



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0001-06

对位芳纶沉析纤维结构分析及其 在纸基复合材料中的应用

张美云, 王茹楠, 陆赵情, 江 明, 苏治平

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

摘 要:对位芳纶沉析纤维是近年来新开发的一种对位芳纶差异化产品,因其具备良好的湿加工性和复合效果,故作为复合增强材料得以广泛应用.为了解这种新型纤维的本体结构特性以及其在纸基复合材料中的应用情况,本文采用 LM、SEM 等表征了该纤维的表观形貌,通过 Morfi Compact 分析了其形态参数,并利用 FT-IR、XRD 等研究了其结构特性,运用压汞仪、TG-DSC 等探讨了沉析纤维对纸基复合材料性能的影响.结果表明:相对于浆粕纤维,沉析纤维呈非刚性的皱膜状或薄片状,形态柔顺,质轻且较薄,比表面积较大,在水介质中分散性良好;纤维的长度较小且分布集中,细碎化程度高,有利于提高其复合材料的匀度和强度;纤维具有聚酰胺结构,其氢键结合程度偏低,呈现出明显的无定形态结构;由于沉析纤维独特的形态特性,用其配抄所得纸基复合材料结构紧凑,孔隙较少,机械强度、绝缘性能以及热学稳定性等均有明显提高,说明对位芳纶沉析纤维作为芳纶纸基复合材料具有良好的性能.

关键词:对位芳纶纸;对位芳纶沉析纤维;形态分析;结构性能

中图分类号:TS71⁺2

文献标志码:A

Structure analysis of poly (para-phenylene terephthalamide) fibril and its application in PPTA paper based composite

ZHANG Mei-yun, WANG Ru-nan, LU Zhao-qing,
JIANG Ming, SU Zhi-ping

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

Abstract: Poly (para-phenylene terephthalamide) fibril is a new PPTA differentiated product developed in recent years, and it can be used as composite reinforcement materials since it has good wet processing and compounding effects. In order to investigate the structure and properties of this new fiber and its application in paper based composite, LM and SEM were used to characterize its apparent morphology, Morfi Compact was used to analyze its morphological parameters, FT-IR and XRD were used to study its structural properties, and the mercury analyzer and TG-DSC were used to reveal the effects of fibrils on the properties of paper based composites. The results show that fibrils appear like non-rigid wrinkle film or sheet

* 收稿日期:2015-05-10

基金项目:国家 863 高技术研究发展计划重大项目(2012AA03A208);陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2011ktcg01-19);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-17)

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

relative to pulp, its morphology is flexible and it has a larger specific surface area as it is light and thin, besides it has a good dispersibility in an aqueous medium. Fibrid has a smaller length and distributes centralized, and its high degree of fragmentation is conducive to the uniformity and strength of its composite materials. Fibrid has polyamide structure and it has low hydrogen bonding degree and obvious amorphous structure. Due to its unique morphological characteristics, PPTA paper based composite which is made of chopped fiber and fibrils has compact structure and less porosity, besides the mechanical strength, insulation performance and thermal stability of this kind paper increase obviously, indicating that fibrils can be used as aramid paper based composite materials with excellent performance.

Key words: para-aramid paper; para-aramid fibril; morphological analysis; structure and properties

0 引言

对位芳纶纤维化学名称叫“聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维”,其高度取向的刚性结构使其具有高强、高模、耐高温和耐化学腐蚀等优良性能^[1].因此,由对位芳纶纤维不同形态的纤维原料抄造的芳纶纸力学性能优异、稳定性好,故可作为结构材料,并以蜂窝材料和层压板的形式应用于飞机、轮船、汽车等的高刚性次受力结构部件中.此外,它还具有良好的电绝缘性,可作为绝缘材料用于电力、国防通讯等高科技领域^[2,3].

对位芳纶纸一直是美国、日本、俄罗斯等发达国家竞相研究的热点.例如, Dupont 公司从最初的间位芳纶 NOMEX 发展到现在的 KEVLAR、KOREX 等多品种多系列纸基产品;日本公司也申请了多项关于印刷电路板基材的专利^[4].用于抄造对位芳纶纸的纤维主要是对位芳纶短切/浆粕或者短切/沉析.对位芳纶浆粕纤维是通过将芳纶短切纤维经机械叩解而制得的一种芳纶差异化产品,目前商业化的对位芳纶纸基复合材料均采用浆粕纤维配抄短切纤维的工艺^[5,6].

然而,由于浆粕纤维本体结构的特点,导致这类纸基材料的结构疏松、强度偏低,这是限制其工业化连续生产和推广应用的核心难点^[7].在对位芳纶聚合物溶液中加入凝固剂,并采用沉析法可制备出一种新型形态的对位芳纶纤维,即沉析纤维.这种纤维不仅保留了对位芳纶纤维优异的机械性能和电绝缘性,而且相对于芳纶浆粕具有更好的湿加工性能和复合增强效果^[8],因而更适于对位芳纶复合纸的制备.

近年来,对位芳纶沉析纤维已经被成功研制出来.但关于对位芳纶纸的研究与应用仍主要集中在对位芳纶短切/浆粕复合纸,而对芳纶沉析纤维在

对位芳纶纸基复合材料中进行应用的研究报道却很少.因此,本文通过对比分析浆粕纤维和沉析纤维的表观形貌、形态参数、化学结构和结晶特性等,以了解沉析纤维在复合增强方面所具有的优势;并比较了两种芳纶纤维所配抄制备的纸基材料在结构性能上所存在的差异,从而为这种新型对位芳纶纤维及其在芳纶纸基复合材料中的应用提供参考依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

对位芳纶短切纤维和浆粕纤维由国内某化纤公司提供,对位芳纶沉析纤维由国外某化纤公司提供,其中芳纶短切纤维的长度为 4~5 mm,直径约为 12 μm ,分子量为 14~15 万;十二烷基苯磺酸钠(LAS),分析纯,中国医药上海化学试剂公司;聚氧化乙烯(PEO),分子量约为 300~400 万,日本助友精化株式会社.

1.2 纤维形貌观察

(1)光学显微镜 LM 分析:根据 TAPPI 标准(T401 cm-93),使用赫氏试剂对对位芳纶纤维染色后,在日本产 MMDICH-30 型多媒体光学显微镜(LM)下观察其纤维形态并拍照.

(2)扫描电子显微镜 SEM 分析:绝干样品经喷金处理后,采用型号为 S-4800 型的日本日立生产的扫描电子显微镜进行观察.加速电压为 3.0 kV,采用二次电子成像模式.

1.3 纤维形态分析

纤维质量分析仪可以分析测定对位芳纶纤维的长度、宽度、扭结指数、卷曲指数、纤维分布和细小纤维含量等形态参数.本实验采用德国 Techpap 公司生产的 Morfi Compact FS-300 进行分析.

可采用 Kibblewhite 公式^[9] 计算扭结指数, 公式为:

$$KinkIndex = \frac{2N_{(21\sim45)} + 3N_{(46\sim90)} + 4N_{(91\sim180)}}{L} \quad (1)$$

式(1)中: N 为扭结数量; N 的下标为扭结角度的范围; L 为纤维总长度。

细小纤维含量 F_c 的计算公式为:

$$F_c = \frac{N_f}{N} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: N 为纤维总数; N_f 为纤维长度小于 200 μm 的纤维数量。

1.4 纤维结构分析

(1)FT-IR 分析: 采用德国 Bruker 公司生产的 VECTOR22 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)对绝干芳纶纤维样品进行测试, 其分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描范围为 500~4 000 cm^{-1} 。

(2)XRD 分析: 芳纶纤维的结晶度分析采用日本理学株式会社的 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)进行。测试条件为: $\text{CuK}\alpha$ 辐射、管压 40 kV、管流 40 mA、扫描速度为 8°/min。采用分峰拟合法计算芳纶纤维结晶度。

1.5 纸基材料的制备

使用温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 、浓度为 1.2×10^{-3} mol/L 的 LAS 溶液预处理短切纤维 30 min, 洗净烘干后与经 PFI 磨浆原纤化处理后的浆粕(沉析)纤维混合, 浆粕(沉析)/短切质量配比为 7 : 3, 芳纶纸定量为 45 g/m^2 ; 然后, 在标准分散器中再加入 0.05% g/mL 的 PEO 分散剂溶液, 疏解分散后在抄片器上湿法成形; 油压干燥后的手抄片芳纶纸在辊式热压机上热压成型, 其热压温度为 240 $^{\circ}\text{C}$ 、线压力为 116 kN/m 、辊速为 1.5 m/min 、热压 2 次。

1.6 纸基材料的性能检测

(1)采用美国 Micromeritics 公司的 Auto Pore IV 9500 型压汞仪(MIP)测试分析芳纶纸的孔隙结构参数。仪器测试参数为: 低压阶段初始压力 5.00 Psi, 最高压力 30 Psi; 高压阶段起始压力 30 Psi, 最大压力 33 000 Psi; 压力对应的孔径测试范围为 5.0 nm ~1 000 μm 。

(2)芳纶纸基材料经恒温恒湿处理后, 根据 Tappi 标准 T410 om-01, 采用瑞典 L&W 公司的 SEO64 型抗张强度仪测定抗张指数; 根据 Tappi 标准 T410 om-04, 采用美国 MIT 公司的 ProTear 撕裂强度测定仪测定撕裂指数; 根据美国实验与材

料协会标准 ASTM D149, 采用南京长盛电子有限公司的 CS2672D 全数显耐压测试仪对耐压强度进行测试。

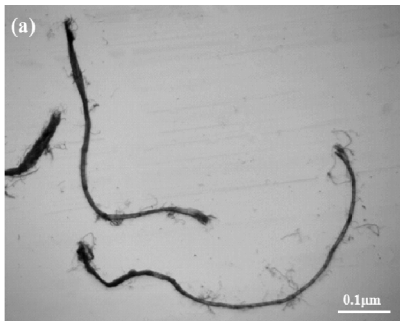
(3)芳纶纸的热学性能测试采用德国 NETZSCH STA-409PCA 型同步热分析仪(TG-DSC)进行, 获得其 TG 和 DSC 曲线图。测试条件为: N_2 氛围、温度范围为室温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、流速为 60~70 mL/min 。

2 芳纶纤维的性能分析

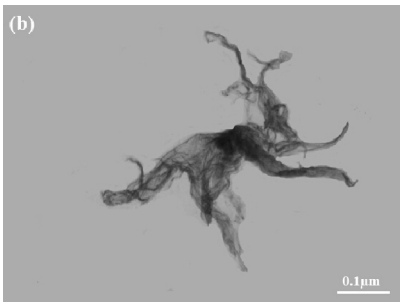
2.1 芳纶纤维的形貌分析

芳纶纤维的表观形貌是影响其复合材料产品使用性能的重要因素, 主要受相应的制备方法和生产工艺影响^[10]。浆粕和沉析纤维的表观形貌观察结果如图 1 和图 2 所示。

图 1 为光学显微镜下观察到的浆粕和沉析纤维分散在水介质中的基本形貌。浆粕纤维整体呈细纤状, 纤维表面分丝帚化现象明显, 外观与木材纤维类似, 表面存在呈毛绒状的微细纤维; 沉析纤维整体呈飘带状, 形态柔顺, 吸水性好, 质轻且较薄, 易于发生卷曲和缠绕, 需经一定加工处理后方可适当舒展, 纤维柔顺, 枝化明显, 这使其易于在水悬浮液中相互搭接, 均匀分散。



(a) 浆粕纤维

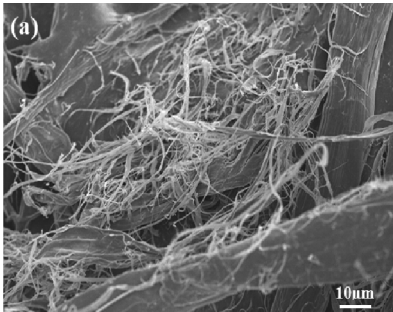


(b) 沉析纤维

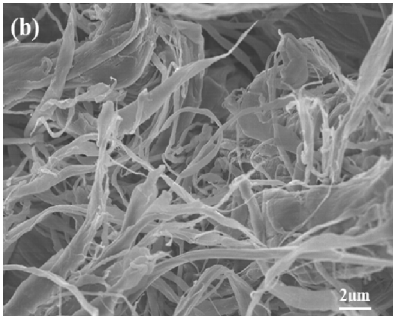
图 1 对位芳纶纤维的光学显微镜图

图 2 为对位芳纶纤维干燥形态的 SEM 图。图 2(a)和 2(b)为不同分辨率的浆粕纤维 SEM 图, 可以发现浆粕纤维表面毛羽丰富, 微纤化现象较为明

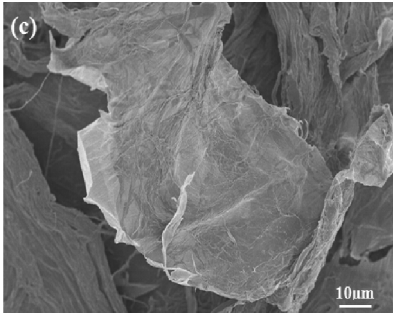
显,其比表面积为 $5.28\text{ m}^2/\text{g}$;图 2(c)和 2(d)为不同分辨率观察的沉析纤维,可以发现沉析纤维类似一张黄色手帕,具有薄膜状褶皱结构,其长度为 $0.2\sim 1.0\text{ mm}$,纤维轻薄延展性好,比表面积大为 $7.43\text{ m}^2/\text{g}$. 综上可知,相对于浆粕,沉析纤维具备更大的比表面积和较高的表面活性,薄膜化结构使其更易于包埋缠结纤维、酰胺类复合树脂,说明这种新型对位芳纶纤维的复合性能较好,有利于其在复合材料领域的广泛应用^[11,12].



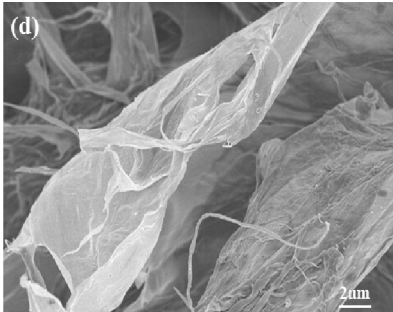
(a) 低分辨率的浆粕纤维



(b) 较高分辨率的浆粕纤维



(c) 低分辨率的沉析纤维



(d) 较高分辨率的沉析纤维

图 2 对位芳纶纤维的扫描电镜图

2.2 芳纶纤维的形态参数

芳纶纤维的形态参数是评价其生产质量和复合性能的重要指标^[13]. 采用纤维质量分析仪可分析测试浆粕和沉析纤维的几何形态特征,其分析对比结果如表 1 所示.

表 1 对位芳纶纤维的形态参数

纤维形态参数	浆粕纤维	沉析纤维
数均长度/mm	0.549	0.394
重均长度/mm	0.780	0.479
纤维宽度/mm	34.9	33.7
扭结指数/ mm^{-1}	2.43	1.92
卷曲指数/%	16.7	21.8
细小纤维含量/%	65.0	68.9

由表 1 可知,浆粕纤维的重均长度与数均长度有较大差别,说明浆粕长度分布较为分散,这可以从图 3 中看出来. 沉析纤维是由芳纶纺丝原液流在凝固浴中经高速离心剪切而成,纤维整体呈现细碎分散状. 沉析纤维的重均长度为 0.479 mm ,与数均长度接近,且其分布在 $0.2\sim 1.0\text{ mm}$ 范围内高达 88.3% ,说明纤维的长度分布集中,均一性较好,有利于其在复合材料中的整体匀度和强度;沉析纤维的细小纤维含量为 68.9% ,略高于浆粕纤维,说明沉析细碎化程度较高,具有较大的比表面积,从而端基胺基含量更多,能显著提高与纤维、树脂的亲性和,从而提高了芳纶纸基材料的复合效果^[14].

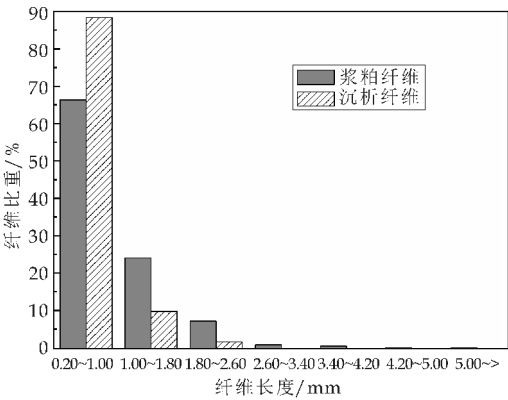


图 3 对位芳纶浆粕和沉析纤维长度分布

Joutsimo O. 和 Wathen R.^[15] 的研究表明,纤维的扭结和卷曲对其纸基材料的机械性能(如抗张指数和撕裂指数)、结构性能(如孔隙率和松厚度)、吸收性等都具有很大影响. 纤维的扭结指数间接反映了纤维的均一性和强韧性,沉析纤维的扭结指数较小,这十分有利于其作为增强复合材料^[16];纤维的卷曲是指其平直方向的弯曲,而沉析纤维的卷曲指数较大,是因为其结构较薄、形态柔软,从而能够提高纤维之间的抱合力,且紧密地包裹在其增强材料周围,增加了接触面积,为增强复合材料强度提

供了有利条件.

2.3 芳纶纤维的化学结构

图 4 为对位芳纶浆粕和沉析纤维的 FI-IR 吸收光谱图. 由图 4 可以发现, 它们的红外峰形非常相似, 基团出峰位置接近, 这表明两者的化学结构组成一致, 且都具有明显的仲酰胺结构.

具体以沉析纤维为例, 在 $3\,500\sim3\,100\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 沉析纤维只存在一个吸收峰 ($3\,429\text{ cm}^{-1}$), 且具有较大强度和宽度的吸收峰, 这是由 N—H 的伸缩振动引起的; $1\,643\text{ cm}^{-1}$ 的尖锐吸收峰是由 C=O 的伸缩振动引起的, 属于酰胺 I 带; $1\,543\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰较强, 是由 N—H 的弯曲振动和 C—N 的伸缩振动耦合引起的吸收谱带, 被称为酰胺 II 带; $1\,310\text{ cm}^{-1}$ 是 C—N 伸缩振动引起的吸收谱带, 即酰胺 III 带, 酰胺 III 带的吸收峰强度比酰胺 II 弱; 667 cm^{-1} 是 N—H 的面外弯曲振动引起的酰胺谱带; 此外, $1\,514\text{ cm}^{-1}$ 处为苯环上 C=C 骨架伸缩振动的吸收谱带, 并且在 824 cm^{-1} 处有苯环的 C—H 弯曲振动谱带, 表明苯环是对位取代.

浆粕纤维的红外谱图出峰位置与沉析纤维相似. 综合以上分析结果可知, 这两种纤维都具有对位芳香酰胺结构.

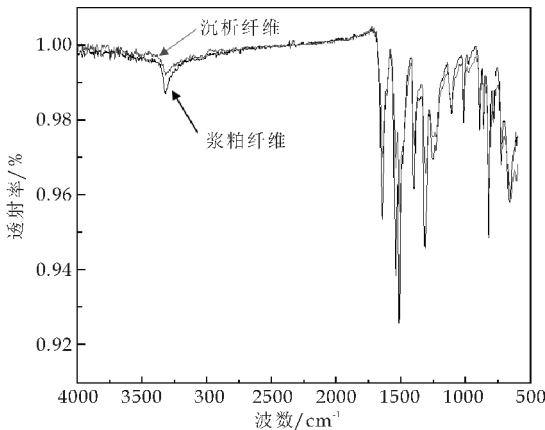


图 4 对位芳纶纤维的红外光谱图

对比两种纤维的红外分析结果, 可知沉析纤维在 $3\,300\sim3\,500\text{ cm}^{-1}$ 区间和 $1\,200\sim1\,600\text{ cm}^{-1}$ 区间的吸收峰积分面积明显小于浆粕纤维. 由于两者的化学结构一致, 这种吸收强度的不同很大程度上来源于其物理结构的差异. 其原因是: 沉析纤维的氢键缔合程度较小, 而分子间氢键的减少会促使对位芳纶分子链酰胺基团上的羰基电子云密度升高, 进而使得苯环电子云密度降低, 其分子基团的极性也随之减弱, 而基团极性与吸收峰强度呈现正比例的关系, 因此最终表现为沉析纤维的吸收峰强

度较小^[17].

2.4 芳纶纤维的结晶特性

图 5 为对位芳纶纤维的 X 射线衍射图. 浆粕纤维的聚集态结构存在明显的结晶-非晶有规则排列的两相结构, 其在 $2\theta=20.5^\circ$ 、 22.8° 、 28.8° 等处都出现了强度不同的衍射峰, 分别对应纤维的 (110)、(200) 和 (211) 等晶面. 采用 Scherrer 公式计算浆粕纤维的结晶度和晶体参数, 其晶粒尺寸 L_{200} 为 5.0 nm 、结晶度为 58.8% 、半峰高宽 (Full-Width Half-Maximum, FWHM) 为 1.615° , 结合其衍射峰形图, 可说明浆粕纤维的晶型比较完善.

与浆粕对比可发现, 沉析纤维仅存在一个较为明显的结晶衍射峰, 在 2θ 为 21.8° 处, 其曲线锯齿状更明显, 而且衍射强度偏低, 经过拟合计算可得其晶粒尺寸为 3.0 nm 、结晶度为 28.6% 、半峰高宽 FWHM 为 2.669° , 表现出了明显的无定形态结构.

这种现象与其纤维形态特性有很大关系. 由于这种纤维经高速离心剪切作用制备时, 纤维易于形成薄膜状, 细碎化明显, 其结晶结构被破坏, 进而导致其结晶度远低于经过液晶纺丝工艺制备的浆粕. 此外, 已有研究表明^[18] 沉析纤维还具有独特的细微丝晶结构, 这能使其拥有独特的黏结结膜行为和良好的熔融流动性能, 在高温高压下更易流动, 而且动力体积小, 成膜性能好, 进而提高了纤维复合材料中基体和增强体的结合强度及物理性能.

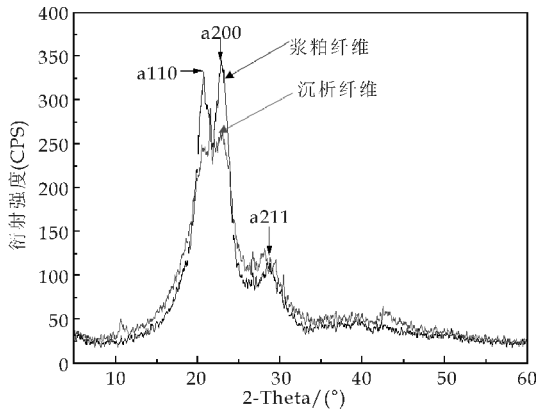


图 5 对位芳纶浆粕和沉析纤维的 X 射线衍射图

3 芳纶纸基材料的结构性能分析

对位芳纶纸基材料是由不同形态的全芳香聚酰胺纤维原料利用造纸湿法成形技术抄造成纸, 再经热压成型工艺制备而成的高性能复合材料. 沉析

(或浆粕)作为对位芳纶纸的基体,该两种纸的增强体都为短切纤维,因此,这两种纸的结构与性能差异主要受基体的影响.

表 2 为浆粕/短切(芳纶纸 I)和沉析/短切(芳纶纸 II)复合纸的结构性能参数对比.

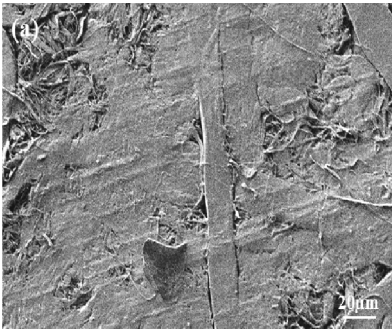
结构性能参数	芳纶纸 I	芳纶纸 II
	浆粕/短切	沉析/短切
定量/(g·m ⁻²)	45	45
厚度/mm	0.056	0.047
孔隙率/%	42.45	18.33
孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	0.212	0.145
抗张指数/(N·m·g ⁻¹)	33.2	53.4
撕裂指数/(mN·m ² ·g ⁻¹)	14.8	24.1
耐压强度/(kV·mm ⁻¹)	12.9	22.2
初始分解温度/℃	525	530
800℃质量损失率/%	60.4	57.2

由表 2 可知,芳纶纸 II 的抗张指数、撕裂指数和耐压强度相对于芳纶纸 I,分别高出 60.8%、62.8%、72.1%,且热学性能更加稳定.这主要是由沉析纤维独特的形态结构所造成的.沉析纤维具有良好的均一性和细碎化程度,纤维的比表面积大,表面暴露的胺基多,表面活性高,进而增加了纸基材料中纤维的分布和纤维间的接触点,高卷曲度增加了纤维间的抱合力,有利于提高芳纶纸的强度;此外,沉析纤维具有的细微丝晶结构使其能够有效地均匀分散并黏结在短切纤维表面,使得芳纶纸的结构更加致密,孔隙率更低,纸张的复合效果更强.

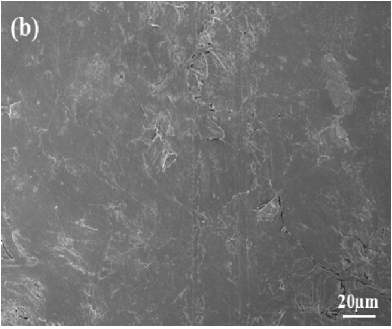
两种芳纶纸的表面 SEM 图如图 6 所示.其中,增强体短切纤维随机均匀分散于芳纶的三维结构中,起到了主要的承载作用;沉析(浆粕)纤维作为基体,分布并填充在短切纤维之间,在热压过程中沉析(浆粕)纤维产生塑性变形,将短切纤维牢固地镶嵌成一个整体,保持纤维间的相对位置,使纤维能够协同作用,从而起到保护增强体和传递应力的作用.

由图 6 可以看出,相对于芳纶纸 II,芳纶纸 I 的表面较为粗糙,存在较多孔隙,结合表 2 对位芳纶纸基复合材料的结构性能参数可知,芳纶纸 I 的厚度较大,其孔隙率为 42.45%,孔比表面积达到 0.212 m²/g,说明芳纶纸 I 的内部结合力较弱,其原因是:浆粕纤维通过芳纶短切纤维经机械叩解而成,其纤维形态较为挺硬,且结晶程度较高,在高温高压作用下其塑性变形程度较小,纤维之间的结合程度较低;此外,浆粕纤维的形态特征决定了其比表面积较小,表面活性较弱,这进一步降低了芳纶的匀度和强度.

结合表 2 分析发现,对位芳纶短切/沉析复合纸在纸张微观结构以及成纸性能方面均占据明显优势,说明这种新型对位芳纶纤维作为芳纶纸基原材料的应用前景十分广阔,有利于推动高性能对位芳纶纸基复合材料的发展及应用.



(a) 芳纶纸 I: 浆粕/短切



(b) 芳纶纸 II: 沉析/短切

图 6 对位芳纶纸基复合材料的 SEM 图

4 结论

(1)浆粕纤维呈微纤状,表面毛羽丰富,微纤化现象明显,其比表面积为 5.28 m²/g,纤维长度分布较为分散;沉析纤维呈皱膜状或薄片状,形态柔软,质轻且较薄,在水介质中分散性较好,比表面积 7.43 m²/g,纤维的长度均一性和细碎化程度较高,有利于其复合材料的匀度和强度.

(2)两种芳纶纤维均具有仲酰胺结构特征,其中浆粕纤维的氢键结合程度较高,其晶型比较完善,表现出结晶-非晶有规则排列的两相结构,其结晶度为 58.8%;沉析纤维的结晶度为 28.6%,非晶化的成分较多,表现出了明显的无定形态结构.

(3)芳纶纤维的形态结构特征对其纸基复合材料的结构性能具有十分重要的影响.相对于浆粕纤维,沉析纤维配抄短切纤维所得芳纶纸在机械强度、电气性能以及热学稳定性等方面均有明显提高.这说明对位芳纶沉析纤维这种新型纤维是一种性能优异的复合增强材料.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0007-06

PVA/HC/ST/BA 四元共聚表面 施胶剂的合成及应用

张素风, 万 婧, 王 群

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

摘 要:采用聚乙烯醇(PVA)、水解胶原蛋白(HC)、苯乙烯(ST)和丙烯酸丁酯(BA)等四种单体共聚合成了一种造纸用表面施胶剂. 通过单因素优化实验, 以合成施胶剂对瓦楞原纸施胶后性能作为参考指标, 确定了施胶剂的最佳合成条件. 结果表明: 当水解胶原蛋白与单体的质量比为 1:1.25(4:5)、引发剂的用量为单体的 4%(质量比)、单体中的丙烯酸丁酯和苯乙烯的比例为 1:3、反应时间为 3.5 小时等时, 合成施胶剂对纸张性能的提高最为明显. 将合成的四元共聚施胶剂与其它胶液复配施胶, 其结果显示: 当四元共聚施胶剂单独施胶, 以及其与淀粉复配后施胶时, 纸张的抗张指数分别增大 25.51%和 25.45%; 四元共聚施胶剂单独施胶以及其与淀粉复配施胶等对纸张的环压指数分别提高 54.53%和 54.33%, 较淀粉与苯丙乳液复配施胶的效果(62.78%)稍弱; 四元共聚施胶剂与苯丙乳液复配施胶、淀粉与苯丙复配施胶等对纸张的抗水性分别提高 74.42%和 68.61%.

关键词:聚乙烯醇/水解胶原蛋白/苯乙烯/丙烯酸丁酯; 四元共聚; 改性; 施胶

中图分类号:TS753.9

文献标志码:A

The synthesis and application of surface sizing agent copolymerized by PVA/HC/ST/BA

ZHANG Su-feng, WAN Jing, WANG Qun

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

Abstract: In this paper, a kind of surface sizing agent for paper was copolymerized by using polyvinyl alcohol(PVA), hydrolyzed collagen(HC), styrene(ST) and butyl acrylate(BA). Make the performance of sized corrugated paper as the reference index, the optimal synthesis conditions of synthetic sizing agent were determined by single factor optimization experiment. The result shows that when the mass ratio of hydrolyzed collagen and monomer was 1:1.25, the dosage of initiator was 4% of the monomer, the mass ratio of BA and ST was 1:3, the reaction time was 3.5 hours, the best performance improvement of the sized paper was obtained. Surface sizing on paper was concluded with the synthetic quaternary sizing agent and other sizing agent, it indicates that sizing with quaternary sizing agent, and sizing with quaternary sizing agent and starch, the tensile index of paper respectively increase 25.51%

* 收稿日期:2015-01-30

基金项目:国家 863 科技计划项目(2011AA06A108-3)

作者简介:张素风(1972—),女,山西洪洞人,教授,博士,研究方向:纤维资源高值化利用、功能纸基材料开发

and 25.45%; the paper's ring crush index respectively increase 54.53% and 54.33%, but the effect is still weaker than 62.78% which sizing with starch and propyl benzene latex; sizing with quaternary sizing agent and propyl benzene latex or starch and propyl benzene latex can increase the water-resistance 74.42% and 68.61% respectively.

Key words: PVA/HC/ST/BA; quaternary copolymerization; modify; surface sizing

0 引言

我国生皮资源丰富、劳动力充足、制革技术先进,使得我国迅速发展成为世界皮革的加工及贸易中心.据报道,我国每年要产生 140 多万吨^[1]的皮革边角废弃物(包括含铬皮革废弃物).在环境日益恶化的当今,这些废弃物的利用受到了人们广泛的关注.皮革废弃物中含有 80% 以上的胶原蛋白,可以通过一系列手段提取后再加以利用.水解胶原蛋白可以利用的领域较为广泛,覆盖化妆品^[2,3]、保健品^[4]、食品^[5,6]、医学^[7]、生物材料^[8,9]、组织工程^[10]、化工^[11]以及农业^[12]等领域.

水解胶原蛋白经过改性后可以作为施胶剂在造纸领域应用.本课题组前期做了大量的工作^[13-15],以水解胶原蛋白为原料、以丙烯酸丁酯和苯乙烯为改性单体、以过硫酸铵或者过硫酸钾为引发剂,在一定的条件下进行乳液聚合,得到了改性胶原蛋白乳液,然后应用于造纸表面施胶.但由于胶原蛋白自身具有缺陷,含有较多的活性基团,抗水性较差,以致在合成过程中要增加苯乙烯和丙烯酸丁酯的用量.而这两种单体属于石化产品,降解较为困难.

工厂的造纸施胶会用到 PVA, PVA 可以改善施胶后纸样的印刷性能.且 PVA 是唯一可被细菌作为碳源和能源利用的乙烯基聚合物,在细菌和酶的作用下,46 天内可降解 75%,属于一种生物可降解高分子材料.其可由非石油路线大规模生产,价格低廉,且耐油、耐溶剂及气体阻隔性能出众,因而在食品、药品包装方面具有独特优势.故此,本实验引入 PVA 单体,采用单因素实验合成施胶剂,并将施胶剂直接应用于纸张表面施胶,考察了纸张相关性能,从而优化了施胶工艺.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

(1)主要试剂:水解胶原蛋白粉(分子量 7 000 ~ 10 000 Da, 海宁某公司生产);苯乙烯(AR, 天津市天力化学试剂有限公司);丙烯酸丁酯(AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司);过硫酸铵(AR, 天津市天力化学试剂有限公司);苯丙乳液(固含量 30%, 湖北嘉韵化工科技有限公司).

(2)主要仪器:上光干燥机(TD19-A 型, 咸阳通达轻工设备有限公司);动态吸收接触角测定仪(DAT1100 型, 瑞典 FiBro 公司);抗张强度试验仪(0621969921 型, LW).

1.2 合成方法

取一定质量的聚乙烯醇加入到去离子水中,水浴加热 90 °C 以上溶解 30 min,至聚乙烯醇完全溶解;将溶液静置待冷却后过滤除去其中的杂质;将胶原蛋白粉溶解于去离子水中,配成一定浓度的溶液,然后过滤除杂;将处理好的溶液加入到装有电动搅拌器、温度计、冷凝管和滴液漏斗等的 500 mL 四口烧瓶中,按一定的比例加入聚乙烯醇溶液、苯乙烯、丙烯酸丁酯等,开动搅拌器,在 60 °C 下乳化一定时间.升温至 85 °C,向其中滴加引发剂(过硫酸钾),两小时内滴完,继续反应 2 h 左右取出,即得改性胶原蛋白乳液.

1.3 施胶及纸样性能检测

取施胶胶液,先测定其固含量等相关指标,然后根据所需要的涂布量,用 k303 Multicoater 施胶机对纸样进行施胶,然后在上光机上进行干燥,干燥温度为 105 °C,时间为 10 min.

施胶后纸样的环压强度按照 GB/T2679. 8-1995 标准进行测定;抗张强度按照 GB/T453-1989 标准进行测定;吸收性采用浸水性方法,参考 GB/T461. 3-1989 标准进行测定,取纸样 60 s 时的吸水性(Cobb60)为测试指标.

将不同施胶液施胶的纸张裁成长条,固定在载玻片上保持纸张表面平整,置于视频光学接触角测定仪(德国 Dataphysics)样品台上,采用 5 μ L 的水滴进行接触角测定.液滴滴到纸面上停止渗透后拍照,并测定该接触角数值.

2 结果与讨论

2.1 PVA/HC/ST/BA 四元共聚施胶剂的合成

2.1.1 引发剂用量对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

从图 1 可以看出,当引发剂用量为 1.5% 时,单体与胶原蛋白聚合不完全,体系中含有一定量的 PVA,纸张的环压指数相对较高,但抗水性较差.随着引发剂用量的继续增加,共聚反应越来越明

显,表现为纸张的环压指数持续增加,纸张的吸水值降低,即抗水性增加.在本实验所选取的引发剂用量范围内,当引发剂用量为 4%时,纸张的环压指数最大,Cobb₆₀最低,此时纸张的性能最好.

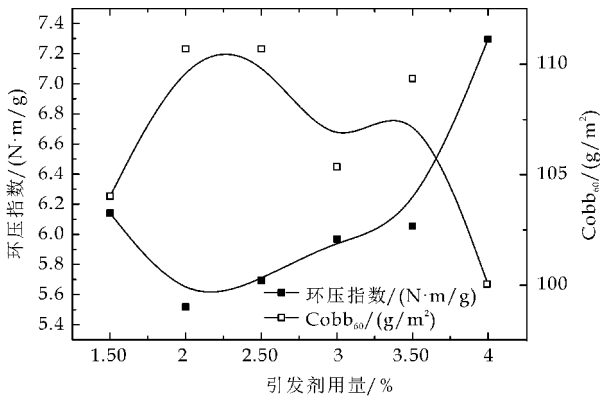


图 1 引发剂用量对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

2.1.2 BA/ST 两者的比例对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

从图 2 可以看出,随着反应体系中苯乙烯用量的增加,合成的施胶剂的 Cobb₆₀降低,环压指数增加.苯乙烯分子上含有苯环,具有抗水性,其用量的增加导致抗水性增加,同时环压指数也呈增加趋势.在本实验所取的比例范围内,丙烯酸丁酯与苯乙烯的最佳比值宜为 1 : 3.

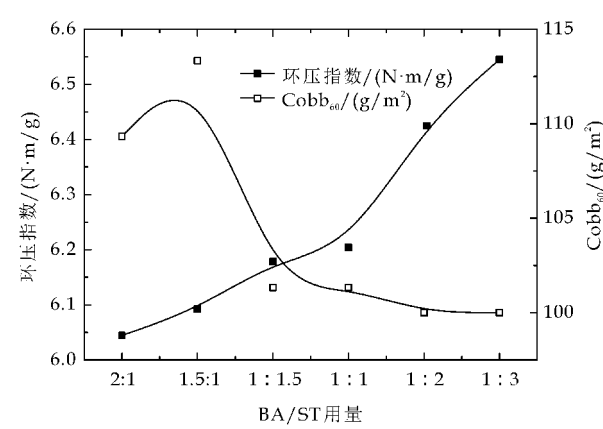


图 2 BA/ST 用量对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

2.1.3 PVA/(ST+BA) 的比例对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

从图 3 可以看出,在反应体系中,随着苯乙烯和丙烯酸丁酯用量的增加,纸张的环压指数呈先增加后降低,当 PVA/(ST+BA)两者的比例为 1 : 4 时,此时合成施胶剂的环压指数最大;而当两者的比例增加时,纸张的 Cobb₆₀值先增加后降低,即纸张的抗水性先降低后增加,当 PVA/(ST+BA)两者的比例为 1 : 5 时,此时的 Cobb₆₀值最低,抗水性最好.因本实验的主要目的是提高抗水性,故综

合考虑 PVA/(ST+BA)两者的最优比例宜保持为 1 : 5.

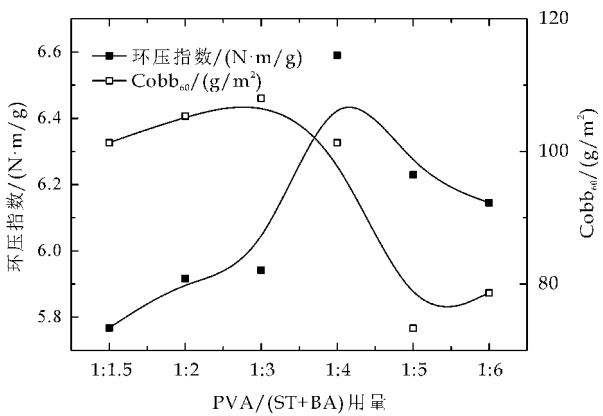


图 3 PVA/(ST+BA)用量对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

2.1.4 HC/总单体的比例对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

从图 4 可以看出,在合成施胶剂的过程中,随着体系中单体含量的增加,纸张的环压指数呈现先增加后降低趋势;而纸张的 Cobb₆₀值则先降低后增加,并在胶原蛋白与总单体的比例为 4 : 5 时具有最小值.分析其原因是:后期继续增加单体的量,单体之间共聚,以及单体自聚的趋势增加,接枝效率较低,故抗水性较差,环压指数亦降低.结果表明,当胶原蛋白与总单体的质量比为 4 : 5 时,此时合成施胶的施胶性能要明显优于其它比例得到的合成施胶.

2.1.5 反应时间对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

从图 5 可以看出,随着反应时间的增加,纸张的环压指数先增加后降低,当反应时间为 3.5 h 时,此时施胶后纸张的环压指数最好;当反应时间继续增加,施胶后纸张的环压指数降低,其原因可能是随着时间的增加,乳液团聚比较严重.随反应时间的增加,施胶后纸张 Cobb₆₀值先增加后降低,纸张的抗水性则先降低后增加.通过综合考虑,当反应时间为 3.5 h 时,此时合成的施胶剂对纸张施胶后所获得的性能相对要好些.

