统,形成自己独特的管理模式.再加之相应的规章制度和保障措施,可以避免病毒及不良信息的传播,从而能够有效保障手机二维码在我国信息管理系统中的稳步发展.

无疑,基于手机二维码技术的质检管理系统完

善了外检工作,提高了工作效率.但在此之后,我们还需对质监管理系统的角色划分、开放接口技术等做进一步深入细致的研究,以实现手机与系统管理平台间的高复用、松耦合及无缝通信,从而使外检工作的数据通信得到有效保障.

参考文献

[1] 邓方源,景小平. 基于物联网的低成本食品跟踪技术的应用研究[J]. 计算机科学,2011,38(10):26-29.

[2] 许 统. 手机二维码在国内的发展及应用[J]. 电脑与信息技术,2011,19(3):62-63.

[3] 潘继财. 二维码技术及应用浅析[J]. 商场现代化,2009(9):118-120.

[4] 刘青云. 浅谈手机二维码技术在移动电子商务时代的作用[J]. 计算机时代,2012(12):8-10.

[5] 徐 玲,蒋欣志,张 杰. 手机二维码识别系统的设计与实现[J]. 计算机应用,2012,32(5):1 474-1 476.

[6] 潘 俊,李建超,刘 涛. 手机二维码在公共交通中运用的可行性研究[J]. 科协论坛,2012(6):80-81.

[7] 方凯旋,刘文奇,丁德琼. 质量技术监督系统开发[J]. 微计算机信息,2011,27(4):136-137.

[8] 高绍腾. 基于 J2EE 架构质监 OA 系统的设计与实现[D]. 济南:山东大学,2011.

[9] 高泽虎. 异构平台下 Web 服务访问技术的研究与实现[D]. 西安:西安电子科技大学,2011.

[10] 冉崇善,郭贵礼. 基于 Web 服务 EAMS 的性能及安全研究[J]. 计算机工程与设计,2012,33(3):946-950.

[11] 王阳阳. 基于手机二维码技术的创新学习活动设计[D]. 曲阜:曲阜师范大学,2011.

(上接第 142 页)

[2] 沈胜强,张 程,李素芬. 蒸汽喷射式热泵在纸机干燥部供热的应用分析[J]. 中国造纸学报,2004,19(2):105-108.

[3] 李海军,沈胜强,李素芬. 纸机干燥部开式供热系统中喷射式热泵的结构分析[J]. 中国造纸学报,2003,18(2):133-137.

[4] 李海军,沈胜强,张 博. 蒸汽喷射器内二维流场的数值模拟研究[J]. 热科学与技术,2004,3(4):353-357.

[5] 沈胜强,曲晓萍,张 博. 气-液喷射器工作参数的数值模拟[J]. 太阳能学报,2006,27(1):106-110.

[6] 沈胜强,张 琨. 新型可调式喷射器性能的计算与分析[J]. 热科学与技术,2007,6(3):230-234.

[7] 张 琪,霍杰鹏,王汝武,等. 蒸汽喷射器的 CFD 数值模拟

及其性能[J]. 东北大学学报,2010,31(3):398-401.

[8] 陈 瑜,王孟效. 热泵供热系统在纸机干燥部的应用[J]. 造纸科学与技术,2005,24(2):37-41.

[9] 刘 清,王孟效,秦现生. 引射式热泵的设计[J]. 陕西科技大学学报,2004,22(6):39-43.

[10] 董继先,欧阳玉霞,王孟效. 造纸机干燥部的研究与发展[J]. 陕西科技大学学报,2005,23(3):105-110.

[11] 汤 伟,吕定云,王孟效. 造纸机热泵供气系统的应用[J]. 中国造纸,2007,26(10):49-56.

[12] 沈胜强,李素芬. 纸机干燥部多段通汽系统中喷射式热泵的性能分析[J]. 中国造纸,2000,19(2):36-40.



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0153-05

# 一种二维平面运动目标航迹仿真方法

杨 冲

(昆明船舶设备研究试验中心 第一研究室, 云南 昆明 650051)

**摘 要:**基于二维平面内目标的匀变速直线运动和匀变速圆弧运动模型,研究了利用基本运动模型综合实际运动航路的方法,实现了目标航迹的仿真.该方法对被探测目标的先验特征信息依赖较小.同时,仿真结果亦表明,其对作匀变速近似的二维平面目标运动可实现较为逼真地模拟,具有较好的通用性.

**关键词:**二维平面;匀变速运动;航路综合;航迹仿真

**中图法分类号:**TP391.97 **文献标识码:**A

## Simulation method for two-dimensional plane moving target track

YANG Chong

(The No. 1 Research Laboratory, Kunming Shipping Equipment Test Center, Kunming 650051, China)

**Abstract:** The article based on uniform variable motion and uniform variable arc motion model of two-dimensional plane target, focused on the use of the method of basic motion model comprehensive practical movement route, implemented the simulation of target trajectory. This method has less dependence on the prior information of detected target. Simulation results shows that it can realize high fidelity analog for two-dimensional plane target motion, but also has better generality.

**Key words:** two-dimensional plane; uniform variable motion; route consolidated; track simulation

### 0 引言

目标航迹仿真作为一种重要的研究分析手段,在目标跟踪、导航制导、遥感遥测、作战演练等应用中得到了高度重视,相应地也形成了一些有代表性的仿真方法.但这些方法通常是针对特定的目标而设计,仿真的有效性在很大程度上建立在对目标特点的准确把握上.如文献[1]和文献[2]都是基于以飞机为代表的空中目标的若干种特征航迹的分析而建立仿真模型.但在别外一些应用中,目标不具

有明显的所谓特征航迹或其特征航迹难以遍历,因而现有的这些仿真方法难以直接套用.

例如,在油田安防监控系统中,为了最大限度地减小移动作业平台、运输工具、过往船只、浮游冰块等各种运动体对钻井平台、输油管缆、生活设施等硬件资源所造成的安全隐患,只要是监控区域出现的目标都是系统关注的对象,特别是各类船只会成为监控的重点.

在这些船只中,搭载的辅助航行设备等因素的差异会使其在接近受保护对象时,对航行参数的调

\* 收稿日期:2014-01-13

作者简介:杨 冲(1986—),男,云南弥勒人,助理工程师,硕士,研究方向:航行体试验与检测技术

节余地、能力及方式不同;不同吨位及尺度的船只往往具有不同的航行速度、回转半径、变速能力等;作业船只可能仅在一个较小的区域内来回周旋,而过往商船则可能短暂逗留后直航离开……

无疑,由于被探测目标具有类型、尺度、航行意图等方面的不确定性,其航行方式、机动能力等运动特征不可能被准确预知或一概而论,从而需要一种在航迹多样化背景下具备较好通用性的方法. 为达到此目的,该方法应在不明显降低仿真效果的前提下对先验运动参数具有最小的约束,以提供最大的航路规划灵活性.

本文以二维平面运动目标为研究对象,建立了共性的基本运动模型,以此为基础研究了利用基本运动航路综合实际运动航路的方法,并通过仿真验证了该方法的模拟效果.

1 二维平面内目标的基本运动模型

目标运动可用其位置坐标随时间的变化关系来描述. 而引起这种变化的直接因素为目标的有向速度,所以对有向速度的建模是描述目标运动的基础<sup>[3-6]</sup>. 由于在一段很短的时间内,目标的有向速度难以发生显著变化,在大多数情况下可认为有向速度变化率恒定.

如果用加速度的大小描述有向速度大小的变化率,而用角加速度的大小描述有向速度方向的变化率,则大多数目标的运动可近似描述为若干个匀变速直线运动或匀变速弧线运动的时间合成<sup>[7,8]</sup>. 在二维平面内,这两种基本运动可建模如下.

1.1 匀变速直线运动

匀变速直线运动比较简单,可直接给出如式(1)所示的运动模型

$$\begin{cases} x(t) = x(0) + (vt + 0.5at^2)\cos\theta \\ y(t) = y(0) + (vt + 0.5at^2)\sin\theta \end{cases} \quad (1)$$

其中,  $x(0) | y(0)$  为初始位置;  $t$  为时间;  $v$  为初始速度;  $a$  为航向,定义为速度方向与  $x$  正半轴的夹角.

1.2 匀变速弧线运动

最简单的匀变速弧线运动为匀变速圆弧运动,前者可继续近似为后者的时间合成,所以这里建立的是匀变速圆弧运动的模型.

对于一个有确定弧心和半径的圆弧运动,其坐标的时间函数取决于瞬时相位的大小<sup>[3,9,10]</sup>. 由于匀变速圆弧运动的目标角速度  $\omega(t)$  满足式(2),所

以瞬时相位  $\varphi(t)$  满足式(3),进而可将运动建模为式(4). 各式中,  $\omega_0$  为初始角速度,  $a_\omega$  为角加速度,  $\varphi_0$  为初始相位,  $x_c, y_c$  为圆弧弧心,  $r$  为半径.

$$\omega(t) = \omega_0 + a_\omega t \quad (2)$$

$$\varphi(t) = \int_0^t \omega(t) dt = \omega_0 t + 0.5a_\omega t^2 + \varphi_0 \quad (3)$$

$$\begin{cases} x(t) = r\cos(\Delta\varphi + \varphi_0) + x_c \\ y(t) = r\cos(\Delta\varphi + \varphi_0) + y_c \end{cases} \quad (4)$$

$$\Delta\varphi = \omega_0 t + 0.5a_\omega t^2 \quad (5)$$

需要指出的是,当目标转向与相位增量正方向相反时,式(4)中的相位差  $\Delta\varphi$  (如式(5)定义)应添加负号.

对于二维平面内运动目标航迹的仿真,首先要解决的是目标理想航迹的生成问题. 在将运动分解为若干匀变速直线运动和匀变速圆弧运动后,该问题已转化为两个问题:(1)根据规划的航路点,基于基本运动合成实际运动的航路综合;(2)基于综合航路添加参数约束,赋予仿真曲线物理运动特征.

2 基于规划航路点的航路综合

作为分解的逆过程,航迹综合的关键在于保证边界连续,具体说就是要保证相继两个基本运动的位置坐标、速度、航向等运动参数平滑过渡. 由于“直线转直线”和“弧线转直线”相对简单,这里仅介绍“直线转弧线”和“弧线转弧线”两种情况下的边界参数计算方法<sup>[11]</sup>.

2.1 从直线运动过渡为圆弧运动

根据上述介绍,从直线运动过渡为圆弧运动时,应根据直线运动的航路以及圆弧运动的目标航路点推算圆弧运动的半径、圆心、初始角速度、初始相位和转向<sup>[12-14]</sup>.

由于直线运动的终点为圆弧运动的起点,根据解析几何的知识,可知式(6)、式(7)成立.

$$y_c = k(x_c - x_1) + y_1 \quad (6)$$

$$(x_1 - x_c)^2 + (y_1 - y_c)^2 = (x_2 - x_c)^2 + (y_2 - y_c)^2 \quad (7)$$

其中,  $x_1, y_1$  为过渡点坐标;  $x_2, y_2$  为圆弧运动目标航路点坐标;  $k$  为过渡点与圆心连线的斜率,可由式(8)计算.

$$k = -\frac{x_1 - x_0}{y_1 - y_0} \quad (8)$$

经推导,圆心横坐标

$$x_c = \frac{x_2^2 + (y_2 - y_1)^2 + 2kx_1(y_2 - y_1) - x_1^2}{2k(y_2 - y_1) + 2(x_2 - x_1)} \quad (9)$$

代入式(6),可得圆心纵坐标.从而,半径和初始相位可由式(10)、式(11)、式(12)求得

$$r = \sqrt{(x_1 - x_c)^2 + (y_1 - y_c)^2} \quad (10)$$

$$\cos\varphi_0 = \frac{x_1 - x_c}{r} \quad (11)$$

$$\sin\varphi_0 = \frac{y_1 - y_c}{r} \quad (12)$$

初始角速度则依据直线运动的末速度等于圆弧运动的初始线速度,可容易求出;对于转向,可以根据圆弧起点坐标、终点坐标、圆心坐标以及初始航向确定.其中,初始航向可由直线航路的斜率和上述几个特征点的相对坐标关系确定,判断流程如图 1 所示.

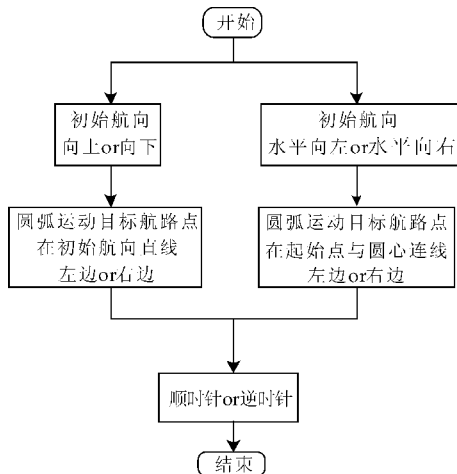


图 1 直线运动转圆弧运动  
初始转向判断流程

## 2.2 从圆弧运动过渡为新的圆弧运动

在这种情况下,匀变速圆弧运动的几何参数计算方法与上一种情况类似.只不过是,起点与圆心连线的斜率,除了按式(8)近似计算(上一种情况利用该式为准确计算)外,即由前一段圆弧运动的圆心和终点坐标计算,还可根据相位关系由式(13)计算得到

$$k_2 = \frac{k_1 + \tan(\Delta\varphi)}{1 - k_1 \tan(\Delta\varphi)} \quad (13)$$

其中,  $\Delta\varphi$  为前一段圆弧运动的相位变化量,分别为相继两段圆弧起点与弧心连线的斜率;初始角速度为前一段圆弧运动的终点角速度,亦可容易求出.转向确定同样简单给出如图 2 所示的判断流程,其中航向的判断方法与上一种情况类似.

## 3 二维平面内运动目标航迹的仿真

基于上述模型和方法,对于一条由若干匀变速

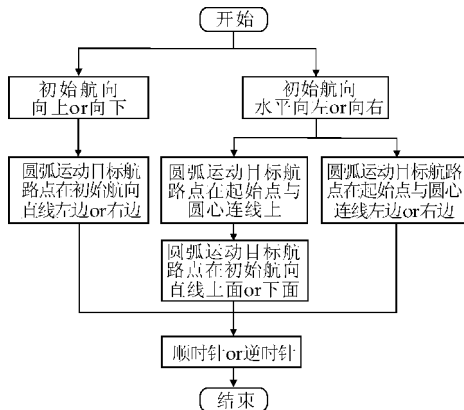


图 2 圆弧运动转圆弧运动  
初始转向判断流程

直线运动和匀变速圆弧运动综合而成的二维平面运动目标航路,只需给定第一段子航路的初始运动参数以及其余各段子航路的目标航路点,即可完全确定目标的运动过程.

根据探测设备的工作周期、测量精度、虚警率、漏警率和探测范围等指标,对目标运动过程做时间采样后,叠加测量噪声和虚假点迹、去除漏警回波,然后定时输出,由此便实现了二维平面内运动目标航迹的仿真.