2.2 四元共聚施胶剂的应用

将四元施胶剂与淀粉、苯丙乳液分别进行复配,进而考察不同胶液复配后对纸张力学性能的影响.原纸、苯丙乳液和淀粉(以下简称苯丙+淀粉)复配施胶、四元共聚施胶剂乳液(以下简称四元施胶剂)单独施胶、四元共聚施胶剂乳液和苯丙乳液(以下简称四元施胶剂+苯丙,1 : 1)复配施胶、四元共聚施胶剂乳液和糊化淀粉(以下简称四种原料四元施胶剂+淀粉,1 : 10)复配施胶等施胶后纸样

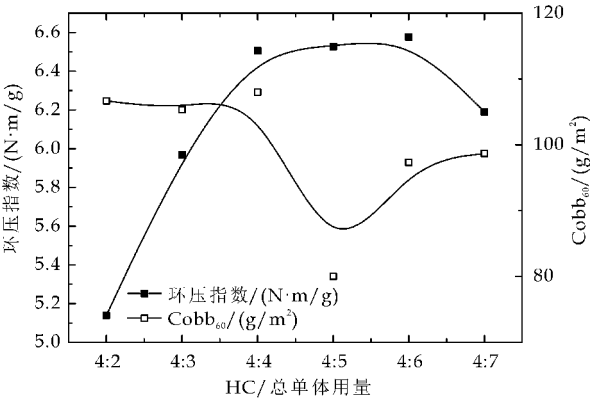


图 4 HC/总单体用量对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

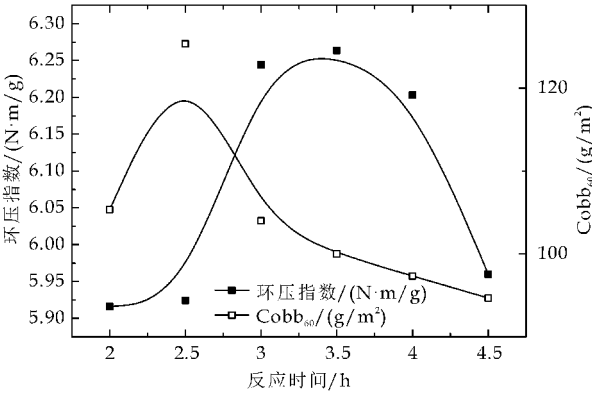


图 5 反应时间对合成胶原蛋白乳液施胶性能的影响

的各项性能对比见表 1 所示。

表 1 不同施胶剂复配施胶后纸样各项性能对比

项目	抗张指数 /(N·m/g)	环压指数 /(N·m/g)	Cobb ₆₀ /(g/m ²)
A	51.75	4.97	114.67
B	64.95	7.68	102.67
C	57.80	6.52	29.33
D	64.92	7.67	108
E	60.23	8.09	36

注：A 代表原纸；B 代表四元施胶剂；C 代表四元施胶剂：苯丙乳液=1：1；D 代表四元施胶剂：淀粉=1：10；E 代表苯丙乳液：淀粉=1：10。

2.2.1 不同胶液施胶对纸样抗张指数的影响

从图 6 可以看出，四元共聚施胶剂单独对瓦楞原纸施胶后，对纸张的抗张指数有明显地提高，其与苯丙乳液以及淀粉溶液复配对纸张施胶后，纸张的抗张性能亦有不同程度地提高，其中以四元共聚施胶剂单独对瓦楞原纸施胶后性能提高得最多，达到 25.5%；四元共聚施胶剂与苯丙乳液以及淀粉溶液复配对纸张施胶后，纸张的抗张指数分别提高了 11.7% 和 25.4%；相比苯丙与淀粉复配施胶纸张（模拟纸厂操作），四元共聚施胶剂单独施胶，以及其与淀粉复配后施胶的抗张指数明显要好些。

2.2.2 不同胶液施胶对纸样环压指数的影响

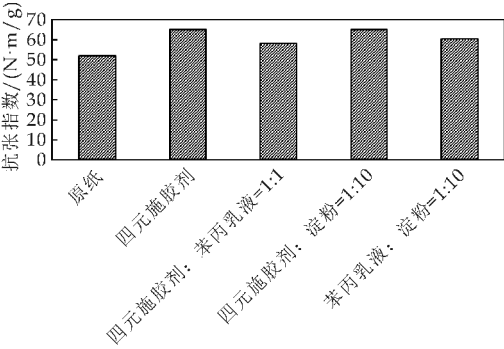


图 6 不同胶液施胶对纸样抗张指数的影响

从图 7 可以看出，未施胶纸张经过四元共聚施胶剂单独施胶、四元共聚施胶剂与苯丙乳液复配施胶、四元共聚施胶剂与淀粉复配施胶后，纸张的环压指数分别提高了 54.5%、31.0%、54.1%，其中以四元共聚施胶剂单独施胶后其环压指数提高得最多，而相比淀粉和苯丙乳液复配施胶（模拟纸厂操作），上述几种胶液复配后施胶的纸张的环压指数略小。

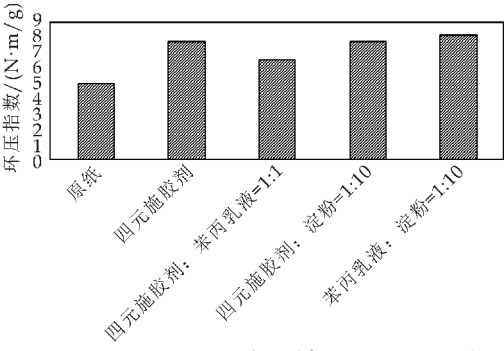


图 7 不同胶液施胶对纸样环压指数的影响

2.2.3 不同胶液施胶对纸样吸收性(Cobb₆₀)的影响

从图 8 可以看出，几种胶液施胶后纸张的抗水性大小分别为：四元共聚施胶剂与苯丙乳液复配的效果最好，模拟纸厂的苯丙乳液与淀粉复配施胶效果次之，而四元共聚施胶剂单独施胶或者与苯丙乳液复配施胶后其纸张的抗水性均较差。其原因可能是胶原蛋白自身含有大量的亲水基团，而胶原蛋白的改性和接枝都是发生在其分子链上，并不影响其上面的亲水基团，所以抗水性较大。

上述施胶实验结果表明，四元共聚施胶剂具有良好的力学性能，但由于胶原蛋白分子自身的缺陷，其抗水性还有待改善。

2.3 施胶后纸张的接触角测试

图 9(a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 分别为瓦楞原纸、四元施胶剂与淀粉复配施胶纸、四元施胶剂施胶纸、四元施胶剂与苯丙乳液复配施胶纸、淀粉与苯丙乳液复配施胶纸等的静态水接触角照片，其静态水接触角分别为 84.2°、54.8°、107.2°、119.3°、119.3°。因此可以看出，四元施胶剂单独施胶时，

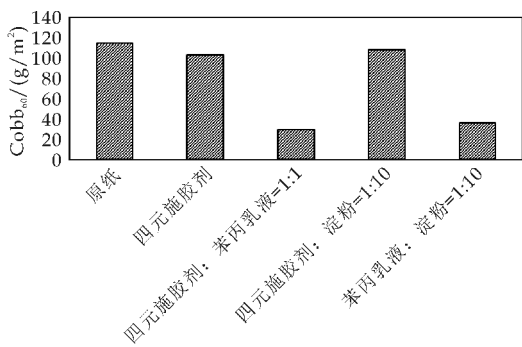
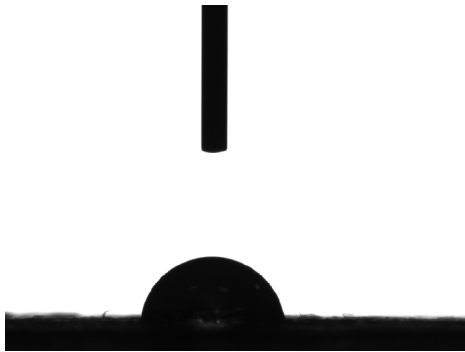


图 8 不同胶液施胶对纸样吸收性 (Cobb₆₀) 的影响

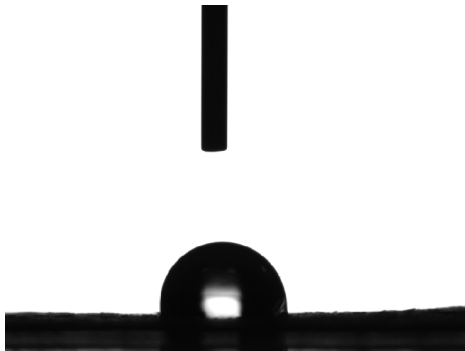
其纸张的接触角较大;四元施胶剂与淀粉都是亲水性物质,两者复配后纸张的接触角最小,抗水性最差;而四元施胶剂与苯丙乳液复配施胶后纸张的接触角与苯丙乳液和淀粉复配后的纸张的接触角相差不多,两者的抗水性亦相差不多。



(a) 无施胶剂, $\theta=84.2^{\circ}$



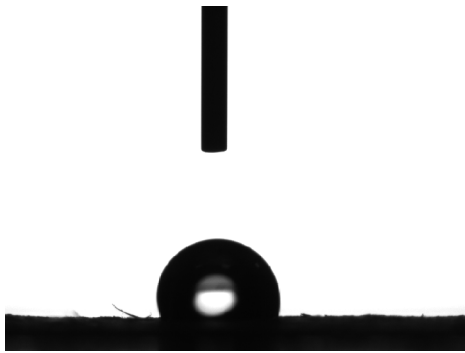
(b) 四元施胶剂+淀粉, $\theta=54.8^{\circ}$



(c) 四元施胶剂, $\theta=107.2^{\circ}$



(d) 四元施胶剂+苯丙乳液, $\theta=119.3^{\circ}$



(e) 淀粉+苯丙乳液, $\theta=119.3^{\circ}$

图 9 不同施胶纸样的静态水接触角

接触角测试结果与不同胶液施胶对纸样吸收性 (Cobb₆₀) 影响的实验结果基本吻合。

3 结论

(1) 以水解胶原蛋白、聚乙烯醇、苯乙烯、丙烯酸丁酯等作为共聚单体合成了施胶剂. 对施胶后纸张性能的检测结果表明其最佳合成条件为: 引发剂用量为 4%、丙烯酸丁酯与苯乙烯的最佳比值为 1 : 3、PVA/(ST+BA) 两者的最优比例宜为 1 : 5、胶原蛋白与总单体的质量比为 4 : 5、反应时间为 3.5 h.

(2) 将本实验合成的四元施胶剂、淀粉、苯丙乳液等进行复配后施胶, 考察了不同胶液复配后对纸抗张指数、环压指数, 吸水值、静态接触角等的影响。

可以发现, 四元施胶剂单独施胶使纸张的抗张指数和环压指数明显增大; 四元施胶剂与苯丙乳液复配施胶使纸张的吸水值明显减小; 四元施胶剂与淀粉复配施胶使纸张的抗张指数和环压指数增大; 苯丙乳液与淀粉复配施胶使纸张的各项性能均有所提高。

参考文献

[1] 彭立新, 王志杰. 胶原蛋白的提取及在造纸中的应用[J]. 中国皮革, 2007, 36(5): 49-51.
[2] Ali Yorgancioglu, Eser Eke Bayramoglu. Production of

- cosmetic purpose collagen containing antimicrobial emulsion with certain essential oils[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 44(1): 378-382.
- [3] T M Nsouli, R Rothenberg, C Schluckebier, et al. Autoimmune sensitization after S Q injection of collagen for cosmetic surgery[J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2005, 115(2): 17-23.
- [4] W K Lee, J Stewart, J Bell, et al. The binding of native and oxidized low density lipoproteins (LDL) to collagen[J]. *Maillard Reactions in Chemistry, Food and Health*, 2005, 52(4): 380-385.
- [5] Yasutaka Shigemura, Saeko Akaba, Eriko Kawashima, et al. Identification of anovel food-derived collagen peptide, hydroxyproplyl-glycine, in human peripheral blood byprecolum derivatisation with phenyl isothiocyanate[J]. *Food Chemistry*, 2011, 129(3): 1 019-1 024.
- [6] Aewsiri T, Benjakul S, Visessanguan W. Functional properties of gelatin from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin as affected by bleaching using hydrogen peroxide[J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(1): 243-249.
- [7] Ana Marina Ferreira, Piergiorgio Gentile, Valeria Chiono, et al. Collagen for bone tissue regeneration[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(9): 3 191-3 200.
- [8] Alessio Gizzi, Marcello Vasta, Anna Pandolfi. Modeling collagen recruitment in hyperelastic biomaterial models with statistical distribution of the fiber orientation[J]. *International Journal of Engineering Science*, 2014, 78(5): 48-60.
- [9] Liu Y., Chen M. S., Yao X. M., et al. Enhancement in dentin collagen's biological stability after proanthocyanidins treatment in clinically relevant time periods[J]. *Dental Materials*, 2013, 29(4): 485-492.
- [10] Morimoto Y, Tanaka R, Takeuchi S. Construction of 3D, layered skin, micro-sized tissues by using cell beads for cellular function analysis[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2013, 2(2): 261-265.
- [11] Cheng Y. M., Sun X., Liao X. P., et al. Adsorptive recovery of uranium from nuclear fuel industrial wastewater by titanium loaded collagen fiber[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19(4): 592-597.
- [12] 汪建根, 张新强, 杨 奎. 胶原蛋白改性及其应用研究的进展[J]. *中国皮革*, 2007, 36(5): 52-55.
- [13] 张素凤, 王 群, 王学川, 等. 改性胶原蛋白乳液施胶性能的研究[J]. *中国造纸*, 2014, 33(7): 22-25.
- [14] 王 群, 张素凤, 王学川, 等. 皮革废弃物中提取胶原蛋白合成表面施胶剂[J]. *中华纸业*, 2015, 36(2): 50-54.
- [15] 张素凤, 王 群, 王学川, 等. 改性胶原蛋白乳液施胶性能研究[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(1): 11-15, 20.

(上接第 6 页)

参考文献

- [1] García J M, García F C, Serna F, et al. High-performance aromatic polyamides[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(5): 623-686.
- [2] Ehlert G J, Sodano H A. Zinc oxide nanowire interphase for enhanced interfacial strength in lightweight polymer fiber composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(8): 1 827-1 833.
- [3] 王厚林, 王 宜, 姚运振, 等. 芳纶纸结构性能及其对蜂窝力学性能的影响[J]. *功能材料*, 2013, 44(15): 2 184-2 187, 2 192.
- [4] Lu Z, Jiang M, Zhang M, et al. Characteristics of poly (p-phenylene terephthalamide) pulps and their effects in aramid paper[J]. *Appita Journal*, 2014, 67(4): 316-319.
- [5] Kirayoglu B, Powell D J. Aramid papers of improved solvent resistance and dimensionally stable laminates made therefrom[P]. U. S. Patent; 5910231, 1999-06-08.
- [6] Kirayoglu B, Sullivan W J. Process for preparing strong aromatic polyamide papers of high porosity[P]. U. S. Patent; 5223094, 1993-06-29.
- [7] 杨 斌. 对位芳纶浆粕性能结构表征及成纸性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [8] Yoon Han Sik. Synthesis of fibers by growth-packing[J]. *Nature*, 1987, 32(69): 580-582.
- [9] Zhang S F, Jiang L, Zhang M Y, et al. Characteristics of aramid fiber/fibrids and their properties for sheet making[J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2010, 25(4): 551-557.
- [10] Wang J, Chen P, Li H, et al. Surface characteristic of poly (p-phenylene terephthalamide) fibers with oxygen plasma treatment[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2008, 40(9): 1 299-1 303.
- [11] 王 鑫. 高性能纤维的结构研究及特种纸制备[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [12] Zhang S, He G, Liang G, et al. Comparison of F-12 aramid fiber with domestic aramid fiber III on surface feature[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(7): 2 104-2 109.
- [13] 张素凤, 刘 文, 张美云. 芳纶纤维及芳纶浆粕对纸基结构和性能的影响[J]. *西南交通大学学报*, 2010, 45(5): 805-810.
- [14] Zhao H F, Zhang M Y, Zhang S F, et al. Influence of fiber characteristics and manufacturing process on the structure and properties of aramid paper[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51(2): 134-139.
- [15] Joutsimo O, Wathén R, Tamminen T. Effects of fiber deformations on pulp sheet properties and fiber strength[J]. *Paperi Japuu*, 2005, 87(6): 392-395.
- [16] Zhang S F, Jiang L, Zhang M Y, et al. Characteristics of aramid fiber/fibrids and their properties for sheet making[J]. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2010, 25(4): 551-557.
- [17] Rao Y, Waddon A J, Farris R J. Structure-property relation in poly (p-phenylene terephthalamide) (PPTA) fibers[J]. *Polymer*, 2001, 42(13): 5 937-5 946.
- [18] 张素凤. 芳纶纤维/浆粕界面及结构与成纸性能相关性研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2010.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0013-05

腈纶纤维在密封纸板中的应用研究

李金宝¹, 康 阳¹, 夏新兴²

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 浙江理工大学 材料与纺织学院, 浙江 杭州 310018)

摘 要:以丁苯胶乳为弹性粘合剂,以腈纶纤维、芳纶纤维、矿物纤维以及阔叶木纤维等为增强纤维,以硫酸铝、CPAM、膨润土体系等为助流助滤剂,制备出了非石棉纤维密封纸板.研究了硫酸铝的添加量对密封纸板助留助滤性能的影响,以及腈纶纤维的添加量对密封纸板性能的影响和机理.结果表明:硫酸铝添加量为 3% 时,其助留助滤效果最佳;随着腈纶纤维添加量增多,密封纸板的抗张指数增大,回弹率先增后减,在添加量为 8% 时达到最大,压缩率先减后增,在添加量为 8% 时最小,应力松弛率和热失重率增大.

关键词:腈纶纤维; 密封纸板; 性能
中图分类号:TS758⁺.7 **文献标志码:**A

Study on the application of acrylic fiber in sealing paperboard

LI Jin-bao¹, KANG Yang¹, XIA Xin-xing²

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract:Selecting styrene butadiene latex as elastic adhesive,using acrylic fiber,aramid fiber,mineral fiber and broad-leaved wood fiber as reinforced fiber,applying aluminum sulfate,CPAM and bentonite as retention and drainage agents,non-asbestos fiber sealing paperboard was prepared. The influence of aluminum sulfate amount on retention and drainage performance were studied, as well as the effect and its mechanism of acrylic fiber amount on properties of sealing paperboard. The results showed that retention and drainage performance are best when adding amount of aluminum sulfate is 3%;With adding amount of acrylic fiber increasing,the tensile index of the sealing board increases,the rebound rate increases firstly and then decreases and reaches the maximum when adding amount is 8%,the compression ratio decreases firstly and then increases and reaches the minimum when adding amount is 8%,the stress relaxation rate and heat loss rate increase.

Key words:acrylic fiber; sealing paperboard; properties

0 引言

石棉因其具有耐化学腐蚀、抗热、阻燃、耐磨

损、耐高温、增强效果好、加工容易、成本低等独特优点,而成为最早用于密封材料的原料之一,并被广泛地应用于密封领域.但自上世纪 70 年代以来,

* 收稿日期:2015-03-29
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2012KTCQ01-36);浙江理工大学科研启动基金项目(14012081-Y)
作者简介:李金宝(1976—),男,陕西周至人,副教授,博士,研究方向:生物质资源高值化利用、特种纤维纸基材料

由于石棉及其高温分解物被确认属于致癌物质,越来越多的国家开始禁用石棉^[1]. 因此,传统的含石棉的密封材料生产开始越来越多地转为生产无石棉密封材料.

密封材料的生产方法主要有压缩成张法和造纸法^[2]. 其中,造纸法是二战后由西方国家首先发展起来的一种新型密封材料生产方法(其产品称为抄取板,或密封纸板),具有产量大、效率高、污染小、成本低等优点,是当前最为环保、理想的一种生产工艺^[3].

目前,许多工业发达国家,如美国、日本和德国等,先后研制开发出各种系列无石棉密封垫片^[4-8],旨在将无石棉密封材料推广至各种领域,从而实现全面禁用石棉密封材料. 我国在这方面的研究虽然起步较晚,但是经过国内专家学者十多年的潜心研究,已经取得了显著的成效.

刘美红等^[9]采用胶乳抄取工艺,对不同配方的抄取密封材料进行了拉伸性能、耐介质性能及压缩回弹性能等测试,并进行了比较及分析,制备出了具有良好综合性能的非石棉纤维抄取纸;熊浩、夏新兴等^[10,11]研究了无石棉胶乳抄取板造纸法生产中存在的浆料留着及滤水困难问题以及适用于密封材料的填料;朱磊宁等^[12]以丁腈胶乳为弹性黏合剂,以碳纤维、海泡石纤维、纤维素纤维等为代石棉增强纤维,采用胶乳抄取工艺制备出了无石棉密封材料,并经试验筛选获得了具有良好工艺性能的胶乳抄取无石棉密封材料及其最佳配方.

用于非石棉密封材料的纤维种类有很多,包括芳纶浆粕、纤维素纤维、酚醛纤维及矿物纤维等,其中芳纶浆粕是最常用的增强纤维. 以这些材料制得的密封材料具有良好的综合性能,在某些方面甚至超过了石棉纤维材料. 但由于受所用纤维的制约,其应用仍有一定的局限性,尤其是芳纶纤维价格过高,难以在国内普及推广.

美国 Sterling 公司开发出了专门用于生产非石棉垫片的聚丙烯腈纤维,即腈纶纤维,价格低于芳纶纤维. 由其制得的密封材料在很多性能方面都可与使用芳纶浆粕的密封材料相媲美,其拉伸强度可达 24 MPa. 但在国内并未得到足够重视,有关于腈纶纤维应用在密封材料领域的研究亦鲜有报道.

本研究将腈纶浆粕应用到密封纸板中,以造纸法制备了密封材料,探讨了制备体系的助留助滤性能、腈纶纤维的添加量对所得产品的影响等,以期获得含腈纶纤维密封纸板的最佳工艺.

1 试验部分

1.1 试验原料

硅藻土(SiO_2 含量 90%~94%); 碳酸钙(PCC, 97%); 膨润土(蒙脱石含量 67.65%, QI-BA); 阳离子聚丙烯酰胺(分子量 600~700 万, BASF); 腈纶浆粕(JLP-502 型)、芳纶浆粕(DFP-103 型), 上海兰邦; 丁苯胶乳(Styronal®300 型, 固含量 49%~51%, BASF); 硫酸铝、十二烷基苯磺酸钠(SDBS), 均为分析纯; 硫磺分散体, 自制.

1.2 试验仪器

标准纤维疏解器, NO. SE003 型, 瑞典 L&W 公司; 纸样抄取器, ZQJ1-B 型, 陕西科技大学机械厂; 平板硫化机, XLB 型, 青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司; 电脑自动抗张强度测定仪, L&WSE-062 型, 瑞典 L&W 公司; 压缩回弹试验机, SX-A 型, 咸阳新益摩擦密封设备有限公司; 蠕变松弛测试仪, FY-1 型, 咸阳新益摩擦密封设备有限公司; 马弗炉, SX-2.5-10 型, 北京科伟永兴仪器有限公司; 纤维形态分析仪(Morfi Compact), FS-300 型, 德国 Techpap 公司.

1.3 试验方法

1.3.1 无石棉纤维密封纸板的制备

在疏解后的混合纤维浆料中依次加入填料、硫酸铝、胶乳、硫磺分散体、CPAM 和膨润土, 混合均匀后经纸样抄取器抄造成形; 再经压榨、干燥得到未硫化密封纸板; 最后在平板硫化机中高温加压硫化, 得到硫化密封纸板.

纸板定量为 1 300 g/m². CPAM 和膨润土用量分别为 0.12% 和 0.2% (均以纸张干重计). 硫化工艺为: 一段硫化时间 20 min、压力 3 MPa、温度 110 ℃; 二段硫化时间 30 min、压力 10 MPa、温度 150 ℃.

抄纸配方见表 1 所示.

表 1 无石棉密封纸板的试验配方(按干重计)

组分	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
丁苯胶乳/%	15	15	15	15
硅藻土/%	36	36	36	36
碳酸钙/%	25	25	25	25
硫磺分散体/%	1.5	1.5	1.5	1.5
十二烷基苯磺酸钠/%	0.5	0.5	0.5	0.5
植物纤维/%	10	10	10	10
芳纶浆粕/%	12	8	4	0
腈纶浆粕/%	0	4	8	12

1.3.2 滤水时间的检测

将疏解后的纸料悬浮液加入抄片器的成形圆筒中, 经匀浆辊匀浆后用秒表记录从打开滤水阀门至水全部滤下的时间.

1.3.3 密封纸板的性能检测

- (1)抗张指数测定:根据国家标准 GB/T453-1989 检测密封纸板的抗张力,计算出抗张指数.
- (2)压缩回弹性能测定:根据国家标准 GB3988-1983 检测密封纸板的压缩回弹性能.
- (3)应力松弛率测定:根据国家标准 GB/T20671.5-2006 检测密封纸板的应力松弛率.
- (4)热失重率测定:参考行业标准 JB/T9141.7-1999 检测密封纸板的热失重率.

1.3.4 纤维形态分析^[13]

称取 0.3 g 绝干纤维于标准纤维疏解机中加水至 1 000 mL 后疏解 20 000 转,取 10 mL 纤维悬浮液稀释至 1 000 mL 放入测量容器中,采用 Morfi Compact 进行分析观测.测定 5 000 根以上纤维,从而得出纤维的质均长宽比、弯曲指数、细小纤维含量等参数.

2 结果与讨论

2.1 硫酸铝添加量对密封纸板生产过程的助留助滤影响

以硫酸铝的添加量作为变量,按表 1 中的配方 1 进行抄纸,并测量总留着率.图 1 为硫酸铝添加量对密封纸板总留着率的影响情况.由图 1 可知,随着硫酸铝加入量的增加,总物料留着率明显增大,在 3%时留着率达到 87.58%.这是因为硫酸铝的添加改变了胶体颗粒表面的电性,使非石棉纤维、填料、胶乳间发生凝聚絮凝作用,增加了浆中纤维、填料和细小组分的留着;当添加量继续增加,在 3%到 5%时,留着率几乎不变;在 5%之后出现下降,这是因为过量的硫酸铝导致系统电荷扭转,从而影响了纸料中细小组分的留着.

表 2 为硫酸铝添加量对滤水时间的影响情况.由表 2 可知,当硫酸铝添加量很低时,胶乳吸附性很差,悬浮液呈乳白色,滤水很快;随着硫酸铝添加量的增加,滤水速率逐渐变慢,胶乳吸附性变好,悬浮液变得澄清,成纸匀度先变好后变差.这可能是因为带正电荷硫酸铝使非石棉纤维、填料、胶乳间发生凝聚絮凝,而纸板定量很大,下层最先留下来的纸料由于絮凝作用而紧密结合,对剩余悬浮液产生强烈的机械截留作用.硫酸铝用量越大,絮凝作用越大,从而使胶乳吸附性变好,乳液变得澄清,截留作用越明显,滤水变慢;硫酸铝添加量在 3%以下时,随着添加量增加,纸料悬浮性能变好,成纸两面性减弱,匀度变好;继续增加硫酸铝添加量,滤水速率过慢,纸料悬浮液稳定性变差,产生结块使成纸匀度变差.

综上所述,当硫酸铝添加量为 3%时最为合理.此时,制备过程滤水速率适中;胶乳吸附性好,悬浮液澄清稳定;成纸均匀,质量好;总留着率最大,达 87.58%.

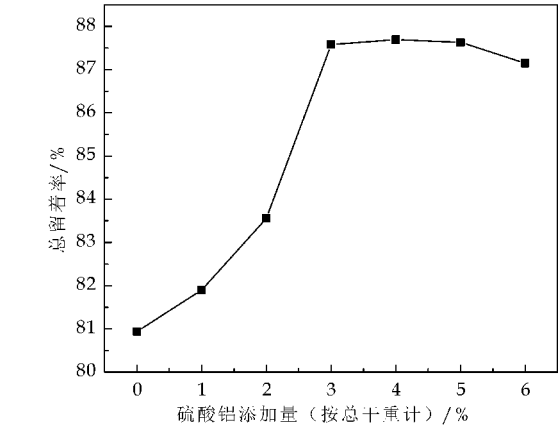


图 1 硫酸铝添加量对总留着率的影响

表 2 硫酸铝添加量对滤水时间的影响

硫酸铝添加量/%	0	1	2	3	4	5	6
滤水时间/秒	3	5	5	7	16	25	34

2.2 腈纶纤维的形态分析

表 3 为两种纤维的 Morfi Compact 分析结果.由表 3 可知,与芳纶浆粕相比,腈纶浆粕纤维的细小纤维含量更大,弯曲指数更小,扭结指数更小,长宽比小.

表 3 两种纤维的 Morfi Compact 分析结果

纤维种类	质均长度/mm	宽度/um	扭结指数/%	细小纤维含量/%
腈纶浆粕	0.726	31.50	40.80	53.8
芳纶浆粕	1.311	30.95	47.85	47.4

细小纤维指长度小于 0.2 mm 的纤维.腈纶浆粕的细小纤维含量高达 53.8%,芳纶浆粕为 47.4%,说明腈纶浆粕的细碎程度较高,比表面积大,活性基团含量多,从而增大与胶乳等其它纸料的结合面积,增强了复合效果.

扭结指数间接反映了纤维的均一性和强韧性,扭结指数越大,均一性与强韧性越差.腈纶浆粕的扭结指数为 40.80%,芳纶浆粕的扭结指数为 47.85%,说明腈纶浆粕的强韧性较好,更有利于密封材料的增强,配抄成纸匀度和强度较好.

长宽比是纤维长度与纤维宽度的比值,反映了成纸时单位面积内纤维之间相互交织的次数.在密封纸板中,长宽比大的纤维可作为骨架纤维,长宽比小的纤维可作为功能性增强纤维.芳纶纤维长宽比较大,约为 42,腈纶浆粕纤维约为 23,说明所制备密封材料中芳纶纤维是骨架纤维,腈纶纤维主要是发挥增强作用.

2.3 腈纶纤维用量对密封纸板性能的影响

2.3.1 腈纶纤维对密封纸板抗张指数的影响

图 2 表示腈纶纤维用量对密封纸板抗张指数的影响情况. 由图 2 可知, 随着腈纶纤维用量的增加, 密封纸板抗张指数呈增加趋势, 当用量在 4%~8% 时增加明显, 在 8% 之后趋于平缓. 这可能是因为腈纶浆粕中的细小纤维含量较大, 表面含有大量极性基团—CN, 与基体具有更好的界面黏合性能, 因此随着用量的增大, 抗张指数明显提高.

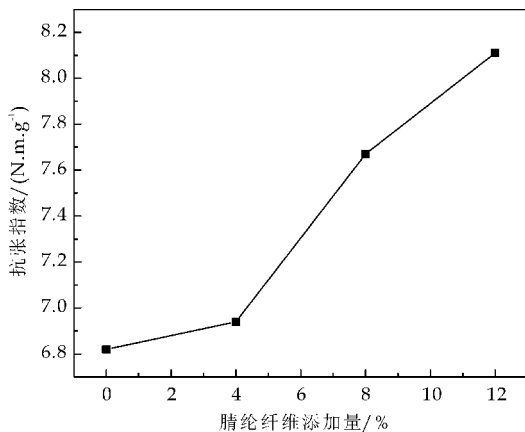


图 2 腈纶纤维加入量对密封纸板抗张指数的影响

2.3.2 腈纶纤维对密封纸板压缩回弹性能的影响

图 3、图 4 分别表示腈纶纤维用量对密封纸板回弹率和压缩率的影响情况. 由图 3~4 可知, 随着腈纶纤维用量的增加, 密封纸板的回弹率呈现先增大后减小的趋势, 当用量在 8% 时达到最大, 为 38.79%; 压缩率呈先减小后增大的趋势, 当用量在 8% 时达到最小, 为 12.23%.

结合表 3, 分析造成图 3、图 4 中试验结果的可能原因是: 腈纶纤维即为聚丙烯腈纤维, 又叫人造羊毛. 纤维自身性能极似羊毛, 弹性较好, 伸长 20% 时回弹率仍可保持 65%, 蓬松卷曲而柔软. 基于腈纶纤维本身弹性较好的特点, 随着腈纶纤维用量的增大, 密封纸板的弹性增大, 导致回弹率增大, 在添加量为 8% 时达到最大. 由于纤维总含量是一定的, 当继续增加用量, 密封纸板中的骨架纤维变少, 受到压力后会产生局部压溃, 变形恢复性能变差, 即回弹率减小.

腈纶浆粕中含有大量细小纤维, 表面含有大量极性基团—CN, 优良的界面结合性能提高了密封纸板抵抗变形的能力, 使密封纸板可压缩性变差. 随着腈纶纤维用量的增加, 密封纸板压缩率减小, 在 8% 时达到最小. 当继续增加用量时, 由于骨架纤维过少, 局部压力导致部分结合点断裂, 从而压

缩率变大.

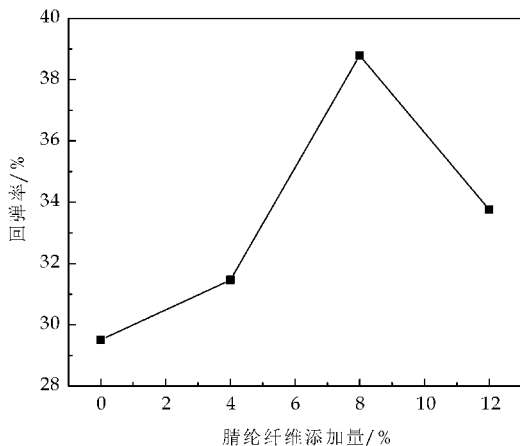


图 3 腈纶纤维加入量对密封纸板回弹率的影响

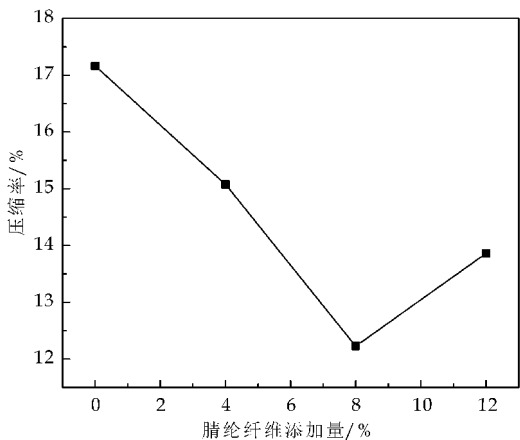


图 4 腈纶纤维加入量对密封纸板压缩率的影响

2.3.3 腈纶纤维对密封纸板蠕变松弛性能的影响

蠕变松弛性能是表征密封材料最重要的性能之一. 它反映了密封材料抵抗应力松弛和变形的能力. 通常蠕变松弛越慢, 应力松弛率越小, 则残余压缩载荷越大, 密封性能越好^[14].

腈纶纤维用量对密封纸板应力松弛率的影响情况如图 5 所示. 由图 5 可知, 随着腈纶纤维用量的增加, 应力松弛率呈逐渐增大的趋势. 当腈纶纤维用量在 0%~8% 之间时增加缓慢, 应力松弛率仅从 30% 增加到了 36%, 在 8% 后增加迅速, 当用量为 12% 时应力松弛率达到了 60%. 这是因为腈纶纤维的耐热性不如芳纶纤维, 因此其抵抗应力松弛和变形的能力较差.

2.3.4 腈纶纤维对密封纸板热失重率的影响

图 6 表示腈纶纤维用量对密封纸板热失重率的影响情况. 由图 6 可知, 600℃ 时的热失重率整体大于 450℃ 时的热失重率, 且都随腈纶纤维加入量的增加而增大, 初始阶段增加趋势明显. 当腈纶

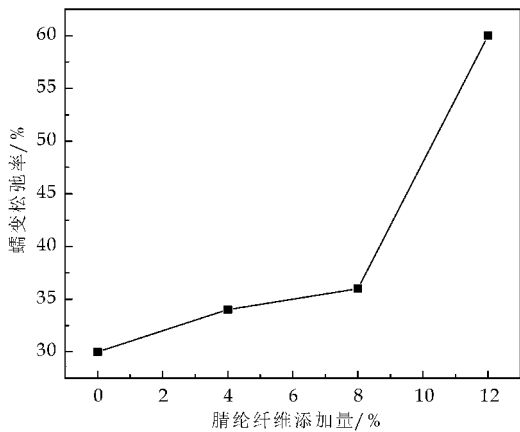


图 5 腈纶纤维加入量对密封纸板应力松弛率的影响

纤维用量从 0% 增加到 8% 时, 450 ℃ 和 600 ℃ 下的热失重率分别增加了 11.9% 和 7.9%, 增大趋势在腈纶纤维用量为 8% 之后趋于平缓, 这进一步说明腈纶纤维的耐热性较差, 在密封材料中不宜添加过多。

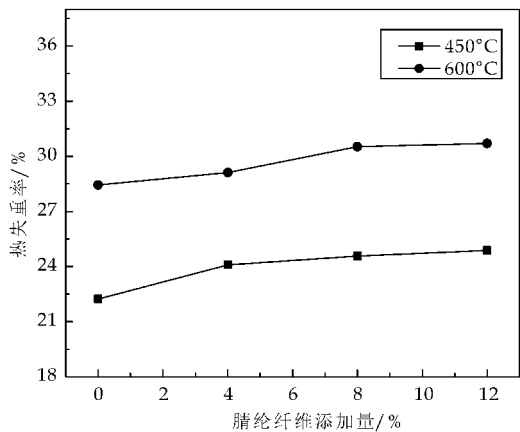


图 6 腈纶纤维加入量对密封纸板热失重率的影响

3 结论

(1) 硫酸铝有效地改善了密封制备过程中的助留助滤, 当添加量为 3% 时最为合理, 此时, 制备过程滤水速率适中; 胶乳吸附性好, 悬浮液澄清稳定; 成纸均匀, 质量好; 总留着率最大, 达 87.58%。

(2) 腈纶纤维和芳纶纤维在密封材料中具有很好的协同互补作用, 芳纶纤维长宽比大, 是密封材

料的优良骨架, 腈纶浆粕的强韧性更好, 更有利于密封材料的增强, 配抄成纸匀度和强度更好。

(3) 随着腈纶纤维用量的增加, 密封纸板抗张指数呈增加趋势, 回弹率先增大后减小, 压缩率先减小后增大的趋势, 含腈纶纤维密封材料的压缩回弹性能整体好于不含腈纶纤维材料。

然而, 由于腈纶纤维的耐热性较差, 会导致密封纸板应变松弛率和热失重率增大, 这说明适量的腈纶纤维对密封纸板的性能有所改善, 但不宜添加过多。

参考文献

- [1] 陈照亮, 杨俊杰, 金春姬, 等. 我国石棉的安全性分析及对策研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2007, 3(2): 36-42.
- [2] Randall J. Rogers, Richard P. Foster, Kimberly L. Waster. Considerations in the formulation of gasket materials[J]. Tappi, 1991(9): 127-132.
- [3] Robert Alone Lancaster. Gasket paper[P]. UK: 2138854A, 1984-10-31.
- [4] Tracy Douglas H, Otto Jeffrey B, Arnio Bruce M, et al. Compressible soft asbestos free gasket material[P]. United States Patent: 4387178, 1983-07-07.
- [5] Hargreaves. Flexible, asbestos-free gasket material[P]. United States Patent: 4529653, 1985-07-16.
- [6] Nakao. Asbestos-free composition for gaskets containing an oil absorbent agent and gaskets including the composition[P]. United States Patent: 5443887, 1995-08-22.
- [7] Bauer. Asbestos-free material for use as sealing, damping and/or separating element [P]. United States Patent: 4977205, 1990-12-11.
- [8] Hall. Non-asbestos flexible sheet material[P]. United States Patent: 5527599, 1996-06-18.
- [9] 刘美红, 蔡仁良, 谢苏江, 等. 非石棉胶乳抄取密封材料的性能研究[J]. 机械工程材料, 2005, 29(1): 34-36.
- [10] 熊 浩, 夏新兴. 无石棉胶乳抄取板助留助滤性能的研究[J]. 造纸科学与技术, 2011, 28(1): 39-42.
- [11] 熊 浩, 夏新兴. 非石棉胶乳抄取板中的填料[J]. 黑龙江造纸, 2010, 38(1): 33-36.
- [12] 朱磊宁, 谢苏江, 万凤岭. 胶乳抄取碳纤维增强无石棉密封材料配方研究[J]. 非金属矿, 2005, 28(2): 54-57.
- [13] 江 明, 张美云, 陆赵倩, 等. 对位芳纶沉析纤维及其纸基材料性能的研究[J]. 中国造纸, 2014, 33(3): 22-26.
- [14] 张燕燕, 陈君若, 刘美红, 等. 无石棉密封材料蠕变松弛性能的研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2007(1): 54-56.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0018-05

纳米晶体纤维素对淀粉基复合薄膜性能的影响

杜 敏¹, 姜 桥¹, 李新平¹, 张 丹²

(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. 九龙纸业(乐山)有限公司, 四川 乐山 614900)

摘 要:以漂白阔叶木纤维为原料,采用浓硫酸水解法制备了纳米晶体纤维素(NCC),并通过粒径测定、Zeta 电位分析等对 NCC 的性能进行了测试.采用流延刮膜法制备了淀粉/NCC 复合薄膜,通过测定复合薄膜的结晶性能、力学性能、热性能和功能性等研究了 NCC 的添加对薄膜性能的影响.研究结果显示:浓硫酸水解法制得的 NCC 溶液为胶体溶液,其 Zeta 电位为 -33.7 mV,平均粒径为 202.6 nm;随着 NCC 添加比例的增加,复合薄膜的结晶度有所增加,热稳定性和透明度下降,拉伸强度先增加后下降,当 NCC 添加 8%时,其拉伸强度增加到最大值 3.69 MPa,较纯淀粉薄膜增加了 46.43%;NCC 可以赋予薄膜更好的耐水性和水蒸气阻隔能力,当 NCC 添加 10%时,吸湿率下降到 60.34%,水蒸气透过量下降到 236.78 g/24h·m²,分别较纯淀粉薄膜下降了 11.93%和 28.71%.