然而,对于数值仿真来说,探测设备的工作周期、目标的运动方式、计算机的有限字长效应等因素的影响,会使得离散航迹存在不可避免的采样误差.对于可用匀变速直线运动和匀变速圆弧运动综合建模的目标来说,只要航路采样频率不太低,采样误差不会对处于基本运动阶段的目标航迹仿真产生显著影响.但在基本运动的边界处则可能导致推算出的后续航路参数与规划航路截然不同(前期仿真中曾多次碰到),所以,每一子航路的采样终止条件应在确保不引起“边界异化”的前提下,尽量控制采样误差.

最简单的采样终止条件,是当前采样点与目标航路点的距离小于某一预设门限.但这种方式不能保证最末航路点与目标航路点距离最小,由此带来的采样误差在后续子航路中将被传递甚至放大,因而可能无法满足一些对航路仿真精度要求苛刻(如强机动目标)的应用要求.

本文借鉴“过零检测”的思想,采用下述方法给航路采样提供终止条件.

(1)直线或劣弧运动—— $\frac{\partial r}{\partial t}$  由负变正则终止;

(2)优弧运动—— $\frac{\partial r}{\partial t}$  由正变负再变正则终止.

其中,  $\frac{\partial r}{\partial t}$  表示采样点与目标航路点距离的时

间导数,在数值计算时转化为差分运算,终止条件相当于判断采样点与目标航路点距离的增减变化.

基于本文提出的模型、方法和流程,在 VC 平台下开发了一套多传感器多目标航迹仿真软件,并将软件的输出数据利用 Matlab 做图来验证本文提出的仿真方法.

例如在图 3 中,将匀速直线运动、匀减速圆弧运动、匀加速弧线运动和匀速直线运动等 4 段顺序拼接,实现了对 4 条复杂目标航路的逼近及仿真,

其中需要指定的参数如表 1 所示.为了观察理想航迹的仿真效果,图 3 中未体现虚警和漏警信息.

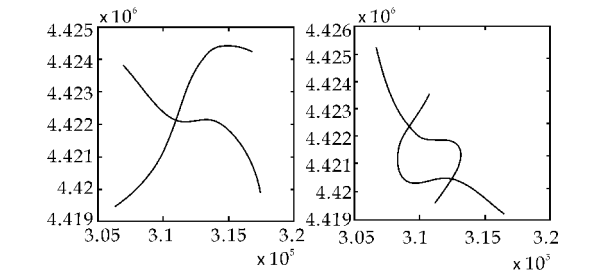


图 3 航迹仿真示例

表 1 仿真参数表

| 目标 | 起始坐标             | 直线运动 1<br>速度 | 航路点 1<br>坐标      | 圆弧运动 1<br>加速度 | 航路点 2<br>坐标      | 圆弧运动 2<br>加速度 | 航路点 3<br>坐标      | 直线运动 2<br>/时间 |
|----|------------------|--------------|------------------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------------|
| 1  | (317124,4424250) | 3            | (314827,4424480) | -0.5          | (311548,4422860) | 0.3           | (307758,4419870) | 20            |
| 2  | (307158,4423850) | 5            | (309634,4422510) | -0.6          | (312362,4422070) | 0.2           | (316315,4421090) | 90            |
| 3  | (310746,4423600) | 2            | (308640,4422010) | -0.4          | (309482,4420290) | 0.1           | (314820,4419930) | 115           |
| 4  | (311154,4419600) | 4            | (312949,4420900) | -0.3          | (312427,4421910) | 0.4           | (307288,4424140) | 58            |

其主要仿真程序如下:

```
vector<point> *
CSimulateData::IdealTrack(input_para * p_inPara)
{
    double x0=p_inPara->x0;
    double y0=p_inPara->y0;
    double x1=p_inPara->x1;
    double y1=p_inPara->y1;
    double velocity=p_inPara->velocity;
    double acceleration=p_inPara->acceleration1;
    double fs=p_inPara->fs;
    double L_end=p_inPara->L_end;
    static vector<point> track;
    if (! track.empty())
    {
        track.clear();
    }
    vector<point> * p_ideal=&track;
    if (velocity<V_MIN)
    {
        velocity=V_MIN;
    }
    vector<point> *
p_linear=LinearTrack(x0,x1,y0,y1,velocity,acceleration,fs);
    for (vector<point>::iterator
iter=p_linear->begin();iter!=p_linear->end();iter++)
    {
        track.push_back(* iter);
    }
    //第一段结束
    double slope_cycle=CycleSlope(x0,x1,y0,y1);
    double x_end=(p_linear->back()).x;
    double y_end=(p_linear->back()).y;
    double x_to=p_inPara->x2;
    double y_to=p_inPara->y2;
    arc_parameter *
```

```
p_arc=ArcParameter(slope_cycle,x_end,y_end,x_to,y_to);
    int j=(p_linear->size())-1;
    double
velocity_end=velocity+acceleration*j/fs;
    if (velocity_end>V_MAX)
    {
        velocity_end=V_MAX;
    }
    if (velocity_end<V_MIN)
    {
        velocity_end=V_MIN;
    }
    acceleration=p_inPara->acceleration2;
    BOOL
clockwise=Clock(x0,x1,x_to,y0,y1,y_to,slope_cycle);
    vector<point> *
p_arc1=ArcTrack(p_arc,x_end,y_end,x_to,y_to,velocity_end,
acceleration,fs,clockwise);
    for (vector<point>::iterator
iter=p_arc1->begin();iter!=p_arc1->end();iter++)
    {
        track.push_back(* iter);
    }
    //第二段结束
    int k=p_arc1->size();
    slope_cycle=(p_arc->y_cycle_center-(p_arc1->back()).y)/(p_
arc->x_cycle_center-(p_arc1->back()).x);
    x_end=(p_arc1->back()).x;
    y_end=(p_arc1->back()).y;
    x_to=p_inPara->x3;
    y_to=p_inPara->y3;
    p_arc=ArcParameter(slope_cycle,x_end,y_end,x_to,y_to);
    velocity_end=velocity_end+acceleration*k/fs;
    if (velocity_end>V_MAX)
    {
        velocity_end=V_MAX;
    }
}
```



```
if (velocity_end<V_MIN)
{
    velocity_end=V_MIN;
}
acceleration=p_inPara->acceleration3;
double x2=p_inPara->x2;
double y2=p_inPara->y2;
double
x_end_prior=(*(p_arc1->back()-1)).x;
double
y_end_prior=(*(p_arc1->back()-1)).y;
clockwise=Clock(x2,x_to,x_end,x_end_prior,y2,y_to,y_
end,y_end_prior,slope_cycle);
vector<point>*
p_arc2=ArcTrack(p_arc,x_end,y_end,x_to,y_to,velocity_end,
acceleration,fs,clockwise);
for (vector<point>::iterator
iter=p_arc2->begin();iter!=p_arc2->end();iter++)
{
    track.push_back(*iter);
}
//第三段结束
x0=(p_linear->back()).x;
y0=(p_linear->back()).y;
int m=p_arc2->size();
velocity=velocity_end+acceleration*m/fs;
if (velocity>V_MAX)
{
    velocity=V_MAX;
}
if (velocity<V_MIN)
{
    velocity=V_MIN;
}
acceleration=0;
double
x_cycle_center=p_arc->x_cycle_center;
double
y_cycle_center=p_arc->y_cycle_center;
x_end=(p_arc2->back()).x;
y_end=(p_arc2->back()).y;
point
to=linear_to(x_cycle_center,y_cycle_center,x_end,y_end,L_end,
clockwise);
x1=to.x;
y1=to.y;
p_linear=LinearTrack(x_end,x1,y_end,y1,velocity,acceler-
ation,fs);
for (vector<point>::iterator iter=p_linear->begin();iter!
=p_linear->end();iter++)
{
    track.push_back(*iter);
}
return p_ideal;
```

#### 4 结束语

本文针对油田安防监控等领域中被监控目标具有类型、尺度、航行意图等方面的不确定性,以及其航行方式、机动能力等运动特征不可被准确预知或一概而论,从而导致现有针对特定目标的航迹仿真方法难以通用的现实问题,提出了一种基于匀变速直线运动和匀变速圆弧运动模型综合目标实际航路的仿真方法。

该方法仅需指定初始运动条件,以及运动各阶段的目标航路点和加速度大小,即可对二维平面内运动目标的理想航迹进行数值计算,进而完成传感器的目标探测航迹仿真.对于可用匀变速运动近似的一般目标而言,此方法简单有效且具备一定的通用性。

#### 参考文献

[1] 胡 凯. 空中运动目标的特征航迹描述及仿真[J]. 通信技术, 2010, 43(5): 13-15, 18.

[2] 苏春梅, 冯朝阳, 王力军. 通用飞机航迹生成技术[J]. 兵工自动化, 2010, 29(12): 20-25.

[3] 宋 元, 章新华, 郭徽东, 等. 态势估计系统中空中目标航迹仿真模型研究[J]. 系统仿真学报, 2006, 18(3): 557-560.

[4] 王争艳, 杨廷梧, 刘上乾. 一种基于目标航迹的跟踪算法[J]. 电子科技, 2009, 22(4): 54-56.

[5] 孙 炜, 白剑林. 一种空中目标航迹的灰色预测方法[J]. 电光与控制, 2009(6): 12-16.

[6] 张 尉, 金素华, 程柏林. 目标航迹的参数模拟法[J]. 空军雷达学院学报, 1999, 13(2): 61-66.

[7] 李 毗, 任丽香, 龙 腾. 单脉冲雷达目标航迹的实时视频模拟器[J]. 北京理工大学学报, 1999, 19(1): 68-72.

[8] 孙泾彤, 刘 健. 灰色关联分析法在目标航迹分析中的应用和模型研究[J]. 弹箭与制导学报, 2006, 26(2): 970-973.

[9] 王晓丽. 基于雷达组网提高空中目标航迹测量精度的数据融合方法研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2012.

[10] 林长川, 陈朝阳, 洪爱助, 等. 雷达与 AIS 目标航迹模糊关联与统计加权合并融合方法的探讨[J]. 中国航海, 2003, 57(4): 70-74.

[11] 王兴申, 田康生, 刘 婕. 基于运动方程的目标航迹模拟方法[J]. 现代电子技术, 2006(5): 4-7.

[12] 陈连平, 宗瑞良, 董大群. 非固定水下平台对目标航迹的确定[J]. 探测与控制学报, 1999, 21(3): 57-59.

[13] 李启元, 段 立, 李亚楠. 海战场目标航迹间距离聚类方法[J]. 计算机与数字工程, 2010, 38(5): 28-30, 48.

[14] 田国英, 史存虎. 目标航迹与飞行计划不相关成因分析[J]. 空中交通管理, 2011(4): 17-19.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0158-04

# LTE 系统中小区搜索主同步算法研究

周 有, 刘 波

(西安邮电大学 通信与信息工程学院, 陕西 西安 710121)

**摘 要:**为了减少小区搜索的误码率和算法复杂度,基于传统的算法提出了一种新的定时主同步算法.该改进算法主要利用主同步信号时域的对称特性,取其时域对称信号的前半部分,并利用了分段相关同步算法的优点,对接收信号进行累积处理,很好地改善了算法的抗频偏和同步性能,从而有效地减少了算法的运算量并能快速实现下行定时同步.其仿真结果亦表明,所提算法比传统算法在复杂度上可降低一个等级.

**关键词:**小区搜索;主同步信号;对称序列

**中图法分类号:**TN929.5      **文献标识码:**A

## Research of cell search primary synchronization signal's algorithm in LTE system

ZHOU You, LIU Bo

(College of Communication and Information Engineering, Xi'an University of Post & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

**Abstract:**In order to reduce the bit error rate and lower the complexity of the cell search algorithm, an improved algorithm based on traditional algorithm is proposed. In this algorithm, use primary synchronization signal's symmetry characteristics in time domain; and get the first part of signal's symmetry characteristics in time domain; combined with the advantages of partial correlation synchronization algorithm, and the receiving signal accumulation processing methods, the algorithm performance of anti frequency offset and synchronization are improved effectively. The algorithm can reduce the calculation of algorithm effectively and realize the downlink timing synchronization fast. The simulation results show that improved algorithm can reduce the number of access nodes an order of magnitude compared with the traditional algorithm.

**Key words:**cell search; primary synchronization signal; symmetric sequence

0 引言

足用户对新业务的需求,第三代合作伙伴(3GPP)提出了长期演进技术——LTE 技术.鉴于此,用户开始对 LTE 系统抱有了很高的期望.而更高的传

为解决宽带接入技术所面临的问题,也为了满

\* 收稿日期:2014-01-24

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(2010JK841,2011JK093)

作者简介:周 有(1970—),男,陕西西安人,副教授,研究方向:信号分解、特征提取

输速率、能够支持高速移动终端、有效降低终端处理时延等将成为 LTE 系统的特点<sup>[1,2]</sup>。

在 LTE 系统走向实际应用的过程中,遇到了各种难题,其中,同步技术是 LTE 系统物理层设计中最具挑战性的技术,而小区搜索就是同步的建立过程,所以,小区搜索算法性能的好坏将直接影响到整个系统的性能。

在 LTE 系统中,同步信号有两种,即主同步信号(PSS)和辅同步信号(SSS),在 LTE 系统的小区搜索过程中,用户设备(UE)开机,首先通过对接收的主同步信号(PSS)检测以获取符号定时和扇区信息。只有确定了 OFDM 符号的起始位置,才能进行正确的 FFT 解调,如果符号定时不够准确将会影响后续是整个同步过程。并且由于在实际系统中,收发机两端存在射频晶振频率偏差,或是在高速移动环境中产生 Doppler 频移,都会对接收信号带来频率偏移<sup>[3]</sup>。因此,作为同步过程的第一步,要求符号定时算法需要具有很强的鲁棒性,而且还需要在尽可能短的时间内完成搜索过程,实现快速地下行定时同步。

基于现有的传统定时算法受到频偏的影响,导致算法性能有待进一步提高。因此,文献[4]中提出了分段相关同步定时算法,使 LTE 系统的抗频偏性能有所提高,但损失了相同信噪比下的同步性能。

针对上述问题,本文基于分段相关算法的优点,利用 PSS 信号所特有的镜像对称性,并在接收端对信号进行累积处理,提出了一种新的符号定时同步算法,最大限度地减少了频偏的影响,并进一步简化 LTE 系统中小区搜索的算法。

### 1 主、辅同步信号介绍

第三代合作伙伴(3GPP)规定,LTE 系统中有 504 个物理层小区识别号(ID)。将这 504 个小区号划分成 168 组,每组 3 个,一个物理层小区号被定义为  $N_{ID}^{cell} = 3N_{ID}^{(1)} + N_{ID}^{(2)}$ 。其中,  $N_{ID}^{(1)}$  是小区组识别号,有 168 种取值,取值范围从 0 到 167;  $N_{ID}^{(2)}$  是小区组内识别号,有 3 种取值,取值有 0、1、2。在 3GPP LTE 标准中规定,主同步信号(PSS)和辅同步信号(SSS)在一个专用的同步信道(SCH)传输。

在 LTE 系统中,主同步信号(PSS)是由 ZC 序列生成的<sup>[5]</sup>。ZC 序列具有恒幅特性,以及良好的自相关和理想的周期互相关等特性。因此,利用 ZC 序列的这些性质可实现下行定时同步。其表达式如

式(1)所示。

$$d_u(u) = \begin{cases} N^{-j\pi u(n+1)/63}, & n = 0, 1, \dots, 30 \\ N^{-j\pi u(n+1)(n+1)/63}, & n = 31, 32, \dots, 61 \end{cases} \quad (1)$$

式中:扇区标识  $N_{ID}^{(2)} = 0, 1, 2$ , 分别对应 ZC 序列中的根序号  $u = 25, 29, 34$ 。在频域上,PSS 信号映射到 62 个子载波上,保留中间一个子载波给直流信号,同时保留 PSS 信号映射位置的上下各 5 个不映射任何数据符号的子载波。PSS 序列映射关系如图 1 所示。

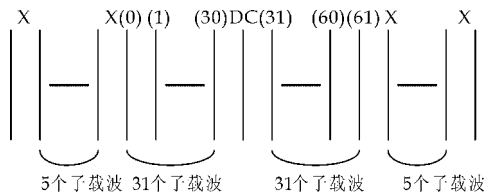


图 1 主序列与子载波的映射

主同步符号定时同步运算在时域进行。通过仿真图,根序号为 34 的频域 PSS 主信号补零扩展为 64 点后,经过 IDFT 变换到时域 PSS 信号。由图 2 可见,波形具有对称的特性。

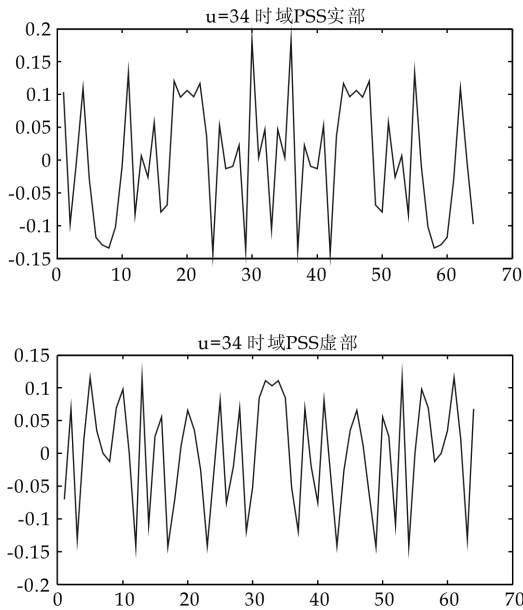


图 2 PSS 时域信号图形

### 2 检测算法

#### 2.1 传统互相关同步算法

传统的互相关定时检测是通过接收序列与本地序列进行互相关完成的<sup>[6]</sup>。本地三个频域 PSS 序列分别补零经过 IFFT 变换到时域后,记为  $P_u(n)$ ,分别与经过窄带滤波并进行 16 倍下采样的接收数据  $r(n)$  做滑动相关,得到 3 个相关集,如式(2)所示。

$$R_u(n) = \left| \sum_{i=1}^N r(n+i) \cdot P_u(t)^* \right|^2 \quad (2)$$

在式中:  $N$  为滑窗的长度, 取值为 128. 在获得定时同步后, 将接收到的信号与本地不同 PSS 序列做相关, 比较三个相关值, 其中最大的值所对应的根序号就是采用的主同步序列, 同时还可以获取相应的扇区标识.

## 2.2 分段定时同步算法

在实际应用过程中, 当对 PSS 进行检测时, 是没有任何先验信息的. 这就要求同步序列具有良好的相关性能以及抗频偏鲁棒性之外, 还要使得定时检测算法有一定的抗频偏能力. 传统的滑动相关法抗频偏性能较差, 因此文献[7]提出了一种新的分段定时同步算法, 使其可以在较大频偏的情况下实现可靠的同步. 其公式如式(3)所示.

$$R_u(d) = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} \left| \sum_{n=0}^{62} r(d+n+128 \cdot 1/L) \cdot (P_u(n+128 \cdot 1/L))^* \right|^2 \quad (3)$$

分段相关算法缩短了相关长度, 减小了频偏项的累积效果, 增强了算法在大频偏下的同步性能. 随着  $L$  的取值越大, 算法所能抵抗的频偏范围越大, 但相同信噪比下的同步性能会变差. 因此, 分段数  $L$  的选择需要折中考虑.

## 2.3 本文改进的符号定时算法

本文在传统算法和分段算法的基础上<sup>[8,9]</sup>, 利用 PSS 主同步信号序列在时域信号对称的特性, 同时结合分段相关算法的优点, 设计并改进了一种新的符号定时算法<sup>[10,11]</sup>.

该新算法先将接收端的信号经过窄带滤波器, 然后对滤波后的信号进行 16 倍下采样, 同时将本地的 3 个主同步信号进行快速傅立叶变换到时域. 利用本地的时域主同步信号与接收到的数据作滑动相关, 把滑窗内的 128 点数据  $r(n)$  (其中,  $n=0, 1, \dots, 27$ ) 和本地数据  $P_u(n)$  分成镜像对称的两部分, 取本地数据前段部分, 将对应段的数据进行互相关运算之后再相乘取模方值.

但由于在生成 OFDM 符号时, 受到傅立叶变换影响, 接收到的 PSS 信号序列在时域并不是完全对称的. 因此, 在用镜像对称性做互相关时去掉其中两点. 算法公式如式(4)所示.

$$R_u(d) = \left| \sum_{n=0}^{62} r(n) \cdot (P_u(n))^* \right|^2 \quad (4)$$

PSS 序列的根有 3 个值, 因此, 在进行滑窗运算时, 需要进行 3 组 PSS 滑窗运算得到 3 个相关

集. 显然, 这样的方法计算量较大.

在互相关运算性质中,  $A$  与  $(B+C)$  做相关运算的值等于  $A$  与  $B$  做相关运算的值加上  $A$  与  $C$  做相关运算的值<sup>[12]</sup>, 数学表达式如下所示.

$$A \times (B+C) = A \times B + A \times C$$

ZC 序列具有良好的自相关性和互相关性, 于是利用互相关运算的上述性质将本地 3 组 PSS 序列相加, 再与接收到的信号做互相关运算, 此时运算结果的波形峰值很容易被检测出来, 不影响运算结果. 其运算公式如式(5)所示.

$$P_u(n) = P_u^{25}(n) + P_u^{29}(n) + P_u^{34}(n) \quad (5)$$

因此, 改进后的算法只需进行一次 PSS 滑窗运算, 便可确定定时位置、扇区标识, 大大减少了算法的运算量. 同时, 为了提高算法的抗频偏性能, 还将接收端的数据进行了累积处理. 其原理框图如图 3 所示.

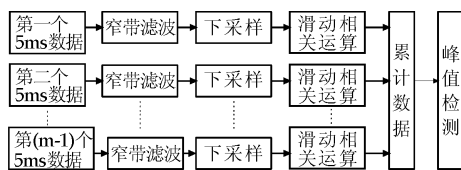


图 3 数据累积过程

首先, 把接收端连续接收到的半帧数据存储在 LTE 系统配置中<sup>[13,14]</sup>, 其后对这些数据进行窄带滤波处理、下采样, 然后再把所得数据进行镜像对称并做滑动相关运算, 取相关值的平均值, 再最终确定相关运算所得的峰值.

因此, 最终改进符号定时算法如式(6)所示.

$$R_u(d) = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} \left| \sum_{n=0}^{62} r(n) \cdot (P_u(n))^* \right|^2 \quad (6)$$

式中:  $M$  为连续累积的半帧数个数,  $P_u(n)$  为三组本地 PSS 序列时域之和.

## 3 仿真结果与性能分析

在频偏为 0 Hz, 信噪比为 0 dB 情况下, 发送 PSS 的根序号是  $u=25$ , 得出的 3 组 PSS 序列与接收到序列的相关性如图 4 所示. 图 4 中的  $T1, T2, T3$  仿真图分别表示  $u$  值取 25, 29, 34 的本地序列与接收信号做互相关运算的结果.

通过图 4 可以明显地看出来,  $u$  值为 25 的本地序列计算出的相关值存在着明显的峰值, 其余的两图没有明显的峰值, 不易区分. 所以, 将本地 3 组 PSS 序列值加在一起, 再和接收序列进行互相关运算, 不会影响系统峰值的判定. 但是随着频偏的增加, 峰值的判定会受其影响, 故本文在接收端采用



信号累积的方式对其进行处理。

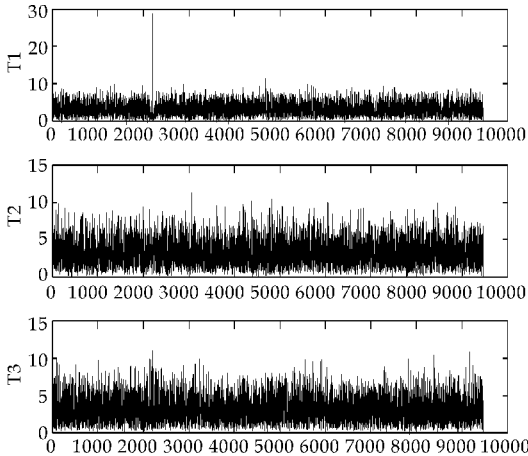
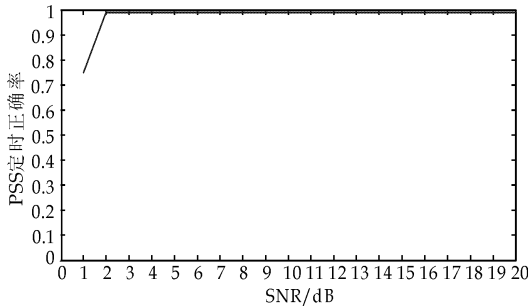


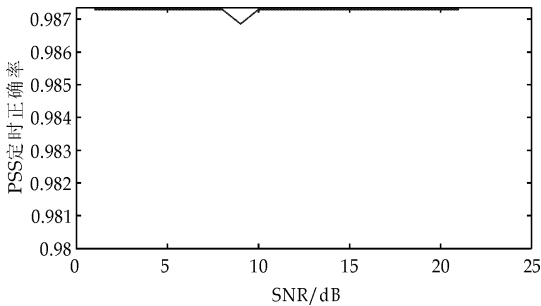
图 4 本地 PSS 序列与接收序列的相关性

图 5 和图 6 分别为各种同步定时算法在频偏为 7.5 kHz、10 kHz 下的仿真曲线图,其中图中横坐标代表信道中的信噪比,纵坐标代表 PSS 做相关运算后得出正确定时点的概率。

通过图 5 可以看到,在频偏为 7.5 kHz 时,即频偏较小时,传统互相关算法的抗频偏性能一般,改进算法与传统算法比较,具有不太明显的优势。



a. 传统算法的检测正确率

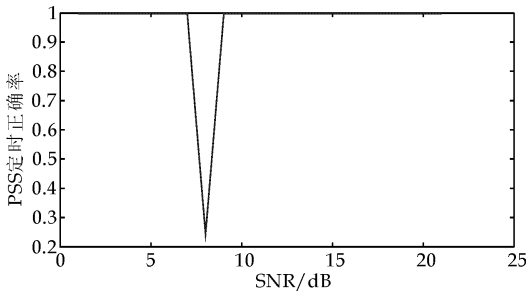


b. 改进后的算法的检测正确率

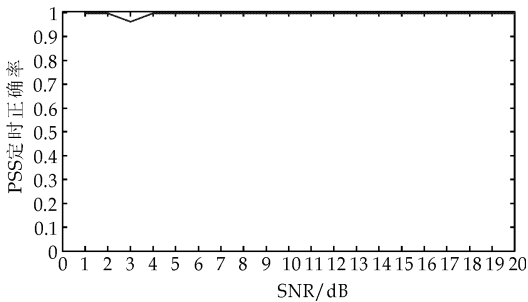
图 5 频偏 7.5 kHz 下传统算法与改进算法的正确率比较

从图 6 可以看到,传统互相关算法在频偏为 10 kHz 情况下,在低信噪比时的性能极差。本文改进的算法,通过对接收数据进行累积处理,其性能指标要优越于传统算法。而且,当增加接收端半帧累积数  $M$  时,改进算法的同步定时性能会越好。另

外,本文改进的算法中将 3 组 PSS 序列相加,在进行滑窗运算中,相比于传统互相关算法,大大降低了算法次数,从而提高了运算速度。



a. 传统算法的检测正确率



b. 改进后的算法的检测正确率

图 6 频偏 10 kHz 下传统算法与改进算法的正确率比较

#### 4 结束语

为了进一步改善现有同步定时算法的抗频偏性能以及降低算法的复杂度,本文提出了一种基于 LTE 系统主同步信号的定时同步算法。利用 PSS 信号序列在时域具有对称的特性,将接收到的滑窗内信号和本地 PSS 序列分别分成镜像对称的两段,取其对称段中的前半部分做互相关运算,不仅可以降低算法的运算量,还可以降低频偏对主同步信号的影响<sup>[15]</sup>。

通过仿真实验分析,改进后算法的运算量比原有算法降低一个等级,而且抗频偏能力大大增强,能够快速地完成小区搜索。通过理论分析和实验验证,该算法均能很好地满足 LTE 系统对同步性能的要求。

#### 参考文献

[1] 孙全兵. TD-LTE 技术在移动互联网中的应用研究[J]. 计算机光盘软件与应用, 2012(14):126-127.  
[2] Kim J S, Moon S H, Lee Inkyu. A new reduced complexity ML detection scheme for MIMO systems [J]. IEEE Transactions on Commucations, 2010, 58(4):1 302-1 310.

(下转第 167 页)

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0162-06

# 基于层次分析法和熵理论的网络选择算法

麻少娟, 张继荣\*

(西安邮电大学 通信与信息工程学院, 陕西 西安 710121)

**摘 要:**为了平衡网络之间的负载,针对不同的用户策略和业务类型在 QoS 需求上的差异,本文提出一种基于业务类型和用户策略的主观属性和网络客观属性协同决策的动态无线异构网络选择算法.利用层次分析法对用户策略和四类业务类型进行了参数相对重要性分析,确定各个属性的主观权重;将熵权引入多属性方案中,确定各个属性的客观权重以消除主观随意性;最后根据接近理想方案的序数偏好方法对候选网络进行加权排序.仿真结果验证了该算法的正确性和有效性,同时实现了异构网络间的负载均衡.

**关键词:**无线异构网;用户策略;业务类型;网络选择

**中图法分类号:**TN92      **文献标识码:**A

## Network selection algorithm by using AHP and entropy theory

MA Shao-juan, ZHANG Ji-rong\*

(School of Communication and Information Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

**Abstract:** In order to balance the load between networks for different user strategy and types of business in the QoS requirements, we propose a subjective and objective attributes collaborative decision-making dynamic wireless heterogeneous network selection algorithm based on types of business and user strategy. In this paper, Analytic Hierarchy Process algorithm analyzed the relative importance of the parameters to user strategies and four types of business and determine the subjective weights of each attribute;the introduction of Entropy theory in multi-attribute scenarios determines the objective weight of each attribute to eliminate arbitrariness;finally, the technique for order preference by similarity to an ideal solution weighted sorts for candidate networks. Simulation results show the correctness and effectiveness of the algorithm while being able to realize the network load balancing.