关键词:NCC; 淀粉; 复合薄膜; 拉伸强度; 吸湿率

中图分类号:TQ353.1 **文献标志码:**A

Effect of nanocrystal cellulose on the properties of starch-based film

DU Min¹, JIANG Qiao¹, LI Xin-ping¹, ZHANG Dan²

(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. Nine Dragons paper (Leshan) Co., Ltd., Leshan 614900, China)

Abstract: Taking Bleached Hardwood Fiber (BHF) as raw material, nano-crystals cellulose (NCC) was prepared using the method of acid hydrolysis by concentrated sulfuric acid. By measuring the diameter and Zeta potential of the NCC, the properties of NCC were measured. Starch/NCC composite film was prepared using the method of tape casting. By measuring the changes of crystal properties, mechanical properties, thermal properties and functionality of the composite film, the effect of the NCC on film properties was studied. The results showed that the solution of NCC prepared by concentrated sulfuric acid hydrolysis was colloidal solution. The Zeta potential of the solution was -33.7 mV, and the average particle size was 202.6 nm. With the increasing proportion of NCC, the crystallinity of the composite film increased, thermal stability and light transmittance declined, tensile strength of the composite film first increased and then decreased. When the NCC added 8%, the tensile strength in-

* 收稿日期:2015-06-01
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2015JM3083); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201410708004)
作者简介:杜 敏(1976—),女,浙江嵊州人,讲师,博士,研究方向:植物资源化学

creased to a maximum of 3.69 MPa, increased by 46.43% compared with the pure starch films. NCC could give the film better water resistance and vapor barrier capability. When the NCC added 10%, the ratio of moisture absorption dropped to 60.34% and the water vapor transmission dropped to 236.78 g/24 h · m², decreased by 11.93% and 28.71% compared with the pure starch films respectively.

Key words: NCC; starch; composite film; tensile strength; moisture absorption

0 引言

随着社会的发展,塑料已经成为工业、农业、交通运输业、国防等各个领域不可或缺的基本材料。塑料需求量正逐年上升,预计到2016年全球塑料需求将达到2.92亿吨^[1]。塑料的大量使用,特别是包装袋、饮料瓶、农用地膜等一次性塑料制品的大量使用,其所带来的“白色污染”给环境保护造成了巨大的压力^[2,3]。随着限塑令的实施以及石油资源的日益短缺,寻找环境友好的可替代原料,制备出可降解塑料已经成为国内外关注的热点^[2-6]。

淀粉是一种天然高分子材料,具有可生物降解、来源广泛且价格低廉等优点,且可以通过分子改性而使其具有一定的热塑性。因此,淀粉基材料被广泛地开发成可降解的包装材料、一次性餐具、薄膜和垃圾袋等^[3-6]。但与传统塑料相比,淀粉基降解材料的力学性能和耐水性较差,因此,往往需要对淀粉进行改性处理,而共混改性则是最常用的改性方法之一^[3,7]。

纤维素是自然界中最丰富的天然高分子聚合物,经酸水解或酶水解可制得纳米微晶纤维素(Nanocrystal Cellulose, NCC)。NCC具有刚性棒状结构,一般直径在1~100 nm,长度在数十至数百纳米,是纤维素的最小物理结构单元。NCC具有高结晶度、高机械强度、可生物降解等优点,可作为纳米增强剂用于复合材料的制备^[8-11]。

本文主要以漂白阔叶木纤维为原料,采用浓硫酸水解法制备NCC,并通过粒径测定仪、Zeta电位测定仪等对NCC的性能进行了测试。将制备获得的NCC以一定的比例和淀粉混合制备淀粉/NCC可降解复合薄膜,通过测定复合薄膜结晶性能、力学性能、热性能以及功能性的变化等研究了NCC添加对淀粉基复合薄膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及药品

漂白阔叶木浆板,实验室提供;玉米淀粉、浓硫酸、甘油等均为市售商品。

1.2 实验方法

1.2.1 NCC制备

漂白阔叶木浆板浸泡2小时后经标准纤维疏解机(SE003型,瑞典)疏解10 min,挤干水分,然后按固液比1:10加入质量分数为65%的浓硫酸,搅拌均匀后在45℃恒温水域中处理1小时,离心分离去掉上清液,得到的水解纤维素在蒸馏水中透析至pH接近中性,最后用高压均质机(HP-4L型,兰州)处理4次,即得到NCC溶液。取出少量NCC溶液干燥并计算其固含量,其余保存备用。

1.2.2 NCC粒径分析

取少量制备好的NCC溶液加蒸馏水稀释至一定浓度,在激光粒度分析仪(BT-9300H型,丹东)上分析其粒径分布。

1.2.3 Zeta电位分析

将NCC溶液搅拌均匀后,在Zeta电位测定仪(SZP-06型,德国)上进行测定。

1.2.4 淀粉/NCC薄膜制备

取一定质量的淀粉,加水搅拌均匀后加入一定量的NCC溶液,使其总固含量保持一定的值。加入2 g甘油,再加水至浓度为8%,搅拌均匀后在80℃的恒温水浴锅中加热糊化30分钟,继续保温30分钟后取出,冷却至50℃,真空脱气后用流延刮膜法在玻璃板上成膜,室温自然晾干后揭膜,保存备用。

1.2.5 结晶度测定

采用广角X射线衍射仪(D/max2000PC型,日本理学)测定。

1.2.6 拉伸强度测定

膜的拉伸强度按照国家标准GB/T1040.3-2006^[12],在电子万能材料试验机(PT-1036型,台湾)上进行测定。拉伸速度为300 mm/min,样品预先在75%相对湿度下平衡水分3天。每个样品测定3个纵向、3个横向,取平均值。

拉伸强度计算公式如下:

$$TS = \frac{F}{Wb} \quad (1)$$

式(1)中:TS—拉伸强度(MPa);F—试样拉伸至断裂过程中出现的最大力值(N);W—试样的宽

度(mm);*b*—试样的厚度(mm).

1.2.7 热性能测定

采用 TGA Q500 型热重分析仪进行测试. 氮气保护流速为 40 mL/min, 升温速度为 10 ℃/min, 升温范围为室温~500 ℃.

1.2.8 吸湿性测定

参照 GB1034-70^[13], 将复合薄膜裁成尺寸为 25 mm×20 mm 的试样, 在 80℃下干燥至恒重后称重, 重量记为 *m*₁; 然后将试样放在盛有氯化钠饱和溶液的干燥器内(相对湿度为 75%), 48 h 后取出样品迅速称重, 并记为 *m*₂. 按公式(2)计算吸湿率, 即单位质量的试样吸收水分的百分含量.

吸湿率(%) = $\frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$ (2)

1.2.9 透湿性测定

参照 GB1037-88^[14]进行测定.

水蒸气透过量(WVT) = $\frac{24 \cdot \Delta m}{A \cdot t}$ (3)

式(3)中: WVT 为水蒸气透过量, g/m²·24h; *t* 为质量增量稳定后的两次间隔时间, h; *m* 为 *t* 时间内的质量增量, g; *A* 为试样透水蒸气的面积, m².

1.2.10 透光率测定

将薄膜裁成 30 mm×10 mm 的矩形样条, 贴于比色皿内表面, 用可见分光光度计(722S 型, 上海)测其在波长 650 nm 下的透光率.

2 结果与讨论

2.1 NCC 的性能测试

2.1.1 NCC 的表观特性

实验所得的 NCC 溶液泛淡蓝色光, 用手电筒照射时, 有丁达尔现象发生, 见图 1 所示, 说明该溶液为胶体溶液.



图 1 丁达尔现象

2.1.2 NCC 溶液的 Zeta 电位分析

由表 1 可知, 实验测得 NCC 胶体溶液的 Zeta 电位为 -33.7 mV, 原料(阔叶木浆料)的 Zeta 电位为 -20.4 mV, 所以经水解处理后制得的 NCC 溶液较原纤维具有更高的 Zeta 电位(绝对值). 这是因为在水解过程中, 硫酸酯化了 NCC 表面的羟基, 使其表面带有更多负电荷^[15]. 高的 Zeta 电位增加了粒子间的排斥力, 从而使得 NCC 胶体溶液可以稳定存在.

表 1 NCC 溶液 Zeta 电位比较

	NCC 溶液	纤维溶液
Zeta 电位/mV	-33.7	-20.4

2.1.3 NCC 的粒径分布

由图 2 可知, NCC 的粒径分布较宽, 范围在 20~600 nm, 平均粒径为 202.6 nm. 这主要是因为 NCC 具有刚性棒状结构, 虽然一般直径在 1~100 nm, 但长度在数十至数百纳米, 所以平均粒径在 20~600 nm, 符合 NCC 的形状和尺寸特点.

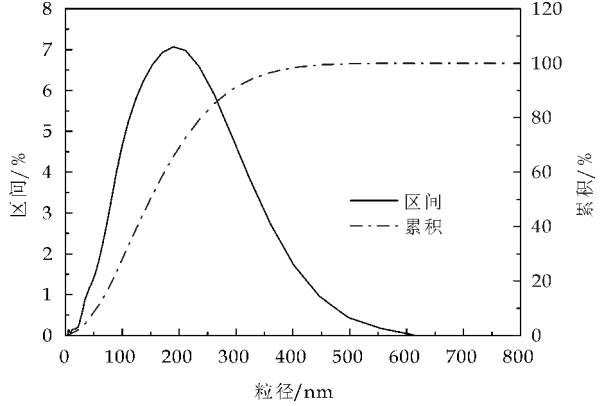


图 2 NCC 的粒径分布图

2.2 NCC 对薄膜性能的影响

2.2.1 NCC 对薄膜结晶性能的影响

图 3 为不同 NCC 添加量复合薄膜的 XRD 曲线, 表 2 是复合薄膜的结晶度. 从图 3 可知, 纯淀粉的 XRD 衍射曲线在 2θ=15°~25°之间有若干小的衍射峰, 而随着 NCC 添加比例的增加, 衍射峰的位置逐渐向右偏移, 衍射峰的面积亦明显增大; 而由表 2 可知, 复合薄膜的结晶度逐渐增加.

表 2 复合薄膜结晶度的变化

NCC 添加比例/%	0	2	6	10
结晶度/%	38.87	40.53	48.65	57.14

2.2.2 NCC 对薄膜力学性能的影响

由图 4 可知, 随着 NCC 添加比例的增加, 复合薄膜的拉伸强度先增加后降低. 当 NCC 添加 8% 时, 拉伸强度增加到最大值 3.69MPa, 较纯淀粉薄膜增加了 46.43%; 当 NCC 用量增加到 10% 时, 拉伸强度为 3.42MPa, 较 8% 用量时有所降低, 但仍

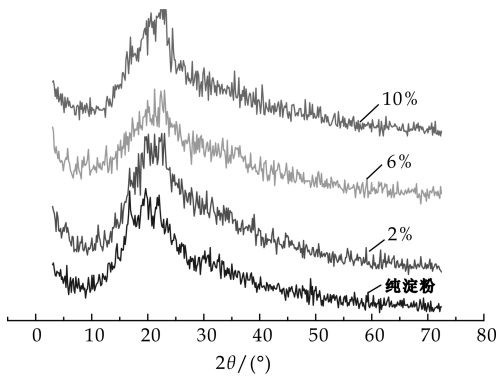


图 3 复合薄膜的 XRD 曲线

然较纯淀粉薄膜增加了 35.71%。可见,NCC 可以起到很好的增强作用,但随着 NCC 添加量的增加,一定固含量的薄膜当中淀粉的比例则下降,成膜性受到影响,所以会造成薄膜的拉伸强度反而下降。

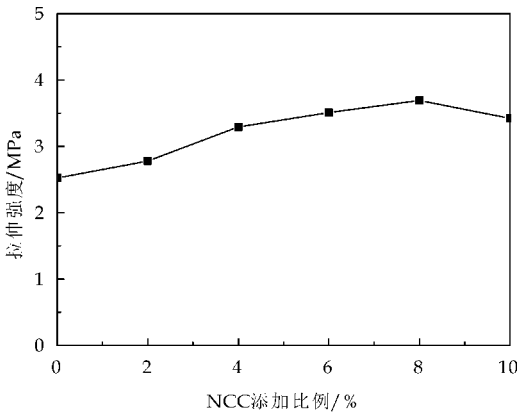


图 4 NCC 添加比例对薄膜力学性能的影响

2.2.3 NCC 对薄膜热性能的影响

图 5 为不同 NCC 添加量复合薄膜的热重曲线。由图 5 可知,纯淀粉的初始热降解温度约为 265 ℃,纯 NCC 的初始热降解温度约为 220 ℃,说明淀粉较 NCC 具有更佳的热稳定性。因此,随着 NCC 添加比例的增加,复合薄膜的初始热降解温度不断下降,热稳定性下降,当 NCC 添加 10% 时,初始降解温度下降到 255 ℃。

2.2.4 NCC 对薄膜透明度的影响

淀粉/NCC 复合薄膜的透光率变化如图 6 所示。由图 6 可知,添加 NCC 后,复合薄膜的透光率较纯淀粉薄膜有所下降,且随着添加比例的增加,下降幅度增加。当 NCC 添加 10% 时,透光度下降到 47.62%,较纯淀粉薄膜下降了 21.70%。

2.3 NCC 对薄膜功能性的影响

2.3.1 NCC 对薄膜吸湿性的影响

图 7 为淀粉/NCC 复合薄膜在 75% 湿度下放置 48 小时后的吸湿率,随 NCC 添加比例的变化情

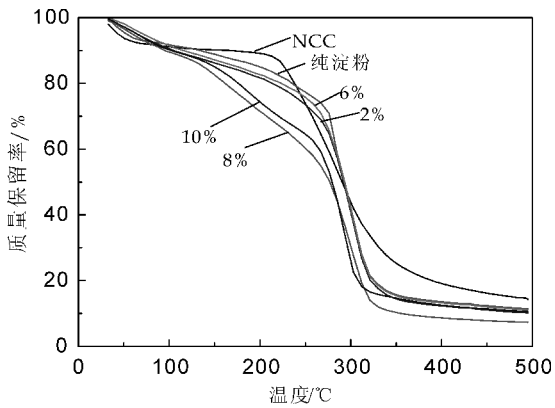


图 5 NCC 添加比例对薄膜热性能的影响

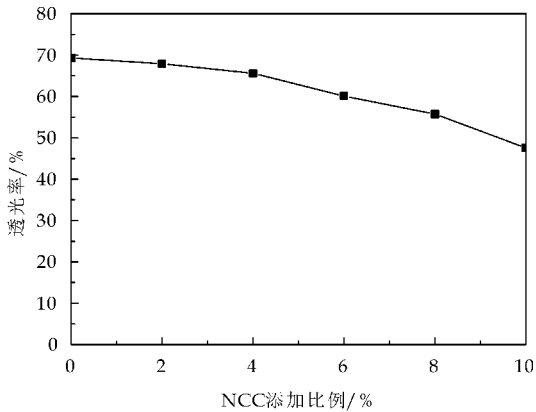


图 6 NCC 添加比例对薄膜透光率的影响

况。由图 7 可知,淀粉/NCC 复合薄膜的吸湿率较纯淀粉薄膜有所降低,当 NCC 添加 2% 时,吸湿率由纯淀粉薄膜的 68.51% 下降到 64.33%,下降了 6.10%;当 NCC 添加 10% 时,吸湿率下降到 60.34%,下降了 11.93%。虽然淀粉和纤维素大分子都含有三个游离羟基,具有一定的吸湿性,但 NCC 的吸湿性比淀粉弱^[16]。因此,NCC 的添加可以在一定程度上降低淀粉基薄膜的吸湿性。

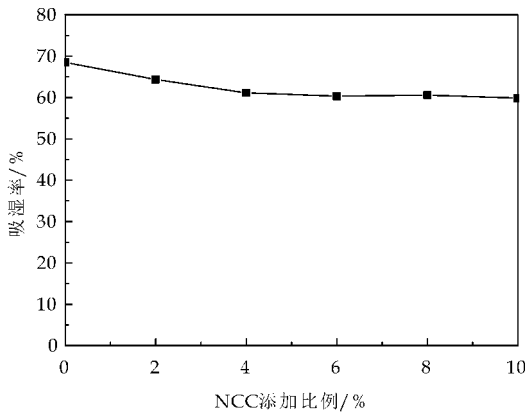


图 7 NCC 添加比例对薄膜吸湿率的影响

2.3.2 NCC 对薄膜透湿性的影响

食品、医药、精密仪器等包装都要求薄膜具有较好的水蒸气阻隔能力,即较低的透湿性。图 8 为

添加不同比例 NCC 后复合薄膜水蒸气透过量的变化情况。由图 8 可知,随着 NCC 添加量的增加,复合薄膜的水蒸气透过量不断减小,当 NCC 添加 10% 时,水蒸气透过量由纯淀粉薄膜的 $332.12 \text{ g}/24 \text{ h} \cdot \text{m}^2$ 降低到 $236.78 \text{ g}/24 \text{ h} \cdot \text{m}^2$,下降了 28.71%。

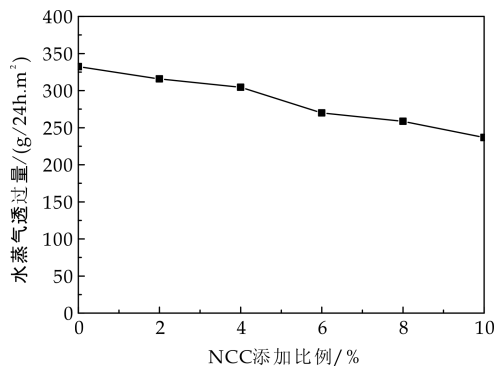


图 8 NCC 添加比例对薄膜透湿性的影响

3 结论

(1) 以漂白阔叶木纤维为原料,采用浓硫酸水解法制备获得的 NCC 溶液为胶体溶液,其 Zeta 电位为 -33.7 mV ,平均粒径为 202.6 nm 。

(2) 采用流延刮膜法制备了淀粉/NCC 复合薄膜。随着 NCC 添加比例的增加,复合薄膜的结晶度逐渐增加,热稳定性和透明度不断下降;拉伸强度先增加后下降,当 NCC 添加比例为 8% 时,拉伸强度增加到最大值 3.69 MPa ,较纯淀粉薄膜增加了 46.43%。

(3) 淀粉/NCC 复合薄膜的吸湿率和透湿性都较纯淀粉薄膜有所降低。当 NCC 添加 10% 时,吸湿率下降到 60.34%,较纯淀粉薄膜下降了 11.93%;水蒸气透过量下降到 $236.78 \text{ g}/24 \text{ h} \cdot \text{m}^2$,较纯淀粉薄膜下降了 28.71%。

参考文献

- [1] 刘朝艳,宁 军,朱永茂,等. 2012~2013 年世界塑料工业进展[J]. 塑料工业,2014,42(3):1-41.
- [2] 胡 静,容 腾,容敏智,等. 蓖麻油基泡沫塑料生物降解分子机制初探[J]. 高分子学报,2014(2):276-285.
- [3] 王金永,赵有斌,林亚玲,等. 淀粉基可降解塑料的研究进展[J]. 塑料工业,2011,39(5):13-17.
- [4] 马 欢,薛 娟,刘 萍,等. 淀粉基生物可降解薄膜的沼气发酵特性研究[J]. 农业机械学报,2015,46(3):180-185.
- [5] 钱伯章,朱建芳. 生物可降解塑料发展现状与前景[J]. 现代化工,2008,28(11):82-87.
- [6] Tang X Z, Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 85: 7-16.
- [7] 汪秀丽,张玉荣,王玉忠. 淀粉基高分子材料的研究进展[J]. 高分子学报,2011(1):24-37.
- [8] 叶代勇. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展,2007,19(10):1 568-1 575.
- [9] 吴伟兵,张 磊. 纳晶纤维素的功能化及应用[J]. 化学进展,2014,26(2/3):403-414.
- [10] 吴伟兵,庄志良,戴红旗. 纳晶纤维素的研究进展[J]. 中国造纸学报,2013,28(4):57-62.
- [11] 李培耀,宋国君,亓 峰,等. 纳米纤维素晶须及其在纳米复合材料中的应用进展[J]. 现代化工,2006,26(增刊):96-99.
- [12] GB/T1040.3-2006. 塑料拉伸性能的测定第 3 部分:薄膜和薄片的试验条件[S].
- [13] GB1034-70, 塑料吸水性试验方法[S].
- [14] GB1037-88. 塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法[S].
- [15] 李本刚,姜 丹,苏彩云,等. 热塑性淀粉/NCC 纳米复合薄膜的制备及性能[J]. 化工新型材料,2011,39(3):103-105.
- [16] Stromme M, Mhrranyan A, Ek R, et al. Fractal dimension of cellulose powders analyzed by multilayer BET[J]. Adsorption of Water and Nitrogen. J. Phys. Chem, 2003, 107(51):14 378-14 382.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0023-05

石灰调理对污泥脱水性能的影响

丁绍兰, 曹 凯, 董凌霄

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以污泥滤饼含水率和比阻(SRF)作为评价指标,改变石灰与 PAM 的添加顺序及投加比例,研究石灰、PAM 及石灰与 PAM 联合调理对污泥脱水性能的影响.实验结果表明,石灰与 PAM 有效降低了 SRF 和滤饼含水率,联合调理能改善污泥脱水性能,且 PAM 与石灰的投加顺序对改善污泥的脱水性能影响不大.单独投加石灰的最佳投药量为 0.25 g/100 mL,污泥比阻由原泥的 6.43×10^{13} m/kg 下降到 1.85×10^{13} m/kg,石灰投加量为 2.0 g/100 mL 时,离心和抽滤后泥饼含水率由原泥的 97.5% 分别降低到 80.4% 和 57.8%;先投加 100 mg/L 的 PAM 后投加 2 g/100 mL 的石灰,污泥比阻由原泥的 6.43×10^{13} m/kg 下降到 0.65×10^{13} m/kg,离心和抽滤后泥饼含水率由原泥的 97.5% 分别降低到 81.8% 和 57.7%.

关键词:石灰;含水率;脱水性能;污泥比阻

中图分类号:X703 **文献标志码:**A

The influence of lime regulate on the dewaterability of sewage sludge

DING Shao-lan, CAO Kai, DONG Ling-xiao

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

Abstract: The paper studied the effect of lime, flocculants PAM and lime combined with PAM on the dewaterability of sewage under the conditions of changing the sequence and proportion of lime and PAM, using some evaluation indexes, i. e., water content of dewatered sludge and specific resistance of filtration (SRF). The results show that adding flocculants PAM or lime can reduce SRF and water content of dewatered sludge, lime combined with PAM can improve sludge dewatering properties, but the sequence of lime and PAM has little effect on improving sludge dewatering performance. When conditioning sludge by lime individually, the best addition amount was 0.25 g/100 mL, the SRF is reduced from 6.43×10^{13} m/kg to 1.85×10^{13} m/kg. when the addition amount of lime was 2 g/100 mL, the water content in dewatered sludge by the centrifuge and the suction filter are reduced from 97.5% to 80.4%, 57.8%, respectively. When conditioning sludge by lime combined with flocculants PAM and adding 100 mg/L PAM before the addition of 2 g/100 mL lime, the SRF is reduced from 6.43×10^{13} m/kg to 0.65×10^{13} m/kg, and the water content in sludge dewatered by the centrifuge

* 收稿日期:2015-05-03
基金项目:国家自然科学基金项目(21347004)
作者简介:丁绍兰(1963—),女,山西襄汾人,教授,博士,研究方向:污染防治、清洁生产、分析检测技术

and the suction filter are reduced from 97.5% to 81.8%,57.7%, respectively.

Key words:lime; water content; dewaterability; SRF

0 引言

国家环保要求日益严格,废水处理范围不断扩大,处理程度不断深入,同时产生的污泥数量也随之剧增.污泥具有双面性:一方面污泥中含有氮磷等营养物质和大量有机质,使其具备了制造肥料和作为燃料的基本条件;另一方面污泥中又含有大量病原菌,寄生虫和生物难降解物质以及较多的重金属离子和有毒有害物质^[1].因此若任意堆放污泥而不进行有效处理处置将对环境和人类以及动物健康造成较大的危害.污泥处理的投资和运行费用巨大是大量污泥得不到处置的原因之一,污泥的处理费用可占整个污水处理厂投资及运行费用的 30%~50%^[2].污泥之所以比较难处理,最主要的原因就是其含水率高达 99%以上,如此高的含水率导致了污泥体积庞大,流动性强,因此难以运输储存,另外,污泥的高含水率也降低了污泥的热值,增大了资源利用的难度.因此,污泥脱水成为污泥处理处置的瓶颈问题^[3].

目前使用的污泥脱水技术概括起来主要为物理脱水(污泥浓缩、机械脱水、热处理法及冷冻法等)和化学调理脱水(化学混凝法)两大类.污泥浓缩最常用的方法有:重力浓缩、气浮浓缩和离心浓缩等^[4].污泥经过浓缩后,含固率提高到 5%~10%,为污泥的进一步脱水提供了基本的条件^[5].机械脱水有压滤脱水法、真空吸滤脱水法和离心脱水法^[6].一般来说,进行机械脱水的污泥,其比阻值在 $1\sim4\times10^8\text{ s}^2/\text{g}$ 之间较为经济,CST 值 $<20\text{ s}$.而化学混凝法操作简单,投资成本较低,调理效果较稳定,是目前比较合理的方法.采用的化学凝聚剂主要有有机高分子絮凝剂和无机凝聚剂.阳离子型 PAM 的混凝效果好,形成的污泥絮体大,但是预处理药剂费用较昂贵.无机凝聚剂中铁盐-石灰法最为常用,主要是因为药剂费用较低.但是关于表面活性剂与石灰联合调理的研究报道比较少.

本文改变石灰与 PAM 的添加顺序及投加比例,探索石灰与 PAM 联合调理对污泥脱水性能的影响,使用无机的石灰代替部分有机的 PAM,克服 PAM 药剂费用高的问题,得到石灰与 PAM 联合调理污泥的最佳方案,为污水处理厂污泥脱水提供参考.

1 材料与方法

1.1 污泥样品

污泥取自西安市第五污水处理厂二沉池浓缩污泥.污泥取回后立即放入 4℃冰柜中冷藏.污泥的基本性质测定采用城市污水处理厂污泥检验方法^[7](CJ/T221-2005).表 1 列出了实验所取浓缩污泥基本特性.

表 1 污泥的基本特性

密度 /(g/mL)	含水率 /%	pH	比阻 /(10^{13} m/kg)
1.006	97.518 5	7.59	6.43
1.006	97.560 5	7.6	6.43

1.2 测试项目及方法

表 2 列出了该实验中一些指标的测定方法.

表 2 指标的测定方法

测定项目	测定方法
SRF	自制污泥比阻测定装置
滤饼含水率	重量法
pH	电极法
COD	重铬酸钾法

1.3 污泥调理

烧杯中各取一定量的污泥,分别投加不同量的石灰和 PAM,然后使用六联搅拌器进行搅拌.加入石灰后,300 r/min 搅拌 2 min,然后 150 r/min 搅拌 8 min.加入 PAM 后,300 r/min 搅拌 10 min,然后 150 r/min,搅拌 20 min.测定调理后污泥的污泥比阻并进行离心及抽滤脱水实验测定泥饼含水率、滤液 COD 及 pH.

2 结果与讨论

2.1 石灰调理对污泥脱水性能的影响

2.1.1 石灰投加对污泥比阻的影响

向含水率 97.5%的 100 mL 污泥中依次投加 0,0.05 g,0.1 g,0.2 g,0.25 g,0.5 g,1.0 g,1.5 g,2.0 g 的石灰,比阻结果如图 1 所示.

从图 1 看出,石灰调理污泥明显降低了污泥的比阻,且随着石灰投加量的增大,污泥比阻整体呈下降趋势.但在石灰投加量小于 0.25 g/100 mL 的范围内,投加石灰后污泥比阻下降的幅度较大,当石灰投加量大于 0.25 g/100 mL 时,污泥比阻下降平缓.因此,从经济角度出发,石灰调理污泥石灰的

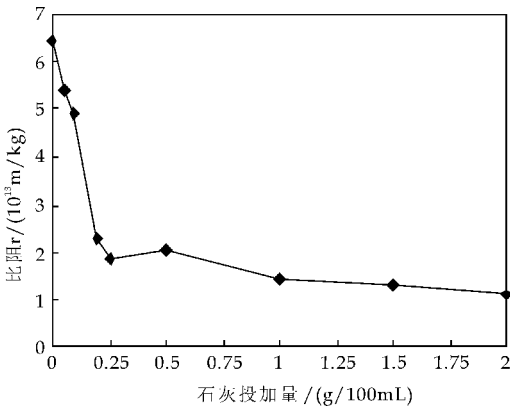


图 1 污泥比阻随石灰投加量的变化

最佳投药量是 0.25 g/100 mL. 当石灰投加量为 0.25 g/100 mL 时,污泥比阻由原泥的 6.43×10^{13} m/kg 下降到 1.85×10^{13} m/kg.

2.1.2 石灰投加对泥饼含水率的影响

投加不同量的石灰分别真空抽滤和以不同转速离心 20 min,泥饼含水率变化情况如图 2 所示.

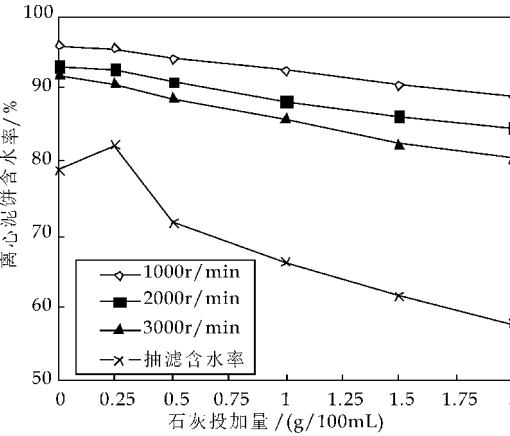


图 2 离心和抽滤对石灰调理后泥饼含水率的影响

从图 2 可以看出,同样的离心转速,石灰调理后污泥的含水率均比原泥低. 离心转速相同时,随着石灰投加量的增加,泥饼含水率的降低幅度也在增加;当石灰的投加量相同时,离心转速越大,离心后泥饼的含水率越低,且离心机转速从 1 000 r/min 增加到 2 000 r/min 时泥饼含水率的降低幅度较离心机转速从 2 000 r/min 增加到 3 000 r/min 时泥饼含水率的降低幅度大. 从图中可知在石灰投加量为 2 g/100 mL,转速为 3 000 r/min 的条件下离心后泥饼含水率从原泥的 97.5% 降低到 80.4%,降低了 17.5%.

随着投加石灰量的增加,真空抽滤 20 min 后泥饼含水率降低幅度增大. 当石灰投加量为 2 g/100 mL 时,抽滤后泥饼含水率从原泥的 97.5% 降低到 57.8%,降低了 40.7%. 从图可见,石灰调理

污泥,在离心转速为 3 000 r/min 时,相同时间内抽滤比离心的脱水效果好.

污泥中投加一定量生石灰,产生的 Ca^{2+} 能中和污泥胶体颗粒所带的负电使之脱稳,从而降低污泥颗粒间的排斥作用,压缩原有污泥间的双电层结构,颗粒凝聚度增大. 且阳离子、无机颗粒和胞外聚合物的相互作用,促进活性污泥中絮体的形成及沉降^[8]. 同时,石灰在污泥中形成多孔网格状骨架,为水分提供通道,从而提高污泥中水的分离能力.

综上所述,相对较低的转速、高的投药量和相对较高的转速、低的投药量下离心可以达到相同的脱水效果. 从节能角度出发可以采用低转速高投药量,当考虑减小泥饼固体质量时可采用高转速低投药量.

2.2 阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)对污泥脱水性能的影响

2.2.1 CPAM 对污泥比阻的影响

向污泥含水率 97.3% 的污泥中依次投加 0 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L、120 mg/L 的絮凝剂 CPAM,测定污泥比阻,确定絮凝剂 PAM 的最佳投加量,结果如图 3 所示.

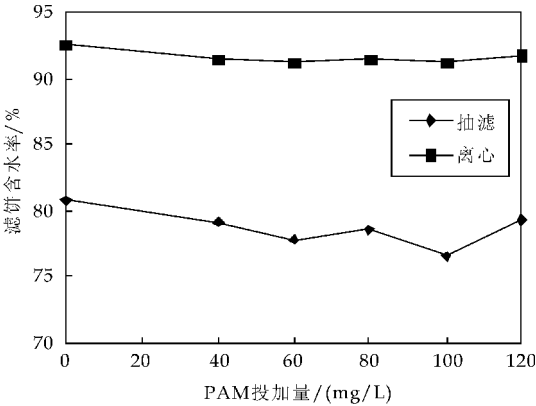


图 3 污泥比阻随 PAM 投加量的变化

从图 3 中可以看出,随着 PAM 投加量的增加,污泥比阻值先降低后升高,但均比原泥比阻低. 说明采用 PAM 絮凝有一个最佳投加量,超过此值则絮凝效果下降. 因为 PAM 是一种高效的有机高分子絮凝剂. 在絮凝过程中,当高分子浓度较低时,吸附在颗粒表面上的高分子长链可能同时吸附在另一个颗粒的表面,通过架桥方式将两个或更多的微粒连在一起,从而导致絮凝^[9]. 本实验采用的 PAM 为阳离子型,在起吸附架桥作用的同时,还可对带负电荷的污泥胶体颗粒产生电中和作用,获得更好的絮凝效果^[10]. 但是如果投加过量,溶液中高分子浓度过高,使颗粒表面完全被所吸附的高分子覆盖,架桥作用大大减弱,而且过

量的阳离子会使污泥颗粒又带上了正电荷,重新相互排斥,絮凝效果快速下降^[11].当PAM投加量为100 mg/L时,污泥比阻从原泥的 6.43×10^{13} m/kg 降到 3.80×10^{13} m/kg,降低了40.9%.PAM最佳投加量为100 mg/L.故在后续石灰与PAM联合调理污泥实验中,PAM的投加量取100 mg/L.

2.2.2 PAM 投加对泥饼含水率的影响

投加不同量的PAM在3 000 r/min离心20 min及真空抽滤20 min泥饼含水率情况如图4所示.

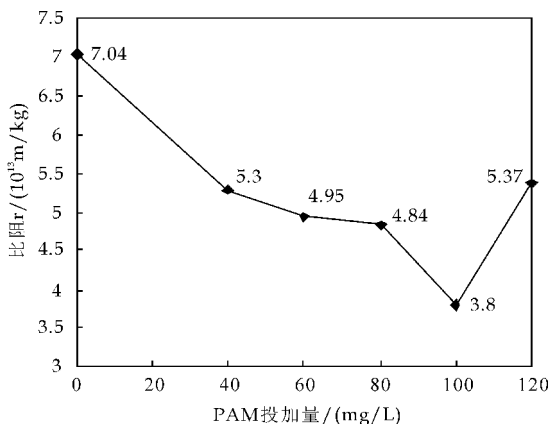


图4 泥饼含水率随PAM的投加量的变化

从图4可以看出,相比原泥直接离心和抽滤脱水,PAM絮凝污泥离心和抽滤后泥饼含水率更低.随着PAM投加量的增加,离心后泥饼的含水率及抽滤后泥饼的含水率均呈下降趋势,但离心含水率降低趋势不明显.且PAM投加量为100 mg/L时,离心和抽滤后泥饼含水率最低,离心后泥饼含水率从原泥的97.5%下降到91.2%,降低了6.5%;抽滤后泥饼含水率下降到76.6%,降低了21.4%.图中也可发现在投加PAM对污泥进行调理的情况下,在离心转速为3 000 r/min,相同时间内抽滤的脱水效果比离心的脱水效果好.这与投加石灰时的结果是一致的.原因在于离心脱水当离心力撤销时,污泥存在一种膨胀,使得瞬间泥饼含水率又上升,而抽滤脱水不会出现这种现象.在污水处理厂对污泥进行离心脱水时都是边离心边排水,而在实验室进行污泥离心时,上清液一直存在,所以PAM调理污泥后离心脱水效果也没有实际中好.

2.3 石灰与PAM联合调理对污泥脱水性能的影响

由于PAM和石灰对污泥的作用机理不同,所以投加顺序对污泥脱水性能的影响不同.本实验中

改变石灰与PAM的加药次序,研究100 mg/L的PAM与不同量的石灰联合调理污泥对污泥脱水性能的影响.

2.3.1 PAM与石灰的投加顺序对污泥比阻和脱水率的影响

改变石灰与PAM的投加顺序及石灰投加量对污泥比阻的影响情况如图5所示.

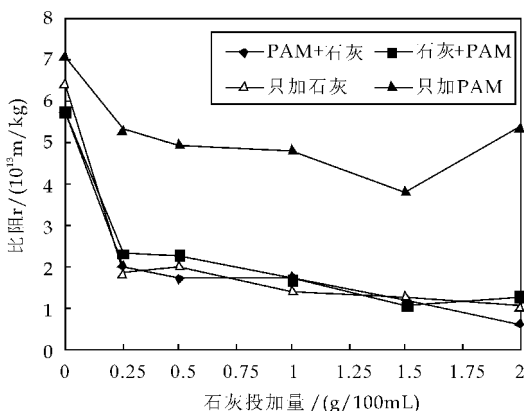


图5 联合调理污泥比阻随石灰投加量的变化

从图5可以看出,石灰与PAM联合调理污泥明显降低了污泥的比阻,且随着石灰投加量的增大,污泥比阻整体上呈下降趋势.改变石灰与PAM的投加顺序发现,在相同条件下,污泥比阻下降幅度相当,所以改变石灰与PAM的加药次序对污泥比阻的影响不大.联合调理与石灰单独调理污泥对污泥脱水性能的改善效果相近,因此,在实际的污泥脱水处理过程中,可采用石灰与PAM联合调理污泥脱水,使用无机的石灰代替部分有机的PAM,能克服PAM药剂费用高的问题.

2.3.2 联合调理对泥饼含水率的影响

改变石灰与PAM的投加顺序和石灰的投加量,联合调理后分别在3 000 r/min离心20 min和真空抽滤20 min后泥饼含水率情况分别如图6所示.

从图6可以看出,石灰与PAM联合调理污泥离心后滤饼的含水率均随着石灰投加量的增加而呈下降趋势.且在石灰投加量为2 g/100 mL时,先加PAM后加石灰与先加石灰后加PAM离心后滤饼含水率分别由原泥的97.5%下降到81.8%和80.6%.但是离心脱水试验结果发现,改变石灰与PAM的投加顺序对滤饼含水率没有很明显的影 响.采用抽滤脱水方式来对比改变石灰与PAM的投加顺序对污泥脱水性能的影响.