**Key words:**wireless heterogeneous network; user strategy; types of business; network selection

\* 收稿日期:2014-03-24

基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2012K06-50)

作者简介:麻少娟(1987—),女,陕西咸阳人,在读硕士研究生,研究方向:现代通信网

通讯作者:张继荣(1963—),女,辽宁沈阳人,教授,博士,研究方向:现代通信网、物联网,comnet@xupt.edu.cn.

# 0 引言

随着移动互联网为用户提供更加多样化的服务,用户需要随时随地以最优质的互联网服务质量(QoS)和最低的成本接入无线网络.与此同时,各种无线技术相继出现,如 IEEE802.11、WCDMA 和 LTE 等无线网络为用户提供了各种各样的接入方式.此外,支持多种接入方式的移动终端也为用户提供了丰富的服务.因此,如何设计用户终端设备的网络选择算法,实现最佳连接(always best connected,ABC)成为当前的研究热点之一<sup>[1]</sup>.

由于用户喜好、业务特性、网络资源可用性、网络负载等各方面的因素都会影响到网络的选择,片面的考虑一种因素会造成接入选择目标的偏颇和谬误.多属性决策方法(MADM)是解决网络选择问题的重要方法之一.它包含许多算法,如层次分析法(Antalytic Hierarchy Process, AHP)<sup>[2]</sup>、简单加权法(Simple Additive Weighting, SAW)<sup>[3]</sup>、模糊理论(Fuzzy Theory)<sup>[4]</sup>、灰色关联分析法(Grey relational analysis, GRA)<sup>[5]</sup>和接近理想方案的序数偏好方法(Technique for Order Preference by Similarity to an Ideal Solution, TOPSIS)<sup>[6]</sup>等.

文献[7]提出了一种主客观权重相结合的方法进行多属性的判决,在进行多参数决策时,综合使用层次分析法和信息熵来确定网络参数的权重值.但是,在满足 QoS 为目标的网络选择时,该算法平均分配了每个 QoS 参数的权重值.文献[8]把层次分析和灰色关联评价方法结合起来,提出一种组合的无线异构网络选择算法,但是网络性能参数的权重具有一定的片面性,无法合理反映网络综合性能.

本文将 AHP 和熵理论结合起来,设计了一种动态无线异构网络选择算法,首先利用 AHP 算法对网络选择问题进行深入的剖析,构建网络选择问题的多级层次化模型并对各个属性参数指标进行主观赋权.其次是引入信息熵的理论求得判决属性对应的熵权作为各个参数指标的客观权重.最后是利用区分业务的 TOPSIS 算法将计算得出的相对接近度最高的网络作为当前的最优接入目标.

# 1 网络选择算法

终端在接入网络前,先判断用户偏好策略和当前的业务类型,以及实时检测当前所处的网络环境,搜集各个网络的 QoS 参数.终端中的网络选择

模块根据实时 QoS 参数值,通过本文算法建立接入选择模型来选择在当前环境下的最佳网络.

## 1.1 层次分析法确定主客观权重

20 世纪 70 年代,美国运筹学家 T. L. Satty 提出了层次分析法,采用此方法可以有效地解决多属性判决问题.作为确定属性权重的常用方法之一, AHP 体现出了业务需求和用户的主观喜好<sup>[9]</sup>.

### (1)建立递阶层次结构模型

按照 AHP 分析方法的步骤:首先考虑用户的偏好策略及分析当前的业务类型,建立网络选择的递阶层次结构.本文的判决准则中为了减少乒乓效应,采用文献[10]中的方法,引入历史偏好准则属性参数指标.层次结构模型如图 1 所示.

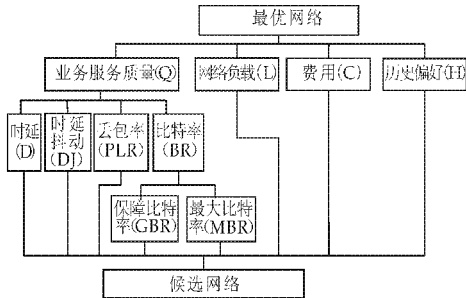


图 1 层次结构模型

### (2)构造标准化网络属性

由当前网络环境下的 QoS 参数值得到判断矩阵如式(1)所示.

$$A = (a_{ij})_{m \times n} = \begin{Bmatrix} d_{11} & d_{12} & plr_{13} & gbr_{14} & mbr_{15} & l_{16} & c_{17} & h_{18} \\ d_{21} & d_{22} & plr_{23} & gbr_{24} & mbr_{25} & l_{26} & c_{27} & h_{28} \\ d_{31} & d_{32} & plr_{33} & gbr_{34} & mbr_{35} & l_{36} & c_{37} & h_{38} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ d_{m1} & d_{m2} & plr_{m3} & gbr_{m4} & mbr_{m5} & l_{m6} & c_{m7} & h_{m8} \end{Bmatrix} \quad (1)$$

由于不同的属性,其量纲一般不同,首先需要对其做规范化处理,得出标准化决策矩阵  $B = [b_{ij}]_{m \times n}$ .

对于成本型属性(时延、时延抖动、丢包率、网络负载和费用),按式(2)进行规范化处理,属性值愈小愈好.

$$b_{ij} = \frac{\max\{a_{ij} \mid 1 \leq i \leq m\} + \min\{a_{ij} \mid 1 \leq i \leq m\} - a_{ij}}{\max\{a_{ij} \mid 1 \leq i \leq m\} + \min\{a_{ij} \mid 1 \leq i \leq m\}} \quad (2)$$

对于效益型属性(比特率),按式(3)进行规范化处理,属性值愈大愈好.

$$b_{ij} = \frac{a_{ij}}{\max\{a_{ij} \mid 1 \leq i \leq m\} + \min\{a_{ij} \mid 1 \leq i \leq m\}} \quad (3)$$

### (3)建立属性偏好判断矩阵

确定网络参数,两两比较每个属性后,再按照

重要程度进行等级评定.

表 1 网络参数对网络选择的重要性比值

| $x_{i/j}$ | 相等 | 稍重要 | 重要 | 很重要 | 极重要 |
|-----------|----|-----|----|-----|-----|
| $c_{ij}$  | 1  | 3   | 5  | 7   | 9   |

注:2,4,6,8 表示两个元素相比,上述相邻判断的中间值.

矩阵  $C=[c_{ij}]_{n \times n}$  为偏好判断矩阵,其中  $c_{ij}$  表示参数  $i$  比参数  $j$  的重要性等级,满足条件: $c_{ij} > 0$ ,  $c_{ii} = 1$  且  $c_{ij} = 1/c_{ji} (i, j = 1, 2, 3, \dots, n)$ .

由于客观事物的复杂性和用户认识的多样性,所比较的结果可能会出现前后不一致的现象,需要采用文献[11]中的方法对判断矩阵进行一致性检验.

(4)主观偏好权值的计算

在对判断矩阵进行一致性检验之后,各层的权值向量通过式(4)求得同层参数的权重:

$$w_i'' = \sqrt[n]{\prod_{j=1}^n c_{ij}}; i = 1, 2, \dots, n \tag{4}$$

再按照式(5)归一化处理:

$$w_i' = \frac{w_i''}{\sum_{i=1}^n w_i''}; i = 1, 2, \dots, n \tag{5}$$

得到同层次的偏好权值向量  $W' = (w_1', w_2', w_3', \dots, w_n')^T$ ,每个指标的综合权重  $w_A^i$  等于其对应的各个层次的指标权重之积.

1.2 信息熵确定客观权重

AHP 算法中的主观倾向往往较重,判断矩阵的设计很大程度上依赖决策者的主观经验.熵权是一种客观赋权方法[12],反应了各项参数指标的动态变化程度和参数指标之间的竞争关系,将熵权引入多属性方案中可以有效地消除主观随意性.

(1)由标准化判断矩阵  $B=[b_{ij}]_{m \times n}$ ,计算网络属性的信息熵.

$$p_{ij} = b_{ij} / \sum_{k=1}^m b_{kj}, i = 1, 2, 3, \dots, m; j = 1, 2, 3, \dots, n \tag{6}$$

$$E_j = -(\ln m)^{-1} \sum_{i=1}^m p_{ij} \ln p_{ij} (j = 1, 2, \dots, n) \tag{7}$$

(2)计算网络属性的偏差度.

$$d_j = 1 - E_j (j = 1, 2, 3, \dots, n) \tag{8}$$

(3)计算权重向量.

$$w_H^j = d_j / \sum_{k=1}^n d_k (j = 1, 2, 3, \dots, n) \tag{9}$$

1.3 确定属性的综合权重[13]

利用式(10)将主观权重  $w_A^i$  与客观权重  $w_H^i$  进行有效地统一,得到最终的权重为  $W = (w^1, w^2, \dots, w^n)$ ,使得判决指标的主、客观权重决策结果偏差变小.

$$w^i = \frac{w_H^i w_A^i}{\sum_{i=1}^n w_H^i w_A^i} \tag{10}$$

2 候选方案的排序

TOPSIS 算法是为解决单个决策者的多目标问题而提出的一种接近线性加权法的排序方法,其基本思想是:所选择的满意方案应尽可能地接近正理想方案,同时又尽可能地远离负理想方案[14].

(1)将前文中的矩阵 B 转换为无量纲的标准化矩阵 R,R 中的元素  $r_{ij}$  为

$$r_{ij} = \frac{b_{ij}}{\sqrt{\sum_{i=1}^m b_{ij}^2}}; j \in [1, 8] \tag{11}$$

(2)构造加权标准化判决矩阵.采用的标准化公式如下:

$$v = W \times r \tag{12}$$

(3)确定理想解  $V^+$  与负理想解  $V^-$

$$V^+ = \{V_1^+, V_2^+, \dots, V_8^+\} = \{(\min_i v_{ij'} | j' \in J'), (\max_i v_{ij} | j \in J)\} \tag{13}$$

$$V^- = \{V_1^-, V_2^-, \dots, V_8^-\} = \{(\max_i v_{ij'} | j' \in J'), (\min_i v_{ij} | j \in J)\} \tag{14}$$

其中,  $J$  为效益型属性集合,  $J'$  为成本型属性集合.

(4)计算各候选方案到正负理想解的距离

$$\begin{cases} S_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^8 (v_{ij} - v_j^+)^2} \\ S_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^8 (v_{ij} - v_j^-)^2} \end{cases} \tag{15}$$

(5)计算各个候选方案的相对接近度

传统的 TOPSIS 算法存在失序的现象,导致网络选择失效.为了解决这一问题,本文采用 E-TOPSIS 算法,引入理想方案的相对重要系数  $\lambda_1$  和非理想方案的相对重要系数  $\lambda_2$  来计算新的相对接近度  $C_i^{NEW}$ ,新的相对接近度能够有效地改善排序异常现象.

$$C_i^{NEW} = 1 - \frac{\lambda_1 \times S_i^+ + \lambda_2 \times S_i^-}{S_i^+ + S_i^-}$$

$$i = 1, 2, \dots, m; 0 \leq C_i^{NEW} \leq 1 \tag{16}$$

(6)根据相对接近度  $C_i^{NEW}$ ,由大到小对备选网络进行排序.

3 问题建模

3.1 主观权重的建模分析

为了使得网络选择这一多属性判决问题清晰



化,先根据用户策略建立第一级的层次化模型,再根据不同的业务 QoS 特征建立第二级的子层次化模型,最后,通过两级模型的嵌套形成多级的层次化结构.

(1)对不同的用户策略进行建模分析

本文根据实际的应用场景将用户策略分为 QoS 优先型和费用优先型. 分别确定用户策略的属性重要性关系,构建两种策略下的判断矩阵. 其矩阵数值分别如表 2、表 3 所示,表中的数据知识代表了本文中决策者的主观判断,不具有绝对性,其数值可根据实际情况进行相应的调整.

表 2 基于 QoS 优先型的判决矩阵

| QoS 优先 | Q   | L   | C   | H |
|--------|-----|-----|-----|---|
| Q      | 1   | 2   | 4   | 7 |
| L      | 1/2 | 1   | 2   | 5 |
| C      | 1/4 | 1/2 | 1   | 3 |
| H      | 1/7 | 1/5 | 1/3 | 1 |

表 3 基于费用优先型的判决矩阵

| 费用优先 | Q   | L   | C   | H |
|------|-----|-----|-----|---|
| Q    | 1   | 2   | 1/2 | 7 |
| L    | 1/2 | 1   | 1/4 | 5 |
| C    | 2   | 4   | 1   | 7 |
| H    | 1/7 | 1/5 | 1/7 | 1 |

对判决矩阵进行层次单排序,并进行矩阵一致性检验. 符合要求后通过式(4)(5)求得两种策略下的指标归一化权重:

$W_{\text{方案一}} = \{w_Q, w_L, w_C, w_H\} =$   
 $\{0.514\ 8, 0.279\ 3, 0.147\ 0, 0.058\ 9\}$

$W_{\text{方案二}} = \{w_Q, w_L, w_C, w_H\} =$   
 $\{0.290\ 2, 0.162\ 2, 0.500\ 8, 0.046\ 8\}$

(2)对不同的业务类型进行建模分析

由于不同类型的业务具有不同的 QoS 需求,对网络各个 QoS 参数要求的相对重要性也有所不同. 因此,本文依照表 4 采用 AHP 算法分别对四种业务的 QoS 参数相对权值进行分析,如表 5 至表 10 所示.

表 4 3GPP 的业务类别

| 类别  | QoS 需求特征                         | 典型业务                    |
|-----|----------------------------------|-------------------------|
| 会话类 | 时延要求最高<br>带宽要求较低                 | 语音业务<br>可视电话            |
| 流类  | 允许一定的时延<br>需较高带宽<br>需较低误码率       | 流媒体点播<br>FTP 下载<br>电子凭证 |
| 交互类 | 数据下行速率要高<br>误码率有一定要求<br>需相对较低的时延 | 互联网浏览<br>移动商务<br>位置服务   |
| 后台类 | 误码率要求最高<br>时延要求最低                | SMS<br>Email            |

表 5 会话类业务的第一层判决矩阵

| 会话类 | D   | DJ  | PLR | BR |
|-----|-----|-----|-----|----|
| D   | 1   | 1   | 3   | 7  |
| DJ  | 1   | 1   | 3   | 7  |
| PLR | 1/3 | 1/3 | 1   | 5  |
| BR  | 1/7 | 1/7 | 1/5 | 1  |

表 6 会话类业务的第二层判决矩阵

| 会话类 | GBR | MBR |
|-----|-----|-----|
| GBR | 1   | 5   |
| MBR | 1/5 | 1   |

表 7 流类业务的第一层判决矩阵

| 流类  | D | DJ  | PLR   | BR    |
|-----|---|-----|-------|-------|
| D   | 1 | 1/4 | 1/5   | 1/7   |
| DJ  | 4 | 1   | 1/1.5 | 1/2   |
| PLR | 5 | 1.5 | 1     | 1/1.5 |
| BR  | 7 | 2   | 1.5   | 1     |

表 8 流类业务的第二层判决矩阵

| 流类  | GBR | MBR |
|-----|-----|-----|
| GBR | 1   | 1   |
| MBR | 1   | 1   |

表 9 交互类业务的第一层判决矩阵

| 交互类 | D   | DJ | PLR | BR  |
|-----|-----|----|-----|-----|
| D   | 1   | 9  | 1   | 3   |
| DJ  | 1/9 | 1  | 1/9 | 1/3 |
| PLR | 1   | 9  | 1   | 3   |
| BR  | 1/3 | 3  | 1/3 | 1   |

表 10 后台类业务的第一层判决矩阵

| 后台类 | D | DJ | PLR | BR  |
|-----|---|----|-----|-----|
| D   | 1 | 1  | 1/5 | 1/9 |
| DJ  | 1 | 1  | 1/5 | 1/9 |
| PLR | 5 | 5  | 1   | 1/3 |
| BR  | 9 | 9  | 3   | 1   |

其中,交互类与后台类业务不需要显示的数据率保障,因此只有第一层判决矩阵. 根据式(4)(5)计算相应的业务在准则层的综合 QoS 参数权重向量如下所示:

会话类:

$w = \{w_D, w_{DJ}, w_{PLR}, w_{GBR}, w_{MBR}\} =$   
 $\{0.395\ 0, 0.395\ 0, 0.162\ 6, 0.039\ 4, 0.007\ 9\}$

流类:

$w = \{w_D, w_{DJ}, w_{PLR}, w_{GBR}, w_{MBR}\} =$   
 $\{0.058\ 1, 0.215\ 0, 0.299\ 0, 0.214\ 0, 0.214\ 0\}$

交互类:

$w = \{w_D, w_{DJ}, w_{PLR}, w_{GBR}, w_{MBR}\} =$   
 $\{0.409\ 1, 0.045\ 5, 0.409\ 1, 0.0136\ 4\}$

后台类:

$w = \{w_D, w_{DJ}, w_{PLR}, w_{GBR}, w_{MBR}\} =$   
 $\{0.059\ 7, 0.059\ 7, 0.264\ 6, 0.0616\ 0\}$

(3)层次总排序并计算主观权重

通过所得到的各层判决矩阵的层次单排序结果来计算该模型的层次总排序权重,得到不同用户偏好和不同业务类型下的各属性的层次总排序.

QoS 优先:

会话类  $W' =$   
 $\{0.203\ 3\ 0.203\ 3\ 0.083\ 7\ 0.020\ 3\ 0.004\ 1\ 0.279\ 3\ 0.147\ 0\ 0.058\ 9\}$

流类  $W' =$   
{0.029 9 0.110 7 0.153 9 0.110 2 0.110 2 0.279 3 0.147 0 0.058 9}  
交互类  $W' =$   
{0.210 6 0.023 4 0.210 6 0 0.070 2 0.279 3 0.147 0 0.058 9}  
后台类  $W' =$   
{0.030 7 0.030 7 0.136 2 0 0.317 1 0.279 3 0.147 0 0.058 9}  
费用优先:  
会话类  $W' =$   
{0.114 6 0.114 6 0.047 2 0.0114 0.002 3 0.162 2 0.500 8 0.046 8}  
流类  $W' =$   
{0.016 9 0.062 4 0.086 8 0.062 1 0.062 1 0.162 2 0.500 8 0.0468}  
交互类  $W' =$   
{0.118 7 0.013 2 0.118 7 0 0.039 6 0.162 2 0.500 8 0.046 8}  
后台类  $W' =$   
{0.017 3 0.017 3 0.076 8 0 0.178 8 0.162 2 0.500 8 0.046 8}

3.2 对候选网络进行排序

为了解决 TOPSIS 算法的失序现象,对不同的业务类型利用式(16)分别计算新的相对接近度,其中  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  取值分别如表 11 所示.

表 11 不同业务的  $\lambda_1$  和  $\lambda_2$  的参数值

| 类别  | $\lambda_1$ | $\lambda_2$ |
|-----|-------------|-------------|
| 会话类 | 0.800       | 0.200       |
| 流类  | 0.889       | 0.111       |
| 交互类 | 0.857       | 0.143       |
| 后台类 | 0.677       | 0.333       |

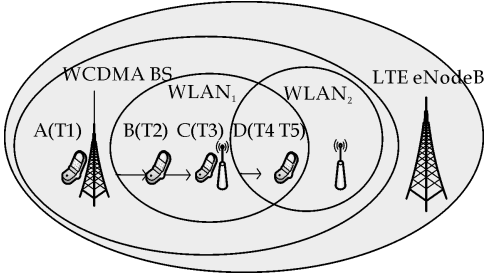


图 2 无线异构网络示意图

4 仿真实验与结果

本文在 Matlab 环境下进行仿真与分析.如图 2 所示,仿真环境存在四个典型的无线网络,分别是 LTE、WCDMA、WLAN1 和 WLAN2.假设 4 个场景下多模终端监测到的网络参数如表 12 所示.

表 12 候选网络属性原始参数值

| 网络参数     | LTE  | WCDMA | WLAN1 | WLAN2 |
|----------|------|-------|-------|-------|
| D/ms     | 50   | 150   | 200   | 180   |
| DJ       | 10   | 17    | 50    | 40    |
| PLR      | 0.01 | 0.03  | 0.06  | 0.08  |
| GBR/Mbps | 0.1  | 0.1   | 0     | 0     |
| MBR/Mbps | 25   | 2     | 50    | 30    |
| L/%      | 3    | 3     | 2     | 2     |
| C        | 6    | 4     | 2     | 1.2   |
| H        | 1    | 1     | 1     | 1     |

(1)验证算法的有效性和正确性

首先模拟单个用户在不同的地点根据不同的偏好和业务类型来进行网络选择.仿真场景如图 2 所示,用户初始使用 QoS 优先的策略模式沿着箭

头所指的方向移动. T1 时刻在 A 点接到视频电话(会话类), T2 时刻到达 B 点进行网页浏览业务(交互类), T3 时刻到达 C 点后收到一封邮件(后台类), T4 时刻到达 D 点用户请求视频点播业务(流类)并停止移动,随后在 T5 时刻更改为费用优先的用户策略模式并持续视频点播业务.

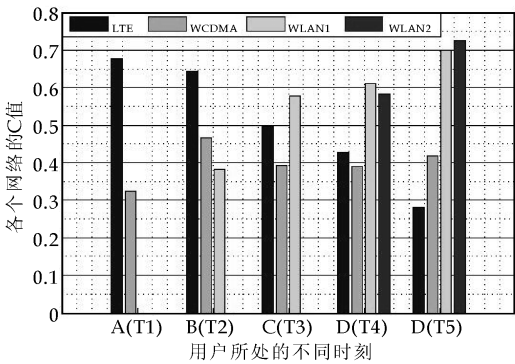


图 3 用户不同策略模式和业务下的 C 值

T1 时刻,用户进行视频通话,该业务对端到端时延有严格的要求,由于 LTE 网络具有低时延,高可靠性的优点,因此, LTE 的 c 值大于 WCDMA 的 c 值,该选择符合现实应用情况. T2 时刻,用户进行交互类业务,该业务对时延抖动没有要求,但是对丢包率的要求很高,因此具有较低时延和丢包率的 LTE 网络为最优. T3 时刻用户接收到电子邮件,数据率和丢包率对此后台类业务来说更为重要,综合考虑 WLAN1 网络最优,符合实际需要. T4 时刻进行的流业务对网络速率有较高的需求, WLAN1 网络具有最高的速率,可见用户的选择也符合了该视频业务的特征. 由于流量的价格比较昂贵,用户在 T5 时刻更改为费用优先策略模式进行网络选择,由图 3 可见, WLAN2 因价格优势成为用户的最佳选择,与实际情况相符.

(2)验证网络负载均衡性

本文采用用户策略为 QoS 优先模式与 AHP 算法的方案进行对比来验证网络负载的均衡性. 仿真场景为四个网络的共同覆盖区域,初始时,各个网络的负载均为 0,当数量为 200 的用户请求会话类业务时,如图 4 所示,在 AHP 方案中,用户更多的接入到 LTE 网络,而本文方案中的 WCDMA 网络承担了一部分业务量,减轻了 LTE 网络的压力,使得网络之间的负载变得更加均衡. 当用户请求流业务时,如图 5 所示,在 AHP 方案中,由于用户主观因素的影响,用户并没有更多的接入最优网络 WLAN1,而本文方案引入熵权,消除了主观用户的随意性,同时也保证了网络之间的负载均衡性. 如图 6 和 7 所示,交互类和后台类业务同样保证了网络负载之间的均衡性.

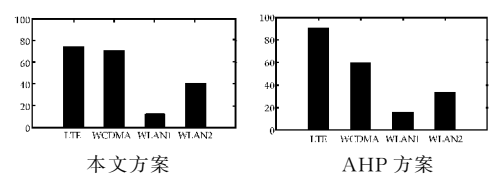


图 4 会话类

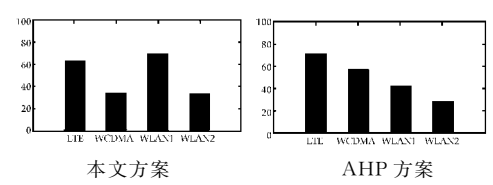


图 5 流类

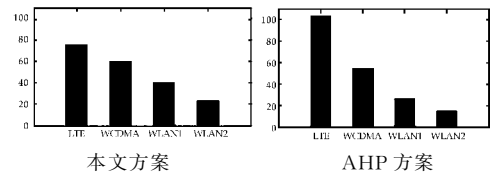


图 6 交互类

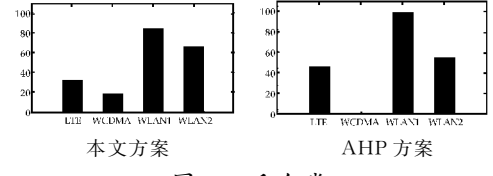


图 7 后台类

## 5 结束语

针对无线异构网络中不同的用户策略和业务在 QoS 需求上的差异,提出了一种基于业务类型和用户策略的主观属性和网络客观属性协同决策的动态无线异构网络选择算法.该算法全面考虑了

用户喜好和业务类型,同时为了消除用户的主观随意性,引入信息熵的理论.仿真结果验证了该算法的正确性和有效性,同时实现了网络负载均衡.

## 参考文献

[1] 贾春霞,刘建辉,刘 爽.基于 FAHP 的异构无线网络选择[J]. 西华大学学报,2012,31(1):41-44.  
[2] 许树柏.层次分析法原理[M]. 天津:天津大学出版社,1988:1-76.  
[3] 熊文涛.几种多属性决策方法的研究[D]. 西安:西安电子科技大学,2005.  
[4] 刘普寅,吴孟达.模糊理论及其应用[M]. 北京:国防科技大学出版社,2011.  
[5] 刘思峰,郭天榜,党耀国.灰色系统理论及其应用[M]. 北京:科学出版社,1999.  
[6] 乔永辉.一种基于 TOPSIS 的多属性决策方法研究[J]. 企业技术开发,2006,25(9):89-91.  
[7] 王 康,曾志民,冯春燕,等.一种多属性决策的异构网络选择算法[J]. 无线电工程,2009,39(1):1-3.  
[8] 孔琳俊.异构无线网络选择算法的仿真研究[J]. 计算机仿真,2011,28(8):107-111.  
[9] 秦永刚,窦竹梅,胡 钢.基于动态权重的异构无线网络选择算法[J]. 计算机与信息技术,2011,19(4):53-59.  
[10] 龙静静.异构网络中无线资源管理关键技术的研究[D]. 南京:南京邮电大学,2013.  
[11] 梁立涛,纪 阳,张 平.基于模糊层次分析法的异构系统网络选择算法[J]. 北京邮电大学学报,2007,30(2):71-75.  
[12] 王 昆,宋海洲.三种客观权重赋权法的比较分析[J]. 技术经济与管理研究,2003,24(6):48-49.  
[13] 张瑞鹏,何世伟,崔莉莉.基于熵权和 ANP 的物流中心规划布局方案综合性能评价[J]. 物流技术,2008,27(2):38-40.  
[14] 曾旭斌,原 玲,孔博文.异构网络中的网络选择问题[J]. 计算机应用,2011,31(7):1 966-1 970.

(上接第 161 页)

[3] Wiesel A, Eldar Y C, Shamai S. Zero-forcing precoding and generalized Inverses[J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 2008, 56(9): 4 409-4 418.  
[4] 汪晋宽,贾利琴,刘志刚,等.基于 SP 子空间跟踪的修正的 MMSE 多用户检测方法[J]. 东北大学学报,2006,27(4):382-385.  
[5] Liu Tsung Hsien. Some results for the fast MMSE-SIC detection in spatially multiplexed MIMO systems[J]. IEEE Transactions on Wireless Communications, 2009, 8(11): 5 443-5 448.  
[6] Studer C, Fateh S, Seethaler D. ASIC Implementation of soft-input soft-output MIMO detection using MMSE parallel interference cancellation[J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2011, 46(7): 1 754-1 765.  
[7] Vikalo H, Hassibi B. On the sphere decoding algorithm[J]. IEEE Transactions on Signal Processing, 2005, 53(8): 2 806-2 818.  
[8] 赵训威,林 辉,张 明,等.3GPP 长期演进(LTE)系统架构与技术规范.北京:人民邮电出版社,2009.  
[9] 盛 渊,罗新民. LTE 系统中小区搜索算法研究[J]. 通信技术,2009,42(3):90-92.  
[10] Lai Kuei Chiang, Huang Cheng Chieh, Jia Jiun Jie. Variation of the fixed-complexity sphere decoder[J]. IEEE Communications Letters, 2011, 15(9): 1 001-1 003.  
[11] Burg A, Borgmann M, Bolcskei H. VLSI implementation of MIMO detection using the sphere decoding algorithm[J]. IEEE Journal of Solid-State Circuits, 2005, 40(7): 1 566-1 577.  
[12] Ruan Qiuqi. Study of digital image processing[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2001: 100-102.  
[13] 白海龙,管 鲍,曾海波,等. FDD-LTE 小区搜索同步信号检测算法研究[J]. 移动通信,2011(22):69-73.  
[14] 3GPP TS 36. 211 v8. 5. 0-2008, Physical Channels and Modulation[S].  
[15] 王 江,毕光国,张在琛.高性能的 OFDM 频偏估计新方法[J]. 电路与系统学报,2005,10(6):93-97.