在抽滤实验中,先加PAM后加石灰时,随着

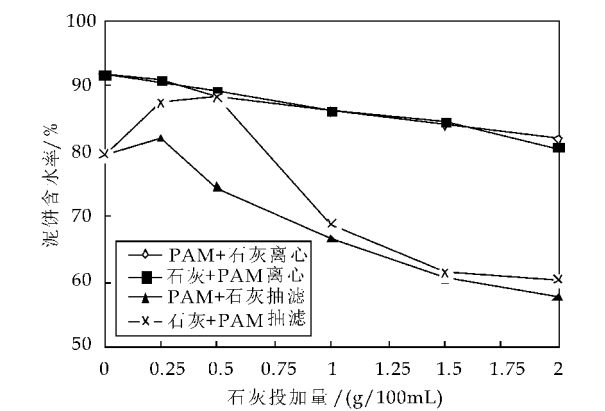


图 6 联合调理污泥离心及抽滤泥饼含水率随石灰投加量的变化

石灰投加量的增加,滤饼含水率整体呈下降趋势。石灰投加量为 2 g/100 mL 时,滤饼含水率从原泥的 97.5% 下降到 57.7%,下降了 40.8%。而先加石灰后加 PAM 时,在石灰投加量为 2 g/100 mL 时,滤饼含水率从原泥的 97.5% 下降到 60.3%,下降了 38.2%。改变石灰与 PAM 的投加顺序调理污泥并进行抽滤,发现先加 PAM 比先加石灰泥饼含水率更低。表面活性剂发挥分散增溶作用,而石灰则主要发挥骨架构建体的作用,在破碎的污泥絮体中形成一定的孔隙结构,使水分通过孔道顺利排出;而如果先投加石灰,则在石灰形成孔隙骨架之后,然后通过表面活性剂的分散作用,使破碎的絮体阻塞了已经形成的孔道,使部分的孔道失去效用,因此,效果较差^[12-14]。

2.3.3 石灰单独调理及联合调理对污泥滤液 COD 和 pH 的影响

单独投加石灰、改变石灰与 PAM 的投加顺序及石灰投加量调理后污泥抽滤滤液 COD 和 pH 情况分别如图 7 和表 3 所示。

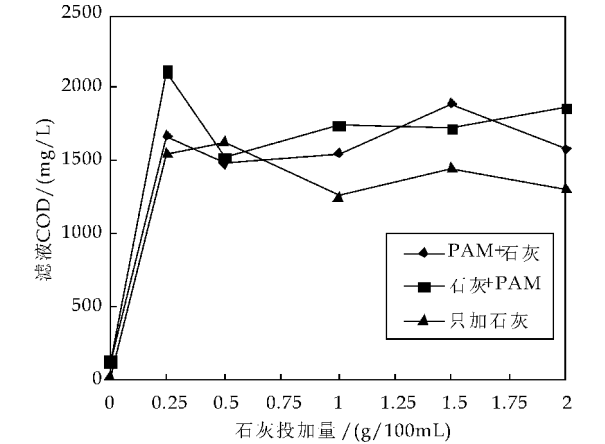


图 7 单独投加石灰及联合调理对抽滤滤液 COD 的影响变化

表 3 单独投加石灰及不同投加顺序联合调理抽滤滤液的 pH

石灰投加量 / (g/100 mL)	石灰滤液 pH	100 mg/L PAM + 石灰滤液 pH	石灰 + 100 mg/L PAM 滤液 pH
0	7.59	7.6	7.6
0.25	12.21	11.9	11.78
0.5	12.81	12.52	12.39
1.0	12.99	12.68	12.55
1.5	13.06	12.39	12.57
2.0	13.08	12.61	12.54

从图 7 可以看出,单独投加石灰与石灰和 PAM 联合调理污泥后滤液的 COD 均有很大程度的升高。而联合调理污泥后滤液的 COD 比石灰单独调理污泥时的滤液 COD 增大的程度大,是因为表面活性剂导致 EPS 结构破坏,外层胞外聚合物脱离污泥絮体,将外层胞外聚合物中包裹的蛋白质变成可溶态,从而导致滤液中蛋白质浓度变大^[15]。从表 3 发现投加石灰后滤液的 pH 由原来的 7.60 上升到 12 左右的强碱性,石灰的投加提高了体系的 pH。石灰加到污泥中后主要成分是 CaO、Ca(OH)₂、Ca²⁺ 和 OH⁻。余志荣等^[16]研究了石灰在污泥中起作用的主要形式是 Ca(OH)₂,而不是 Ca²⁺,而 pH>12 则是形成大量 Ca(OH)₂ 絮体物的必要条件。石灰并不是通过提供 OH⁻ 调节 pH 来调理污泥的,而是在 pH>12 的条件下生成大量的 Ca(OH)₂ 絮体物,Ca(OH)₂ 絮体物能使污泥颗粒发生凝聚作用,改善污泥的脱水性能。

3 结论

- 通过实验研究得到如下结论:
- (1)石灰调理对污泥的脱水性能有着显著地改善效果,比阻随着石灰投加量的增大显著降低,离心脱水后泥饼含水率有所降低,抽滤后滤饼含水率显著降低。石灰单独调理污泥石灰的最佳投药量为 0.25 g/100 mL,此时污泥比阻由原泥的 6.43×10^{13} m/kg 下降到 1.85×10^{13} m/kg。当石灰投加量为 2 g/100 mL 时,离心和抽滤后泥饼含水率从原泥的 97.5% 分别下降到 80.4% 和 57.8%。
 - (2)PAM 调理污泥对污泥的脱水性能有所改善,且 PAM 的最佳投加量为 100 mg/L,此时污泥比阻从原泥的 6.43×10^{13} m/kg 下降到 3.80×10^{13} m/kg,离心和抽滤后泥饼含水率从原泥的 97.5% 分别下降到 91.2% 和 76.6%。
 - (3)联合调理污泥改善了污泥的脱水性能,且先投加 PAM 后加石灰对污泥的脱水性能的改善效果

(下转第 36 页)

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0028-04

Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 基三相磁电复合材料的介电和磁性能研究

杨海波, 陈含雨, 李 昭, 薛兴坤, 刘龙建, 张 怡

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以铁电性的钛酸锶钡(Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃)和铁磁性的钇铁石榴石(Y₃Fe₅O₁₂)为原料,采用原位合成固相法,制备出了 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 基三相磁电复合材料.利用 XRD 和 SEM 对磁电复合材料的物相和微观形貌进行分析,并对其介电和磁性能进行了研究.结果表明:复合材料具有巨介电性能,高的剩余极化强度和矫顽场.

关键词:复合材料; 钛酸锶钡; 钇铁石榴石; 介电性能; 磁性能

中图分类号:TB34 **文献标志码:**A

Dielectric and magnetic properties of Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃-based magnetoelectric composites

YANG Hai-bo, CHEN Han-yu, LI Zhao,
XUE Xing-kun, LIU Long-jian, ZHANG Yi

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

Abstract: The Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃-based composites were synthesized via the in-situ growth solid-state method, using Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ and Y₃Fe₅O₁₂ as raw materials. The phase composition and surface morphology of the composites were investigated using XRD and SEM, respectively. The dielectric and magnetic properties of the composites were also studied. The results show that the BST/YIG/YIP composites have giant dielectric constants, high saturation magnetizations and coercivity.

Key words: composites; Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃; Y₃Fe₅O₁₂; dielectric properties; magnetic properties

0 引言

随着电子信息技术的飞速发展,各种电子设备变得更加高度集成化、多功能化、小型化和快速响应化^[1].由于电子设备的微型化和多功能化是必然趋势,因此,一种单一性能的材料很难满足各种高的要求,迫切需要材料具有较高的性能或者同时具有两种或两种以上的性能,以减小电路板有限空间的消耗,进一步实现小型化.

基于此,同时具有铁电性和铁磁性等多性能于一身的磁电复合材料吸引了越来越多的关注.磁电复合材料不但具备单一的铁电性、铁磁性或铁弹

* 收稿日期:2015-04-23

基金项目:陕西省科技厅科技新星计划项目(2013KJXX-79); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201410708008)

作者简介:杨海波(1980—),男,安徽东至人,教授,博士,研究方向:磁电复合材料

性,而且通过各性质之间的耦合可以产生新的功能,拓宽了其应用范围,具有广泛的应用前景^[2].然而,磁电单相材料的种类非常少,并且居里温度和奈尔温度同时都高于室温的仅有 BiFeO₃. 人们把具有铁电性的材料与铁磁性的材料进行复合,所得复合材料同时具有铁电相和铁磁相^[3]. 由于磁电复合材料的独特性质,其在微波领域、高压输电线路的电流测量、宽波段磁探测、磁场感应等领域有着广泛而重要的用途,尤其是微波器件、高压电输送系统的电磁泄露对人体的健康有很大影响,因此对它们的精确测量非常重要. 由于磁电复合材料在这方面具有很突出的优点,因此磁电复合材料的研究逐渐引起了各国材料科学工作者的重视^[4-6].

Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 是一种典型的铁电材料,具有较高的介电常数和低的损耗,主要用于制造高电容多层电容器、多层基片、各种传感器、半导体材料和敏感元件^[7,8],因而常被用来制备磁电复合材料. Y₃Fe₅O₁₂ 是一种亚铁磁性材料,具有优良的旋磁特性和较高的电阻率,在微波铁氧体材料及器件中应用非常广泛^[9]. 同时, YFeO₃ 是一种典型的稀土铁氧体,具有较高的奈尔温度(640 K)和高的电阻率,可以应用在磁场传感器、磁光数据存储器件等方面.

本文采用原位合成固相法制备一种新型的 BST/YIG/YIP 三相磁电复合材料. 通过物理和化学的方法合成的 BST/YIG/YIP 三相复合材料在宏观上显现出了新的介电和磁性能,各种材料在性能上互相取长补短,产生协同效应使得复合材料的介电和磁性能得到提高,综合性能优于原组成材料,满足了各种不同的需要. 基于以上特点我们对其介电和磁性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 样品的制备

采用固相法分别制备出 Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ 和 Y₃Fe₅O₁₂ 粉体. 然后按照通式 xBa_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃-(1-x)Y₃Fe₅O₁₂ (其中 x=0.10、0.15、0.20、0.25) 以一系列质量比混合配料. 混合物放入球磨罐中,以无水乙醇作助磨剂,锆球作球磨介质,行星球磨机球磨 4 h. 浆料在 80 °C 烘干后研磨,加入 5 wt% 的 PVA(聚乙烯醇)进行造粒,经 60 目与 120 目筛网过筛,陈腐. 将混合粉末按需要压制成型,并模压成 φ10 mm 的圆片. 随后在 550 °C,保温 4 h 排胶,在 1350 °C 下烧结 2 h 成瓷,升温速度为 5 °C/min. 将

制备好的样品两面涂覆银浆,在 600 °C 左右保温 15 min 烧成电极.

1.2 样品的表征

用 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对粉体进行物相分析, Cu Kα1 射线波长 λ=0.154 056 nm. 用 JSM-6460 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察粉体的微观形貌和显微结构. 用 HP4294 阻抗分析仪对样品的介电性能进行分析. 用振动样品磁强计(VSM, Lakeshore 7307 USA)测量样品的磁滞回线.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是 BST/YIG/YIP 三相复合材料在 1350 °C 烧结之后的 XRD 衍射图谱. 从图 1 可以看出,复合材料中除了钙钛矿结构的 BST 相和 YIG 相外,还存在钙钛矿结构的 YIP(JCPDS 卡片号:39-1489)相和少量的未知相. 而且,随着 BST 含量的升高, YIG 相峰的强度降低, YIP 峰的强度逐渐增强.

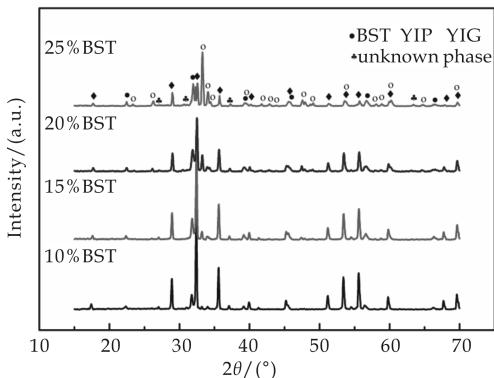


图 1 不同配比下 BST/YIG/YIP 复合材料的 XRD 图谱

2.2 形貌分析

图 2 是不同配比下 BST/YIG/YIP 复合材料的自然表面的背散射图. 从图 2 可以看出,烧结后的陶瓷晶粒已经生长完全,均匀分布,仅有少量的气孔. 可以明显的看出复合材料中存在白色片状的 BST 相,黑色球状的 YIG 相和长条状的 YIP 相. 这与前面 XRD 的图谱分析相吻合.

图 3 是 15% BST/85% (yttrium ferrite) 复合材料的 EDS 能谱图. 白色片状晶粒中含有 Ba、Sr、Ti、O 以及少量的 Fe、C 元素,因此可以确定是 BST 相. 黑色球状颗粒的 Y/Fe 原子比是 0.7,可

以确定是 YIG 相. 黑色长条晶粒含有 Y、Fe、O 和少量的 Ti 元素,Y/Fe 原子比是 1.08,因此进一步确定是 YIP 相. 并且,复合材料中 YIG 相转变为 YIP 相,可能是由于 BST 中少量 Ti^{4+} 掺杂所造成的.

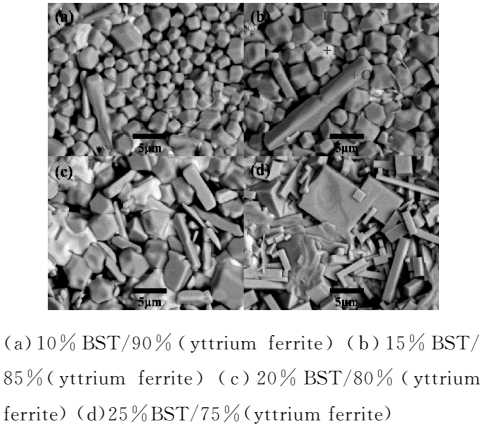


图 2 不同配比下 BST/YIG/YIP 复合材料的 SEM 图

加,介电常数(ϵ')逐渐减小,介电常数(ϵ')随着复合材料中 BST 含量的增加而升高. 这是由于纯相 BST 是典型的铁电材料,具有较高的介电常数,而 YIG 和 YIP 铁氧体的介电常数较低,随着 BST 相含量的增加,增强了复合材料中 BST 晶粒间的连续性和相互作用,使得电极化增强. 在低频下,25% BST/75% (yttrium ferrite) 复合材料的介电常数(ϵ')高达 12 000,表现出巨介电性能,这是由于在复合材料中存在界面极化. 随着频率的增加,呈现出 Maxwell-Wagner 弛豫(在某个频率下,介电常数(ϵ')下降,介电损耗($\tan\delta$)出现弛豫峰)^[10]. 根据 Maxwell-Wagner 界面极化理论^[11],空间电荷含量可以用以下公式来表示:

$$Q=\frac{V\epsilon_0(\gamma_1\epsilon_2-\gamma_2\epsilon_1)}{\gamma_1d_2+\gamma_2d_1}S \tag{1}$$

式中, Q 是空间电荷, V 是实际电压, S 是两相的接触面积, $\gamma_1,\gamma_2,\epsilon_1,\epsilon_2,d_1$ 和 d_2 分别是电导率,介电常数和两相的厚度.

复合材料中各相的混合均匀分布增加了空间电荷的含量,这种空间电荷聚集在两相的界面上,使得复合材料在低频下具有较高的介电常数^[12]. 因此,对于 BST/YIG/YIP 复合材料,BST 含量的增加,同时增加了 YIP 的含量,使得复合材料各相混合更均匀,空间电荷含量增加,介电常数也随之增加. 另外,低频下高的介电常数还可能还来自于复合材料中 YIG 和 YIP 相中存在的由于 Fe^{3+}/Fe^{2+} 变价而产生的电偶极子. 这种电偶极子之间的电子交换在外加电场方向上产生了电子位移而导致极化. 这种电子交换也会随着频率的增加逐渐跟不上外加电场的变化,极化机制减弱^[13]. 同时,复合材料的介电损耗在低频下随频率增大而迅速降低,低频下损耗以直流漏导为主,并且较高的介电损耗导致了弛豫峰的弱化. 而随着频率的增加,将以弛豫极化损耗为主,所以随着频率增大介电损耗开始缓慢上升. 此外,在加入 YIG 后由于 YIG 以及新产生的 YIP 的高电阻率使其介电损耗降低,同时棒状的 YIP 的产生提高的陶瓷材料韧性的同时进一步增大了陶瓷材料的致密度使其损耗降低.

2.4 磁性能分析

图 5 是复合材料 BST/YIG/YIP 在室温下的磁滞回线. 复合材料表现出典型的软磁体的磁滞回线形状. 随着 BST 含量的增加,饱和磁化强度(M_s)逐渐降低,但是,剩余磁化强度(M_r)和矫顽场(H_c)逐渐增大. 这是由于饱和磁化强度(M_s)与复

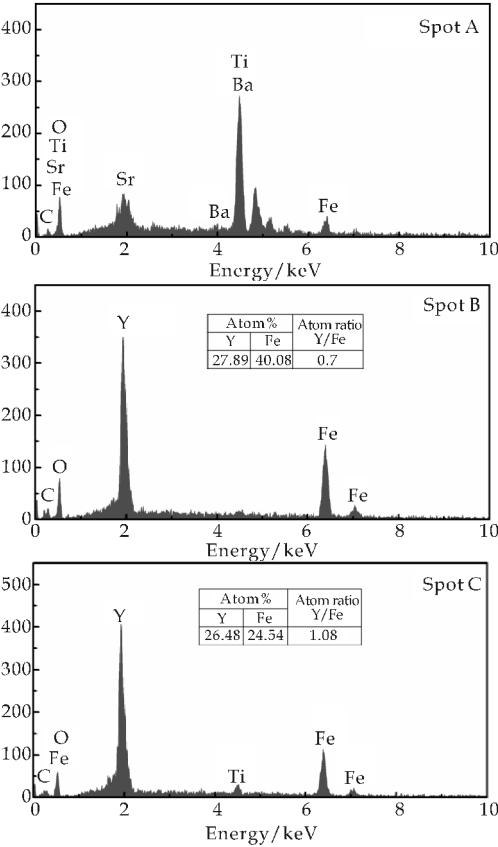


图 3 15%BST/85%(yttrium ferrite)复合材料的 EDS 能谱图

2.3 介电性能分析

图 4 是室温下不同配比 BST/YIG/YIP 复合材料的介频图谱. 从图 4 可以看出,在室温下复合材料表现出相似的介电性能,并且随着频率的增

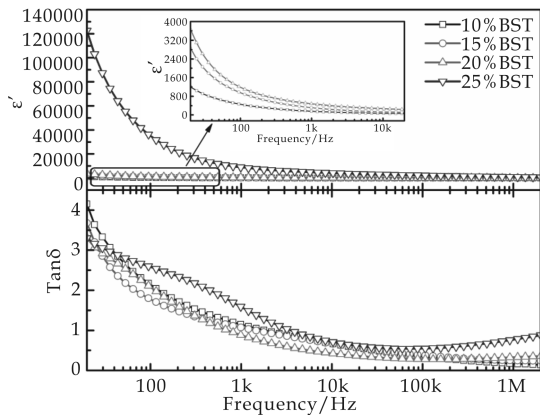


图 4 室温下不同配比 BST/YIG/YIP 复合材料的介频图谱

合材料中磁性材料的质量成正比,非磁性铁电体 BST 含量的升高,导致了 YIG 含量的降低,饱和磁化强度(M_s)减小.纯相的反铁磁铁氧体 YIP 中的 Fe 的磁矩并不是严格平行的,而是稍微倾斜,所以就产生了一个小的净的磁化强度,导致具有弱的铁磁性^[14].因此,随着 YIP 含量的增加,复合材料中少量的 YIG 相和 YIP 相二者的耦合效应,引起了剩余磁化强度(M_r)和矫顽场(H_c)的增加.当 BST 含量增加到 25% BST 时,复合材料的剩余磁化强度(M_r)、矫顽场(H_c)分别为 2.1 emu/g、300 Oe.

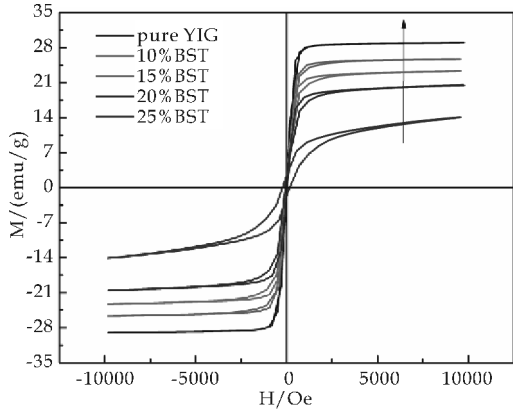


图 5 室温下不同配比 BST/YIG/YIP 复合材料的磁滞回线

3 结论

(1)通过 XRD 和背散射图发现,复合材料中存在白色片状的 BST 相,黑色球状的 YIG 相和长条状的 YIP 相,三相分布均匀.

(2)介电性能表明,随着 BST 含量的增加,介电常数(ϵ')增加.其中,25% BST/75% (yttrium ferrite)复合材料的介电常数(ϵ')高达 12 000,表现出巨介电性能,这是由于在复合材料中存在界面极化.

(3)磁性能表明,复合材料具有典型的软磁体的磁滞回线,随着 BST 含量的增加,饱和磁化强度(M_s)逐渐降低,剩余磁化强度(M_r)和矫顽场(H_c)逐渐增大.这是由于铁氧体 YIG 含量的降低,反铁磁铁氧体 YIP 含量的升高引起的.其中,25% BST/75% (yttrium ferrite)复合材料的剩余磁化强度(M_r)、矫顽场(H_c)分别为 2.1 emu/g、300 Oe.

参考文献

[1] 李翔. 钛酸锶钡、钇铁氧体及其复合材料的研究[D]. 南昌:南昌航空大学,2007.

[2] 马妍. BiFeO₃、YFeO₃ 与 YMnO₃ 基陶瓷的介电弛豫与多铁性[D]. 杭州:浙江大学,2009.

[3] 王永礼,倪惠琼. 多铁性磁电复合材料的合成研究[J]. 低温物理学报,2012,34(1):69-73.

[4] 李翔,严彪,董刚,等. BST/YIG 复合材料的相结构、介电性能和磁性能的研究[J]. 无机材料学报,2009,24(2):383-386.

[5] 高峰,杨祖培,刘向春,等. 铁电陶瓷/铁氧体复合材料的相结构与介电性能[J]. 复合材料学报,2004,21(5):22-27.

[6] 熊刚,杨卫明. 磁电复合材料的研究进展[J]. 咸宁学院学报,2004,24(6):75-78.

[7] 杨文,常爱民. Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ 陶瓷材料的制备及介电特性研究[J]. 无机材料学报,2002,17(4):822-825.

[8] Ying Lin, Haibo Yang, Jianfeng Zhu, et al. Y₃Fe₅O₁₂/BaFe₁₂O₁₉ composite with giant dielectric constant and high magnetization[J]. Materials Letters, 2013, 93: 230-232.

[9] Guoxin Hu, Feng Gao, Liangliang Liu, et al. Microstructure and dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃-MgAl₂O₄ composite ceramics[J]. 2011,37:1 321-1 326.

[10] Yanyan Yang, Haibo Yang, Ling Lu, et al. Low-temperature sintering and properties of Bi₄Ti₃O₁₂/Ni_{0.37}Cu_{0.20}Zn_{0.43}Fe_{1.92}O_{3.88} composites[J]. Journal of Alloys and Compounds,2013,555(5):402-404.

[11] 张良莹,姚熹. 电介质物理[M]. 西安:西安交通大学出版社,1991.

[12] Haibo Yang, Hong Wang, Li He, et al. Polarization relaxation mechanism of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ composite with giant dielectric constant and high permeability[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(7): 0 741 051-0 741 056.

[13] 刘小辉. 铁酸铋固溶体及其复相的多铁性研究[D]. 西安:西安交通大学,2011:96-97.

[14] Yan Ma, Xiangming Chen, Yiqi Lin. Relaxorlike dielectric behavior and weak ferromagnetism in YFeO₃ ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(12):124 111-124 115.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0032-05

添加 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃 对 BiFeO_3 陶瓷性能的影响

蒲永平, 王亚茹, 郭一松, 王培奎, 靳 乾, 郑晗煜

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用固相法制备了添加不同浓度 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BBS)玻璃的 BiFeO_3 陶瓷. 通过 XRD 测试手段研究了 BiFeO_3 粉体合成的最佳工艺参数,通过 SEM 和阻抗分析仪等 BBS 玻璃添加对 BiFeO_3 陶瓷烧结温度、显微结构、介电性能和磁性能的影响. 研究表明:在 780°C 煅烧 1 h 后得到纯相 BiFeO_3 粉体. 随着玻璃添加量的逐渐增多,陶瓷的烧结温度逐渐降低. 当玻璃添加量为 8.0 wt% 时,介电常数为 24.5,介电损耗为 0.01. 添加玻璃后,陶瓷的电滞回线趋于饱和,漏导降低,磁性能增强. 随着玻璃添加量的增大,陶瓷的晶粒尺寸减小,逐渐分布均匀,气孔减少. 当玻璃的添加量为 8.0 wt % 时, BiFeO_3 陶瓷晶粒尺寸为 $2.5\ \mu\text{m}$,且颗粒分布均匀.

关键词: BiFeO_3 陶瓷; BBS 玻璃添加; 介电损耗; 漏导电流
中图分类号:TB34 **文献标志码:**A

Study on the properties of BiFeO_3 ceramics with the addition of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass

PU Yong-ping, WANG Ya-ru, GUO Yi-song, WANG Pei-kui,
JIN Qian, ZHENG Han-yu

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

Abstract: BiFeO_3 ceramics with different concentration of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BBS) glass were prepared by solid-state reaction method. The processing parameter of BiFeO_3 powder were investigated by XRD, BiFeO_3 ceramics with different concentration of BBS glass on sintering behavior,microstructure and dielectric properties were investigated by SEM and inductance-capacitance-resistance(LCR) analyzer. The results showed that the pure BiFeO_3 powder calcined at 780°C for 1 h. The sintering temperature decreased with the increasing concentration of BBS glass. Dielectric constant was 24.5 and dielectric loss was 0.01 when the ceramic with 8.0 wt% glass addition. The polarization hysteresis loops became saturated,the leakage current decreased,magnetoelctric properties increased with the glass addition. The grain size of

* 收稿日期:2015-03-01
基金项目:国家自然科学基金项目(51372144); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-1042); 陕西省科技厅重点科技创新团队项目(2014KCT-06); 陕西省科技厅国际合作计划项目(2012KW-06); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201410708001)
作者简介:蒲永平(1971—),男,山西新绛人,教授,博士,研究方向:介电铁电材料

ceramic decreased and uniform, the pore decreased. BiFeO_3 ceramic was constituted with small grain size which is $2.5\ \mu\text{m}$ and uniform particle when the ceramic with $8.0\ \text{wt}\%$ glass addition.

Key words: BiFeO_3 ceramics; the addition of BBS glass; dielectric loss; leakage current.

0 引言

多铁性材料又称磁电材料,是指同时具有两种或两种以上基本铁性的材料,通常包括铁磁性、铁弹性和铁电性.多铁性材料无疑受到人们的关注,多铁性材料是因结构参数的有序性而导致铁电性、铁磁性以及铁弹性同时存在,且具有磁电耦合性质的一种材料,这使得多铁性材料在存储器、自旋电子器件以及传感器等方面有着极其重要的应用前景.

BiFeO_3 是少数单相多铁性材料之一,也是目前为止同时在室温下表现出铁电性和磁性的材料. BiFeO_3 具有三方扭曲的钙钛矿结构,室温下同时具有铁电有序($T_c \sim 810\ ^\circ\text{C}$)和 G 型反铁磁有序($T_N \sim 380\ ^\circ\text{C}$)^[1],这种多铁性材料能够协助磁能与电能之间的相互转换,因而,引起了越来越多的关注.

近年来的大量研究表明,部分离子在 BiFeO_3 样品 A 位或 B 位的掺杂可以明显增强其铁电性^[2,3]和铁磁性^[4,5],减少漏导电流.文献[6-8]表明:通过对 BiFeO_3 掺杂可以显著地改善其铁电性、铁磁性和磁电输出效应.Youn 等^[9,10]报道了用 Co^{3+} 替代 B 位的 Fe^{3+} ,提高 BiFeO_3 陶瓷的介电和磁性能.宋桂林等^[11]发现 La^{3+} 替代 A 位 Bi^{3+} ,可减小 BiFeO_3 陶瓷的电导和漏电流.

此外通过添加低熔点和低损耗的玻璃可获得超低烧结温度的陶瓷^[12],玻璃添加物作为烧结助剂可以减少固相反应过程中内部晶粒间的摩擦,加快原子间的扩散^[13].玻璃添加在陶瓷坯体中可以提高陶瓷的致密度,降低烧结温度.而目前对玻璃添加 BiFeO_3 陶瓷电性能的研究甚少.

本文将 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 (BBS) 玻璃添加到 BiFeO_3 陶瓷中,旨在提高致密度,降低漏导电流.重点研究了 BBS 玻璃添加 BiFeO_3 陶瓷的烧结温度、相组成、显微结构、介电性能和磁性能的影响.

1 实验部分

1.1 BBS 玻璃的制备

本文中采用高温熔融法制备 BBS 玻璃,所选

用原料为 Bi_2O_3 、硼酸和 SiO_2 粉体($\geq 99.9\%$),按照摩尔比为 $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 65 : 10 : 25$ 的比例进行配料,混合均匀后,在 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 熔融,保温 $1\ \text{h}$,经水淬、研磨、过筛后得到 BBS 玻璃粉.图 1 是 BBS 玻璃粉的 XRD 图.从图 1 中可以看出,得到的 BBS 玻璃粉体是非晶态的.

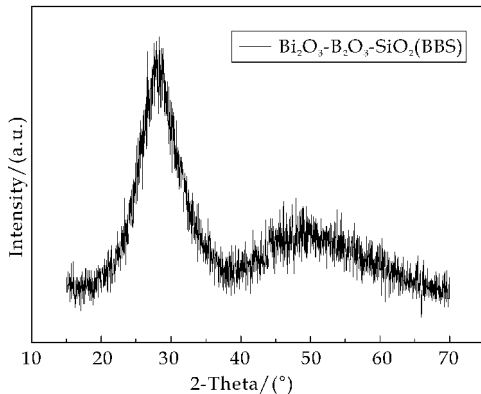


图 1 BBS 玻璃粉的 XRD 图

1.2 BiFeO_3 粉体的制备

以 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 粉体($\geq 99.9\%$)为起始原料,按照一定的化学计量比称量,用乙醇作溶剂,放入球磨机中研磨 $6\ \text{h}$ 后烘干,分别于 $760\ ^\circ\text{C}$ 、 $765\ ^\circ\text{C}$ 、 $770\ ^\circ\text{C}$ 、 $780\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 $2\ \text{h}$ 和 $750\ ^\circ\text{C}$ 、 $780\ ^\circ\text{C}$ 下煅烧 $1\ \text{h}$,得到 BiFeO_3 粉体.添加 BBS 玻璃量分别为: $0\ \text{wt}\%$, $5\ \text{wt}\%$, $5.5\ \text{wt}\%$, $6\ \text{wt}\%$, $7\ \text{wt}\%$, $8\ \text{wt}\%$, $9\ \text{wt}\%$,二次球磨后出料烘干.将粉体加入质量分数 $5\ \text{wt}\%$ PVA 过筛造粒,在 $100\ \text{MPa}$ 下压成 $\phi 13\ \text{mm} \times 1.7\ \text{mm}$ 的圆片.将样品在 $710\ ^\circ\text{C} \sim 800\ ^\circ\text{C}$ 烧结制得陶瓷试样.

图 2 是固相法合成 BiFeO_3 粉体的 XRD 图.从图 2(a)图中可以看出,保温 $2\ \text{h}$,不同合成温度下的粉体杂相都比较多;但从图 2(b)中可以看出,当保温 $1\ \text{h}$ 时,杂相明显减少.当煅烧温度较低时有 $\text{Bi}_2\text{FeO}_{39}$ 杂相的产生,当煅烧温度提高时有 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 杂相的产生,Phapale 等^[14]发现当煅烧温度在 $447\ ^\circ\text{C} \sim 767\ ^\circ\text{C}$ 时, BiFeO_3 粉体易分解成 $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 相.结果表明, $780\ ^\circ\text{C}$ 煅烧保温 $1\ \text{h}$ 合成的 BiFeO_3 粉体经过稀硝酸浸泡后, $0.5\ \text{h}$ 杂相相对减少,且衍射峰尖锐,且具有较好的结晶度.

烧成的陶瓷样品采用阿基米德原理测试其密

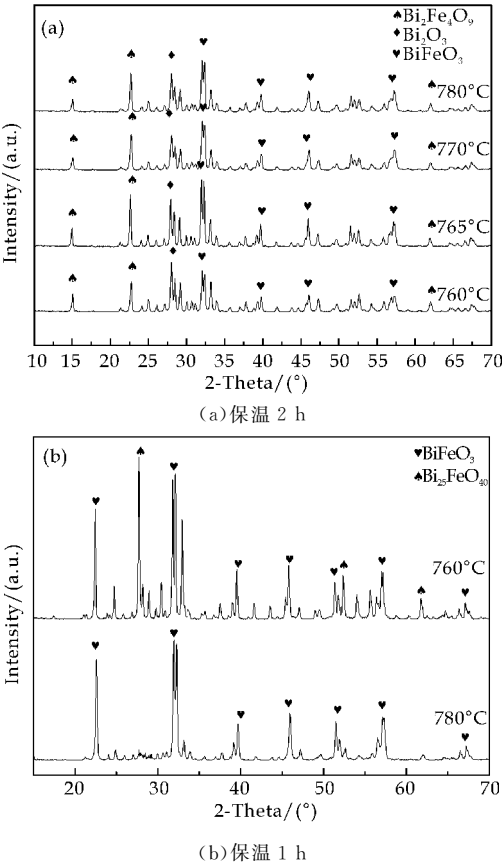


图 2 不同煅烧温度下 BiFeO₃ 粉体 XRD 图

度,采用日本理学 D/max2200PC X 射线衍射仪进行物相分析,采用日本 JSM-6390A 扫描电子显微镜观察其微观形貌,用 Agilent-E4980A 测试陶瓷样品的介电性能,用振动样品磁强计(PPMS-9T)测试陶瓷样品的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 BBS 玻璃添加对 BiFeO₃ 陶瓷烧结温度的影响

图 3 是 BBS 玻璃不同添加量的 BiFeO₃ 陶瓷样品的体积密度和烧结温度的关系。从图 3 中可以看出,加入 BBS 玻璃后对 BiFeO₃ 陶瓷烧结温度产生明显的降低作用。随着 BBS 玻璃添加量的增大,更多的液相位于晶界处,BiFeO₃ 固体颗粒被液相充分包裹着,从而促进烧结,液相烧结的作用导致陶瓷的最佳烧结温度下降。说明液相烧结的推动力是表面能,流动传质快,坯体致密化速率高。烧结温度较低时,玻璃相形成的液相粘度太大,难以渗入陶瓷颗粒之间,陶瓷中气孔不易排出,气孔率大;烧结温度过高时,陶瓷样品的密度降低。

2.2 BBS 玻璃添加对 BiFeO₃ 陶瓷微观形貌的影响

图 4 是不同 BBS 玻璃添加量的 BiFeO₃ 陶瓷

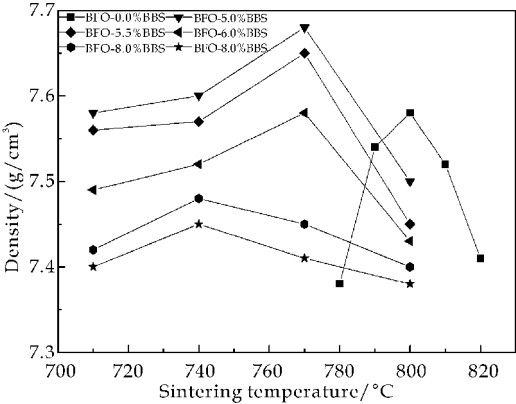
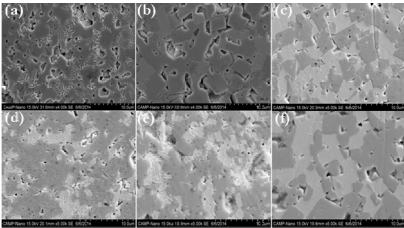


图 3 不同 BBS 玻璃添加量的 BiFeO₃ 陶瓷的烧结温度与密度关系图

样品经抛光热腐蚀后的表面扫描照片。从图 4 可以看出,随着玻璃添加量的逐渐增多,陶瓷坯体逐渐致密化,气孔逐渐减少,晶粒的分布更加均匀。图 4 (a)中的纯 BiFeO₃ 陶瓷是由晶粒尺寸较大的颗粒组成的,样品中存在着异常长大的晶粒。而随着玻璃添加量的增大,陶瓷的晶粒尺寸减小,逐渐分布均匀。当玻璃的添加量为 8.0 wt% 时(如图 4(e)所示),BiFeO₃ 陶瓷基本上是由晶粒尺寸较小且分布均匀的颗粒组成。在烧结过程中,位于晶界处的 BBS 玻璃相形成液相,抑制了晶粒的生长,从而改善了陶瓷的微观形貌。



(a)0.0 wt% (b)5.0 wt% (c)5.5 wt% (d)6.0 wt% (e)8.0 wt% (f)9.0 wt%

图 4 不同 BBS 玻璃添加量的 BiFeO₃ 陶瓷样品的 SEM 照片

2.3 BBS 玻璃添加对 BiFeO₃ 陶瓷介电性能的影响

图 5 是不同 BBS 玻璃添加量的 BiFeO₃ 陶瓷样品的介电常数和介电损耗随频率的变化关系图。从图 5 中可以看出,随着玻璃添加量的逐渐增加,介电常数和介电损耗均先增大后减小,当玻璃添加量为 8.0 wt% 时,介电常数最大且介电损耗最小。BiFeO₃ 在烧结过程中 Bi³⁺ 易挥发,而 BiFeO₃ 的自发极化主要来自 Bi³⁺ 的 6s² 孤电子对与 Bi³⁺ 的 6p 空轨道或 O²⁻ 离子 2p 轨道杂化,导致电子云非中心对称扭曲,产生铁电性,所以在 BiFeO₃ 增加玻璃的添加量,即 Bi³⁺ 含量逐渐增加,陶瓷的介电

常数增大,而当玻璃添加量为 9.0 wt%时,介电常数开始降低是由于陶瓷中添加了过多的玻璃相,玻璃相的介电常数很小,低介电常数的玻璃相对陶瓷的介电常数具有降低作用.样品在低频率的介电损耗与材料的漏导电流和空间电荷的极化有关^[15],随着测试频率的升高,陶瓷样品的介电损耗逐渐减小,最后保持在 0.004 左右.

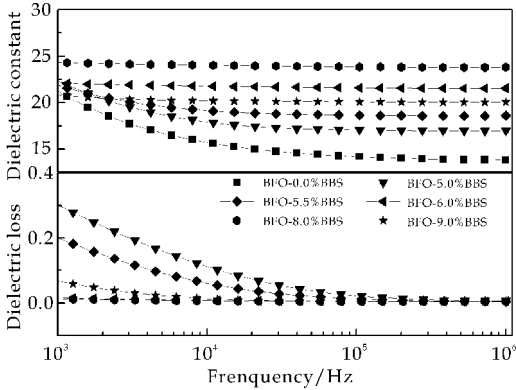
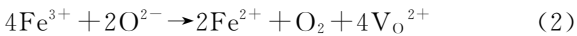
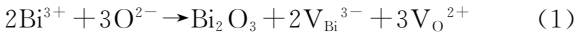


图 5 不同 BBS 玻璃添加量的 BiFeO₃ 陶瓷样品的介电常数和介电损耗随频率的变化曲线

图 6 是 BBS 玻璃不同添加量的 BiFeO₃ 陶瓷样品的电滞回线.从图 6 可以看出,随着玻璃添加量的逐渐增多,电滞回线开始趋于饱和,纯相的 BiFeO₃ 陶瓷的电滞回线由于漏导电流太大,测不出相对闭合的电滞回线.与图 5 的介电损耗随频率的变化趋势相符合,在玻璃添加量增大时,介电损耗逐渐降低.从图 6 中可以看出,材料由于氧空位引起的漏导相当大. BiFeO₃ 陶瓷较大的漏导产生的原因是样品中存在大量的氧空位起到运动载流子的作用,而氧空位产生的原因是由于烧结过程中 Bi³⁺ 易挥发和样品中 Fe³⁺ 离子变价为 Fe²⁺ 的价态波动有关,其反应的化学方程式为:



形成的氧空位可以看做是导电的空穴,当对钙钛矿材料施加外电场时,材料中电子定向移动过程中会与氧空穴复合,在新位置重新生成空穴.其净结果是氧空位在电场的作用下定向移动,形成电流.此效应会降低材料的电阻率,且增大介电损耗.

2.4 BBS 玻璃添加对 BiFeO₃ 陶瓷磁性能的影响

图 7 是 BBS 玻璃不同添加量的 BiFeO₃ 陶瓷样品的磁滞回线.从图 7 可以看出,随着玻璃添加量的逐渐增多,添加 BBS 玻璃的 BiFeO₃ 陶瓷的最大磁化强度和剩余磁化强度均提高,这表明,玻璃的加入会使 BiFeO₃ 陶瓷的磁性能进一步的增强.

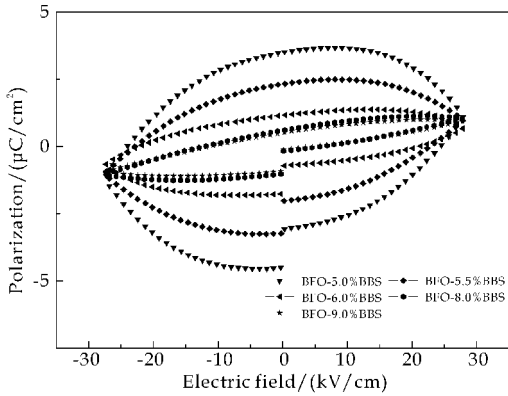


图 6 不同 BBS 玻璃添加量的 BiFeO₃ 陶瓷样品的电滞回线

当掺入 BBS 玻璃量为 5.0 wt%的 BiFeO₃ 陶瓷具有较大的饱和磁化强度.