\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0168-05

# 具有时滞和分段常数变量的比率型 密度制约模型的分支分析

尚随明, 陈斯养

(陕西师范大学 数学与信息科学学院, 陕西 西安 710062)

**摘要:**讨论了具有分段常数变量和时滞的比率型密度制约单种群模型的稳定性及分支等问题,运用特征值理论和 Jury 判据给出模型正平衡态局部渐近稳定的充分条件;利用分支理论及中心流形定理,得到了 Flip 分支及 N-S 分支存在的条件,并讨论了 N-S 分支方向和稳定性;通过实例和数值模拟验证了定理条件与结论的可实现性。  
**关键词:**时滞;具有分段常数变量;比率型密度制约;稳定性;Flip 分支;N-S 分支  
**中图法分类号:**O175      **文献标识码:**A

## The bifurcations of ratio-dependent density restriction model with piecewise constant arguments and time delay

SHANG Sui-ming, CHEN Si-yang

(College of Mathematics and Information Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:** The stability and bifurcations of a single population of ratio-dependent density restriction model with piecewise constant arguments and time delay are investigated. The local stability sufficient conditions of the positive equilibrium are derived by using the theory of characteristic value and Jury criterion. Furthermore the range of the parameter for existence of Neimark-Sacker bifurcation and Flip bifurcation of this model and the direction, stability of N-S bifurcation are achieved by using the bifurcation theory and the center manifold theorem; finally, some examples and numerical simulations are presented to illustrate the correctness and realizability of our theoretical results.  
**Key words:** time delay; piecewise constant arguments; ratio-dependent density restriction; stability; Neimark-Sacker bifurcation; Flip bifurcation

### 0 引言

生态系统中带有分段常数变量的微分方程模型由于其具有较强的现实背景及意义,近年来受到生态数学学者的广泛关注.文献[1-5]详细讨论了

几类种群动力学的复杂行为,文献[6-8]简单介绍了具有分段常数变量的 Logistic 模型

$$\frac{dx(t)}{dt} = x(t) \left( r - \frac{x([t])}{k} \right) \tag{1}$$

\* 收稿日期:2014-01-30

基金项目:国家自然科学基金项目(10871122,11171199);中央高校基本科研专项基金项目(JK201302004,JK201302006)

作者简介:尚随明(1989—),女,山东泰安人,在读硕士研究生,研究方向:泛函微分方程与数学建模



文献[9,10]详细讨论了模型(1)的稳定性和分支问题. 文献[11]研究了一类具有密度制约并带有分段常数变量的单种群模型

$$\frac{dN(t)}{dt} = rN(t) \{1 - aN(t) - bN(t)\}$$

的稳定性. 考虑到实际因素对种群的影响(如时滞因素), 文献[12]研究了模型

$$\frac{dx(t)}{dt} = x(t) \left( r - \sum_{j=0}^m d_j x([t-j]) \right)$$

的稳定性, 关于此模型的相关讨论亦可见文献[13, 14]. 文献[15]中讨论了具有时滞和分段常数变量的单种群模型

$$\frac{dx(t)}{dt} = rx(t)(1 - \alpha x(t) - \beta_0 x([t]) - \beta_1 x([t-1]))$$

正解的全局吸引性, 正平衡态的存在唯一性与稳定性.

在生态模型中, 密度制约往往呈现比较复杂的变化形式, 本文讨论了具有时滞和分段常数变量的比率型密度制约单种群模型

$$\frac{dx}{dt} = rx([n-m]) \frac{1 - \alpha x([n-m])}{1 + cx([n-m])} \quad (2)$$

正平衡态的稳定性、分支的存在性及其方向和稳定性. 当  $n < t < n+1$  时, 模型(2)为

$$\frac{dx}{dt} = rx(n-m) \frac{1 - \alpha x(n-m)}{1 + cx(n-m)}$$

对上式关于  $t$  积分得

$$x(t) - x(n) = rx(n-m) \frac{1 - \alpha x(n-m)}{1 + cx(n-m)} (t - n)$$

令  $t \rightarrow n+1$ , 即得与(2)等价的差分方程

$$x(n+1) - x(n) = rx(n-m) \frac{1 - \alpha x(n-m)}{1 + cx(n-m)} \quad (3)$$

当  $m=0, c=0$  时模型(3)即为经典的 Logistic 差分方程模型. 其中  $r$  表示种群的内在增长率,  $a, c$  表示  $[t-m]$  时刻种群的密度制约系数, 且  $a, c, r \in R^+$ .

## 1 正平衡态稳定性与分支存在的条件

本节选取内在增长率  $r$  为分支参数, 讨论了模型(3)在  $m=0$  和  $m=1$  及  $m=2$  三种情况下正平衡态的稳定性及分支存在的条件.

### 1.1 $m=0$ 时正平衡态稳定性与分支存在的条件

模型(2)在  $m=0$  时由(3)知其差分方程为

$$x(n+1) = x(n) \left( 1 + \frac{r(1 - \alpha x(n))}{1 + cx(n)} \right) \quad (4)$$

设  $x^*$  是(4)的正平衡态, 则

$$x^* = x^* \left[ 1 + \frac{r(1 - \alpha x^*)}{1 + cx^*} \right] \text{ 解得 } x^* = \frac{1}{a} \quad (a > 0)$$

**定理 1** 定理 1 对于模型(4), 当  $0 < r < 2 + \frac{2c}{a}$  时,

其正平衡态  $x^*$  稳定; 当  $r > 2 + \frac{2c}{a}$  时, 其正平衡态

$x^*$  不稳定; 当  $r = 2 + \frac{2c}{a}$  时, 其产生 Flip 分支.

**证明:** 模型(4)在  $x^*$  处的线性化方程为

$$x(n+1) = x^* + \left( 1 - \frac{ar}{a+c} \right) (x(n) - x^*)$$

其特征方程为  $\lambda - \left( 1 - \frac{ar}{a+c} \right) = 0$ , 由特征值理论

知当  $\left| 1 - \frac{ar}{a+c} \right| < 1$  时  $x^*$  稳定, 解得  $0 < r < 2 +$

$\frac{2c}{a}$ ; 当  $\left| 1 - \frac{ra}{a+c} \right| = 1$  时, 由  $1 - \frac{ar}{a+c} = -1$  解得  $r$

$= 2 + \frac{2c}{a}$ , 所以模型(4)在  $r = 2 + \frac{2c}{a}$  处产生 Flip 分

支.

### 1.2 $m=1$ 正平衡态稳定性与分支存在的条件

模型(2)在  $m=1$  时知其对应的差分方程为

$$x(n+1) = x(n) + \left[ r(x(n-1)) \frac{1 - \alpha x(n-1)}{1 + cx(n-1)} \right] \quad (5)$$

**定理 2** 对于模型(5), 当  $0 < r < \frac{a+c}{a}$  时, 其正平

衡态  $x^*$  局部渐近稳定; 当  $r > \frac{a+c}{a}$  时, 其正平衡

态  $x^*$  不稳定; 当  $r = \frac{a+c}{a}$  时, 模型(5)产生 N-S 分

支.

**证明:** 模型(5)在  $x^*$  处的线性化方程为

$$x(n+1) = x^* + (x(n) - x^*) + \frac{-ar}{a+c} (x(n-1) - x^*) \quad (6)$$

则(6)式的特征多项式为  $g(\lambda) = a_0 \lambda^2 + a_1 \lambda + a_2$ , 其

中  $a_0 = 1, a_1 = -1, a_2 = \frac{ar}{a+c}$ . 由 Jury 判据<sup>[16]</sup>知,

当满足如下条件时,  $x^*$  局部渐近稳定:  $g(1) > 0$ ,  $(-1)^2 g(-1) > 0, |a_2| < 1$ .

其中  $g(1) = \frac{ar}{a+c} > 0$  恒成立;

$(-1)^2 g(-1) = 2 + \frac{ar}{a+c} > 0$  恒成立, 求解  $|a_2| =$

$\left| \frac{ar}{a+c} \right| < 1$ , 得  $0 < r < \frac{a+c}{a}$ . 综上所述  $0 < r <$

$\frac{a+c}{a}$  时正平衡态  $x^*$  局部渐近稳定, 当  $r > \frac{a+c}{a}$

时正平衡态  $x^*$  不稳定, 故模型(5)在  $r = \frac{a+c}{a}$  处

产生分支. 由 Jury 判据知  $g(1) \neq 0, g(-1) \neq 0$ , 所以系统不会产生折分支和 Flip 分支. (6) 式的特征方程为  $g(\lambda) = \lambda^2 - \lambda + \frac{ar}{a+c} = 0$ , 当  $r = \frac{a+c}{a}$  时

其判别式  $\Delta = 1 - \frac{4ar}{a+c} < 0$ , 则方程  $g(\lambda) = 0$  有一

对共轭复根  $\lambda_1, \lambda_2$ , 且  $|\lambda|^2 = \lambda_1 \lambda_2 = \frac{ar}{a+c} = 1$ , 即

$g(\lambda) = 0$  有位于单位圆上的共轭复根, 所以模型

(5) 在  $r = \frac{a+c}{a}$  处产生 N-S 分支.

1.3  $m=2$  时正平衡态稳定性与分支存在的条件  
模型(2)在  $m=2$  时由(3)知其差分方程为

$$x(n+1) = x(n) + \left[ r(x(n-2)) \frac{1-ax(n-2)}{1+cx(n-2)} \right] \quad (7)$$

**定理 3** 对于模型(7), 当  $0 < r < \frac{(-1+\sqrt{5})(a+c)}{2a}$

时, 其正平衡态  $x^*$  局部渐近稳定; 当  $r > \frac{(-1+\sqrt{5})(a+c)}{2a}$  时, 其正平衡态  $x^*$  不稳定, 当  $r$

$= \frac{(-1+\sqrt{5})(a+c)}{2a}$  时, (7) 产生 N-S 分支.

**证明:** 模型(7)在  $x^*$  处的线性化方程为

$$x(n+1) = x^* + (x(n) - x^*) + \frac{-ar}{a+c} (x(n-2) - x^*)$$

其特征方程为  $l(\lambda) = d_0 \lambda^3 + d_1 \lambda^2 + d_2 \lambda + d_3 = 0$ , 其中  $d_0 = 1, d_1 = -1, d_2 = 0, d_3 = \frac{ar}{a+c}$ . 由 Jury 判据<sup>[16]</sup>知, 当满足下面的 4 个条件时  $x^*$  局部渐近稳定:

$$H_1^*: l(1) > 0, H_2^*: (-1)^3 l(-1) > 0,$$

$$H_3^*: |d_3| < 1, H_4^*: |d_2 - d_1 d_3| < |1 - d_3^2|.$$

$$l(1) = 1 - 1 + \frac{ar}{a+c} = \frac{ar}{a+c} > 0 \text{ 恒成立;}$$

$$(-1)^3 l(-1) = -1 - (-1)^2 + \frac{ar}{a+c} = -2 + \frac{ar}{a+c},$$

即当  $0 < r < \frac{2(a+c)}{a}$  时  $l(-1) < 0$  恒成立; 求解

$$|d_3| < 1, \text{ 得 } 0 < r < \frac{(a+c)}{a}; |d_2 - d_1 d_3| =$$

$$\frac{ar}{a+c}, |1 - d_3^2| = 1 - \left( \frac{ar}{a+c} \right)^2, \text{ 求解 } H_4^*, \text{ 得 } 0 <$$

$$\frac{ar}{a+c} < \frac{-1+\sqrt{5}}{2}, \text{ 即 } 0 < r < \frac{(-1+\sqrt{5})(a+c)}{2a}$$

时  $H_4^*$  成立.

将  $r$  取交集知, 当  $0 < r < \frac{(-1+\sqrt{5})(a+c)}{2a}$  时模

型(7) 正平衡态  $x^*$  局部稳定; 当  $r > \frac{(-1+\sqrt{5})(a+c)}{2a}$  时正平衡态  $x^*$  不稳定, 由 Ju-

ry 判据知  $l(1) \neq 0$ , 在  $r = \frac{(-1+\sqrt{5})(a+c)}{2a}$  时

$l(-1) \neq 0$ , 所以模型(7)不会产生折分支和 Flip 分支. 设特征多项式  $l(\lambda)$  位于单位圆上的共轭复根为  $e^{\pm j\theta}$ , 则其满足

$$\begin{cases} \cos 3\theta_0 + a_1 \cos 2\theta_0 + a_2 \cos \theta_0 + a_3 = 0 \\ \sin 3\theta_0 + a_1 \sin 2\theta_0 + a_2 \cos \theta_0 = 0 \end{cases}$$

$$\text{其中 } a_1 = -1, a_2 = 0, a_3 = \frac{ar}{a+c} \text{ 解得 } \cos \theta_0 = \frac{1+\sqrt{5}}{4}$$

$$< 1, \text{ 所以 } r = \frac{(-1+\sqrt{5})(a+c)}{2a} \text{ 时模型(7)产生}$$

N-S 分支.

## 2 分支的方向、稳定性和规范型

令则  $y(n) = x(n-1)$  则(5)等价于

$$\begin{cases} x(n+1) = x(n) + ry(n) \frac{1-ay(n)}{1+cy(n)} \\ y(n+1) = x(n) \end{cases} \quad (8)$$

则(8)在正平衡态  $E(x^*, y^*)$  处, 特征方程  $g(\lambda) = 0$

$$\text{的根为 } \lambda_{1,2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{4ar}{a+c}}}{2}. \text{ 当 } r = \frac{a+c}{a} \text{ 时 N-S}$$

分支临界乘子为  $u_{1,2} = e^{\pm j\theta}$ , 其中  $\theta = \frac{\pi}{3}$ . 此时 Jacobi

$$\text{矩阵等价于 } A_0 = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \text{ 且 } A_0 \mathbf{q} = e^{j\theta} \mathbf{q}, A_0^T \mathbf{p} =$$

$$e^{-j\theta} \mathbf{p}, \text{ 取 } \mathbf{q} \begin{pmatrix} \sqrt{3}i \\ 3 \end{pmatrix}, \frac{3+\sqrt{3}i}{6} \end{pmatrix}^T, \mathbf{p} = \begin{pmatrix} -1+\sqrt{3}i \\ 1 \end{pmatrix}^T, \text{ 即}$$

可知  $\langle \mathbf{p}, \mathbf{q} \rangle = 1$ .

作映射

$$X \rightarrow A_0 X + F(X) \quad (9)$$

在正平衡态  $E(x^*, y^*)$  处的 Taylor 展开式为

$$F(x) = \frac{1}{2} B(x, x) + \frac{1}{6} C(x, x, x) + o(\|x\|^4),$$

由映射(9)经计算可得

$$B(x, y) = \left( \frac{-2ra^3}{(a+c)^2} x_2 y_2, 0 \right)^T,$$

$$C(x, y, z) = \left( \frac{6rca^4}{(a+c)^3} x_2 y_2 z_2, 0 \right)^T$$

根据文献[17]知映射(9)经坐标变化可变换成限制规范型形式:  $\tilde{z} = e^{j\theta} z (1 + d_1 |z|^2) + O(|z|^4)$ , 实数  $d = \text{Re } d_1$  决定闭不变曲线的分支方向, 其中

$$d = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \left( \cos \frac{\pi}{3} - i \sin \frac{\pi}{3} \right) a_{10} \right\} =$$

$$\frac{[-a^7r^3+(a+c)r^2a^6]}{3(a+c)^3[a^2r^2+3(a+c)^2]} - \frac{rca^4}{2(a+c)^3} - \frac{2ra^5}{3(a+c)^3}$$
$$a_{10} = \frac{-2rca^4\sqrt{3}i}{3(a+c)^3} + \frac{-8\sqrt{3}ra^5i}{9(a+c)^3} + \frac{r^2a^6(12a+12c-4ar\sqrt{3}i)}{9(a+c)^3[a^2r^2+3(a+c)^2]}$$

根据文献[13,17]可得如下定理 4.

**定理 4** 当  $r = \frac{a+c}{a}$  时,模型(5)在正平衡态处产生 N-S 分支;若  $d < 0(> 0)$ ,则模型(5) 从正平衡态  $E(x^*, y^*)$  分支出唯一(不)稳定的超(亚)临界 N-S 分支.

对于  $m = 2$  时的情况,应用  $m = 1$  时的基本思想,可得以下定理 5.

**定理 5** 当  $r = \frac{(-1+\sqrt{5})(a+c)}{2a}$  时,模型(7)在正平衡态处产生 N-S 分支;若  $d < 0(> 0)$ ,则模型(7)从正平衡态  $E(x^*, y^*, z^*)$  分支出唯一(不)稳定的超(亚)临界 N-S 分支.

3 数值模拟

本节给出举例与数值模拟,运用 MATLAB 软件绘制出分支图、稳定图、解图和最大李雅普诺夫指数图,从而验证理论的正确性.

**例 1**  $m = 0$  时选取  $a = 0.5, c = 10, x^* = 2$ ,则在  $0 < r < 42$  时正平衡态是稳定的,  $r > 42$  时正平衡态不稳定,模型(5) 分支图如图 1 所示,随着  $r$  变化的最大李雅普诺夫指数图如图 2 所示,取  $r = 39.022 < 42$  时得到稳定图如图 3 所示.

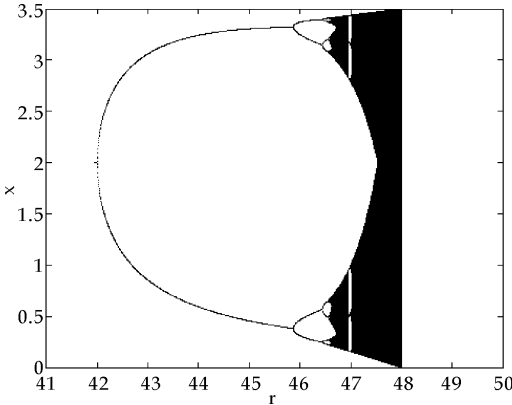


图 1 以  $r$  为分支参数的分支图

**例 2**  $m = 1$  时选取  $a = 0.9, c = 2, x^* = 1.11$ ,最大李雅普诺夫指数图(如图 4 所示)以及对应的分支图(如图 5 所示) 当  $r = 3.0611 < 3.2222$  稳定解图(如图 6 所示);当  $r = 3.2222$  时对应的 N-S 分支

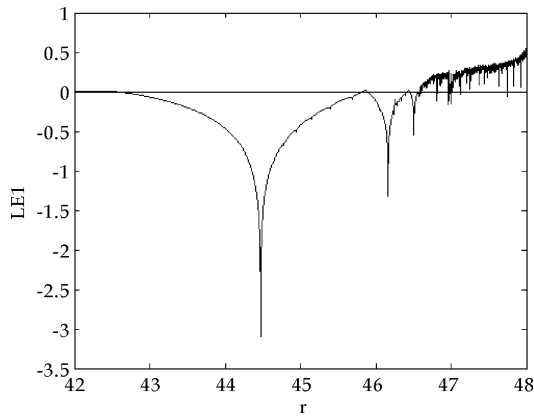


图 2 最大李雅普诺夫指数图

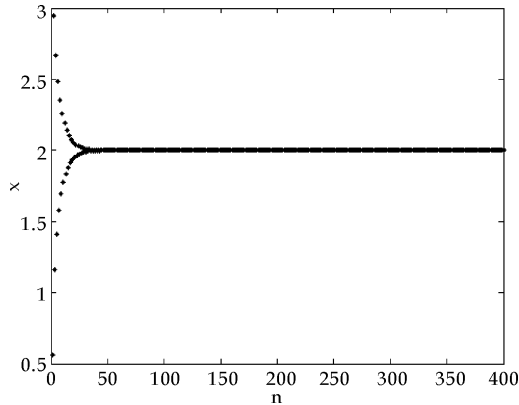


图 3  $r = 39.022 < 42$  时  $n-x$  稳定图

图(如图 7 所示).

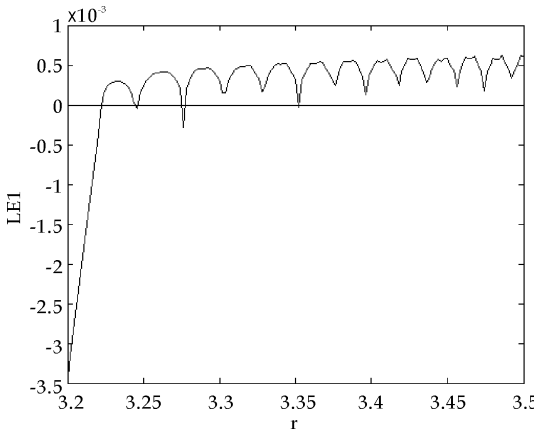


图 4 最大李雅普诺夫指数图

4 总结

本文对模型(2)当  $m = 0, m = 1, m = 2$  时,讨论了模型正平衡态的稳定性和分支存在性,应用 Jury 判据得到对应差分方程模型正平衡态的稳定性和分支条件,运用中心流行定理计算出 N-S 分支的规范型.通过数值模拟验证理论的正确性以及生物系统动力学行为的复杂性.基于第一部分的分析和第二部分的计算可知,本文模型的分支值随着  $m$  的增大而减小,第三部分的绘图也验证了这一结

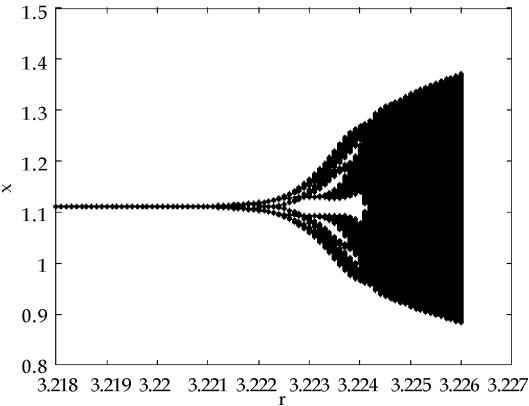


图 5 随着  $r$  变化的分支图

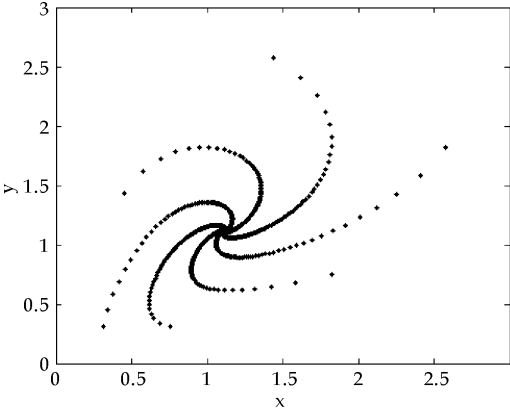


图 6  $r=3.061\ 1 < 3.222\ 2$  时  $x$ - $y$  稳定图

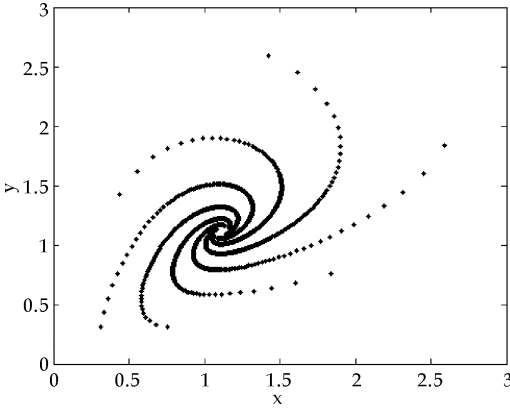


图 7  $r=3.222$  N-S 分支图

论.

参考文献

[1] 黄晓宇,陈斯养.具有时滞及分段常数变量苍蝇模型的 Flip 分支[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2012,30(5):129-134.

[2] 刘 敏,陈斯养.具有收获和分段常数变量的捕食被捕食模型的分支分析[J].云南师范大学学报(自然科学版),2013,33(5):41-47.

[3] 陈斯养,靳 宝.具有时滞分段常数变量与干扰比率模型的分支分析[J].西北大学学报(自然科学版),2013,43(4):517-523.

[4] 刘晓娜,陈斯养.具有时滞的捕食-被捕食模型的稳定性及 Hopf 分支[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2011,29(2):154-160.

[5] 杨颖茶,陈斯养.一类二阶非自治时滞微分方程的线性振动[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2006,24(5):119-123.

[6] 陈兰荪,宋新宇,路征一.数学生态学模型与研究方法[M].成都:四川科学技术出版社,2008.

[7] 唐三一,肖燕妮.单种群生物动力系统[M].北京:科学出版社,2008.

[8] Kot M. Elements of mathematical ecology[M]. London: The Cambridge University Press,2001.

[9] R. M. May. Biological population obeying difference equation: stable points, stable cycles and chaos[J]. Journal of Theoretical Biology,1975,51(2):511-524.

[10] R. M. May, Oster G F. Bifurcation and dynamics complexity in simple ecological models[J]. The American Naturalist,1976,110(974):573-579.

[11] Gopalsamy K, Pingzhou Liu. Persistence and global stability in a population model[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications,1998,224(1):59-80.

[12] Kocic V L, Ladas G. Global behavior of nonlinear difference equation of higher order with application[M]. Oxford: Oxford University Press,1991.

[13] J. Guckenheimer, P. Holmes. Nonlinear oscillations, dynamical systems and bifurcations of vector fields[M]. New York: Springer-Verlag,1983.

[14] Gopalsamy K. Stability and oscillation in delay difference equation of population dynamics[M]. Dodrecht: Kluwer Academic Publishers,1992.

[15] Gurcan F, Bozkurt F. Global stability in a population model with piecewise constant arguments[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications,2009,360(1):334-342.

[16] 王 联,王慕秋.常差分方程[M].新疆:新疆大学出版社,1989.

[17] Yuri A. Kuznetsov. Elements of applied bifurcation theory[M]. New York: Springer-Verlag,1998.



\* 文章编号:1000-5811(2014)03-0173-04

# 基于 T-S 模糊神经网络组合模型的 CPI 预测

荀新新, 张德生, 王 雁, 杜方欣

(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

**摘 要:**首先对我国 CPI 和 PPI 序列建立了 VAR 模型和加外生变量的半参数自回归模型,得到 CPI 的拟合值和预测值;然后在这两种单模型的基础上,结合模糊数学和神经网络知识,建立了 T-S 模糊神经网络组合预测模型;最后对三种模型进行比较.结果显示,T-S 模糊神经网络组合模型提高了预测结果的可靠性和准确性.

**关键词:**VAR 模型;加外生变量的半参数自回归模型;T-S 模糊神经网络组合模型;隶属度函数

**中图法分类号:**O212                      **文献标识码:**A

## CPI forecasting based on combination model of T-S fuzzy neural network

XUN Xin-xin, ZHANG De-sheng, WANG Yan, DU Fang-xin

(College of Science, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:**First,in order to get the fitting and predicted values,VAR model and semi-parametric autoregressive model with exogenous variable are established about CPI and PPI series in the paper. Then,T-S fuzzy neural network combination model is established combining the fuzzy mathematics and neural network based on two kinds of single model. Last,three models are compared in the paper. The result is that T-S fuzzy neural network improve the reliability and accuracy of forecasting results.

**Key words:**VAR model; semi-parametric autoregressive model with exogenous variables; T-S fuzzy neural network combination model; membership function

0 引言

在实际问题的预测中,由于建模和出发点不同,对同一问题通常采用不同的预测方法.不同的预测方法提供不同的有用信息,其预测精度往往也是不同的.如果我们简单的将一些误差较大的预测方法舍弃,将会失去一些有用的信息,这种做法会浪费掉一些信息,应予以避免.一种更科学的方法是,将不同的预测方法进行适当的组合,形成所谓的组合预测方法,这种方法综合利用了各种方法所提供的信息,提高了预测精度,比单个预测方法更系统、更全面,有效地减少单个模型预测过程中一些环境因素的影响.

早在 1969 年,Bates 和 Granger<sup>[1]</sup>证明了 2 种或 2 种以上无偏的单项预测可以组合出优于每个单项预测的结果.郭宁、向凤红<sup>[2]</sup>(2008)建立灰色理论与神经网络的串行组合模型,并使用该组合模

\* 收稿日期:2013-12-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51379172)

作者简介:荀新新(1987—),女,山西临汾人,在读硕士研究生,研究方向:应用概率统计

型对股票价格进行了预测. 数值实验表明, 组合模型预测结果比单一模型有所改进. 王聚杰、王建州<sup>[3]</sup>(2011)建立基于小波去噪的组合了含有季节项的累积式自回归-移动平均(SARIMA)和 BP 神经网络的预测模型对短期电力负荷进行预测, 并且使用方差-协方差法确定组合权重, 取得了较高的预测精度. 陈娟、赵耀江<sup>[4]</sup>(2012)以适合预测具有波动性序列的马尔可夫预测模型对灰色模型进行修正, 建立灰色马尔可夫组合模型, 对我国煤矿事故发生率进行了预测, 其预测精度有很大提高.

文章将在两种单模型的基础上, 建立 T-S 模糊神经网络组合模型, 并对我国的 CPI 进行预测.

1 单模型 CPI 预测

由于我国从 2001 年开始计算 CPI 定基价格指数, 首轮基期为 2000 年, 所以采用我国 2000 年 1 月到 2013 年 2 月的 CPI 与 PPI 月度数据, 共 158 个数据构建模型, 并利用 2013 年 3 月到 7 月的数据进行 CPI 预测效果检验. 建模前先对数据进行平稳化处理, CPI 和 PPI 一阶差分后为平稳时间序列, 分别记为: DCPI、DPPI, 用 DCPI 和 DPPI 序列建立模型进行预测. 采用循环预测的方法, 即每次预测一期, 把新的预测值添加到原样本中继续预测下一期, 如此循环往复, 直到预测到第 5 期.

1.1 VAR 模型

VAR(向量自回归)模型<sup>[5]</sup>把系统中每个内生变量作为系统中所有的内生变量滞后值的函数来构造模型, 从而将单变量的自回归模型推广到由多元时间序列变量组成的向量自回归模型.