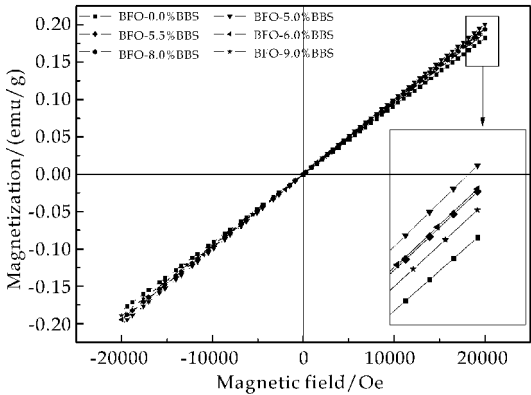


图 7 不同 BBS 玻璃添加量的 BiFeO₃ 陶瓷样品的磁滞回线

3 结论

通过固相法制备了添加不同质量分数 BBS 玻璃的 BiFeO₃ 陶瓷. BiFeO₃ 粉体制备过程中易分解生成 Bi₂₅FeO₄₀ 和 Bi₂Fe₄O₉ 相.玻璃形成液相,有效地降低了陶瓷的烧结温度,提高致密性.随着玻璃添加量的增加,陶瓷的介电常数和介电损耗均先增大后减小,当玻璃添加量为 8 wt%时,介电常数和介电损耗达到极值,漏导降低,磁性能提高,陶瓷气孔减少,晶粒尺寸趋于均匀化.

参考文献

[1] Kadomtseva A M, Popov Y F, Pyatakov A P, et al. Phase transitions in multiferroic BiFeO₃ crystals, thin-layers, and ceramics: Enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric ‘holy grail’ [J]. Phase Trans, 2006, 79(12): 1 019-1 042.

[2] Kumar M, Yadav K L. Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite sys-

- tem[J]. J Appl Phys, 2006, 100(7): 074 111.
- [3] Yu B, Li M, Hu Z, et al. Enhanced multiferroic properties of the high-valence Pr doped BiFeO₃ thin film[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(18): 182 909.
- [4] Khomchenko V A, Paixao J A, Shvartsman V V, et al. Effect of Sm substitution on ferroelectric and magnetic properties of BiFeO₃ [J]. Scr Mater, 2010, 62(5): 238-241.
- [5] Khomchenko V A, Karpinsky D V, Kholkin A L, et al. Rhombohedral-to-orthorhombic transition and multiferroic properties of dy-substituted BiFeO₃ [J]. J Appl Phys, 2010, 108(7): 074 109.
- [6] Khomchenko V A, Shvartsman V V, Borisov P, et al. Effect of Gd substitution on the crystal structure and multiferroic properties of BiFeO₃ [J]. Acta Materialia, 2009, 57(6): 5 137-5 145.
- [7] Xing X J, Yu Y P, Xu L M, et al. Preparation and magnetic properties of BiFeO₃ films in trilayered Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂/BiFeO₃/Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ structure[J]. Mater Sci Eng B, 2008, 147(1): 95-99.
- [8] Uniyal P, Yadav K L. Study of dielectric, magnetic and ferroelectric properties in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃ [J]. Mater Let, 2008, 62(8): 2 858-2 861.
- [9] Won S K, Youn K J, Kee H K, et al. Enhanced magnetization in Co and A-substituted BiFeO₃ ceramics[J]. J Magn Magn Mater, 2009, 321(19): 3 262-3 265.
- [10] Lee S U, Kim S S, Park M H, et al. Effects of Co-substitution on the electrical properties of BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition[J]. Appl Surf Sci, 2007, 254(5): 1 493-1 497.
- [11] 宋桂林, 刘中山. 稀土 Dy 掺杂对 BiFeO₃ 陶瓷样品介电和铁电特性的影响[J]. 河南师范大学学报, 2011, 39(5): 62-64.
- [12] Thomas S, Sebastian M T. Effect of B₂O₃-Bi₂O₃-SiO₂-ZnO glass on the sintering and microwave dielectric properties of 0.83ZnAl₂O₄-0.17TiO₂ [J]. Mater Res Bull, 2008, 43(4): 843-851.
- [13] German R M, Suri P, Park S J. Review: Liquid phase sintering[J]. J Mater Sci, 2009, 44: 1-39.
- [14] S Phapale, R Mishra, D Das. Standard enthalpy of formation and heat capacity of compounds in the pseudobinary Bi₂O₃-Fe₂O₃ system[J]. J Nucl Mater, 2008, 373: 137-141.
- [15] S K Barbar, M Roy. Structural and vibrational studies of Ca-doped Ba₂TiSi₂O₈ ceramics[J]. Journal of Molecular Structure, 2012, 1 024: 132-135.

(上接第 27 页)

更好。先投加 100 mg/L 的 PAM 后投加不同量的石灰, 随着石灰投加量的增大污泥比阻显著降低, 当石灰投加量为 2 g/100 mL 时, 污泥比阻由原泥的 6.43×10^{13} m/kg 下降到 0.65×10^{13} m/kg; 离心和抽滤后泥饼含水率由原泥的 97.5% 分别下降到 81.8% 和 57.7%。

参考文献

- [1] 王睿韬, 汪 澜, 马忠诚. 市政污泥脱水技术进展[J]. 中国水泥, 2012, 27(4): 57-61.
- [2] Coakley. Research on sewage sludge carried out in the department of university collage london[J]. Ournal Institute Sewage Purificaticion, 1995(9): 59-62.
- [3] 于文华. 阳离子表面活性剂与 FeCl₃、CaO 联合作用于污泥脱水及机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [4] 赵庆祥. 污泥资源化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [5] 苗兆静. 污泥调理中调质条件对污泥脱水性能的影响[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- [6] 宋宪强. 新型复合混凝剂应用于污泥脱水的研究[D]. 广州: 中山大学, 2005.
- [7] CJ/T221-2005, 城市污水处理厂污泥检验方法[S].
- [8] 邓慧萍, 梁 超, 许建华. 城市污水厂生化污泥调理脱水研究[J]. 环境卫生工程, 2010, 18(3): 4-6.
- [9] 王 磊, 夏菲菲, 陈 依, 等. PAM 在给水厂排泥水处理中的调质作用及机理探讨[J]. 给水排水, 2004, 30(6): 31-33.
- [10] 罗 慧. 阳离子型聚丙烯酰胺的絮凝性能研究[J]. 应用化工, 2006, 35(11): 864-866.
- [11] 高健磊, 闫怡新, 吴建平, 等. 城市污水处理厂污泥脱水性能研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(2): 101-111.
- [12] 李 欣. 阳离子调理剂与阳离子聚电解质联合作用于活性污泥脱水及其机理研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [13] Jin B, Wilen B M, Lant P. A comprehensive insight into floc characteristics and their impact on compressibility and settleability of activated sludge[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 95(1/3): 221-234.
- [14] 鹿 雯, 张登峰, 胡开林. 阳离子表面活性剂对污泥脱水性能的影响和作用机理[J]. 环境化学, 2008, 27(4): 444-448.
- [15] 于文华, 濮文虹, 时亚飞. 阳离子表面活性剂与石灰联合调理对污泥脱水性能的影响[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1 785-1 791.
- [16] 余志荣, 郁雨苍. 石灰在污泥调治中的应用及作用机理研究[J]. 中国给水排水, 1989, 5(6): 7-11.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0037-04

微波水热温度对 ZnS 纳米晶的结构 及其光催化性能的影响

殷立雄, 张东东, 黄剑锋, 孔新刚, 王 丹, 王菲菲, 雍 翔

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硫代乙酰胺(TAA)为主要原料,蒸馏水为溶剂,利用微波水热法成功制备了 ZnS 纳米晶.采用 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、UV-2600/2600A 型紫外-可见光谱仪对产物的物相、形貌及光学性能进行表征,并研究了微波水热温度对 ZnS 纳米晶的光催化活性的影响.结果表明:反应温度为 170 °C 时,所制备的 ZnS 纳米颗粒的尺寸均匀且分散性较好,其禁带宽度为 3.632 eV,表现出较高的光催化活性,在紫外光照射 12 min 后对甲基橙的光催化降解率可达 99.3%.

关键词:微波水热; ZnS 纳米晶; 光催化

中图分类号:TB383

文献标志码:A

Influence of different temperature on the structure and photocatalytic activity of ZnS nanocrystallites by microwave hydrothermal method

YIN Li-xiong, ZHANG Dong-dong, HUANG Jian-feng, KONG Xin-gang,
WANG Dan, WANG Fei-fei, YONG Xiang

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

Abstract: ZnS nanocrystallites were successfully synthesized by microwave hydrothermal method using $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, thioacetamide as main raw materials and distilled water as solvent. The phase composition, morphologies and photocatalytic properties of the as-prepared samples were characterized by XRD (X-ray diffractometer), SEM (scanning electron microscope) and UV-2600/2600A UV-visible spectrometer and the influence of different microwave hydrothermal temperature on the structure and photocatalytic activity of the products were investigated. Results shows that ZnS nanoparticles with good dispersibility prepared at 170 °C has uniform size and exhibite wide band gap energies of 3.632 eV. Moreover, the as-prepared ZnS nanoparticles shows high photocatalytic activity to degrade Methyl orange, which photodegradation efficiency reaches 99.3% under ultraviolet irradiation for 12 min.

* 收稿日期:2015-02-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51472152); 国家科技支撑计划项目(2013BAF09B02); 陕西省科技厅工业攻关科技计划项目(2014K08-39); 咸阳市科技计划项目(2013JK02-11)

作者简介:殷立雄(1974—),男,甘肃临洮人,副教授,博士,研究方向:功能薄膜及纳米材料

Key words: microwave hydrothermal method; ZnS nanocrystallites; photocatalytic propertie

0 引言

21 世纪,淡水的匮乏与滥用已经对可持续的全球工业发展和生态系统的保护造成了严重威胁^[1].同时随着工业化的发展,各种渠道废水的排放如纺织、印刷、印染、染料制造和食品厂,使得水中有毒有机化合物造成的环境污染日益严峻,特别是有毒有机难降解有机物所引起的环境问题已迫切需要开发简单、廉价、安全、有效的方法来降低污染物^[2,3].光催化以一种简单的方法利用太阳能和人造室内光源^[4],且具有很高的效率和高的化学稳定性^[5],而被认为是最有前途的水体污染修复方法中之一.

近年来,过渡金属硫化物,尤其是 ZnS 由于其独特的性质与潜在的应用而受到了研究者的广泛关注^[6].作为一种重要宽禁带半导体(室温下为 3.66 eV),ZnS 被广泛应用于光电学领域,如平板显示器、电致发光器件、光子晶体器件、激光、光催化等应用^[7,8].ZnS 具有较高的能量转换效率和相对较负的氧化还原电位^[9],在光子照射下能快速生成电子-空穴对和具有高度还原能力的激发电子,进而在其界面较快进行光催化反应,因此,ZnS 材料被作为高活性光催化剂进行了集中研究^[4,10].

到目前为止,已有许多报道设计合成了具有一定光催化活性的不同结构的 ZnS,如微球、片状、棒状等^[11-13].其中,Shujuan Zhang^[12]通过改变水热条件所合成的不同形貌的 ZnS 微晶对甲基蓝表现出了较好的光催化降解活性;汪浩等^[14]运用明胶和 L-半胱氨酸辅助合成了 ZnS 纳米颗粒自组装的 3D 微球.基于纳米尺度材料所具有的光电特性,在研究中通过控制合成温度,制备并研究了颗粒状 ZnS 纳米晶的结构和光催化活性.

目前,ZnS 的制备方法主要有离子交换树脂法^[15]、微乳液法^[16]、溶剂热法^[17]、水热法^[18]等方法,其中水热法因易得到物相纯净、分散性好、结晶性强、形貌可控的产物而倍受关注^[5].但传统水热法的反应周期较长,为了缩短反应时间,本研究在水热法的基础上,采用简单高效的微波水热法进行 ZnS 纳米晶的制备,探究水热温度对其结构影响,并在紫外灯照射下利用甲基橙染料为目标降解物对 ZnS 纳米晶进行光催化活性进行评估.

1 实验部分

1.1 ZnS 纳米晶的制备

所用的原料:Zn(NO₃)₂·6H₂O、硫代乙酰胺(TAA)、NH₃·H₂O、HNO₃ 为分析纯,实验用水均为蒸馏水.向盛有 200 mL 蒸馏水的烧杯中加入 12.714 g Zn(NO₃)₂·6H₂O(0.25 mol/L)得到淡黄绿色透明溶液,在磁力搅拌条件下向溶液中加入 TAA 使得 Zn 和 S 的摩尔质量比为 1:2,在充分搅拌一段时间后用 NH₃·H₂O (Wt%=10%)和 HNO₃ (0.5 mol·L⁻¹)调节反应体系的 pH 至 7,再经过一段时间磁力搅拌后将此溶液均匀分成 4 份,并将这 4 份溶液转移到聚四氟乙烯微波消解罐中,放入微波水热仪于 110℃、140℃、170℃、200℃下分别反应 2 h.反应结束后,待反应体系自然冷却至室温,分别用蒸馏水和酒精经离心洗涤数次得到产物,将产物置于 60℃真空干燥箱中干燥 3 h,收集产物,待进一步的表征测试.

1.2 表征测试

采用日本 Rigaku 公司生产 X 射线衍射仪(D/max2200PC 型 X-Ray Diffractometer)对样品的晶相组成和物相定性测定.样品的显微形貌测定则采用日本日立公司场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-6700F).采用紫外-可见近红外漫反射光谱仪(Lambda 950 Perkin Elmer, Shelton, USA)对样品的吸收光谱进行表征.采用 BLV-GHX-V(比郎生物科技有限公司)光催化反应仪对样品进行光催化性能测试.

1.3 光催化测试

以不同温度作用下所制备的产物为催化剂(浓度为 1 g/L),10 mg/L 的甲基橙溶液作为目标降解物,在 500 W 汞灯照射下于光催化反应仪中进行光催化降解反应.在进行光反应之前先对装有催化剂和有机染料的石英比色管置于超声波清洗器中进行约 5 min 的超声分散和 30 min 的磁力搅拌暗反应,使催化剂达到吸附平衡后开启汞灯进行光催化降解反应.每隔 5 min 取一次样,并对其进行离心,对上清液采用 UV-2600/2600A 型紫外-可见光谱仪进行吸光度测定,不同时刻染料的催化降解效率可由以下公式(1)进行计算,其中 C_t 和 C₀ 分别代表不同时刻染料的浓度和染料的初始浓度.

$$\text{Degradation efficiency (\%)} = (1 - C_t / C_0) \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

图 1 为不同反应温度条件下所得产物的 XRD

图谱.从图 1 中可以看出,当反应温度为 110 ℃时,得到了立方闪锌矿和六方纤锌矿 ZnS 的混合相产物.当反应温度为 140 ℃、170 ℃和 200 ℃时均得到了纯度高、结晶性良好的立方闪锌矿 ZnS,与标准卡片 JCPDS No. 05-0566 相一致.其中反应温度为 140 ℃至 170 ℃时,所得产物的 XRD 衍射峰的强度高,峰形尖锐,半高宽较小,由此说明在 140 ℃至 170 ℃条件下均可得到结晶性能良好的立方闪锌矿 ZnS.

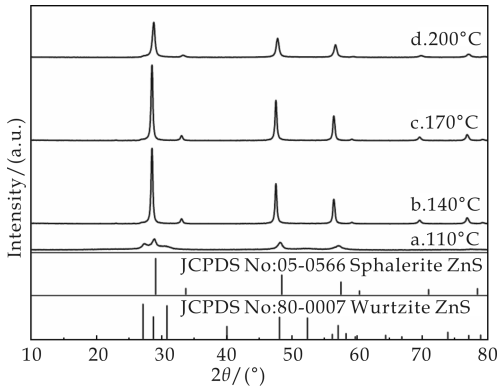
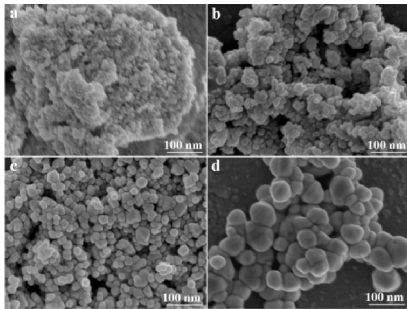


图 1 不同反应温度下所得产物的 XRD 图谱

图 2 是在不同反应温度作用下所得产物的 SEM 照片.从图 2 中可以看出反应温度对产物的微观形貌的具有显著地影响.其中,反应为 110 ℃时所得产物呈现尺寸较小的颗粒状,颗粒间团聚较为严重(如图 2(a)所示).在 140 ℃时(如图 2(b)所示),产物仍为颗粒状,与 100 ℃时所得产物相比其尺寸增大,分散性也有所提高.继续增大反应温度至 170 ℃,所得 ZnS 纳米晶的颗粒尺寸也随之增大,且尺寸较为均匀,分散性较好(如图 2(c)所示).而当反应温度达 200 ℃时(如图 2(d)所示),颗粒状产物又呈现粘结团聚现象,分散性相对较低.由此说明,随着反应温度的提高产物的尺寸逐渐增大,且当反应温度由 100 ℃升高至 170 ℃时产物的分散性逐渐改善.



(a)110 ℃ (b)140 ℃ (c)170 ℃ (d)200 ℃

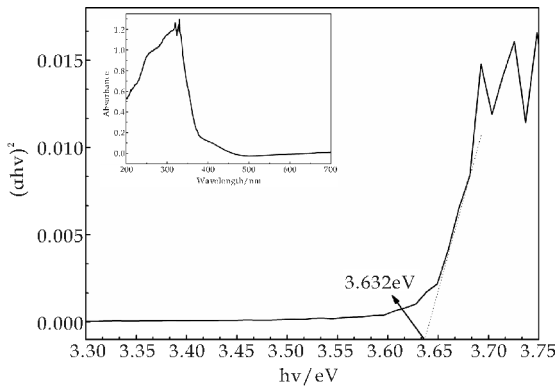
图 2 不同反应温度下所得产物的 SEM 图

用紫外可见漫反射光谱来表征所制备的 ZnS

纳米晶的光学吸光度.对于半导体来说,靠近吸收带边的光学吸收遵循如下公式^[19]:

$$(ah\nu)^{n/2} = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

其中, α 、 h 、 ν 、 n 、 A 和 E_g 是光学吸收系数、普朗克常数、光的频率、常数和半导体带隙能量.在 $(ah\nu)^2$ 与光电子能量 $(h\nu)$ 的图中(如图 3 所示),外推线性部分与横坐标的交集可推测出禁带间隙能量 E_g ^[20].由图 3 所示 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 关系图计算出 ZnS 纳米晶的禁带宽度为 3.632 eV.图 3 中插图显示了 170 ℃下所得产物的紫外-可见吸收光谱.从图中可以看出:产物对紫外光具有较强的吸收能力,最强吸收峰位于 300~350 nm 附近,同时产物的吸收带边处于 400 nm 左右.因此结合 ZnS 纳米晶对紫外光较强的选择性吸收及其光催化独特性质^[14],推测所制备的 ZnS 纳米晶可很好地应用于光催化降解领域.



插图为 170 ℃下所得产物的紫外-可见吸收光谱

图 3 170 ℃条件下所得产物的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系图

在紫外光照射下,以甲基橙的水溶液模拟有机污染物,对 ZnS 纳米晶的光催化特性进行评估测试.不同温度作用下所得产物催化降解结果如图 4 所示.将加入催化剂后有机染料的催化效果与空白测试结果进行对比可知,在未添加催化剂条件下染料的降解较为缓慢,加入催化剂后染料可以在较短的时间内被光催化分解,其中 110 ℃、140 ℃、170 ℃和 200 ℃条件所得产物对甲基橙的光催化降解效率分别是 92.09%、94.35%、99.3%和 75.2%.其中,140 ℃和 170 ℃时所得 ZnS 纳米晶的光催化活性优于 110 ℃和 200 ℃时所得产物的催化活性.这可能是由于产物较小的尺寸和好的分散性所引起的.另外,相比 140 ℃产物的光催化降解效率(94.35%),170 ℃下所制备的产物具有更高的降解率(99.3%).由此说明 170 ℃条件下更适合较大比表面积且分散性良好的纳米颗粒的结晶生长.

在我们的前期研究中发现,闪锌矿型 ZnS 的光催化活性要高于闪锌矿和纤锌矿复合型 ZnS^[21]。本研究中,在 110 ℃ 条件下,所得产物中混有少许纤锌矿型 ZnS,且产物中存在较为严重的颗粒团聚现象,导致比表面积减小,进而使得产物与光的接触面积和表面所吸附有机物的量减少,直接影响了光生电子-空穴对的产生及其氧化还原反应过程,从而降低了光催化反应的效率。因光催化反应通常是基于表面的过程,光催化效率与材料的比表面积、形貌和微观结构等密切相关^[4]。随着水热温度升高至 170 ℃,纤锌矿结构消失,产物的分散性提高,光催化活性进一步升高。

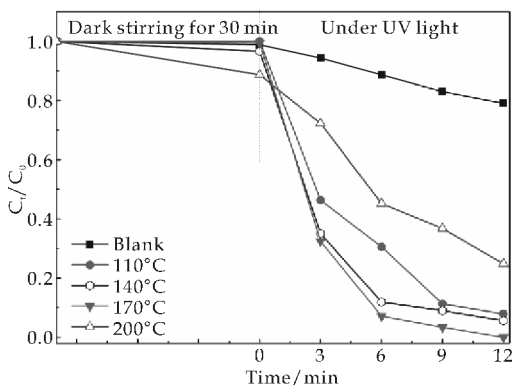


图 4 不同反应温度下所得产物对甲基橙的光催化降解曲线

3 结论

利用微波水热法,在 pH=7 条件下,于 110 ℃~170 ℃ 温度条件下反应 2 h 后均制得了 ZnS 纳米晶。其中,反应温度为 170 ℃ 时更易得到结晶性好的立方闪锌矿 ZnS 纳米晶,且产物的粒径均匀,分散性好。在紫外光照射下表现出较高的光催化活性,在紫外光照射 12 min 后对甲基橙的光催化降解率可达 99.3%。由此说明,ZnS 纳米颗粒作为一种宽禁带半导体功能材料,将在光催化领域具有非常可观的应用前景。

参考文献

- [1] Ung Thi Dieu Thuy, Nguyen Quang Liem. Synthesis of CuS and CuS/ZnS core/shell nanocrystals for photocatalytic degradation of dyes under visible light[J]. Catalysis Communications, 2014, 44: 62-67.
- [2] Weibin Bai, Lifang Cai, Chunxiang Wu, et al. Alcohothermal synthesis of flower-like ZnS nano-microstructures with high visible light photocatalytic activity[J]. Materials Letters, 2014, 124: 177-180.

- [3] Afshin Pourahmad. Nanocomposite prepared from ZnS nanoparticles and molecular sieves nanoparticles by ion exchange method; Characterization and its photocatalytic activity[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, 103: 193-198.
- [4] Hua Tong, Shuxin Ouyang. Nano-photocatalytic materials; Possibilities and challenges[J]. Adv. Mater., 2012, 24 (2): 229-251.
- [5] Ju-Young Park, Seo-Jin Park, Ju-Heon Lee, et al. Synthesis and characterization of cauliflower-like ZnS microspheres by simple self-assembly method[J]. Materials Letters, 2014, 121: 97-100.
- [6] Yong Liu, Juncheng Hu, Chilan Ngo, et al. Gram-scale wet chemical synthesis of wurtzite-8H nanoporous ZnS spheres with high photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106(1): 212-219.
- [7] J Lanlan Chai, Wen He, Lin Sun, et al. Solvothermal synthesis of wurtzite ZnS complex spheres with high hierarchy[J]. Materials Letters, 2014, 120: 26-29.
- [8] Hu J S, Ren L L, Guo Y G, et al. Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles[J]. Angewandte Chemie, 2005, 117(8): 1 295-1 299.
- [9] Xiao Wu, Kunwei Li, Hao Wang. Facile synthesis of ZnS nanostructured spheres and their photocatalytic properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487(1): 537-544.
- [10] 胡耀波, 李亚妮, 杜永杰, 等. 钙钛矿光催化性影响因素的探讨[J]. 热加工工艺, 2014, 43(14): 16-20.
- [11] Jingang Zhao, Renming Liu. Surfactant-free hydrothermal synthesis and optical properties of ZnS solid microspheres[J]. Materials Letters, 2014(124): 239-241.
- [12] Shujuan Zhang. Preparation of controlled-shape ZnS microcrystals and photocatalytic property[J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 4 553-4 557.
- [13] Fengjuan Chen, Yali Cao. A facile route for the synthesis of ZnS rods with excellent photocatalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 223-231.
- [14] Wu X, Li K W, Wang H. Facile synthesis of ZnS nanostructured spheres and their photocatalytic properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 487(1): 537-544.
- [15] 娜仁图雅, 莎木嘎. 离子交换树脂法制备纳米 ZnS[J]. 光谱实验室, 2008, 25(6): 1 208-1 211.
- [16] Liu J, Ma J, Liu Y, et al. Synthesis of ZnS nanoparticles via hydrothermal process assisted by microemulsion technique[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1): 40-43.
- [17] A. K. Shahi, B. K. Pandey. PEG mediated solvothermal synthesis of fine ZnS submicro and microspheres and their optical properties[J]. Material Letters, 2014, 116: 112-115.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0041-04

离子液体掺杂石墨烯的制备表征及分散性研究

张利锋, 高玉双, 张金振, 刘毅, 郭守武

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用两步法制备三种不同链长的咪唑四氟硼酸类离子液体,并将其掺杂进石墨烯样品中.通过 XRD、FT-IR、SEM 以及 TG 等方法对样品进行了表征,并对离子液体掺杂石墨烯在有机溶剂中的分散性进行了比较系统的研究.实验结果表明:离子液体掺杂的石墨烯样品保持了较高的热稳定性,同时显著提高了样品在有机溶剂中的分散性,而且离子液体链长增加有利于样品的均匀分散.

关键词:离子液体;石墨烯;掺杂;分散性

中图分类号:O613.71

文献标志码:A

Preparation and characterization of ionic liquids doped graphene and research on their dispersion

ZHANG Li-feng, GAO Yu-shuang, ZHANG Jin-zhen, LIU Yi, GUO Shou-wu

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

Abstract: Three imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids with different chain length were synthesized by two-step method and doped into graphene samples. The samples of graphene and ionic liquids doped graphene were characterized by XRD, FT-IR, SEM and TG. The dispersion properties of ionic liquids doped graphene were further systematic studied. Experimental results show that ionic liquids doped graphene keep high thermal stability and improve the dispersion properties in organic solvents. Additionally, increasing the chain length of ionic liquids promote the uniform dispersion of samples in organic solvents.

Key words: ionic liquids; graphene; doped; dispersion

0 引言

石墨烯作为新型碳材料在移动设备、电子显示、传感器以及电池等领域应用广泛^[1-3].然而石墨烯中固有的 π - π 作用使其难以分散到有机溶剂中,

从而限制了石墨烯的进一步加工及应用^[4,5].

离子液体一般是由有机阳离子和无机阴离子组成的室温熔融盐,具有电导率高、蒸汽压低、稳定性好、无污染及易回收等突出的优点,在有机合成、催化等领域被誉为是“绿色溶剂”^[6,7].此外,离子

* 收稿日期:2015-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21203116);陕西省科技厅自然科学基金项目(2013JQ2018);陕西省教育厅专项科研计划项目(2013JK0934);陕西科技大学“三秦学者”科研启动基金项目(BJ11-26);陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSG(4)006);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-09)

作者简介:张利锋(1982—),男,河北张家口人,讲师,博士,研究方向:功能材料的制备及其性能

液体表面能低,极性高,可以溶解多种无机化合物,近年来在无机纳米分子及其复合材料的制备中受到越来越多的关注^[8,9]. Guo 等^[10]利用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆)、石墨烯复合材料较大的比表面积和显著的中孔特性检测三硝基甲苯. Wang 等^[11]将咪唑溴盐离子液体氨基化并掺杂进石墨烯,同样可以快速检测三硝基甲苯. Song 等^[12]则制备了聚合物离子液体掺杂的石墨烯,发现复合材料不仅溶解性增强,而且具有正电性,在生物传感方面具有潜在的应用价值. Liu 等^[13]利用电化学的方法将离子液体 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Omim]PF₆)直接掺杂进石墨烯中,可以均匀的分散在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中.

咪唑四氟硼酸类离子液体掺杂石墨烯的相关报道较少,因此本文制备了三种不同链长咪唑四氟硼酸离子液体掺杂的石墨烯,并对其在有机溶剂中的分散性进行了比较系统的研究.

1 实验部分

1.1 石墨烯的制备

采用 Hummers 法制备氧化石墨^[14],石墨烯的制备过程如下:称取 200 mg 氧化石墨溶于 200 mL 去离子水中,超声 2 h 使其完全分散,接着加入 1.5 mL 氨水,超声 20 min,之后加入 200 μL 水合肼,放置于油浴中 95 °C 搅拌反应 10 h,溶液由黄褐色变为黑色,将样品抽滤,用水洗至 pH=7,70 °C 真空干燥 10 h.

1.2 离子液体的制备

咪唑类离子液体的制备采用两步法,即首先通过季铵化反应制备出含有目标阳离子的卤盐,称为离子液体中间体,接着采用阴离子置换得到目标离子液体,制备过程如图 1 所示. 中间体的制备以 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐([Emim]Br)为例: N₂ 保护下, N-甲基咪唑(15.10 g, 0.184 mol)与溴乙烷(22.01 g, 0.202 mol)依次加入 250 mL 双口烧瓶中, 70 °C 加热回流 4 h,反应结束后,产物用乙醚洗涤, 70 °C 真空干燥 10 h,产物为白色固体 34.08 g,产率 97 %. 目标离子液体的制备以 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Emim]BF₄)为例: [Emim]Br (9.57 g, 0.05 mol)和 NaBF₄ (5.49 g, 0.05 mol)及 40 mL 二氯甲烷溶剂加入 100 mL 单口烧瓶中,室温下搅拌反应 12 h. 反应结束后过滤,滤液旋蒸除去二氯甲烷, 70 °C 真空干燥 10 h,最终产物为无

色液体 9.21 g,产率为 93 %. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ0.79(*t*, *J*=7.5 Hz, 3 H), 3.96(*s*, 3 H), 4.82(*t*, *J*=7.5 Hz, 2 H), 7.76(*s*, 1 H), 7.85(*s*, 1 H), 9.78(*s*, 1 H).

1-丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Pmim]BF₄)和 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF₄)的制备方法与 [Emim]BF₄ 类似,其结构表征分别如下:

[Pmim]BF₄: ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ0.77(*t*, *J*=7.5 Hz, 3 H), 1.73~1.75(*m*, 2 H), 3.92(*s*, 3 H), 4.15(*t*, *J*=7.5 Hz, 2 H), 7.78(*s*, 1 H), 7.85(*s*, 1 H), 9.32(*s*, 1 H).

[Bmim]BF₄: ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ0.93(*t*, *J*=7.5 Hz, 3 H), 1.41~1.44(*m*, 2 H), 1.96~1.99(*m*, 2 H), 4.23(*s*, 3 H), 4.47(*t*, *J*=7.5 Hz, 2 H), 7.82(*s*, 1 H), 7.92(*s*, 1 H), 10.23(*s*, 1 H).

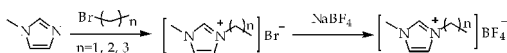


图 1 离子液体合成路线

1.3 离子液体掺杂石墨烯的制备

以 [Emim]BF₄ 掺杂石墨烯的制备为例:称取 30 mg [Emim]BF₄ 溶于 20 mL 无水乙醇中,加入 90 mg 石墨烯,超声分散 3 h, 70 °C 真空干燥 4 h. 获得的黑色略粘稠的物质即为离子液体掺杂石墨烯的复合材料. [Pmim]BF₄ 和 [Bmim]BF₄ 掺杂石墨烯的制备过程与上述类似.

1.4 样品的表征

采用日本理学 D/max2200PC 型自动 X-射线衍射仪表征石墨烯的 XRD. 采用日立 s-4800 扫描电子显微镜(SEM)表征样品的微观形貌. 红外光谱分析采用 Bruker V70 傅里叶变换红外光谱分析仪在室温下进行,测试波数范围为 500~5000 cm⁻¹. 采用德国耐驰公司的 STA449C 综合热分析仪对产品进行热重分析(TG),样品在氮气气氛下进行测试,测试温度范围 35 °C~500 °C,升温速率为 10 °C/min. 采用英国 Renishaw 公司 Invia 型显微激光拉曼光谱仪对样品进行测试.

2 结果与讨论

2.1 样品 XRD 和拉曼分析

石墨、氧化石墨及石墨烯的 XRD 如图 2 所示. 石墨在 2θ=26.5 ° 处出现较强衍射峰,对应石墨(002)晶面. 氧化石墨的特征衍射峰出现在 2θ=

10.6°处,对应氧化石墨(001)晶面.该峰在石墨烯中消失,而在 $2\theta=24.5^\circ$ 处出现一个较宽的类石墨衍射峰,且层间距为0.37 nm,大于石墨的0.34 nm. XRD 分析结果说明氧化石墨经剥离、还原过程已经转变为石墨烯.氧化石墨经超声剥离后的产物称为氧化石墨烯,该产物和石墨烯的拉曼分析如图 3 所示.二者形状类似,在 1 350 和 1 600 cm^{-1} 左右的吸收峰对应石墨烯片层缺陷峰(D 峰)和晶体碳吸收峰(G 峰).石墨烯 D 峰与 G 峰吸收强度比值(ID/IG)变大,进一步说明氧化石墨烯被还原.

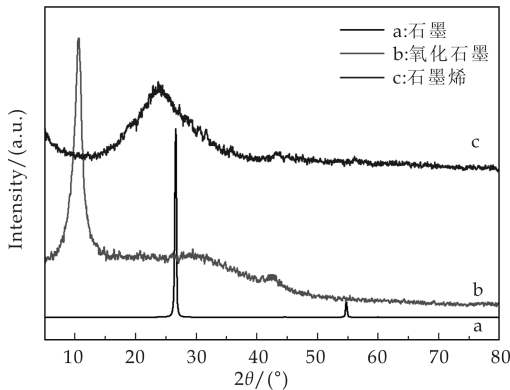


图 2 样品 XRD 图

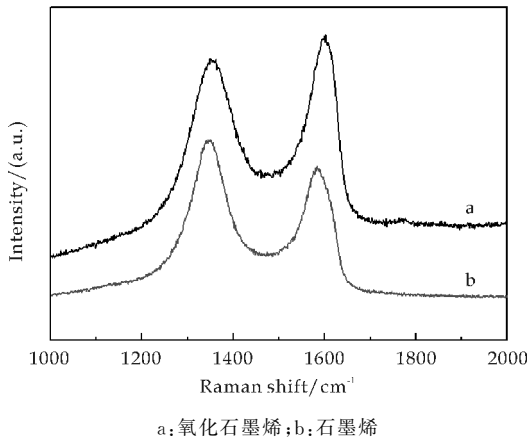
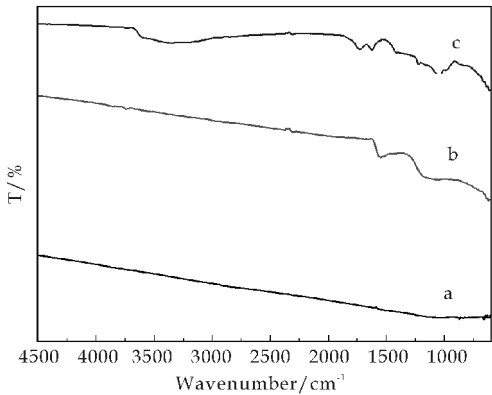


图 3 样品拉曼光谱图

2.2 样品 FT-IR 分析

样品 FT-IR 分析如图 4 所示.石墨样品基本上未出现红外吸收峰.氧化石墨样品在 3 000~3 700 cm^{-1} 范围内出现一个较宽的吸收峰,这归属于—OH 的伸缩振动.1 625 cm^{-1} 处的吸收峰可能由碳骨架的 C=C 伸缩振动及氧化石墨片层间所包含水的弯曲振动共同引起^[15],说明氧化石墨样品干燥后仍残留水分子.在 1 729 cm^{-1} 处的吸收峰归属氧化石墨中 C=O 的伸缩振动,在 1 047 cm^{-1} 处出现的吸收峰则归属于 C—O—C 的振动.石墨烯样品的红外曲线中 1 729 cm^{-1} 处 C=O 的吸收

峰消失,1 047 cm^{-1} 处 C—O—C 的吸收峰减弱,而在 1 658 cm^{-1} 附近出现 C=C 吸收峰,说明氧化石墨中含氧官能团大部分被还原,但仍有小部分残留.

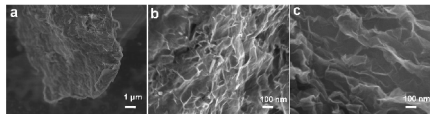


a: 石墨;b: 石墨烯;c: 氧化石墨

图 4 样品 FT-IR 图

2.3 样品 SEM 表征

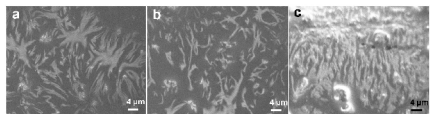
图 5 为氧化石墨以及经不同还原时间所制石墨烯的 SEM 图.由图 5(a)可见,不经过外力分散的氧化石墨仍呈固态,其表面出现明显褶皱可能是氧化后含氧官能团使层片之间的作用力减弱所致.氧化石墨还原 4 h 所制的石墨烯开始出现褶皱的片层结构(如图 5(b)所示),而还原 10 h 的样品则呈现出典型的石墨烯形貌,片层具有透明的性质说明所制石墨烯的片层较薄(如图 5(c)所示).



(a) 氧化石墨 (b) 石墨烯-4 h (c) 石墨烯-10 h

图 5 样品 SEM 图

图 6 为离子液体掺杂石墨烯样品的 SEM 图.图中白色条纹应为离子液体粘附在石墨烯片层上增强了对电子的反射所致.图 6(a)和 6(b)中条纹分布比较均匀且分散,而图 6(c)中条纹分布较密集,这可能是由于离子液体[Bmim]BF₄ 阳离子链长较长,体积较大所致.



(a) [Emim]BF₄ (b) [Pmim]BF₄ (c) [Bmim]BF₄

图 6 离子液体掺杂石墨烯 SEM 图

2.4 样品 TG 分析

样品 TG 分析如图 7 所示.石墨烯在 53 °C 前有部分失重,主要是样品吸附水分子的挥发造成.

200 ℃左右曲线波动可能是石墨烯中残留含氧官能团所致,之后 TG 曲线趋于平缓. 离子液体掺杂石墨烯后的 TG 曲线在 300 ℃左右有较大失重,主要是离子液体中烷基链分解所致,且烷基链长对其热稳定性影响不大.

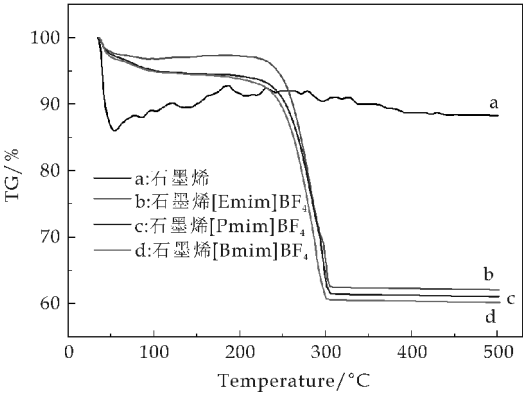


图 7 样品 TG 分析

2.5 样品分散性

样品分散性研究如表 1 所示. 石墨烯在常用有机溶剂中均不分散. 离子液体掺杂石墨烯之后的样品在乙醇、乙酸乙酯及乙醚中不分散,在其他有机溶剂中的分散性均有显著提高. 以乙腈为例,四种样品的分散如图 8 所示. 石墨烯加入乙腈中,溶液仍为澄清液体,石墨烯/[Emim]BF₄ 加入后,溶液变为黑色,但仔细观察在溶液中会出现较多黑色小颗粒. 石墨烯/[Pmim]BF₄ 和石墨烯/[Bmim]BF₄ 加入后则均匀的分散在溶剂中,形成黑色溶液. 结合乙腈、甲醇及丙酮的实验结果,离子液体烷基链长增加会有利于样品在有机溶剂中分散. 图 9 是推测的离子液体掺杂石墨烯结构示意图,离子液体通过 π - π 作用以及阳离子- π 作用掺杂进石墨烯片层之间,不仅有效阻止石墨烯团聚,而且其较强的极性增加了整个材料的分散性.