VAR(*p*)模型的一般形式为:

$$y_t = \Phi_1 y_{t-1} + \cdots + \Phi_p y_{t-p} + Hx_t + \epsilon_t$$
$$t = 1, 2, \cdots, n$$
 (1)

其中,  $y_t$  是内生变量的  $k$  维列向量,  $x_t$  是外生变量的  $d$  维列向量,  $p$  是滞后阶数,  $T$  是样本的个数.  $k \times k$  维矩阵  $\Phi_1, \cdots, \Phi_p$  和  $k \times d$  维矩阵  $H$  是待估的系数矩阵, 而  $\epsilon_t$  是  $k$  维误差列向量, 它们之间允许相关, 但是这些误差变量不允许自相关, 与等式右边的变量也不相关.

对 DCPI 和 DPPI 建模, 由 LR、HQ 和 SC 准则确定出 VAR 模型的最佳滞后阶数为 1. 使用 Eviews 5.0 软件, 建立模型如下:

$$DPPI = 0.694\ 087\ 378\ 2 \times DPPI(-1) + 0.223\ 608\ 354\ 1 \times DCPI(-1) - 0.012\ 701\ 272\ 91$$
$$DCPI = 0.166\ 994\ 804\ 6 \times DPPI(-1) + 0.018\ 139$$

$$217\ 98 \times DCPI(-1) - 0.017\ 482\ 598\ 77$$

1.2 加外生变量的半参数自回归模型

1986 年, Engle, Gronger 等在研究气候条件对电力需求影响这一实际问题时提出了半参数自回归模型<sup>[6]</sup>, 而 CPI 和 PPI 之间又有一定的传导关系, 所以可以把 PPI 作为外生变量建立加外生变量的半参数自回归模型.

半参数自回归模型的表达式:

$$Y_t = X_t^T \beta + g(Z_t) + e_t, \quad 1 \leq t \leq n$$
 (2)

其中,  $n$  是样本观测值个数,  $\beta = (\beta_1, \cdots, \beta_p)^T$  是未知参数向量,  $g(\cdot)$  是未知函数,  $Z_t = (Z_{t1}, \cdots, Z_{tp_1})^T, X_t = (X_{t1}, \cdots, Z_{tp_2})^T, U_t = (X_t, Z_t)^T, (U_t, Y_t)$  是严平稳的随机过程.  $\{e_t\}$  是独立同分布的随机误差序列, 且  $E[e_t | X_t, Z_t] = 0, 0 < E[e_t^2 | X_t, Z_t] < \infty$ .

对于 DCPI、DPPI 序列, 利用 AIC 和 BIC 准则定阶得:  $p_1 = 3, p_2 = 2$ ; 由 CV 准则, 窗宽  $h_n = 0.01 \times n^{-1/5}$ ; 核函数取多维高斯正态核  $K(u) = (2\pi)^{-1/2} \exp(-u^2/2)$ . 通过运行 MATLAB 程序, 得到模型的最小二乘核估计, 故可建立模型:

$$Y_t = 0.072\ 9X_t + 0.116\ 4X_{t-1} + 0.115\ 1X_{t-2} + g(Y_{t-1}, Y_{t-2}, Y_{t-3}) + e_t$$
 (3)

其中,  $e_t$  是白噪声,  $Y_t = \text{DCPI}, X_t = \text{DPPI}$ .

2 T-S 模糊神经网络组合模型

模糊神经网络<sup>[7-9]</sup>是一种集模糊数学逻辑推理的强大结构性知识表达能力与神经网络的强大自学习能力于一体的新技术, 它是模糊逻辑推理与神经网络有机结合的产物.

2.1 模糊数学简介

模糊数学<sup>[10-12]</sup>是用来描述、研究和处理事物所具有的模糊特征的数学, “模糊”是指它的研究对象, 而“数学”指它的研究方法.

模糊数学中最基本的概念是隶属度和模糊隶属度函数. 其中, 隶属度是指元素  $u$  属于模糊子集  $F$  的隶属程度, 用  $\mu_F(u)$  表示, 它是一个在  $[0, 1]$  之间的数.  $\mu_F(u) = 1$ , 表示  $u$  完全属于  $F$ ;  $\mu_F(u) = 0$ , 表示  $u$  完全不属于  $F$ ;  $0 < \mu_F(u) < 1$ , 表示  $u$  部分属于  $F$ . 模糊隶属度函数是用于定量计算元素隶属度的函数, 一般包括三角函数、梯形函数和正态函数等.

2.2 T-S 模糊模型

T-S 模型<sup>[13]</sup>是由 Takagi 和 Sugeno 提出的一种非线性模糊推理模型, 该模型不仅能自动更新,

而且能不断地修正模糊子集的隶属函数,有很强的自适应能力. T-S 模糊系统用“if-then”规则形式定义,设  $A_j^i$  为模糊系统的模糊集;  $p_j^i$  为模糊系统的参数;  $x_j (j=1,2,\cdots,k)$  为输入向量;  $y_i$  为由模糊规则得到的输出向量. 在规则为  $R^i$  的情况下,模糊推理可表示为:

$$R^i: \text{If } x_j \text{ is } A_1^i, x_2 \text{ is } A_2^i, \cdots, x_k \text{ is } A_k^i \\ \text{then } y_i = p_0^i + p_1^i x_1 + \cdots + p_k^i x_k$$

该模糊推理表示输出向量为输入向量的线性组合,其中,输入的部分是模糊的,输出的部分是确定的.

由模糊规则计算每一个输入变量的隶属度  $\mu_{A_j^i}$ , 将各隶属度进行模糊计算,得到每条规则的适用度,采用模糊算子为连乘算子.

$$\omega_i = \mu_{A_1^i}(x_1) \wedge \mu_{A_2^i}(x_2) \wedge \cdots \wedge \mu_{A_k^i}(x_k), \\ i = 1, 2, \cdots, n \tag{4}$$

其中,  $\wedge$  表示模糊算子. 根据模糊计算结果计算模糊模型的输出值  $Y$ .

$$Y = \sum_{i=1}^n \omega_i y_i / \sum_{i=1}^n \omega_i = \sum_{i=1}^n \omega_i' y_i, \\ \text{其中, } \omega_i' = \omega_i / \sum_{i=1}^n \omega_i \tag{5}$$

2.3 T-S 模糊神经网络模型

T-S 模糊神经网络<sup>[14,15]</sup>有五层分别是:

输入层:每个节点与输入向量  $x_j (j=1,2,\cdots,k)$  连接,节点数与输入向量的维数相同,将输入向量传送到下一层.

模糊化层:根据模糊规则计算各输入变量  $x_j$  的隶属度,本文模糊隶属函数选用高斯正态函数:

$$\mu_{A_j^i} = \exp(-(x_j - c_j^i)^2 / b_j^i) \\ j = 1, 2, \cdots, k; i = 1, 2, \cdots, n \tag{6}$$

其中,  $c_j^i, b_j^i$  分别为隶属度函数的中心和宽度;  $k$  为输入参数的数量;  $n$  为模糊子集数.

模糊规则计算层:每个节点代表一条模糊规则,采用模糊连乘公式(4) 计算得到适用度  $\{\omega_i\}$ .

适用度归一化层:将  $\omega_i$  进行归一化处理,即  $\omega_i' = \omega_i / \sum_{i=1}^n \omega_i$ .

输出层:采用公式(5) 计算模糊模型的输出值  $Y$ .

2.4 学习算法

(1)误差计算

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (y_{di} - y_i)^2 \tag{7}$$

其中,  $y_{di}$  是网络期望输出;  $y_i$  是网络实际输

出;  $E$  为期望输出和实际输出的误差.

(2)系数修正

$$\frac{\partial E}{\partial p_j^i} = \frac{\partial E}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial p_j^i} = -(y_{di} - y_i) \omega_i' x_j \tag{8}$$

$$p_j^i(k) = p_j^i(k-1) - \alpha \frac{\partial E}{\partial p_j^i} = \\ p_j^i(k-1) + \alpha (y_{di} - y_i) \omega_i' x_j \tag{9}$$

其中,  $p_j^i$  为神经网络系数;  $\alpha$  为网络学习率;  $x_j$  为网络输入参数;  $\omega_i$  为规则适用度即输入参数隶属度连乘积.

(3)参数修正

隶属度函数参数调整可采用 BP 网络误差反转算法,以提高学习速度和增加算法的可靠性.

$$c_j^i(k) = c_j^i(k-1) - \beta \frac{\partial E}{\partial c_j^i} \tag{10}$$

$$b_j^i(k) = b_j^i(k-1) - \beta \frac{\partial E}{\partial b_j^i} \tag{11}$$

其中,  $c_j^i, b_j^i$  分别为隶属度函数的中心和宽度.

2.5 实证分析

采用 VAR 模型和加外生变量半参数自回归模型的 CPI 预测值和拟合值,就可以建立 T-S 模糊神经网络组合模型. 以 2000 年 1 月到 2013 年 2 月的 CPI 月度数据作为训练数据,以 2013 年 3 月至 7 月的 CPI 作为测试数据. T-S 模糊神经网络模型的输入数据为两种单模型的拟合值,输出数据为 CPI 真实值,故模型的输入节点数为 2,输出节点数为 1,隐含层节点数设为 4. 运行 MATLAB 程序得到 CPI 的拟合值和 5 期预测值.

T-S 模糊神经网络组合模型对 CPI 的拟合值和实际值比较结果如图 1 所示,可以看出该模型对 CPI 月度数据拟合效果比较准确.

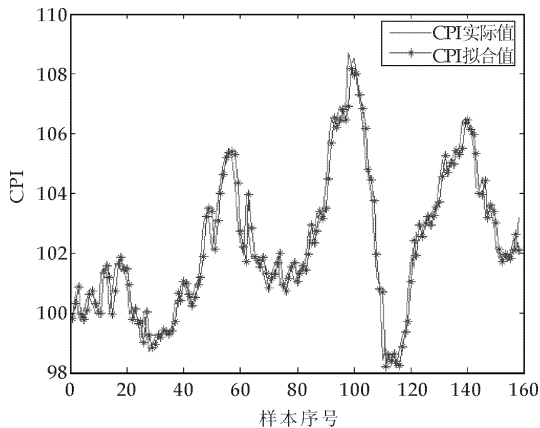


图 1 T-S 模糊神经网络组合模型的拟合图

2.6 模型预测比较

为了更好的研究所建立模型的优劣,对 VAR

模型、加外生变量的半参数自回归模型和 T-S 模糊神经网络组合模型的预测结果进行比较,结果见

表 1,并计算出其平均绝对误差(MAE)、均方误差(MSE) 和平均相对误差(MPE),结果见表 2.

表 1 三种模型的预测值和相对误差

| 时间      | 实际值   | VAR 模型    |          | 加外生变量的半<br>参数自回归模型 |          | T-S 模糊神经<br>网络组合模型 |          |
|---------|-------|-----------|----------|--------------------|----------|--------------------|----------|
|         |       | 预测值       | 相对误差     | 预测值                | 相对误差     | 预测值                | 相对误差     |
| 2013-03 | 102.1 | 103.239 3 | -0.011 2 | 103.278 0          | -0.011 5 | 102.727 0          | -0.006 1 |
| 2013-04 | 102.4 | 103.300 1 | -0.008 8 | 102.142 6          | 0.002 5  | 102.323 1          | 0.000 8  |
| 2013-05 | 102.1 | 103.347 7 | -0.012 2 | 102.429 4          | -0.003 2 | 102.679 2          | -0.005 7 |
| 2013-06 | 102.7 | 103.386 3 | -0.006 7 | 102.006 3          | 0.006 8  | 102.574 0          | 0.001 2  |
| 2013-07 | 102.7 | 103.418 2 | -0.007 0 | 102.744 9          | -0.000 4 | 103.086 9          | -0.003 8 |

表 2 三种模型预测精度的比较

| 模型  | VAR 模型  | 加外生变量的半<br>参数自回归模型 | T-S 模糊神经<br>网络组合模型 |
|-----|---------|--------------------|--------------------|
| MAE | 0.938 3 | 0.500 7            | 0.359 2            |
| MSE | 0.964 5 | 0.636 9            | 0.424 3            |
| MPE | 0.009 2 | 0.004 9            | 0.003 5            |

表 2 中  $MAE = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 |Y_i - \hat{Y}_i|$ ,  $MSE = \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (Y_i - \hat{Y}_i)^2}$ ,  $MPE = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \left| \frac{\hat{Y}_i - Y_i}{Y_i} \right|$ , 其中  $Y_i$  表示实际值,  $\hat{Y}_i$  表示预测值.

实证结果表明,与前两种单模型相比,T-S 模糊神经网络组合模型的预测精度得到了一定的提高,是一种比较有效的预测方法.

3 结束语

文章在两种单模型的基础上,运用 T-S 模糊神经网络组合模型对我国 CPI 月度数据进行了预测,预测精度得到了一定的提高.该模型将模糊系统良好的模糊知识表达能力与神经网络强大的自学习和自适应能力有机结合,具有非线性逼近能力强、训练速度快和算法稳定等优点,是一种行之有效的预测方法.

参考文献

[1] Bates J. M, Granger C. W. J. The combination of forecast [J]. Operational Research Quarterly, 1969, 20: 450-468.  
[2] 郭 宁, 向凤红. 基于灰色神经网络组合模型的股票价格预测研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.

[3] 王聚杰, 王建州. 基于小波去噪的组合预测模型及其在短期电力负荷预测中的应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2011.  
[4] 陈 娟, 赵耀江. 我国煤矿事故统计分析及其基于最佳组合模型的预测研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.  
[5] 高铁梅. 计量经济分析方法与建模: Eviews 应用及实例 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2009: 230-256.  
[6] 叶阿忠. 非参数计量经济学 [M]. 天津: 南开大学出版社, 2005: 179-185.  
[7] MATLAB 神经网络 30 个案例分析 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2010: 218-229.  
[8] Han Min, Fan Yingnan. Extended fuzzy neural network based on T-S model and its application [J]. Journal of Systems Engineering, 2007, 22(5): 532-538.  
[9] 孙月峰, 闫雅飞. 基于 T-S 模型的模糊神经网络城市需水量预测方法研究 [J]. 安全与环境学报, 2013, 13(2): 110-115.  
[10] 陈 兴, 孟卫东, 严太华. 基于 T-S 模型的模糊神经网络在股市中的应用 [J]. 系统工程理论与实践, 2001, 21(2): 98-103.  
[11] Ajoy Kumar Palit, D. Popovic. Nonlinear combination of forecasts using Artificial neural network [J]. Fuzzy Logic and Neuro-Fuzzy Approaches, 2000(10): 561-566.  
[12] 傅荟璇, 赵 红. MATLAB 神经网络应用设计 [M]. 北京: 北京机械出版社, 2010: 124-129.  
[13] 刘婷婷, 邓克涛, 马昌喜. 模糊神经网络非线性组合预测在铁路货运量预测中的应用 [J]. 铁道运输与经济, 2008, 30(9): 56-62.  
[14] 韩 敏, 范迎南. 基于 T-S 模糊神经网络模型的改进和应用 [J]. 系统工程学报, 2007, 22(5): 532-538.  
[15] Wang Shuai, Sun Yuefeng. Urban water consumption prediction based on a partial least-square model coupled with step-wise regression [J]. Journal of Safety and Environment, 2012, 12(4): 170-173.