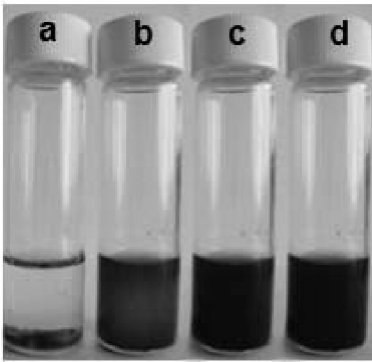
表 1 样品分散性研究

溶剂	样品			
	a	b	c	d
乙腈	×	★	▲	▲
乙醇	×	×	×	×
甲醇	×	★	▲	▲
丙酮	×	★	★	▲
乙酸乙酯	×	×	×	×
乙醚	×	×	×	×
二氯甲烷	×	▲	▲	▲

注:a:石墨烯;b:石墨烯/[Emim]BF₄;c:石墨烯/[Pmim]BF₄;d:石墨烯/[Bmim]BF₄;×:不分散;★:分散;▲:分散较好

3 结论

咪唑四氟硼酸类离子液体可以均匀掺杂到石



a: 石墨烯; b: 石墨烯/[Emim]BF₄; c: 石墨烯/[Pmim]BF₄; d: 石墨烯/[Bmim]BF₄

图 8 样品在有机溶剂中分散图

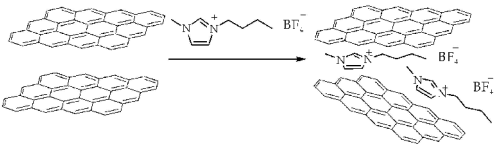


图 9 离子液体掺杂石墨烯结构示意图

墨烯样品中,掺杂后样品热稳定性较高,而且在各种常用有机溶剂中的分散性显著提高. 离子液体咪唑环的烷基链长增加有利于样品的均匀分散.

参考文献

[1] Geim A K,Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials,2007,6:183-191.

[2] Kuila T,Bose S,Mishra A K,et al. Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. Progress in Materials Science,2012,57(7):1 061-1 105.

[3] Ye N S,Shi P Z. Applications of graphene-based materials in solid-phase extraction and solid-phase microextraction [J]. Separation and Purification Reviews, 2015, 44 (3): 183-198.

[4] Li D,Muller M B,Gijle S,et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nat Nanotechnol, 2008,3:101-105.

[5] Shan C,Yang H,Han D,et al. Water-soluble graphene covalently functionalized by biocompatible poly-L-lysine[J]. Langmuir,2009,25:12 030-12 033.

[6] 张庆华,王瑞峰,李作鹏,等. 离子液体在绿色催化和清洁合成中应用的进展[J]. 石油化工,2007(10):975-984.

[7] Armand M,Endres F,MacFarlane D F,et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future [J]. Nat Mater,2009,8:621-629.

[8] Giernoth R. Task-specific ionic liquids[J]. Angew Chem Int Ed,2010,49:2 834-2 839.

(下转第 64 页)

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0045-06

不同纳米结构 SiC 的光催化性能研究

欧阳海波, 畅丽媛, 李翠艳, 黄剑锋,
曹丽云, 费 杰, 孔新刚

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以生物质碳为碳源,以 SiO₂ 和 Si 混合粉体为硅源,通过控制碳热还原合成的工艺条件分别合成了 SiC 微球、SiC/SiO₂ 纳米串珠和 SiC 纳米线等.借助 XRD、SEM 及 TEM 等测试手段分析了三种纳米结构 SiC 材料的相组成及微观结构,并采用可见光催化分解亚甲基蓝溶液评估了三种纳米结构 SiC 材料的光催化性能.研究表明:SiC 微球由 SiC 纳米颗粒组成、SiC/SiO₂ 纳米串珠由 SiC 纳米线作为芯轴,非晶 SiO₂ 包覆在 SiC 纳米线外形成周期性的串珠结构;三种纳米结构 SiC 材料在 300~800 nm 的可见光范围内均有较强的吸收能力.SiC/SiO₂ 纳米串珠的表层 SiO₂ 可以有效分离光生电子-空穴,且 SiO₂ 层表面富集的羟基自由基更有利于光催化降解有机物的发生,提高了其催化效率,故 SiC/SiO₂ 纳米串珠较 SiC 微球和 SiC 纳米线具有更好的可见光催化能力.

关键词:纳米结构 SiC; 微观结构; 光催化性能

中图分类号:TB321 **文献标志码:**A

Photocatalytic degradation performance of different nanostructures SiC materials

OUYANG Hai-bo, CHANG Li-yuan, LI Cui-yan, HUANG Jian-feng,
CAO Li-yun, FEI Jie, KONG Xin-gang

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

Abstract:Based on biomass carbon as carbon source, SiO₂ and Si mixed powder as silicon source, SiC microspheres, SiC/SiO₂ nanochains and SiC nanowires were prepared by controlling the carbon thermal reduction. The phase and microstructure of the prepared nanostructures SiC are investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The visible-light photocatalytic activity of the nanostructures SiC is evaluated by photocatalytic degradation of the methylene blue solution. Results show that the SiC microspheres are composed of SiC nanoparticles. The SiC/SiO₂ nanochains are made up of the SiC core line and the amorphous SiO₂ forming a periodic struc-

* 收稿日期:2015-04-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51402177); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JQ6213); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-20)

作者简介:欧阳海波(1981—),男,湖南郴州人,讲师,博士,研究方向:纳米材料及复合材料

ture bead. The prepared nanostructures SiC present a strong absorbance in the visible-light range of 300~800 nm. The photocatalytic activity of SiC/SiO₂ nanochains are found to be better compared to that of the SiC microspheres and SiC nanowires, which is due to the amorphous SiO₂ that can form activated hydroxyl groups and effectively separate the photogenerated electrons and holes.

Key words: nanostructures SiC; microstructure; photocatalytic activity

0 引言

SiC 作为第三代半导体材料,具有很多优异的性能,如合适的禁带宽度(2.3~3.3 eV)、较大的电子迁移率、化学性质稳定等,从而成为了一种制作高功率、高频率、耐高温、抗辐照器件的理想材料。而纳米结构 SiC 以其低维的量子效应和尺寸效应具有更为独特的机械性能、光电性能,使其在纳米光电子器件、精细复合材料构件、储氢、光催化和传感等方面有着更为广泛的应用前景^[1-3]。

近年来,纳米结构 SiC 在光催化领域的应用已成为了研究热点。例如,Ehlet 等^[4]采用 SiO₂ 和碳纳米管反应制备了 SiC 纳米管,其研究表明 SiC 纳米管具有催化分解 H₂S 的能力;周伟民等^[5]报道了 SiC 纳米线对乙醛气体的光催化降解性能,在紫外光照 5 h 后, SiC 纳米线对乙醛气体的降解率高达 50%;罗晓刚^[6]用碳热还原法制备了 SiC 纳米线,测试了其对于亚甲基蓝的光催化活性;Liu^[7]报道了多孔 SiC 纳米阵列在紫外光下具有优异的光降解制氢的能力;He 等^[8]报道了超细 SiC 纳米晶具有表面自催化效应,在光降解制氢上表现出了高效的特性。

Hao 等^[9]报道了 β -SiC 纳米线具有吸收可见光的特性,在可见光的照射下亦表现出了优异的光催化降解制氢的能力;钟福新等^[10]合成了纯度较高的单晶 SiC 纳米线,并对其光催化性能进行了研究。其结果表明,在催化剂用量为 0.04 g、pH 为 1 的条件下 SiC 纳米线对罗丹明 B 的光催化降解效果最好;Wei 等^[11]报道了 SiC/SiO₂ 纳米串珠结构的光致发光性能。他们发现 SiC/SiO₂ 纳米串珠可以发出稳定而密集的紫蓝色光;赵春荣等^[12]采用碳热还原反应法,分别以酚醛树脂和纳米 SiO₂ 作为碳源和硅源,制备出了具有核壳结构的 SiC/SiO₂ 纳米线。其研究表明,室温下 SiC/SiO₂ 纳米线的光致发光峰与 β -SiC 单晶的发光特征峰相比有蓝移。

本文以生物质碳为碳源,以 SiO₂ 和 Si 混合粉体为硅源,通过控制碳热还原合成的工艺条件分别

合成了 SiC 微球、SiC/SiO₂ 纳米串珠和 SiC 纳米线等,并研究了三种不同纳米结构 SiC 材料的可见光催化性能。

1 实验部分

1.1 不同纳米结构 SiC 的制备

SiC 空心微球的制备采用模板法制备,以碳微球为模板及碳源。碳微球的制备采用微波水热碳化法制备,其制备方法为:称量 5.95 g 的葡萄糖溶解在 100 mL 水中,量取 50 mL 该溶液,倒入反应釜,进行微波水热处理,在 200 °C 下保温 2 h;反应完后,将反应产物离心,洗涤,干燥得到所需的碳微球;以 Si 和 SiO₂ 的混合粉末作为硅源,利用其高温下 Si 与 SiO₂ 反应形成的气态 SiO 与碳微球反应制备纳米结构 SiC。

碳热还原温度 1 400 °C,反应时间为 30 min,通过控制反应分压来控制产物的形貌。对于 SiC 微球,反应保温过程持续抽真空;SiC/SiO₂ 纳米串珠,控制反应炉内压力为 100 Pa;SiC 纳米线通过 HF 腐蚀 SiC/SiO₂ 纳米串珠得到。

1.2 测试与表征

(1)采用日本理学 D/max 2200PC 型自动 X-射线衍射仪对样品的物相定性测定。测试条件为:铜靶 K α 射线,X-射线波长 $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度为 8 °/min,扫描范围为 15 °~70 °,采样宽度为 0.02 °。

(2)采用日本 Hitachi-4800s(场发射)型扫描电子显微镜观察样品的显微形貌;产物紫外可见吸收光谱采用美国 PE 公司的紫外/可见/近红外光谱仪(Lambda 950 型)进行检测。

(3)可见光光催化实验。采用亚甲基蓝作为模拟污染物,采用 BL-GHX-V 光化学反应仪模拟可见光照射,其具体测试过程与方法为:

将 SiC 加入浓度为 $10\times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ 的亚甲基蓝溶液中, SiC 的负载量为 0.5 g/L。将纳米 SiC 与亚甲基蓝混合溶液在避光条件下搅拌 30 min 待达到吸附-脱附平衡,然后放入光催化反应装置中,在磁力搅拌可见光光照下,进行光催化降解反应实

验.

以 500 W 的氙灯作为可见光光源,光照所需时间后,将降解液转入洁净离心管中,放入离心机以 4 000 r/min 离心 10 min,取上层清液在 Lambda 950 型紫外-可见光谱仪上测得降解液的 UV-VIS 谱.再根据亚甲基蓝的 UV-VIS 谱中 664 nm 处吸光度,计算其降解率.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是以葡萄糖为碳源经水热碳化制备的碳微球的 XRD 图谱.由图 1 可知,在 XRD 图谱中的 26°附近有一个衍射峰,对应了碳的(0 0 2)晶面,衍射峰较为宽化,与碳微球为无定形态有关;在 42°附近有一个小的非晶包,对应了碳的(1 0 1)晶面.XRD 分析结构表明,以葡萄糖为碳源经水热碳化制备的碳微球由无定形结构的碳组成.

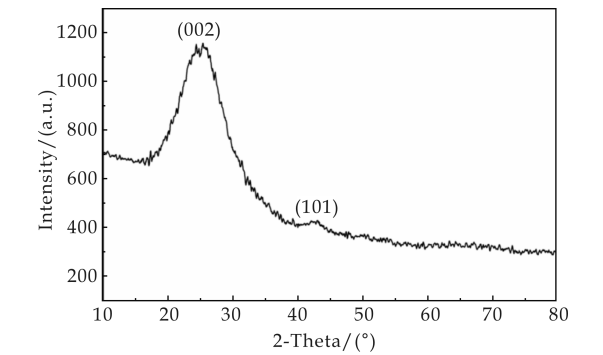


图 1 以葡萄糖为前驱体合成碳微球的 XRD 图谱

图 2 为纳米结构 SiC 的 X 射线衍射图谱.三种纳米结构 SiC 的 XRD 图谱基本相同,图谱中的 35.8°、41.3°、60.0°、71.7°和 75.4°等分别对应了 β -SiC 的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 1)和(2 2 2)晶面的衍射峰,与 JCPDS Card No. 0029-1129 相吻合;图谱中 33.5°附近标记为 SF 的峰为 SiC 中的堆垛层错^[13].堆垛层错是 β -SiC 中常见的晶体缺陷,尤其在纳米结构 β -SiC 中最为常见;对于 SiC/SiO₂ 纳米串珠,在 23°附近还发现了一个非晶相,分析其应该是 SiO₂ 的非晶相.

2.2 微观结构分析

图 3 为碳微球和纳米结构 SiC 的 SEM 微观形貌图.其中,图 3(a)为碳微球的微观形貌图.从图 3(a)中可以看出,碳微球的直径约为 150 nm 左右,表面较为平滑,但有小的凸起分布在表面.

图 3(b)为 SiC 微球的微观形貌,其直径主要分布在 100~200 nm 之间,相比碳微球的光滑表

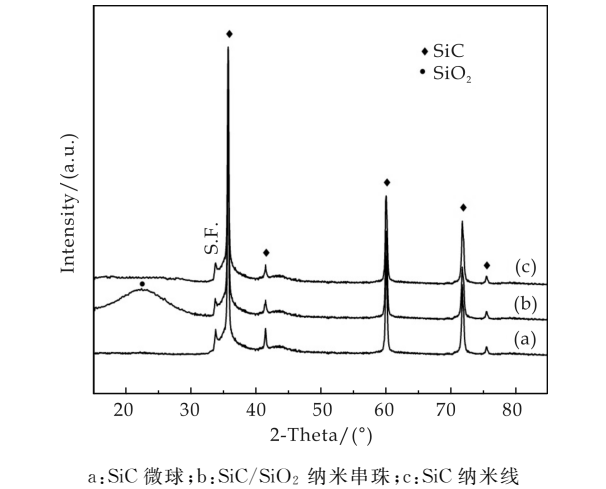


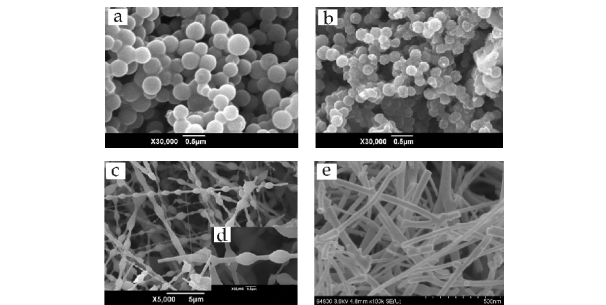
图 2 纳米结构 SiC 的 XRD 图谱

面,SiC 微球的表面显得更为粗糙,说明在持续抽真空条件下碳热还原法制备的 SiC 微球实现了碳微球的结构遗传.

图 3(c)为碳热还原反应压力为 100 Pa 时产物的微观形貌,产物为纳米串珠状.纳米串珠由一个芯轴和一个壳结构所形成的周期排列组成,结合 XRD 分析该串珠为 SiC/SiO₂.串珠直径分布较为均匀,纯度较高.

图 3(d)为产物中一根典型 SiC/SiO₂ 纳米串珠的扫描图片.可以看出,SiC/SiO₂ 纳米串珠呈椭圆形,直径约为 650 nm,宽度约为 1 微米,串珠中间的纳米线直径约为 240 nm,串珠的间距约为 550 nm.无论是纳米线还是串珠,其表面均较为光滑.

图 3(e)为 SiC/SiO₂ 纳米串珠经 HF 腐蚀后得到的 SiC 纳米线微观形貌.可以看出,产物表面光滑,直径约为 30~60 nm.



(a)碳微球 (b) SiC 微球 (c) SiC/SiO₂ 纳米串珠 (d) SiC/SiO₂ 纳米串珠放大图 (e) SiC 纳米线

图 3 碳微球和纳米结构 SiC 的 SEM 微观形貌图

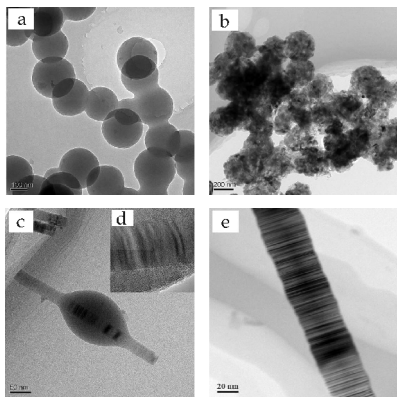
图 4 为碳微球和纳米结构 SiC 的 TEM 形貌图.从图 4(a)可以看出,碳微球为实心微球,直径在 200 nm 左右,表面光滑. SiC 微球由纳米级的 SiC 颗粒组成, SiC 纳米颗粒的尺寸约为 10~20

nm(如图 4(b)所示)。

由图 4(c)可以看出, SiC/SiO₂ 纳米串珠由一个中心纳米线芯轴和一个壳结构组成, 是典型的串珠结构。在芯轴区域可以发现黑色的晶格条纹, 该晶格条纹即为 SiC 晶体的堆垛层错。SiC 纳米线中的堆垛层错是串珠优先生长的区域, 为了降低表面能, 在堆垛层错密度较高的区域更容易形成 SiO₂ 的非晶串珠。

图 4(d)是 SiC/SiO₂ 纳米串珠的高分辨透射电镜图片。在图 4(d)中可以发现, 串珠的表层为非晶态结构, 结合 XRD 的分析结果可知该非晶层为非晶 SiO₂, 而芯轴区域呈现出周期性的晶格结构, 即为立方相的 SiC。

图 4(e)为 SiC 纳米线的透射电镜照片。可以看出, SiC/SiO₂ 纳米串珠经 HF 腐蚀后表面变得光滑, 非晶 SiO₂ 层消失。

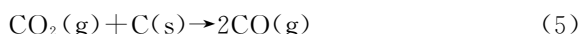
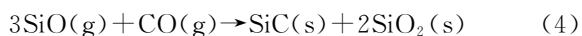
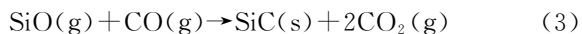
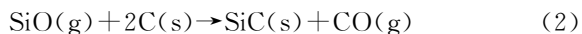


(a)碳微球 (b)SiC 微球 (c)SiC/SiO₂ 纳米串珠 (d)SiC/SiO₂ 纳米串珠高分辨照片 (e)SiC 纳米线

图 4 碳微球和纳米结构 SiC 的 TEM 微观形貌图

2.3 不同纳米结构 SiC 的形成机理

本研究以 Si 和 SiO₂ 的混合粉末作为硅源, 利用其高温下形成的气态 SiO 与碳微球反应而制备纳米结构 SiC, 在反应体系中存在以下反应:



制备不同纳米结构 SiC 的反应条件分别为持续抽真空及控制反应系统内压力为 100 Pa。首先, 在高温阶段发生反应(1)生成气态 SiO, 气态 SiO 与碳微球发生反应(2), 该反应是一个气固反应, 可以实现碳微球结构遗传形成了 SiC 微球。反应(3)和(4)为气态 SiO 与气态 CO 发生的气-气反应, 是

实现 SiC 纳米线生长的反应。在持续抽真空条件下, 反应(2)生成的 CO 迅速被抽走, 在反应区域内难以形成反应(3)和(4)所需的分压, 反应(3)和(4)被抑制。因此, 在持续抽真空条件下, 气态 SiO 与碳微球通过反应(2)生成 SiC 微球。

当反应体系中存在满足反应(3)和(4)的气态 SiO 与气态 CO 时, 反应可以生成 SiC 纳米线。当控制反应系统内压力为 100 Pa 时, 体系内存在一定量的 SiO 和 CO 气体, 使得反应(3)和(4)可以发生, 通过反应(3)和(4)生成 SiC 纳米线的芯轴。同时, 系统中的气态 SiO 与氧化性气氛反应形成粘性液相 SiO₂ 及反应(4)形成的 SiO₂ 涂在 SiC 纳米线表面, 由于 SiC 与 SiO₂ 之间较差的润湿性和瑞利不稳定性, 液相 SiO₂ 为了减小其表面能会自己形成球形的纳米液滴, 进而形成周期性的串珠^[14]。

2.4 不同纳米结构 SiC 的吸收光谱

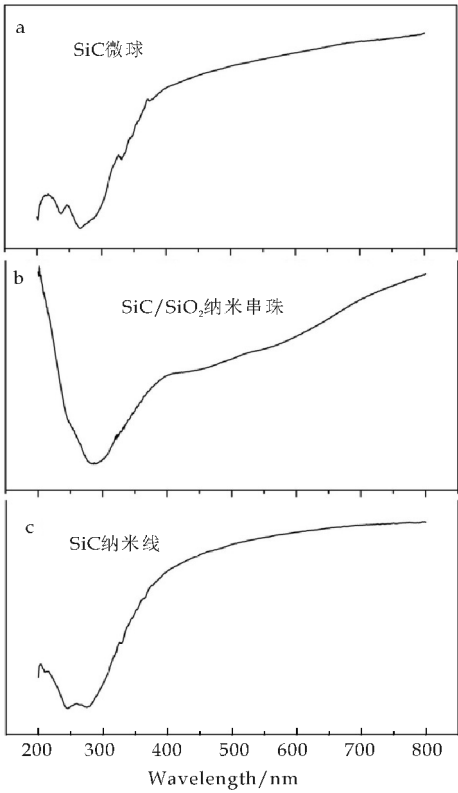
本研究通过控制碳热还原反应的分压得到了不同纳米结构的 SiC, 分别为 SiC 微球和 SiC/SiO₂ 纳米串珠, SiC 纳米线通过 HF 腐蚀 SiC/SiO₂ 纳米串珠得到。

由吸收光谱图(如图 5 所示)可以看出, SiC 微球和 SiC 纳米线的紫外-可见光吸收光谱相似, 在 300~800 nm 的范围内均具有较强的吸收能力, 到 400 nm 后可见光的吸收处于一个相对稳定的值, 且增幅变缓, 表明其在可见光区域的吸收较为稳定(如图 5(a)、(c)所示), 这与 Xi 等^[15]的研究结果一致。

而对于 SiC/SiO₂ 纳米串珠, 在 200~300 nm 范围内是一个下降的吸收曲线, 在 300~400 nm 是上升的曲线, 到了 400 nm 后其吸收值的增加减缓。这主要是由于 SiC/SiO₂ 纳米串珠由一个中心 SiC 纳米线芯轴和一个非晶 SiO₂ 壳结构组成, 其紫外可见光吸收光谱图具有两个特征峰, 在 200~300 nm 的吸收峰是 SiO₂ 的紫外吸收峰, 而对于 300~800 nm 的吸收峰是 SiC 的吸收峰(如图 5(b)所示)。SiC/SiO₂ 纳米串珠的紫外-可见光吸收光谱特征说明, 在可见光范围内依然具有优异的吸收能力, 使其在光催化领域具有潜在的应用前景。

半导体的光化学吸收性能直接与其禁带宽度 Eg 值有关, 对于单一的半导体, 其禁带宽度一般为固定值。对材料的 Eg 值进行测量、研究材料 Eg 值的变化, 对于测定光催化的紫外光响应性能具有重要的意义。

目前常用的方法是采用紫外-可见光漫反射光谱仪及 Kubelka-Munk 函数对材料的 Eg 值进行



(a)SiC 微球 (b)SiC/SiO₂ 纳米串珠 (c)SiC 纳米线

图 5 纳米结构 SiC 的吸收光谱图

估算. 在实验的测定中,由于紫外-可见光漫反射光谱仪能直接输出曲线图 $F(Rm) \sim \lambda$,故可直接将其转化为相应的曲线 $(F(Rm)h\nu)^2 \sim h\nu$,并做吸收带边的切线与 X 轴的交点来确定其 E_g 值,其中 $h\nu$ 为入射光子的能量,可以表示为:

$$h = 1\,240/\lambda \tag{6}$$

根据上述方法对 SiC 纳米微球、SiC/SiO₂ 纳米串珠和 SiC 纳米线等的禁带宽度进行估算,其值分别为 2.15 eV、2.23 eV 和 2.17 eV,较 SiC 的理论值 2.3 eV 有所减小. 禁带宽度减小亦证明纳米结构 SiC 对可见光具有较强的吸收能力.

2.5 不同纳米结构 SiC 的可见光催化性能

图 6 对比了不同纳米结构 SiC 的可见光光催化能力. 对于空白样品,可见光照射对亚甲基蓝的降解很小,亚甲基蓝的自降解对实验的影响可以忽略. 对于 SiC 纳米线降解亚甲基蓝耗时 360 分钟;而 SiC 微球降解亚甲基蓝耗时 330 分钟. SiC 微球与 SiC 纳米线光催化能力的差异主要是由于两者比表面积不同所造成.

表 1 列举了不同纳米结构 SiC 的比表面积. 可以看出, SiC 微球具有最高的比表面积,为 82.85 m²/g,这主要是由于 SiC 微球表面由 10~20 nm 的 SiC 颗粒组成,使得 SiC 微球呈现高比表面积.

SiC 纳米线是 SiC/SiO₂ 纳米串珠经 HF 腐蚀后得到,其直径为约为 50 nm,且表面光滑,其比表面积为 72.56 m²/g. 研究表明,具有高比表面积材料对亚甲基蓝有更好的吸附性能^[16]. 因此, SiC 微球由于具有高比表面积,对亚甲基蓝有强的吸附作用,使其光降解初始浓度较低,从而对降解亚甲基蓝的时间缩短.

相比 SiC 微球和 SiC 纳米线, SiC/SiO₂ 纳米串珠完成降解仅耗时 270 分钟. 虽然 SiC 微球和 SiC 纳米线都表现出了较 SiC/SiO₂ 纳米串珠低的禁带宽度,对可见光的响应要优于 SiC/SiO₂ 纳米串珠;同时, SiC/SiO₂ 纳米串珠的比表面积为 70.24 m²/g,与 SiC 纳米线接近. 但是 SiC/SiO₂ 纳米串珠的可见光光催化性能却优于 SiC 纳米线与 SiC 微球,这主要是因为 SiC/SiO₂ 纳米串珠独特的微观结构. SiC/SiO₂ 纳米串珠由一个中心 SiC 纳米线芯轴和一个非晶 SiO₂ 壳结构组成. SiC 具有良好的导电能力,使得光生电子-空穴易复合,使得 SiC 的光催化性能不佳.

SiC/SiO₂ 纳米串珠良好的可见光催化性能可能与以下两个方面有关:首先, SiC/SiO₂ 纳米串珠存在异质结结构^[17],该结构有利于光生电子-空穴的分离,提高了能量的利用率;其次,在水溶液中,纳米结构的 SiO₂ 层含有丰富的羟基自由基($\cdot OH$),羟基自由基的存在可以提高 SiC/SiO₂ 纳米串珠的润湿性,使得光催化剂与染料之间的接触几率增大^[18]. 因此,光生电子-空穴的有效分离和表面富集的羟基自由基更有利于光催化降解有机物的发生,提高了其催化效率.

表 1 不同纳米结构 SiC 的比表面积

样品	比表面积/(m ² /g)
SiC 微球	82.85
SiC/SiO ₂ 纳米串珠	70.24
SiC 纳米线	72.56

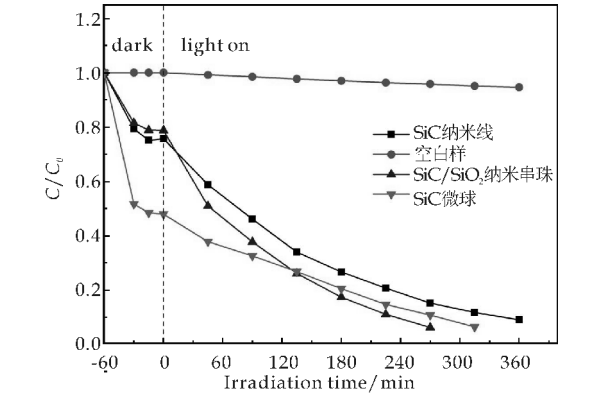


图 6 纳米结构 SiC 的可见光催化降解亚甲基蓝效率曲线图

3 结论

(1) SiC 微球由纳米级的 SiC 颗粒组成, SiC 纳米颗粒的尺寸约为 10~20 nm; SiC/SiO₂ 纳米串珠由一个 SiC 纳米线芯轴和一个非晶 SiO₂ 壳结构所形成的周期排列组成. SiC 纳米微球、SiC/SiO₂ 纳米串珠和 SiC 纳米线在 300~800 nm 的可见光范围内均具有较强的吸收能力.

(2) SiC/SiO₂ 纳米串珠较 SiC 微球和 SiC 纳米线具有更好的可见光催化能力. SiC/SiO₂ 纳米串珠的表层 SiO₂ 不仅可以有效分离光生电子-空穴, 而且 SiO₂ 层表面富集的羟基自由基更有利于光催化降解有机物的发生, 从而提高了其催化效率.

参考文献

- [1] H. K. Seong, H. J. Choi, S. K. Lee, et al. Optical and electrical transport properties in silicon carbide nanowires[J]. Appl. Phys. Lett., 2004, 85(7): 1 256-1 258.
- [2] R. B. Wu, J. J. Chen, G. Y. Yang, et al. Self-assembled one-dimensional hierarchical SiC nanostructures: Microstructure, growth mechanism, and optical properties[J]. J. Cryst. Growth, 2008, 310(15): 3 573-3 578.
- [3] K. Z. Li, J. Wei, H. J. Li, et al. Photoluminescence of hexagonal-shaped SiC nanowires prepared by Sol-Gel process[J]. Mater. Sci. Eng. A., 2007, 460-461: 233-237.
- [4] C. Pham Huu, N. Keller, G. Ehlet, et al. The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential[J]. J. Catal. 2001, 200(2): 400-410.
- [5] W. M. Zhou, L. J. Yan, Y. Wang, et al. SiC nanowires: A photocatalytic nanomaterial[J]. Appl. Phys. Lett., 2006, 89(1): 013105-1-3.
- [6] 罗晓刚. 碳热还原制备碳化硅纳米线及其性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [7] H. L. Liu, G. W. She, L. X. Mu, et al. Porous SiC nanowire arrays as stable photocatalyst for water splitting under

UV irradiation[J]. Mater. Res. Bul., 2012, 47(3): 917-920.

- [8] C. He, X. Wu, J. Shen, et al. High-efficiency electrochemical hydrogen evolution based on surface autocatalytic effect of ultrathin 3C-SiC nanocrystals[J]. Nano. Lett., 2012, 12(3): 1 545-1 548.
- [9] J. Y. Hao, Y. Y. Wang, X. L. Tong, et al. Photocatalytic hydrogen production over modified SiC nanowires under visible light irradiation[J]. Int. J. Hydrogen Energ., 2012, 37(20): 15 038-15 044.
- [10] 钟福新, 郭冬冬, 金吉松, 等. SiC 纳米线光催化降解罗丹明 B[J]. 桂林理工大学学报, 2012, 32(4): 605-609.
- [11] J. Wei, K. Z. Li, J. Chen, et al. Synthesis and growth mechanism of SiC/SiO₂ nanochains heterostructure by catalyst-free chemical vapor deposition[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2013, 96(2): 627-633.
- [12] 赵春荣, 杨娟玉, 丁海洋, 等. 核壳结构 SiC/SiO₂ 纳米线的低温合成与表征[J]. 无机材料学报, 2013, 28(9): 971-976.
- [13] W. S. Seo, K. Koumoto. Effects of boron, carbon, and iron content on the stacking fault formation during synthesis of b-SiC particles in the system SiO₂-C-H₂ [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81(5): 1 255-1 261.
- [14] M. Bechelany, J. L. Riesterer, A. Brioude, et al. Rayleigh instability induced SiC/SiO₂ necklace like nanostructures [J]. Cryst. Eng. Comm., 2012, 14(22): 7 744-7 748.
- [15] G. C. Xi, Y. Y. Peng, S. G. Wan, et al. Lithium-assisted synthesis and characterization of crystalline 3C-SiC nanobelts[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(52): 20 102-20 104.
- [16] 曹丽云, 何秀娟, 黄剑锋, 等. pH 对 CoWO₄ 纳米粉体的制备及其吸附性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(5): 48-52.
- [17] H. L. Hou, L. Wang, F. M. Gao, et al. Mass production of SiC/SiO_x nanochain heterojunctions with high purities [J]. Cryst. Eng. Comm., 2013, 15(15): 2 986-2 991.
- [18] K. Miyashita, S. Kuroda, T. Ubukata, et al. Enhanced effect of vacuum deposited SiO₂ over layer on photo-induced hydrophilicity of TiO₂ film[J]. J. Mater. Sci., 2001, 36(16): 3 877-3 884.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0051-05

二氧化钛/氧化石墨烯纳米复合材料光催化还原六价铬

周庆芳, 吕生华*, 崔亚亚

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以自制氧化石墨烯和钛酸丁酯为主要原料,用溶胶-凝胶法制备 TiO_2/GO 纳米复合材料,采用 FT-IR、XRD、Raman 等对其结构进行了表征,然后以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液为预处理废水,研究纳米复合材料对 Cr^{6+} 的光催化还原性能.实验结果表明,GO 纳米复合材料中生成了锐钛矿型 TiO_2 球形颗粒,在紫外光下纳米复合材料能将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ,含 5%GO 的 TiO_2/GO 复合材料 100 min 内对 Cr^{6+} 的还原率可达 91%,研究结果对于含有危害较大的 Cr^{6+} 废水的高效快速处理具有潜在的应用价值.

关键词:氧化石墨烯; TiO_2 ; 光催化还原; Cr^{6+}

中图分类号:TQ941

文献标志码:A

Photocatalytic reduction of hexavalent chromium using titanium dioxide/graphene oxide nanocomposite

ZHOU Qing-fang, LV Sheng-hua*, CUI Ya-ya

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

Abstract: TiO_2 /graphene oxide (TiO_2/GO) nanocomposites have been successfully synthesized through sol-gel method using homemade GO and tetrabutyl titanate as starting materials. The structure of nanocomposites was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution as pretreatment waste water, photocatalytic reduction of hexavalent chromium was researched. The results show that the anatase TiO_2 spherical particles were produced in the nanocomposites, and the nanocomposites could reduce Cr^{6+} to Cr^{3+} in ultraviolet light. The TiO_2/GO nanocomposites with the content of 5% GO could make the reduction rate reach 91% within 100 minutes. The result has great potential for application in quickly and efficient treating the waste water contained with toxic Cr^{6+} .

Key words: graphene oxide; TiO_2 ; photocatalytic reduction; hexavalent chromium

* 收稿日期:2015-04-17

基金项目:国家自然科学基金项目(21276152)

作者简介:周庆芳(1978—),女,浙江义乌人,讲师,在读博士研究生,研究方向:皮革分析检测

通讯作者:吕生华(1963—),男,陕西乾县人,教授,博士,研究方向:轻化工产品的制备及表征, Lvsh@sust.edu.cn

0 引言

铬及其化合物是常见的工业原料,广泛应用于冶金、电镀、印染、皮革等行业,导致大量含铬废水的产生,并且 Cr(VI) 含量严重超标. Cr(VI) 具有很高的生物毒性,可引起急性中毒,长期接触易引起肺癌、鼻咽癌等多种癌症^[1,2],对环境危害很大.传统含铬废水的处理方法是物理化学法,主要有电解法、还原法、沉淀法、离子交换法、膜分离技术和吸附法^[3-9]等.这些方法虽然对铬污染治理有一定的效果,但往往不同程度上存在投资大,运行费用高,产生大量铬污泥且易造成二次污染等问题.除此外亦可用微生物还原 Cr(VI),但由于 Cr(VI) 的毒性导致菌种成活率低,处理效果不明显^[10].

TiO₂ 由于化学性质稳定、无毒无害、对有机物降解无选择性等优点,是当前最受重视和具有广阔应用前景的光催化剂^[11].然而,由于它是一种宽带隙半导体材料,存在光谱响应范围较窄,可见光利用率低,载流子复合率高,量子效率低等不足^[12],影响了光催化活性的效率.石墨烯是一种由碳原子紧密堆积而成的具有蜂窝状结构的二维晶体^[13],由于其具有超导电性、高比表面积^[14],以及高吸附性能和良好的透光率,相比于纯 TiO₂ 来说,石墨烯基 TiO₂ 纳米光催化剂被认为是具有潜力的光催化材料,被广泛应用于染料、油脂等环境污染物的降解^[15-23].

本文采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂/GO 复合材料,用以处理配制的 K₂Cr₂O₇ 溶液,研究纳米复合材料光催化还原 Cr(VI) 的性能.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

石墨,天津市盛森精细化工有限公司;浓硫酸(H₂SO₄)、高锰酸钾(KMnO₄)、钛酸丁酯(TBOT)、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)等,天津市风船化学试剂科技有限公司.

1.2 氧化石墨的制备

采用改良 Hummers 法制备氧化石墨.三口烧瓶中加入 1 g 石墨和 120 mL 混酸(体积比 H₂SO₄:H₃PO₄=7:3),冰浴条件下分次加入 12 g KMnO₄,低温反应 12 h.水浴升温至 35 ℃ 中温反应 4 h,用 200 mL 去离子水稀释反应液.控制溶液温度 65 ℃,高温反应 1 h.加 30% H₂O₂ 至反应液呈亮黄色.用 0.22 μm 聚纤维纸趁热抽滤反应液,再用

5% 盐酸和去离子水反复洗涤产物以去除金属离子、残酸及杂质.超声作用后 8 000 r/min 离心 10 min,去除离心管下层未氧化的石墨.

1.3 二氧化钛/氧化石墨烯纳米复合材料的制备

以钛酸丁酯和氧化石墨烯(GO)为原料,溶胶-凝胶法制备二氧化钛/氧化石墨烯(TiO₂/GO) 纳米复合材料.钛酸丁酯为前驱体,无水乙醇为有机溶剂,按钛酸丁酯:无水乙醇:水=1:18:2 的摩尔比制备 TiO₂ 溶胶.剧烈搅拌下,向钛酸丁酯乙醇溶液中滴加不同含量的 GO 分散液,40 ℃ 水浴加热反应 2 h,静置后将凝胶高温煅烧得到 TiO₂/GO 纳米复合材料.

1.4 纳米 TiO₂/GO 纳米复合材料光催化还原 Cr⁶⁺

1.4.1 制作标准曲线

准确称取烘干至恒重的 K₂Cr₂O₇ 0.141 4 g,用蒸馏水溶解定容到 500 mL 容量瓶,即得质量浓度为 0.1 mgCr/mL 标准溶液.移取该溶液 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL 分别置于 50 mL 容量瓶,各加 0.1 mol/L NaOH 溶液 1 mL,用蒸馏水稀释定容至刻度线.以未加铬液的溶液为参比液,在 390 nm 波长处测定吸光度.以吸光度为纵坐标,铬标准溶液体积为横坐标,绘制标准曲线.

1.4.2 光催化还原 Cr⁶⁺

以 0.1 mgCr/mL K₂Cr₂O₇ 标准溶液为光催化还原对象.称取一定量 TiO₂/GO 复合材料,加到含有 K₂Cr₂O₇ 标准溶液的烧杯中,加适量水暗处超声 30 min,用蒸馏水定容到 50 mL 容量瓶.取适量该溶液于试管中,放入光催化仪,用 300 W 汞灯照射光催化还原 Cr⁶⁺,每隔 20 min 取一次样,离心分离取上清液,在 390 nm 波长处用紫外-可见吸收光谱仪测其吸光度.

1.5 仪器与表征

德国 Bruker 公司生产的 VECTOR22 型傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片,波数范围为 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 1 cm⁻¹.

日本理学 X 射线衍射仪,CuKα 辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA,石墨单色皿,扫描速度 2 °/min,扫描角度 0 °~70 °.

显微共焦激光拉曼光谱仪,532 nm 波长激发;BL-GHX-V 型光化学反应仪;UV-2600A 型紫外-可见分光光度计.

2 结果与讨论

2.1 样品的红外光谱分析

图 1 为 GO、TiO₂ 和 TiO₂/GO 复合材料的傅里叶红外谱图。图 1(a) 中 3 382 cm⁻¹ 附近出现的宽峰为 GO 中羟基和吸附的水分子中 O—H 伸缩振动吸收峰; 1 728 cm⁻¹ 处的弱峰为羧基 C=O 伸缩振动吸收峰, 1 626 cm⁻¹ 处吸收峰来自于 C=C 伸缩振动, 水分子的 O—H 弯曲振动; 1 380 cm⁻¹ 处为羧基中 C—O 伸缩振动吸收, O—H 弯曲振动; 1 063 cm⁻¹ 处环氧基 C—O 伸缩振动。从石墨经过氧化后存在的官能团, 说明通过 Hummers 法制备得到了氧化石墨。

图 1(b) 中 TiO₂ 位于 3 400 cm⁻¹ 处的吸收和 1 628 cm⁻¹ 处较窄的吸收峰, 是 TiO₂ 样品所吸附的水分子造成的, 其中 486 cm⁻¹ 吸收峰为 Ti—O—Ti 伸缩振动峰。

图 1(c) 复合材料显示了与 TiO₂ 极为相似的红外谱图, 加入 GO 后 TiO₂ 锐钛矿晶型没有发生变化。400~700 cm⁻¹ 处两吸收峰为 Ti—O—Ti 和 T—O—C 伸缩振动峰, 说明复合物中 TiO₂ 与 GO 之间存在化学相互作用。但是谱图中少了 GO 几个典型特征峰, 并且峰强变弱甚至消失, 这可能是 GO 含量太少导致峰强太弱, 另一方面, 制备复合材料时 GO 表面的一些含氧基团发生了分解。

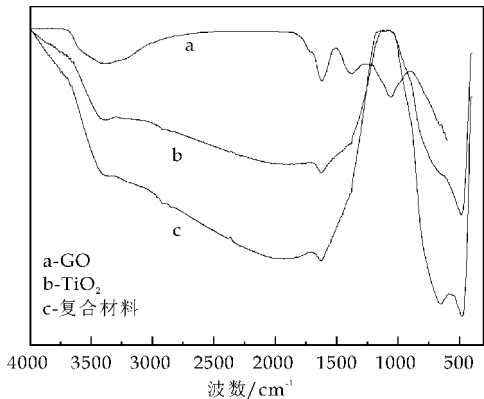


图 1 GO、TiO₂ 和纳米复合材料的 FT-IR 谱图

2.2 样品的 XRD 分析

图 2 为石墨、GO、TiO₂ 及纳米复合材料的 XRD 图。图 1(a) 在 2θ = 26.7° 处有一明显的衍射峰, 为石墨晶体(002)晶面衍射峰, 该峰峰型窄而尖锐, 表明石墨结晶度较好。石墨经过氧化后, 图 1(b) 2θ = 10.8° 处出现一较宽的峰, 该峰为氧化石墨(002)晶面衍射峰, 由公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可计算出其层间距 $d = 0.817$ nm, 大于石墨的 0.335 nm, 这是由于石墨经氧化后碳原子结构层接入含氧基团

导致石墨晶格沿 C 轴方向的层间距有所增大, 图 1(c) 和(d) 显示了相同的 XRD 谱图, 2θ 位于 25.4°、37.9°、48.2°、54.0°、55.2°、62.9° 和 68.9°, 其衍射峰分别归属为锐钛矿型 TiO₂ 的(101)、(004)、(200)、(105)、(201)、(204) 和(116) 的晶面, 在 GO 纳米片层的参与下溶胶凝胶法生成了锐钛矿型 TiO₂, 加入 GO 后并没有改变 TiO₂ 的晶型。据此分析认为 TiO₂ 在 GO 片层表面上形成了一定晶型的锐钛矿型 TiO₂, 同时也扩大了 GO 片层间距, 有利于 GO 与 TiO₂ 的均匀分散。

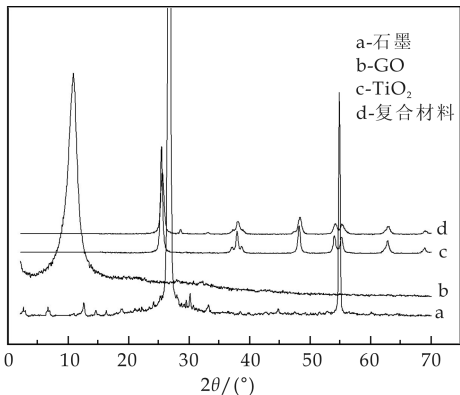


图 2 石墨、氧化石墨、TiO₂ 和复合材料的 XRD 图

2.3 样品的 Raman 分析

图 3 为石墨、GO 和 TiO₂/GO 复合材料的 Raman 光谱图。图 3(a) 石墨在 1 584 cm⁻¹ 有一明显的拉曼峰, 对应石墨的 G 峰, 同时在 1 356 cm⁻¹ 处出现了石墨的 D 峰, D 峰的产生说明石墨结构虽然较规整但仍存在缺陷或是无序结构。图中二阶拉曼谱区域 2 718 cm⁻¹ 附近较强的峰对应于 2D 峰, 此峰为 D 峰的和频与倍频峰, 石墨晶体是否有缺陷存在都有可能产生 2D 峰。

和原石墨相比, 图 3(b) 氧化石墨的 D 峰和 G 峰峰型变宽, 并且 D 峰的强度增强。石墨氧化后, 石墨片层间有碳原子与含氧基团相结合, 破坏了原有 π-π 共轭结构, 部分碳原子以 sp³ 杂化形式成键。

图 3(c) 为 500 °C 煅烧后 TiO₂/GO 复合材料的拉曼光谱图, 其中位于 146 cm⁻¹、393 cm⁻¹、512 cm⁻¹ 和 639 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于锐钛矿型 TiO₂ 的 Eg、B1g、A1g 和 Eg 振动模式, 结论与 XRD 分析相符, 说明复合材料中含有锐钛矿型 TiO₂。图 3(c) 中同时还观察到 GO 的 D 峰和 G 峰, 但由于 GO 用量太少, 导致对应峰强很弱。

2.4 复合材料光催化性能研究

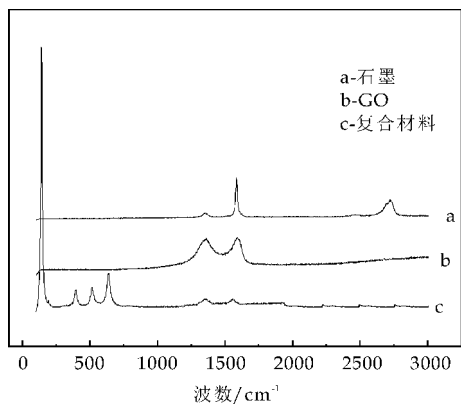


图 3 石墨、GO、纳米复合材料的 Raman 谱图

2.4.1 标准曲线

取不同体积的 0.1 mgCr/mL 标准溶液制作标准曲线,得到标准曲线如图 4 所示.

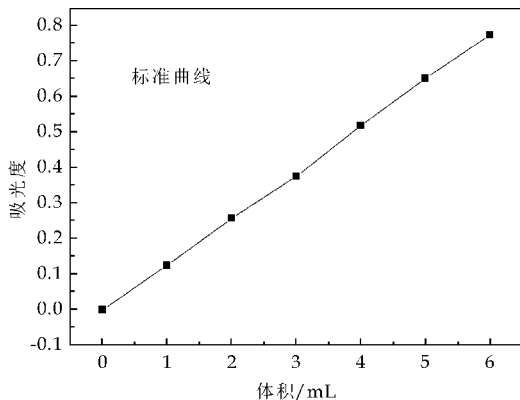
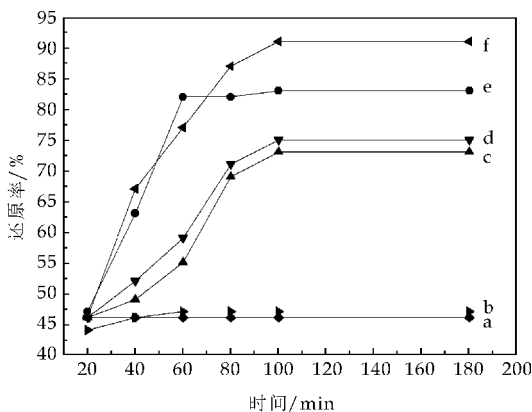


图 4 K₂Cr₂O₇ 标准溶液标准曲线图

2.4.2 不同 GO 含量对光催化性能的影响

图 5 考察了不同 GO 含量对纳米复合材料光催化还原 Cr⁶⁺ 性能的影响. 由图 5 可知, 纳米复合材料还原 Cr⁶⁺ 与 GO 的含量、催化时间有直接关系. 随复合材料中 GO 含量的增加, 对 Cr⁶⁺ 的还原率逐渐增加, 当 GO 含量为 5%, 对 Cr⁶⁺ 的还原率达 91%. 然而继续增加 GO 的含量, 还原率反而逐渐减小. 这可能是由于引入适量 GO 时, TiO₂ 与石墨烯形成了 Ti—O—C 键, 使 TiO₂ 的吸收边缘红移, 增加了可见光催化活性. 另外, 石墨烯比表面积大, 与 TiO₂ 复合后, 提高了 TiO₂ 的比表面积. 由于石墨烯具有好的导电性, 是激发电子的接受体, 光辐射 TiO₂ 产生的光生电子被转移到石墨烯表面, 抑制了 TiO₂ 光生电子和光生空穴的复合, 从而提高了对 Cr⁶⁺ 还原能力. 但复合材料中 GO 含量太高, 由于石墨烯吸收大量的光, 光辐射强度降低, 造成 TiO₂ 光生空穴减少, 从而使复合材料还原 Cr⁶⁺ 能力降低.



a、b、c、d、e、f 分别为含 10%、8%、0%、1.25%、2.5%、5%GO 的复合材料

图 5 GO 含量对光催化性能的影响

2.4.3 Cr(VI) 初始浓度对光催化性能的影响

为了考察纳米复合材料对初始 Cr⁶⁺ 浓度的光催化还原性能的影响, 配制了 0.01、0.02、0.03、0.04 mg/mL 的 K₂Cr₂O₇ 标准溶液为光催化还原对象, 含 5%GO 的纳米复合材料对其光催化还原 100 min.

由图 6 可知, 初始浓度对光催化效率有明显的影响, 光催化相同时间下, 初始浓度越高, Cr⁶⁺ 的还原率越低. Cr⁶⁺ 初始浓度对光催化性能的影响, 实际上就是 TiO₂/GO 纳米复合材料用量对光催化性能的影响. 随着 TiO₂/GO 复合物用量的增加, 光催化反应体系中接受光辐照的催化剂颗粒增加, 因而光生电子和空穴数量增加, 加速了 Cr⁶⁺ 的还原过程. 但催化还原时, 光照强度是一定的, 由于 TiO₂/GO 复合物用量过多, 导致复合物光散射作用加剧, 光利用率减小, 从而降低 TiO₂ 光生电子和空穴的数量, 使催化还原能力下降.

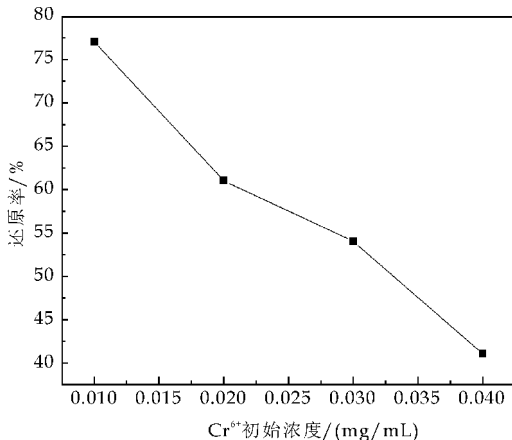


图 6 Cr⁶⁺ 初始浓度对光催化性能的影响

3 结论

通过 Hummers 法, 超声分散制备得到了 GO

分散液,再经溶胶-凝胶法成功制备 TiO_2/GO 纳米复合材料. XRD 显示在 GO 上负载着锐钛矿型 TiO_2 颗粒,纳米复合材料对 Cr^{6+} 的光催化还原能力与 GO 含量有关,一定范围内,随 GO 含量增加,复合材料的光催化活性增加,当纳米复合材料中 GO 的含量为 5% 时,纳米复合材料对 Cr^{6+} 还原效果最好, Cr^{6+} 的还原率可达 91%,显著的高于同法制备的纯 TiO_2 . 相同条件下, TiO_2/GO 纳米复合材料对 Cr^{6+} 的光催化还原性能随 Cr^{6+} 初始浓度的增加而降低. 研究结果对于含有危害较大的 Cr^{6+} 废水的高效快速处理具有潜在的应用价值.

参考文献

- [1] 孔志明. 环境毒理学[M]. 2 版. 南京:南京大学出版社, 2004:165-168.
- [2] Mytych P, Giela P, Stasicda Z. Photoredox processes in the $\text{Cr(VI)}-\text{Cr(III)}$ oxalate system and their environmental relevance[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 59(3-4): 161-170.
- [3] 邓小红. 铁屑内电解法处理电镀含铬废水的实验研究及应用[J]. 环境工程学报, 2008, 29(10): 1 349-1 352.
- [4] Guan X H, Dong H R, Ma J, et al. Simultaneous removal of chromium and arsenate from contaminated groundwater by ferrous sulfate: Batch uptake behavior[J]. J. Environ. Sci., 2011, 23(3): 372-380.
- [5] 梁金利, 蔡焕兴, 段雪梅, 等. 还原法修复六价铬污染土壤的研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(3): 80-83.
- [6] Fethiye Gode, Erol Pehlivan. Removal of chromium(III) from aqueous solutions using Lewatit S100: The effect of pH, time, metal concentration and temperature[J]. J. Hazard. Mater., 2006, 136(2): 330-337.
- [7] 黄 婕, 李 超, 杨俊和. 纳滤膜处理含铬废水溶液的研究[J]. 化学工程, 2013, 41(5): 64-68.
- [8] Wei Yao, Rao Pinhua, Irene M. C., et al. Preparation of cross-linked magnetic chitosan with quaternary ammonium and its application for Cr(VI) and P(V) removal[J]. J. Environ. Sci., 2014, 26(12): 2 379-2 386.
- [9] T Karthideyan, S Rajgopal, Lima Rose Miranda. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by hevea brasiliensis sawdust activated carbon[J]. J. Hazard. Mater., 2005, 124(1-3): 192-199.
- [10] He D W, Chai L Y, Li X, et al. Culture condition and detoxification characteristic of microorganisms in high-chromium(VI) pollutant[J]. Journal of Jishou University (Natural Science Edition), 2005, 1(1): 40-44.
- [11] 高春涛, 蔡以兵, 王清清, 等. TiO_2 纳米纤维的制备及其对染料的光催化降解性能[J]. 功能材料, 2013, 44(3): 240-243.
- [12] 申玉芳, 龙 犯, 邹正光. 半导体光催化技术研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 28-31.
- [13] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666-669.
- [14] Geim A, Novoselov K. The Rise of Graphene[J]. Nat Mater, 2007, 6: 183-191.
- [15] Williams G, Seger B, Kamat P V. TiO_2 -graphene nanocomposites UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1 487-1 491.
- [16] 耿静漪, 朱新生, 杜玉扣. TiO_2 -石墨烯光催化剂: 制备及引入石墨烯的方法对光催化性能的影响[J]. 无机化学学报, 2012, 28(2): 357-361.
- [17] 李宣东, 刘晓红, 韩喜江, 等. TiO_2 /石墨烯复合材料的水热法合成与光催化性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(3): 76-79.
- [18] Zhang H, Lv X J, Li Y M, et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst [J]. ACS Nano, 2010, 4(1): 380-386.
- [19] Liu Q, Liu Z F, Zhang X Y, et al. Organic photovoltaic cells based on an acceptor of soluble graphene[J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 92: 223-303.
- [20] Wang F, Zhang K. Reduced graphene oxide- TiO_2 nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B [J]. J. Mol. Catal. A-Chem, 2011, 345: 101-107.
- [21] Zhao H M, Su F, Fan X F, et al. Graphene- TiO_2 composite photocatalyst with enhanced photocatalytic performance[J]. Chin. J. Catal., 2012, 33(5): 777-782.
- [22] Xiao L, Hong T, Zhang Q. High performance photocatalytic degradation by graphene/titanium nanotubes under near visible light with low energy irradiation [J]. J. Nanosci Nanotechnol, 2015, 15(7): 4 887-4 894.
- [23] Babu Sundaram Ganesh, Ramalingam Vinoth, Neppolian Bernardshaw. Diffused sunlight driven highly synergistic pathway for complete mineralization of organic contaminants using reduced graphene oxide supported photocatalyst[J]. J. Hazard Mater, 2015, 291: 83-92.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0056-04

板状 $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ 复合粒子的水热合成研究

杨长安, 朱建锋, 王 芬*

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以板状 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 为前驱体, LiOH 为 Li 源, 采用水热与热处理两步过程法合成了 $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ 复合粒子. 通过 X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜、热重-差热对样品进行了表征, 研究了水热反应中碱浓度与热处理温度等对 $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ 复合粒子晶体结构和形貌的影响. 实验结果表明, 随着反应体系中 LiOH 浓度的升高, Li_3NbO_4 样品的结晶性提高, 随着热处理温度的升高, Li_3NbO_4 与 LiNbO_3 复合相的结晶性增强.

关键词: LiNbO_3 ; Li_3NbO_4 ; 复合相; 水热

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

Study on hydrothermal synthesis of platelike $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ composite particles

YANG Chang-an, ZHU Jian-feng, WANG Fen*

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

Abstract: The composite particle of $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ is synthesized via a two-step of hydrothermal and heat treatment process, using plate-like $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ as precursor, LiOH as Li source. The physical properties of the as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) and the effects of the alkali concentration of hydrothermal reaction and the temperature of heat treatment on the crystal structure and morphology of the composite particle of $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ were discussed. Results show that with the rise of the alkali concentration in hydrothermal reaction, the crystallinity of the Li_3NbO_4 increases and the higher heat treatment temperature leads to better crystallinity of the $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ composite.

Key words: LiNbO_3 ; Li_3NbO_4 ; composite; hydrothermal

* 收稿日期: 2015-05-21

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2013M542314); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2013JQ6012); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-06); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-22)

作者简介: 杨长安(1980—), 男, 陕西洋县人, 讲师, 在读博士研究生, 研究方向: 无机非金属材料

通讯作者: 王 芬(1959—), 女, 陕西富平人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 无机非金属材料, wfch2@163.com

0 引言

LiNbO_3 具有钛铁矿型结构,呈三轴对称^[1],是目前已知的居里点最高(1 210 ℃)和自发极化强度最大(0.70 C/m²)的铁电晶体。 LiNbO_3 晶体具有优良的压电、电光、声光、热释电和非线性光学效应等一系列性质^[2-4],目前已被广泛应用于制作全息记忆存储、二次谐波发生器、声光传感器、光波导、声表面波(SAW)以及金属-铁电体-半导体场效应晶体管(MFSFET)等器件^[5-7],是功能材料领域的“万能材料”。 Li_3NbO_4 ^[8,9]是具有无序岩盐相结构的富 Li 化合物, Li_3NbO_4 具有优良的微波介电性能,而且可以作为陶瓷基板应用于低温共烧陶瓷技术,在无线电通讯领域具有极大的应用价值。

目前合成 LiNbO_3 和 Li_3NbO_4 的方法较多^[10-16],如固相合成法、溶胶凝胶法、水热法等,但合成的均为单相的 LiNbO_3 或 Li_3NbO_4 。而关于 $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ 复合相合成却鲜有报道。据文献报道,一些复合相的化合物往往具有比单相化合物更好的性能。

在本文中,以板状 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 为前驱体, LiOH 为 Li 源,采用水热与热处理两步过程法合成了 $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ 复合粒子。

1 实验部分

1.1 前驱体 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的制备^[17]

称取 5.382 g K_2CO_3 ,15.000 g Nb_2O_5 ,6.000 g KCl ,倒入研钵中进行充分研磨,然后将研磨好的粉末放入刚玉坩埚中,再将坩埚放入高温炉中,升温梯度如下:由室温升温 1 h 至 500 ℃,然后升温 3 h 至 1 000 ℃,在 1 000 ℃ 保温 10 h,冷却至室温。将坩埚取出,将产物进行抽滤,洗涤,放入烘箱中烘干,得到 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 粉体。

1.2 $\text{Li}_3\text{NbO}_4/\text{LiNbO}_3$ 复合板状粒子的制备

称取 0.5 g 的 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 和一定量的 LiOH 置入反应釜中,加入 30 mL 水,用玻璃棒搅拌至 LiOH 完全溶解,然后将反应釜密封,进行 180 ℃ 水热反应 12 h。待反应结束后,冷却,将产物过滤,水洗,醇洗,50 ℃ 烘干。根据热重-差热(TG-DSC)分析,在不同的温度下对水热后得到的样品进行热处理。

2 结果与讨论

2.1 板状 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 粒子

图 1 是利用熔盐法制备的 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 样品的 XRD 图谱与 SEM 照片。通过与标准卡片 JCPDS (21-1297) 对照,可以确定样品为层状结构 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 相,特征峰为(040)。从其 SEM 照片中可以看出,层状结构 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 粒子具有板状外貌,其厚为 5~10 μm,长宽为 15~200 μm。

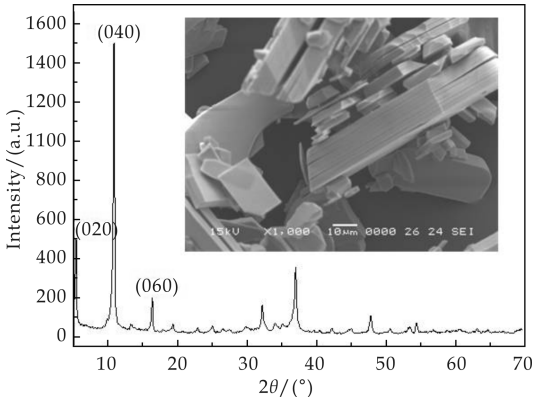
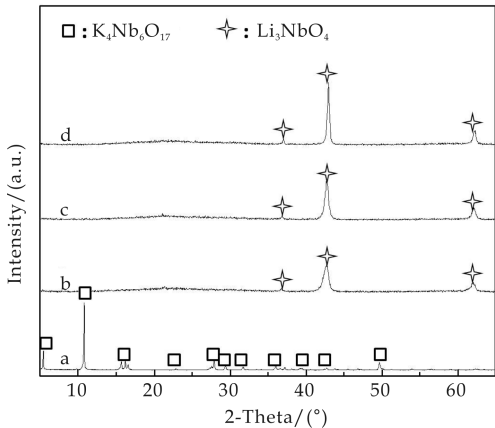


图 1 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的 XRD 图谱与 SEM 照片

2.2 板状 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的拓扑转变

板状 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 与 LiOH 在水热条件下反应,所得样品的 XRD 图谱如图 2 所示。从图中我们可以看出, LiOH 浓度为 0.5 mol/L 时,得到样品的 XRD 图谱与 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的 XRD 图谱一致,说明在该条件下, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 与 LiOH 基本没有反应。当 LiOH 浓度分别为 1 mol/L、2 mol/L、4 mol/L 时,得到样品的 XRD 图谱均显示出了三个衍射峰,和文献报道岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 相衍射峰一致^[18]。



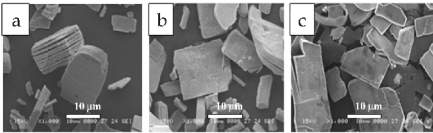
a:0.5 mol/L;b:1 mol/L;c:2 mol/L;d:4 mol/L

图 2 不同 LiOH 浓度下制备 Li_3NbO_4 样品的 XRD 图谱

随着反应体系中 LiOH 浓度的升高,样品的衍射峰变窄,强度变高,这是说明体系中 LiOH 浓度

升高导致高岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 样品的结晶性提高,且当 LiOH 浓度为 4 mol/L 时结晶性最强.

图 3 是在 $180\text{ }^\circ\text{C}$, LiOH 浓度分别为 1 mol/L 、 2 mol/L 、 4 mol/L 时制备岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 样品的 SEM 图. 可以看出,所有的样品都显示着板状外貌. 这是由于在水热过程中,层状结构 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 板状粒子层间的 K^+ 与溶液中的 Li^+ 发生离子交换反应, Li^+ 交换后的层状铌酸盐在水热条件下发生拓扑结构转变反应,因此形成的岩盐结构扭曲 Li_3NbO_4 样品依旧保持着板状外貌^[19,20].



(a) 1 mol/L (b) 2 mol/L (c) 4 mol/L

图 3 不同 LiOH 浓度下制备 Li_3NbO_4 样品的 SEM 照片

2.3 岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 板状粒子的热处理

图 4 是岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 样品热重-差热(TG-DSC)分析的图谱. 可以看出,在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 左右存在失重峰,这是晶体结合水蒸发导致的. 在 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有一个放热峰,表明粒子的晶相发生转变. 因此,我们对水热得到的扭曲岩盐结构 Li_3NbO_4 样品进行热处理.

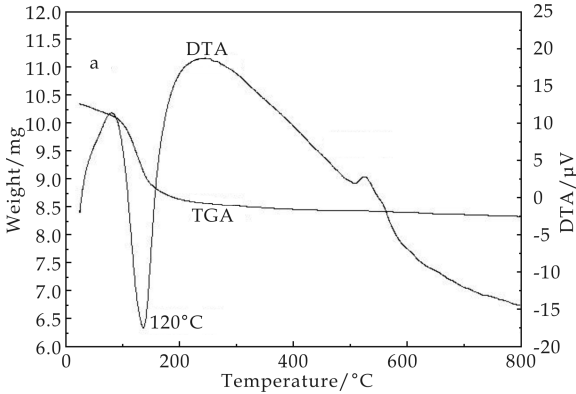
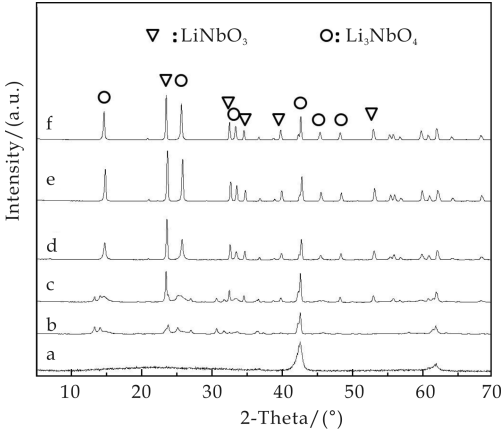


图 4 岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 的热重-差热曲线

图 5 为岩盐结构扭曲 Li_3NbO_4 样品在不同温度下热处理的 XRD 图. 从图中我们可以看出,热处理后样品的 XRD 图谱均出现了许多新的衍射峰,通过与标准卡片对比,所有热处理样品都存在岩盐结构 Li_3NbO_4 相与钛铁矿结构 LiNbO_3 相. 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,样品的 Li_3NbO_4 与 LiNbO_3 相的衍

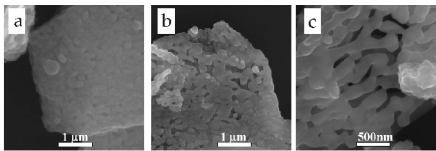
射峰强度低、结晶性差,随着温度升高,样品中 Li_3NbO_4 与 LiNbO_3 相的结晶性增强. 这表明,岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 相在热处理过程中,能够转变成 Li_3NbO_4 - LiNbO_3 复合物.



a: 扭曲的岩盐结构 Li_3NbO_4 ; b: $550\text{ }^\circ\text{C}$; c: $600\text{ }^\circ\text{C}$; d: $700\text{ }^\circ\text{C}$; e: $800\text{ }^\circ\text{C}$; f: $900\text{ }^\circ\text{C}$

图 5 岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 样品在热处理后得到样品的 XRD 图谱

图 6 是岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 样品在热处理后得到样品的 FE-SEM 照片. 可以看出,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,得到的 Li_3NbO_4 - LiNbO_3 复合物依然保持着板状形貌,并且板状粒子是由纳米级晶粒构成的. 当温度升高至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,纳米级晶粒逐渐增大,从而导致 Li_3NbO_4 - LiNbO_3 板状粒子表面局部出现了大量的孔洞. 当热处理温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Li_3NbO_4 - LiNbO_3 复合物的板状外貌开始瓦解并分裂成一些颗粒. 这表明热处理温度直接影响着 Li_3NbO_4 - LiNbO_3 复合物的形貌,当热处理温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Li_3NbO_4 - LiNbO_3 复合物能较好的保持着板状外貌.



(a) $550\text{ }^\circ\text{C}$ (b) $800\text{ }^\circ\text{C}$ (c) $900\text{ }^\circ\text{C}$

图 6 岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 样品在热处理后得到样品的 FE-SEM 照片

3 结论

在 LiOH 的水热条件下,以 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 板状粒子为前驱体,通过发生拓扑结构转变反应,制备出岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 板状粒子,通过进一步热处理,该岩盐结构扭曲的 Li_3NbO_4 样品转变成 Li_3NbO_4 - LiNbO_3 复合物. 随着温度的升高,

Li_3NbO_4 与 LiNbO_3 复合相的结晶性增强,但是温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其板状外貌开始瓦解. 这种通过拓扑结构转变反应对其它无机非金属复合材料的构建与设计具有重要意义.

参考文献

[1] Yue W, Yi Jian J. Crystal orientation dependence of piezo-electric properties in LiNbO_3 and LiTaO_3 [J]. Optical Materials, 2003, 23(1): 403-408.

[2] Takahashi M, Yamauchi K, Yagi T, et al. Preparation and characterization of high-quality stoichiometric LiNbO_3 thick films prepared by the sol-gel method [J]. Thin Solid Films, 2004, 458(1): 108-113.

[3] 荣丽梅, 常嗣和, 杨谟华. 声表器件压电单晶基片表面损伤的电子显微研究 [J]. 电子显微学报, 2006, 24(4): 353.

[4] 李铭华, 贾晓林. 掺杂对铌酸锂光折变响应速度的提高 [J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(6): 592-595.

[5] Zhang X, Xue D. Bond energy prediction of curie temperature of lithium niobate crystals [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(10): 2 587-2 590.

[6] Camargo E R, Kakihana M. Chemical synthesis of lithium niobate powders (LiNbO_3) prepared from water-soluble DL-malic acid complexes [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(5): 1 905-1 909.

[7] Chen Zhe-ning, Cheng Shi-jing, Liu Xin-rong. Hydrothermal synthesis LiNbO_3 nanopowders and dielectric properties of their sinters [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2006(5): 2 307-2 309.

[8] Blasse G. New types of cation-order in the rocksalt lattice: The structure of Li_3SbO_4 and Li_3NbO_4 [J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1963, 326(1-2): 44-46.

[9] Bian J J, Wu J Y, Wang L. Structural evolution, sintering behavior and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-xLiF}$ ($0\leq x\leq 0.9$) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(6): 1 251-1 259.

[10] 赵九蓬, 权茂华, 张 蕾, 等. 用聚合物先驱体法低温合成铌酸锂纳米粉体 [J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(10): 1 179-1 183.

[11] Camargo E R, Kakihana M. Chemical synthesis of lithium niobate powders (LiNbO_3) prepared from water-soluble DL-malic acid complexes [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(5): 1 905-1 909.

[12] 张一兵, 翁文剑. Sol-gel 法制备 LiNbO_3 粉末及其表征 [J]. 化学世界, 2004, 45(7): 348-349.

[13] Navale S C, Samuel V, Ravi V. A coprecipitation technique to prepare LiNbO_3 powders [J]. Ceramics International, 2006, 32(7): 847-848.

[14] An C, Tang K, Wang C, et al. Characterization of LiNbO_3 nanocrystals prepared via a convenient hydrothermal route [J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(11): 1 791-1 796.

[15] Niederberger M, Pinna N, Polleux J, et al. A general soft-chemistry route to perovskites and related materials: Synthesis of BaTiO_3 , BaZrO_3 and LiNbO_3 nanoparticles [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(17): 2 270-2 273.

[16] 王秀峰, 王永兰. 水热法制备纳米陶瓷粉体 [J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(4): 1-6.

[17] Madaro F, Sæterli R, Tolchard J R, et al. Molten salt synthesis of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ and KNb_3O_8 crystals with needle- or plate-like morphology [J]. Cryst Eng Comm, 2011, 13(5): 1 304-1 313.

[18] Zhou D, Wang H, Pang L X, et al. Microwave dielectric characterization of a Li_3NbO_4 ceramic and its chemical compatibility with silver [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(12): 4 115-4 117.

[19] Kong X, Hu D, Ishikawa Y, et al. Solvothermal soft chemical synthesis and characterization of nanostructured $\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})_x\text{TiO}_3$ platelike particles with crystal-axis orientation [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(17): 3 978-3 986.

[20] Kong X, Ishikawa Y, Shinagawa K, et al. Preparation of crystal-axis-oriented barium calcium titanate plate-like particles and its application to oriented ceramic [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(11): 3 716-3 721.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0060-05

N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯的合成及表征

王学川¹, 任 静¹, 强涛涛¹, 王晓芹²

(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:以二乙醇胺和氯丙烯为原料,在碱性条件下,控制温度、时间和摩尔比反应生成 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯,由核磁氢谱(¹H-NMR)、红外光谱(FT-IR)、元素分析、XRD 表征了合成产物的结构和结晶性,用热重分析仪表征了产物的热稳定性.根据产物中叔胺的含量来确定最佳的合成工艺:反应温度为 50 ℃,反应时间为 70 min,单体的摩尔比为 *n*(二乙醇胺):*n*(氯丙烯)=1:1.1,目标产物的产率可达到 96% 以上.

关键词:二乙醇胺; 氯丙烯; N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯; 合成
中图分类号:TQ042 **文献标志码:**A

Synthesis and characterization of N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-amino-propenyl

WANG Xue-chuan¹, REN Jing¹, QIANG Tao-tao¹, WANG Xiao-qin²

(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: The N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-amino-propenyl was prepared by using diethanolamine and allyl chloride as raw materials under alkaline conditions. According to the content of the tertiary amine the best synthesis conditions were determined. The reaction temperature was 50 ℃, the reaction time was 70 min, the molar ratio of monomers was *n*(diethanolamine):*n*(allyl chloride) = 1:1.1, the yield of target product was above 96%. The structure and crystallinity of product was characterized by means of ¹H-NMR spectrum (¹H-NMR), infrared spectroscopy (FT-IR), elemental analysis and X-ray diffraction. The thermal stability of the product was characterized through thermal gravimetric analysis instrument.

Key words: diethanolamine; allylchloride; N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-amine-propenyl; synthesis

0 引言

本研究在碱性条件下合成了中间体 N,N-二

(2-羟乙基)-2-氨基丙烯,其结构中含有叔胺和不饱和双键.叔胺可与卤代烃作用,生成季铵盐,低分子质量的季铵盐又可做相转移催化剂.而不饱和双键

* 收稿日期:2015-01-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21276151); 陕西省科技厅科技计划项目(2011SZS007); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08); 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:王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,研究方向:合成革与皮革绿色化学品的制备及其作用机理

不仅能进行加成反应、也可发生均聚、共聚等化学反应合成一系列高分子表面活性剂^[1-3], 同时不饱和和双键可通过磺化、磷化而成为合成水性聚氨酯的亲水性扩链剂。众所周知, 水性聚氨酯系由低聚物二元醇、二异氰酸酯、亲水性扩链剂、小分子扩链剂等通过加成聚合、水中分散而得。与溶剂型聚氨酯相比, 除分散介质不同外, 水性聚氨酯合成的关键是使用了亲水性扩链剂^[4-8], 为得到高固含量水性聚氨酯分散液, 且制备过程又易于控制, 宜选择磺酸型醇类亲水性扩链剂^[9-13], 因此通过将 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯不饱和双键进行磺化可得到该类亲水扩链剂。由于该中间体的一些优异性能, 所以对 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯的合成研究具有很好的发展前景。

1 实验部分

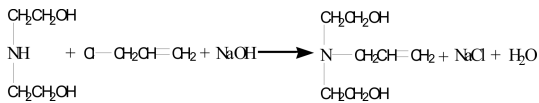
1.1 实验试剂与设备

二乙醇胺, AR, 成都市科龙化工试剂厂; 氯丙烯, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 氢氧化钠, AR, 天津市达森化工产品销售有限公司; 邻苯二甲酸氢钾, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇, AR, 天津市富宇精细化工有限公司。

傅里叶红外光谱分析仪, VERTE70, 德国 PE 公司; 400 MHz 核磁共振波谱仪, ADVANCEIII 400 MHz, 德国-瑞士布鲁克公司; 真空干燥箱, DZG-6050SA, 上海森信实验仪器有限公司; 电子分析天平, AL204, 上海人和科学仪器有限公司; 电位滴定仪, 905 Titrand, 瑞士万通公司; X 光衍射仪, D/max2200PC, 日本理学; 同步综合热分析仪, STA409PC, 德国耐驰。

1.2 实验原理

本文依据取代反应原理^[14], 由二乙醇胺(DE-OA)与氯丙烯在碱性条件下反应制备出 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯。其反应式如下:



1.3 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯的合成

将一定量的二乙醇胺和氢氧化钠加入到带有搅拌器、回流冷凝管的三口烧瓶中, 在一定温度下, 向三口烧瓶中逐滴滴加一定量的氯丙烯, 加料完毕后, 在此温度下反应一段时间, 得到产物。采用非水滴定法来测定产物中叔胺的含量^[15]。

1.4 产率的测定^[15]

1.4.1 试剂的配制

(1) 高氯酸冰醋酸溶液配制过程

量取 2.5 mL 的 72% 高氯酸溶于适量冰醋酸中, 以“1+5”醋酐-冰醋酸稀释至 500 mL, 按照下面的方法标定:

准确称取约 20 mg 基准邻苯二甲酸氢钾(准确至 0.000 1 g)溶于 20 mL “1+5”醋酐-冰醋酸溶液中, 以结晶紫为指示剂, 用高氯酸溶液滴定, 由紫色变为蓝绿色为终点, 按照下式计算高氯酸溶液浓度 $C(\text{mol/L})$ 。

$$C = \frac{\text{邻苯二甲酸氢钾毫克数}}{204.0 \times \text{高氯酸溶液毫升数}}$$

(2) 结晶紫冰醋酸溶液配制过程

称取结晶紫 0.5 g, 加冰醋酸 100 mL 使溶解, 即得结晶紫指示液。

1.4.2 叔胺含量的测定

准确称取约 1 毫摩尔的混合试样 m (克) 于 250 mL 干燥锥形瓶中, 加入 20 mL “1+5”醋酐-冰醋酸溶液, 滴入 2 滴结晶紫指示液, 用标准高氯酸溶液滴定至由紫色变为蓝绿色(为减少手动滴定的误差, 使用电位滴定仪进行滴定), 记下读数 V , 做空白实验, 记下读数 V_0 , 则产率的计算为:

$$\text{叔胺含量}(\%) = \frac{(V - V_0)CM}{1\,000m}$$

式中: M —叔胺的相对分子质量(g/mol); V —试样中叔胺所消耗高氯酸标准溶液的体积(mL); V_0 —空白消耗高氯酸标准溶液的体积(mL); C —高氯酸标准溶液的浓度(mol/L); m —称取试样的质量(g)。

根据此方法, 测得粗产物中叔胺的含量最高可达到 90.97%。

1.5 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯的提纯

用乙醇对粗产物进行提纯。称取一定量的粗产物, 加入乙醇将其溶解, 放置一段时间, 由于 NaCl 不溶于乙醇, 因此会沉淀至底层, 将其过滤掉。然后在 80 °C 下对滤液进行减压蒸馏, 除去溶剂, 得到纯化的产物, 产物的最高产率为 96.23%。

2 结果与讨论

2.1 合成工艺条件的优化

2.1.1 摩尔比对反应的影响

在反应温度为 45 °C, 反应时间为 60 min, 分别在氯丙烯与二乙醇胺的摩尔比为 0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4 下反应, 然后取样测定叔胺的含量, 得到结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 摩尔比为 1.1 时叔胺含量

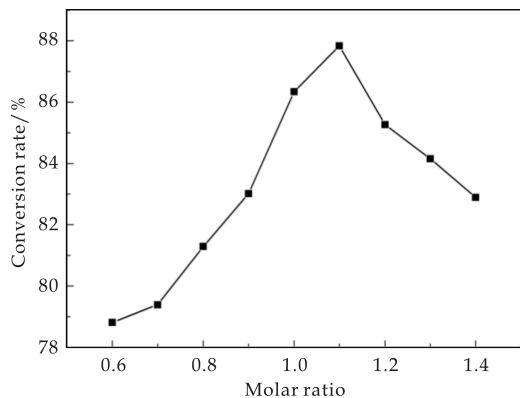


图 1 摩尔比对叔胺含量的影响

达到最大. 摩尔比为 0.6~1.1 时, 氯丙烯的浓度不断增加, 氯丙烯与仲胺碰撞的几率增大, 产物的转化率也随之增加. 但当摩尔比大于 1.1 后, 叔胺也开始与氯丙烯反应生成季铵盐, 转化率逐渐降低. 因此, 实验中的摩尔比设定为 1.1 为宜.

2.1.2 时间对反应的影响

在氯丙烯与二乙醇胺的摩尔比为 1.1 时, 温度恒定为 45 °C 反应, 分别在时间为 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、70 min、80 min、90 min 下测定叔胺的含量, 得出结果如图 2 所示.

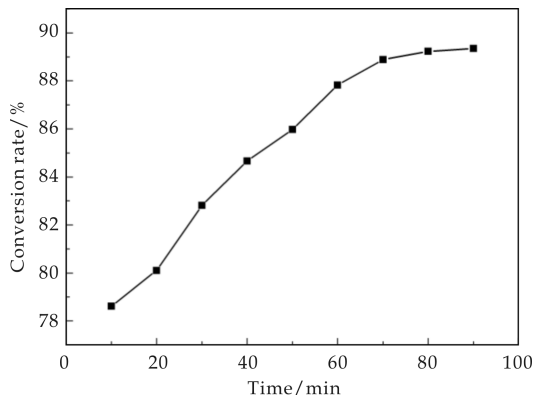


图 2 时间对叔胺含量的影响

由图 2 可知, 叔胺含量随着时间的递增而上升. 另一方面, 由于反应摩尔比的确定, 副反应的影响已经得到了有效的降低. 当反应时间为 70 min 时, 继续延长反应时间, 叔胺含量增加不明显, 说明反应达到平衡. 因此, 选择 70 min 为最优反应时间.

2.1.3 温度对反应的影响

在氯丙烯与二乙醇胺摩尔比为 1.1 时, 反应时间为 70 min, 分别在温度 35 °C、40 °C、45 °C、50 °C、55 °C、60 °C、65 °C、70 °C、75 °C 时测定转化率, 结果如图 3 所示.

由图 3 可知, 当温度为 35 °C~50 °C 时, 叔胺含量曲线随温度的上升而上升, 这是因为温度不断

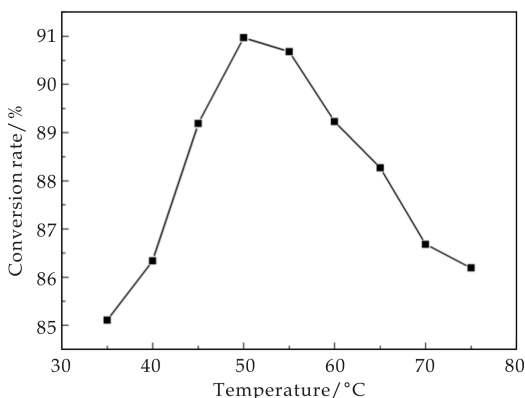


图 3 温度对叔胺含量的影响

增加, 分子运动加快, 分子碰撞的几率变大, 叔胺含量不断增加. 然而, 当温度在 55 °C~75 °C 时, 曲线呈下滑趋势, 叔胺含量随温度的上升而下降, 这是由于温度高于 50 °C 后, 氯丙烯会蒸发回流得很快, 使得在体系中反应的氯丙烯含量相对变少, 从而使反应的转化率降低. 故反应的最适温度为 50 °C.

2.2 产品的分析表征

2.2.1 红外吸收光谱

图 4 为原料和产物的红外吸收谱图. 在图 4 中, 最上方是氯丙烯的红外吸收谱图, 中间是二乙醇胺的红外吸收谱图, 最下方的是合成出的目标产物的红外吸收谱图. 从图中我们可以看出, 3 332.54 cm^{-1} 附近出现的一个强而宽的吸收峰是 O—H 伸缩振动的吸收峰, 2 954.78 cm^{-1} 、2 885.13 cm^{-1} 附近为 CH_2 的伸缩振动吸收峰, 1 641.35 cm^{-1} 为 C=C 伸缩振动, 1 451.41 cm^{-1} 为 CH_2 变形振动, 1 065.69 cm^{-1} 、1 035.79 cm^{-1} 为醇的 C—O 伸缩振动, 935.38 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动. 目标产物中羟基峰和 C=C 峰的出现可初步推断产物是 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯.

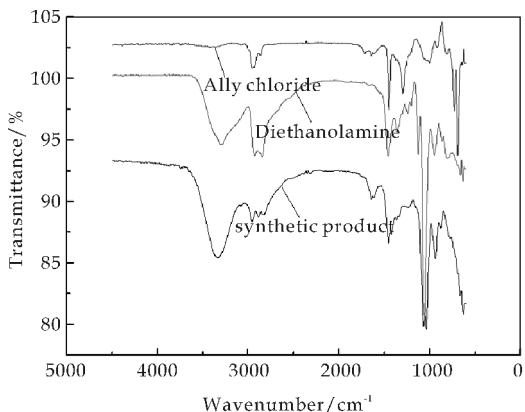


图 4 原料及合成产物的红外吸收谱

2.2.2 核磁共振谱图

图 5 为合成产物的核磁谱图. 由图 5 可知, 各基团上 H 化学位移 δ 为: —N— CH_2 —C—, 2.54

~2.72(t,4H);—N—CH₂—C=C—, 3.11~3.22 (d, 2H);—N—C—CH₂—, 3.57~3.68 (m, 4H);—C=CH₂, 5.13~5.27 (m, 2H);—C—CH=C—, 5.76~5.93(m, 1H). 4.77 和 3.99 为溶剂峰. 该图谱符合目标产物的化学结构.

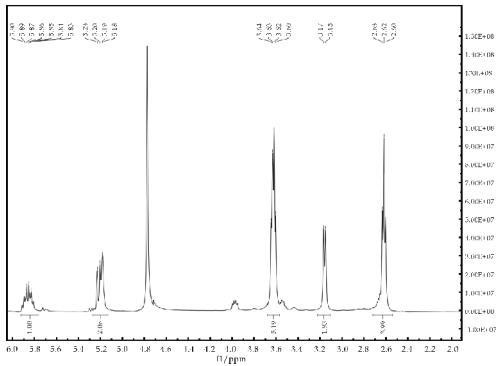


图 5 合成产物的核磁谱图

2.2.3 元素分析

从表 1 中可以看出,通过元素分析,产物中 N、C、H、O 的实际含量与理论含量基本一致. 因此可知,合成出的产物是 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯.

表 1 元素分析结果

	N	C	H	O
理论含量/%	9.66	57.93	10.34	22.07
实际含量/%	9.329	54.40	10.20	20.83

2.2.4 X-射线衍射分析

目标产物的 X-射线衍射(XRD)分析,结果如图 6 所示. 产物 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯存在一定的有序结构,在 2θ=22°附近存在特征衍射峰. 在 XRD 谱图中没有出现强而窄的衍射峰,表明产物 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯是非结晶性物质.

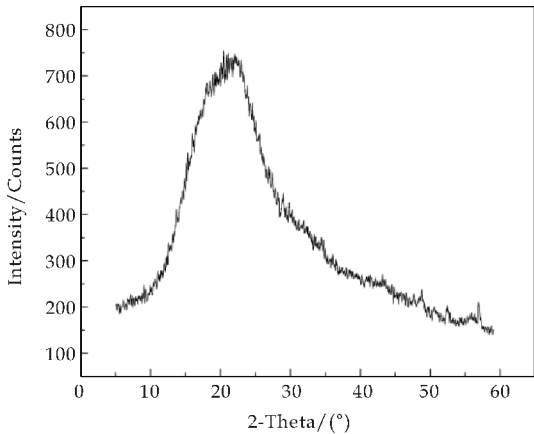


图 6 合成产物的 XRD 谱图

2.2.5 热分析

图 7 是合成产物 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基

丙烯的热重分析图. 由图 7 可知,在 120℃之前的失重主要是由样品中溶剂的挥发,失重率约为 4.32%;在 168.9℃时,N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯才明显分解;当温度为 180℃时,N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯分解近 80%;温度在 220.3℃时,分解速率最大;在 259.6℃时,基本已完全分解,失重完毕,残留量约为 10.21%. 这说明 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯具有良好的热稳定性.

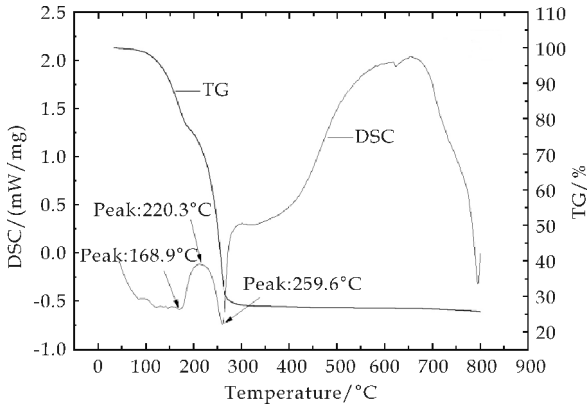


图 7 合成产物的热重分析图

3 结论

N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯的最佳合成工艺:严格控制反应物料的配比,单体的摩尔比为 n(氯丙烯):n(二乙醇胺)=1.1,NaOH 与二乙醇胺的物质的量相等;反应最佳温度为 50℃,反应时间为 70 min. 在此条件下,最高转化率为 96.23%. 红外光谱、¹H-NMR 和元素分析表明目标产物为 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯;XRD 表明合成出的 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯为非结晶性物质;热重分析仪研究了 N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯的热稳定性,其热分解温度为 168.9℃,热稳定性良好.

参考文献

[1] Xiao Y H,Chen J H,Fang M,et al. Antibacterial effects of three experimental quaternary ammonium salt (QAS) monomers on bacteria associated with oral infections[J]. Journal of Oral Science, 2008,50(3):323-327.

[2] Tian B,Luan Z,Li M. Low-temperature synthesis of allyldimethylamine by selective heating under microwave irradiation used for water treatment[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2008,73(6):328-333.

[3] Ali M M,Perzanowski H P, Ali S A. Polymerization of functionalized diallyl quaternary ammonium salt to poly (ampholyte-electrolyte)[J]. Polymer, 2000,41(15):5 591-5 600.

[4] 宋文生,徐翠翠,郑英丽. N,N-二(2-羟乙基)-2-氨基乙磺

- 酸钠的合成研究[J]. 化学研究与应用, 2011, 23(4): 470-474.
- [5] Vilas D Athawale, Ramakant V Nimbalkar. Emulsifiable air drying urethane alkyds[J]. Progress Organic Coatings, 2010, 67(1): 66-71.
- [6] Anderson J T, Spawn Carol Lynn, Hedrick S T, et al. Aqueous colloidal dispersions of sulfonated polyurethane ureas and products[P]. US: 6649727, 2003-11-18.
- [7] 康平平, 宋文生, 回金楷, 等. 磺酸型水性聚氨酯分散液的合成与性能[J]. 涂料工业, 2010, 40(8): 52-55.
- [8] 王学川, 任 静, 强涛涛. 水性聚氨酯亲水性扩链剂的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(2): 432-438.
- [9] 黄中元, 孙东成. 基于磺酸盐的水性聚氨酯研究进展[J]. 中国胶黏剂, 2008, 17(10): 50-54.
- [10] Matsunagak, Nakagawak, Sawais, et al, Synthesis and characteration of polyurethane anionmers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(5): 2 144-2 148.
- [11] 杨文龙, 杨建军, 吴庆云, 等. 磺酸型水性聚氨酯的合成及改性研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(5): 1-4.
- [12] 孔丽芬, 林华玉, 梁 辉, 等. 高固含量水性聚氨酯合成进展[J]. 化学与粘合, 2007, 29(6): 423-427.
- [13] Yen M S, Tsai P Y. Effects of soft segments on the surface properties of polydimethylsiloxane waterborne polyurethane prepolymer blends and treated nylon fabrics [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(6): 3 550-3 558.
- [14] 左海丽, 吴晓青. 1,2-二羟基-3-丙磺酸钠的合成研究[J]. 胶体与聚合物, 2007, 25(2): 29-32.
- [15] 杨速兵. 非水滴定法测定叔胺和季铵盐含量[J]. 广东化工, 1992, 19(1): 47-48.

(上接第 40 页)

- [18] Xinlong Yan, Elizebeth Michael. Microwave- and conventional-hydrothermal synthesis of CuS, SnS and ZnS: Optical properties[J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 4 757-4 763.
- [19] Duan F, Zheng Y, Chen M Q. Flowerlike PtCl₄/Bi₂WO₆ composite photocatalyst with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 1 972-1 978.
- [20] Chen F, Cao Y, Jia D, et al. Facile synthesis of CdS nanoparticles photocatalyst with high performance[J]. Ceramics International, 2013, 39(2): 1 511-1 517.
- [21] Lixiong Y, Dan W, Jianfeng H, et al. Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of morphology-controlled ZnS crystallites[J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 3 288-3 292.

(上接第 44 页)

- [9] Lu X J, He W, Dou H, et al. Functionalized ionic liquid-assisted mechanochemical synthesis of graphene nanosheet/polypyrrole nanocomposites[J]. Materials Letters, 2012, 71: 57-59.
- [10] Guo C X, Lu Z S, Lei Y, et al. Ionic liquid-graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12: 1 237-1 240.
- [11] Guo S J, Wen D, Wang E, et al. Ionic liquid-graphene hybrid nanosheets as an enhanced material for electrochemical determination of trinitrotoluene[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26: 3 475-3 481.
- [12] Zhang Q, Wu S Y, Song X M, et al. Fabrication of polymeric ionic liquid/graphene nanocomposite for glucose oxidase immobilization and direct electrochemistry[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26: 2 632-2 637.
- [13] Liu N, Luo F, Wu H X, et al. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18: 1 518-1 525.
- [14] 张利锋, 张金振, 宋巧兰, 等. 石墨烯/ZnO/聚苯胺复合材料的制备及其储锂性能的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(6): 67-72.
- [15] Bissessur R, Scully S F. Intercalation of solid polymer electrolytes into graphite oxide[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(11-12): 877-882.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0065-05

长链烷基聚醚改性硅油的制备与表征

安秋凤, 吕 敏

(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:将含氢硅油(PHMS)、烯丙基环氧聚醚(AEH)和 1-十六碳烯(C₁₆)等,在 Pt 催化下经硅氢加成反应制得长链烷基环氧基聚醚改性硅油(PCA),再将其与聚醚胺进行开环反应,合成了一种新型长链烷基聚醚改性硅油(PCAD).采用红外光谱(FT-IR)和核磁共振氢谱(¹HNMR)等对产物结构进行了表征.通过正交试验对合成中间体 PCA 的反应条件进行了探讨.当 $n(\text{Si-H}) : n(\text{C}=\text{C}) = 1 : 1.1$ 、反应时间为 2 h、催化剂用量为反应物质量的 0.004%、溶剂异丙醇用量为反应物质量的 30% 时,为合成中间体 PCA 的最佳反应条件;还通过单因素实验确定了氨解反应的最佳条件,即 $n(\text{环氧基}) : n(\text{聚醚胺}) = 1 : 1.08$ 、反应温度为 80 ℃、反应时间为 5 h.

关键词:长链烷基聚醚共改性硅油; 含氢硅油; 硅氢化加成; 表征

中图分类号:TQ610.4⁺8 **文献标志码:**A

Synthesis and characterization of long-chain alkyl polyether modified silicone oil

AN Qiu-feng, LV Min

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

Abstract:In the presence of Pt catalyst,a kind of long-chain alkyl polyether modified epoxy silicone oil (PCA) was synthesized from hydrogen silicone oil(PHMS),allyl epoxy polyether (AEH) and 1-hexadecene (C₁₆) by hydrosilylation reaction,and then reacted with a polyether amine to prepare a long-chain alkyl polyether/amino silicon (PCAD). The chemical structure of PCAD was characterized by means of nfrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹HNMR). By orthogonal experiments to explore the conditions of synthesis intermediates,the results showed that the optimum conditions for the preparation of intermediates of PCA : $n(\text{Si-H}) : n(\text{C}=\text{C}) = 1 : 1.1$,reaction time is 2 h,the amount of catalyst is 0.004%, the amount of solvent is 30%. The optimum conditions for ammonolysis reaction have been determined by single factor experiment as follows;the molar ratio of epoxy to polyether amines is 1 : 1.08,the reaction temperature is 80 ℃,the reaction time is 5 h.

* 收稿日期:2015-04-19
基金项目:陕西省教育厅产业化培育计划项目(075C04)
作者简介:安秋凤(1965—),女,陕西临潼人,教授,博士,研究方向:功能性聚硅氧烷的制备、应用及其基础理论

Key words: long chain epoxy-modified silicone oil; hydrogen silicone; hydrosilylation; characterization

0 引言

近年来,随着有机硅行业的迅速发展,研发与应用多官能团聚硅氧烷新产品日益受到人们的广泛关注.其主要应用于纺织、涂料、日化等诸多行业,是重要的工业助剂之一,具有“工业味精”^[1,2]之称.在此背景下,开发双官能基甚至多官能基改性硅油已成为当前的研究热点之一^[3].

长链烷基聚醚共改性硅油(PCAD)是一种长链烷基聚醚改性聚硅氧烷,是由于聚硅氧烷链中的 Si-H 键可以与不饱和烯烃中的 C=C 键发生硅氢化加成反应,从而将长链烷基引入到聚硅氧烷链上^[4-6].长链烷基的引入赋予了聚硅氧烷更好的润滑性、脱模性、消泡性、防污性、可涂印性和其它特殊性能,因此被广泛应用于润滑、化妆品、消泡剂和脱模剂等各个领域和行业^[7-9].

以含氢硅油和 α -烯烃为原料,通过硅氢化加成反应制备长链烷基改性聚硅氧烷和聚醚改性硅油,均是对含氢硅油的单一改性^[10-12].而关于长链烷基与氨基共改性^[13]或长链烷基与聚醚共改性^[14]等两种官能基改性的研究相对较少.

本文以摩尔分数为 0.16% 的含氢硅油、1-十六碳烯和烯丙基环氧聚醚等为原料,在铂(Pt)催化下经硅氢加成反应先制得聚醚环氧改性硅油 PCA,再与聚醚胺进行开环反应,合成出了一种长链烷基聚醚改性硅油 PCAD,并采用 FT-IR 和 ¹H NMR 对其结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

(1) 主要试剂

含氢硅油(PHMS):活化氢质量分数为 0.16%,工业级,江西星火化工厂;1-十六碳烯(C₁₆):工业级,东方化工有限公司;烯丙基环氧聚醚(AEH):分子量为 300 g/mol,工业级,扬州晨化化工有限公司;聚醚胺:分子量为 230 g/mol,工业级,杭州科峰化工有限公司;氯铂酸:分析纯,中国上海试剂一厂;异丙醇:分析纯,西安化学试剂厂.

(2) 主要仪器

VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪:德国 Bruker 公司;INOVA-400 型核磁共振仪:美国 Varian 公司;MZK-01 型温度指示控制仪:上海医

用仪表厂;NDJ-7 型旋转黏度计:上海天平仪器厂;2WJ 型阿贝折射仪:上海精密科学仪器有限公司.

1.2 合成步骤

1.2.1 中间体长链烷基聚醚环氧硅油 PCA 的制备

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管等的 250 mL 三口烧瓶中加入 20 g 含氢硅油、1.04 g 烯丙基环氧聚醚、3.1 g 十六碳烯和适量异丙醇,在恒温油浴中缓慢升温至 70 °C,再加入一定量的氯铂酸催化剂,再升温至 75 °C 恒温油浴反应数小时后,减压蒸除低沸物,冷却,得无色透明液体,即长链烷基环氧聚醚改性硅油(PCA).

1.2.2 长链烷基聚醚改性硅油(PCAD)的制备

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管等的 250 mL 三口烧瓶中,依次加入上述制得的中间体 PCA、一定量的聚醚胺,搅拌下加热升温至 80 °C,反应数小时后,减压蒸除低沸物,冷却,除去溶剂及其它低沸物,冷却得浅黄色透明液体,即长链烷基聚醚共改性硅油(PCAD).

1.3 测试与表征

1.3.1 Si-H 转化率的测定

采用化学滴定法测定 Si-H 转化率^[1].取反应产物 PCAD 0.2 g(精确到 0.000 1 g)试样加入锥形瓶中,分别加入 25 mL 的 CCl₄ 和 10 mL 的溴浓度为 0.2 mol/L 的溴乙酸溶液,摇匀后避光放置 30 min,再加入 15 mL 质量分数为 10% 的 KI 溶液和适量的淀粉指示剂,然后用浓度为 0.1 mol/L 的 Na₂S₂O₃ 标准溶液对其进行滴定,由蓝色转变成无色为终点,同时做空白实验.

通过 Na₂S₂O₃ 的消耗量计算出 Si-H 转化率,其计算公式为:

$$W_h = \frac{c(V_0 - V_1) \times 1.008}{2m \times 1000} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:W_h—活性氢的质量分数(%);c—Na₂S₂O₃ 标准溶液的摩尔浓度(mol/L);V₀—空白样消耗的 Na₂S₂O₃ 溶液的体积(mL);V₁—试样消耗的 Na₂S₂O₃ 溶液的体积(mL);m—试样的质量(g).

1.3.2 环氧基转化率的测定^[15]

在 150 mL 的锥形瓶中,用分析天平精确称取

约 0.5 g(精确到 0.000 1 g)试样 PCAD,并加入 20 mL 盐酸浓度为 0.2 mol/L 的盐酸-丙酮溶液,密塞来回晃动,使其完全溶解静置 1 h 后,然后往体系中加入 3~4 滴酚酞指示剂,用 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液对体系进行滴定,直至溶液由无色变成粉红色,且 20 s 不褪色,同时做空白实验,记录实验数据。

环氧值的计算公式如下:

$$Y = \frac{(V_0 - V_1) \times c}{10m} \tag{2}$$

式(2)中:Y—环氧值(mmol/100g);V₀—空白实验消耗的体积(mL);V₁—试样消耗的体积(mL);c—NaOH 标准溶液的摩尔浓度(mol/L);m—称取产品的质量(g)。

环氧基转化率的计算公式如下:

$$\text{环氧基转化率} = \frac{\text{反应初始环氧值} - \text{反应结束环氧值}}{\text{反应初始环氧值}} \times 100\% \tag{3}$$

1.3.3 产物 PCAD 的物化性能与表征

黏度:采用旋转黏度计测定;折射率:采用阿贝折光仪测定;表面张力:采用吊环法,在界面张力仪上进行测定;红外分析:采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)仪测定,KBr 涂膜法制样;核磁分析(¹HNMR):采用核磁共振波谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 产物 PCAD 的结构表征

2.1.1 红外光谱分析

图 1 所示为原料 PHMS、中间体 PCA 及产物 PCAD 的 IR 谱图。由图 1 可知,在波数为 1 195~1 016 cm⁻¹ 处的强吸收峰均是由 Si—O 键的伸缩振动所引起;波数 2 958 cm⁻¹ 处为 —CH₃ 和 —CH₂— 的对称伸缩振动峰;波数 2 845 cm⁻¹ 处为 —CH₃ 和 —CH₂— 的不对称伸缩振动峰;1 468 cm⁻¹ 为亚甲基吸收峰;1 417 cm⁻¹ 为甲基吸收峰波数;1 257 cm⁻¹ 处为 Si—CH₃ 上的 C—H 键的弯曲振动峰;波数 801 cm⁻¹ 为 Si—C 的伸缩振动峰,这些均为聚二甲基硅油的的特征吸收峰。

对比 PHMS 与 PCA 的 IR 谱图可知,在波数 2 155 cm⁻¹ 处归属于 Si—H 键的特征峰几乎消失,说明硅氢化加成基本反应完全,中间体合成成功;由产物 PCAD 的 IR 谱图可知,PCAD 在 3 340 cm⁻¹ 处出现了特征吸收峰,为聚醚胺与环氧中间体 PCA 氨解开环后所产生的 O—H、N—H 特征吸收峰,说明聚醚胺和 PCA 进行了开环反应,制得

了目标产物 PCAD。

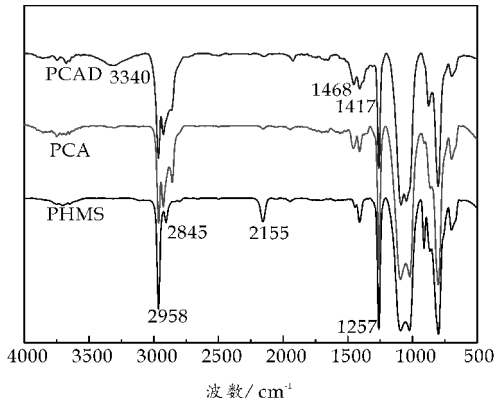


图 1 含氢硅油、中间体及产物的红外光谱图

2.1.2 核磁共振氢谱分析

图 2 为 PCAD 的¹HNMR 谱及其归属。其主要峰的化学位移(δ)归属如下(单位为 ppm):δ=0.05(aH)、0.49(bH)这 2 组峰归属于产物 PCAD 分子中 Si—CH₃、Si—CH₂—;δ=3.42(eH)、3.48(fH)和 δ=1.24(kH)的峰说明产物 PCAD 分子中有来自于聚醚基团的 O—CH₂— 和 —CH₂— 的存在;δ=2.05(nH)归属于 —NH;δ=3.52(jH)归属于 CH—OH;δ=3.64(mH)归属于 CH₂—NH—;δ=3.72(gH)归属于 CH—CH₃;δ=3.99(iH)则归属于环氧基开环后产生的一 OH;δ=7.31 为 CDCl₃ 溶剂峰。

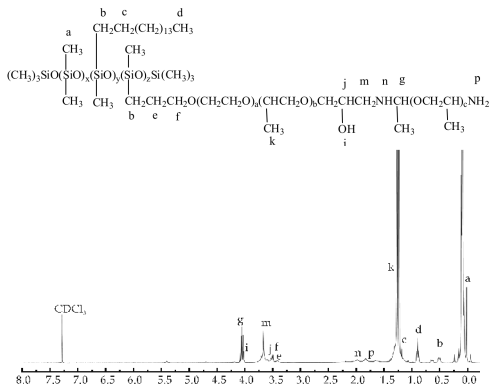


图 2 产物的核磁共振氢谱

上述 PCAD 的红外光谱图和核磁共振氢谱图表明,长链烷基和聚醚基已经成功地接枝到了聚硅氧烷主链中,达到了预期的目标。

2.2 合成反应条件的研究

2.2.1 中间体 PCA 反应条件的研究

在硅氢化加成反应中,若反应温度较低,则反应很难被引发,导致 Si—H 转化率较低;增加反应温度有利于硅氢加成反应的发生,从而提高 Si—H 转化率。但是当反应温度过高时,Si—H 转化率却有所降低,其可能原因是:一方面,Si—H 键中的氢

与助剂异丙醇中—OH 发生缩合反应;另一方面,原料中的 C=C 双键彼此之间也有可能发生热聚合反应,减少了与 Si—H 反应的 C=C 双键。

因此,在反应温度为 75 ℃ 的条件下,对影响 Si—H 转化率的主要因素:反应时间(A)、催化剂用量(B)、物料比(C)和溶剂用量(D)等进行优化。为此,设计了 $L_9(3^4)$ 正交试验,采用的因素水平见表 1 所示,对应的试验结果及分析见表 2 所示。

表 1 正交试验因素水平表

因素	反应时间 (A)/h	催化剂用 量(B)/%	物料比 (C)	溶剂用量 (D)/%
水平 1	2	0.002	1 : 1	0
水平 2	3	0.004	1 : 1.05	15
水平 3	4	0.006	1 : 1.1	30

注:物料比为 $n(\text{Si—H}) : n(\text{C=C})$;催化剂用量是铂在反应物中的质量分数;溶剂异丙醇用量是其占反应物质量的百分数。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交设计及试验结果

实验序号	A 反应时间 /h	B 催化剂 用量/%	C 物料比	D 溶剂用量 /%	Si—H 转化率 /%
1	1	1	1	1	76.31
2	1	2	2	2	89.16
3	1	3	3	3	97.68
4	2	1	2	3	81.26
5	2	2	3	1	89.17
6	2	3	1	2	63.22
7	3	1	3	2	84.23
8	3	2	1	3	91.42
9	3	3	2	1	75.31
K_1	87.71	80.6	76.98	80.26	
K_2	77.88	89.91	81.91	78.87	
K_3	83.65	78.74	90.36	90.12	
R	9.83	11.17	13.38	11.25	

由正交试验的极差数值 R 可以看出,各因素对 Si—H 转化率的影响大小,反应时间(A)、催化剂用量(B)、物料比(C)和溶剂用量(D)对 Si—H 转化率影响的大小关系为: $C>D>B>A$ 。因此,较优的反应条件为 $A_1B_2C_3D_3$,即反应时间 2 h、物料比为 1 : 1.1、催化剂用量为 0.004%、异丙醇用量为 30%。

2.2.2 产物 PCAD 反应条件的研究

基于第一步硅氢化加成反应,用环氧中间产物 PCA 与聚醚胺进行氨解开环反应,即可制备长链烷基聚醚改性聚硅氧烷。已确定 $n(\text{Si—H}) : n(\text{C=C})=1 : 1.1$,固定 $n(\text{十六碳烯}) : n(\text{烯丙基环氧聚醚})=8 : 2$,研究了其合成工艺因素对参加反应环氧基转化率的影响。

(1)环氧基与氨基的摩尔比对环氧基转化率的影响

在反应温度为 80 ℃,反应时间为 5 h 的条件

下,研究了环氧基与氨基不同摩尔比对环氧基转化率的影响,其结果见图 3 所示。由图 3 可知,当烯丙基环氧聚醚与聚醚胺的摩尔比为 1 : 1.08 时,环氧基转化率达到最大值。当聚醚胺用量过小时,环氧基开环不完全,导致剩余较多环氧基,当两者量之比达 1 : 1.1 时,环氧基转化率变化不大。因此,实验选取烯丙基环氧聚醚与聚醚胺摩尔比为 1 : 1.08 较为合适。

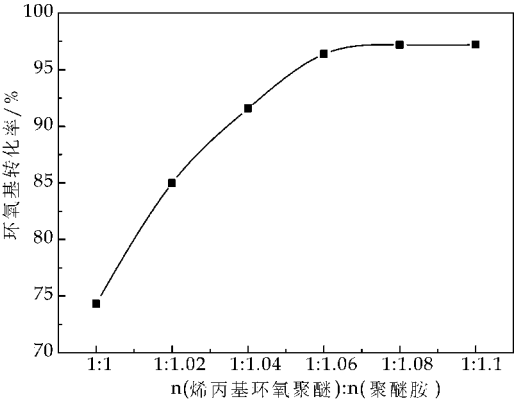


图 3 物料比对环氧基转化率的影响

(2)反应温度对环氧基转化率的影响

在固定环氧中间体与聚醚胺的摩尔比为 1 : 1.08、反应时间为 5 h 的条件下,研究了不同反应温度对环氧基转化率的影响,其结果见图 4 所示。由图 4 可知,当反应温度较低时,反应物基团彼此之间的有效碰撞概率低,环氧基与氨基的开环反应很难进行,导致反应不够完全,环氧基的转化率不高;随着反应温度的升高,环氧基转化率逐渐增大,当温度到达 80 ℃ 时,环氧基与氨基的反应程度已经达到很高,环氧基转化率达到到了最大值;当继续升高温度时,环氧基转化率几乎不再变化。因此,反应温度选取 80 ℃ 较为合适。

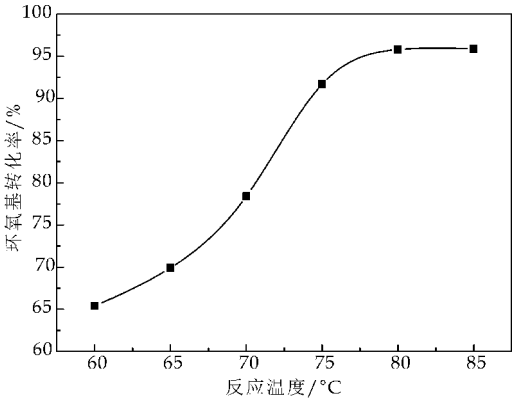


图 4 反应温度对环氧基转化率的影响

(3)反应时间对环氧基转化率的影响

在固定环氧中间体与聚醚胺的摩尔比为 1 : 1.08,反应温度为 80 ℃ 的条件下,研究了不同反应

时间对环氧基转化率的影响,其结果见图 5 所示.由图 5 可知,随着反应时间的延长,环氧基转化率也逐渐提高,当反应时间达到 5 h 时,体系中环氧基与氨基的反应程度达到最大,环氧基转化率达到最高;再继续延长反应时间时,环氧基转化率基本不再变化.因此,选取反应时间为 5 h 较为合适.

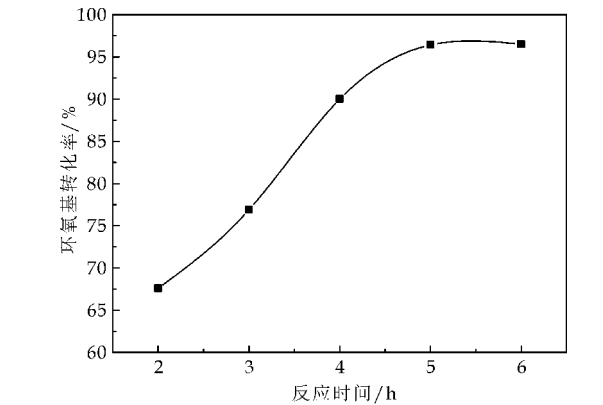


图 5 反应时间对环氧基转化率的影响

2.3 产物 PCAD 的物理常数

产物 PCAD 的各项物理常数如表 3 所示.

表 3 PCAD 的物理常数

外观	粘度 (mPa·s)	表面张力 (mN/m)	折射率
浅黄色透明液体	1 290	21.3	1.417 0

3 结论

(1)以含氢硅油(PHMS)、烯丙基环氧聚醚(AEH)、十六碳烯(C₁₆)等为原料,在溶剂异丙醇存在下,经硅氢化加成反应、氨基开环反应等合成了长链烷基聚醚改性硅油(PCAD).采用 FT-IR 和 ¹H NMR 等对产物的结构进行了表征,表明合成了具有预期分子结构的产物,并测得 PCAD 的黏度为 1 290 mPa·s、折光率(*n*_D²⁵)为 1.417 0.

(2)采用正交试验确定了中间体 PCA 的最佳合成条件为:*n*(Si-H):*n*(C=C)=1:1.1、反应时间为 2 h、催化剂用量为反应物质量的 0.004%、异丙醇用量为反应物质量的 30%;采用单因素实验确定了最终产物 PCAD 的最佳反应条件为:*n*

(环氧基):*n*(聚醚胺)=1:1.08、反应温度为 80℃、反应时间为 5 h.

参考文献

[1] 冯圣玉,张洁.有机硅高分子及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004.

[2] 幸松民,王一路.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000.

[3] 黄良仙,安秋风,丁红梅.功能型氨基聚硅氧烷的制备及其应用[J].化工新型材料,2005,33(6):63-65.

[4] Maciejewski H, Wawrzynczak A, Dutkiewicz M, et al. Silicone waxes-synthesis via hydrosilylation in homo- and heterogeneous systems[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 257(1-2):141-148.

[5] Perrin F X, Nguyen T B V, Margaillan A. Linear and branched alkyl substituted octakis (dimethylsiloxy) octasilsesquioxanes; WAXS and thermal properties[J]. European Polymer Journal, 2011, 47(7):1 370-1 382.

[6] Louis E, Jussofie I, Kühn F E, et al. Karstedt catalystcatalyzed stepgrowth co-polyaddition of 1,9-decadiene and 1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2006, 691(9):2 031-2 036.

[7] Quaal Q J, Groenhof E D, Kelly R J. Metal working lubricant[P]. US:3756052, 1973-09-04.

[8] Akverts H, Kussi S, Grape W, et al. Lubricating oil preparation[P]. US:4652386, 1987-03-24.

[9] Wang C C, Ekstrom L. Video disc lubricants[P]. US: 4342689, 1982-08-03.

[10] 张建雨,康晓丽.利用硅氢加成反应合成有机硅蜡[J].皮革与化工,2011,28(3):5-8,16.

[11] 陈洪瑞,沈一峰,林鹤鸣,等.长链烷基酯改性硅油的合成研究[J].浙江理工大学学报,2009,26(1):211-215.

[12] 孙德业.丙烯酸十八酯改性硅油的合成研究[J].有机硅材料,2012,26(3):153-156.

[13] 班文彬,刘伟区,申德妍,等.硅氢加成法制备含长链烷基两亲性聚合物[J].化工进展,2006,25(1):176-180.

[14] 王志勇,张招贵.氨基长链烷烃共改性聚硅氧烷的合成[J].有机硅材料,2006,20(4):179-182.

[15] 宋曾峰.环氧型有机硅季铵盐的合成及运用[D].济南:山东轻工业学院,2007:17-19.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0070-05

新型含二茂铁基 Mannich 碱的合成与表征

刘玉婷¹, 宋思梦¹, 尹大伟¹, 杨晓刚²

(1. 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; 2. 陕西生益科技有限公司, 陕西 咸阳 712000)

摘要:以乙酰基二茂铁、甲醛和取代苯胺为原料, 盐酸为催化剂, 在无水乙醇溶液中通过 Mannich 反应合成了两种新型含二茂铁基 Mannich 碱, 其结构经 IR、¹H NMR、¹³C NMR 和元素分析得以确证。同时探索了以液体胺为原料合成含二茂铁基 Mannich 碱的新方法。并通过单因素法分析了反应温度、溶剂、反应体系 pH 值及原料摩尔比对产率的影响, 确定了反应的最佳条件: 无水乙醇作溶剂, 乙酰基二茂铁、甲醛和取代苯胺的摩尔比为 1.0 : 3.0 : 3.0, 反应温度为 80 °C, 反应体系的 pH 值为 4~6。

关键词:乙酰基二茂铁; Mannich 反应; Mannich 碱

中图分类号: O625.6

文献标志码: A

Synthesis and characterization of novel Mannich bases containing ferrocenyl

LIU Yu-ting¹, SONG Si-meng¹, YIN Da-wei¹, YANG Xiao-gang²

(1. 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; 2. Shaanxi Shengyi Technology Limited Company, Xianyang 712000, China)

Abstract: Two novel Mannich bases containing ferrocenyl were synthesized through Mannich reaction, with acetyl ferrocene, formaldehyde and substituted aniline as raw materials, hydrochloric acid as catalyst, anhydrous ethanol as solvent. Structures of new compounds were confirmed by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analysis. While a new method was explored for the synthesis of Mannich base containing ferrocenyl from liquid amine. The optimum reaction conditions were determined by analyzing the effects of reaction temperature, solvent, pH and the ratio of the starting materials: That is anhydrous ethanol as solvent, the molar ratio of acetyl ferrocene, formaldehyde and substituted aniline is 1.0 : 3.0 : 3.0, the reaction temperature is 80 °C, pH of the reaction system is 4~6.

Key words: acetyl ferrocene; Mannich reaction; Mannich bases

* 收稿日期: 2015-03-02

基金项目: 国家 973 科技计划前期专项项目(2014CB260411); 国家自然科学基金项目(21176148); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS017)

作者简介: 刘玉婷(1971—), 女, 陕西富平人, 教授, 博士, 研究方向: 有机功能材料合成

0 引言

早在 1895 年,就有人发现以酚作酸组分的 Mannich 碱.随后,Tollens、Franchimont 等也发现了以硝基烷和伯硝胺作酸组分的 Mannich 碱,但都没能给出确切的定义.直到 1912 年,C. Mannich 对 Mannich 反应进行了深入的研究,得出 Mannich 反应,即含有活泼氢的化合物(通常为羰基化合物)与甲醛和胺或氨缩合,生成 β -氨基(羰基)化合物的有机化学反应^[1-8].反应的产物 β -氨基(羰基)化合物则称为 Mannich 碱.

到目前为止,国内外关于 Mannich 反应的研究已经很多,但将二茂铁基引入 Mannich 碱中的研究却鲜有报道^[9,10].而含二茂铁基 Mannich 碱是有机合成中的一类重要中间体^[11,12].在医药、农业、染料、涂料等方面都有着广泛的用途^[13-15].基于此,笔者合成了两种新型含二茂铁基 Mannich 碱,并讨论了合成的最佳条件.其合成路线如图 1 所示.

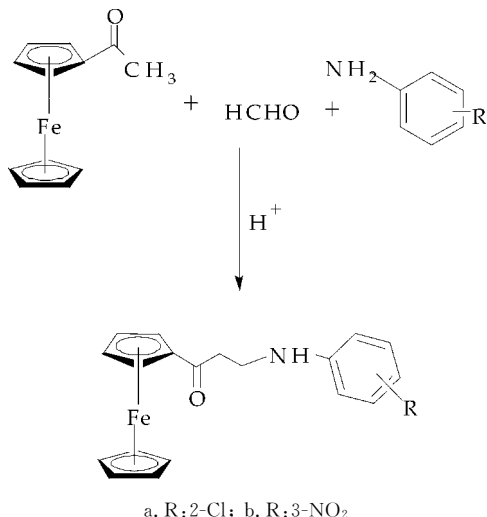


图 1 Mannich 碱的合成路线

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)试剂:甲醛,邻氯苯胺,间硝基苯胺,乙酸乙酯,石油醚,丙酮,无水乙醇,乙酸酐,磷酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓盐酸,碳酸氢钠,均为分析纯,西安化学试剂厂;二茂铁,分析纯,天津市博迪化工有限公司.

乙酰基二茂铁按文献^[16]的方法由二茂铁和乙酰酐及磷酸制备.

(2)仪器:X-4 显微熔点仪,上海精密科学仪器有限公司;VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪,德

国 BRUKER 公司;ADVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪,德国 BRUKER 公司;Vario EL III 有机元素分析仪,德国 Elemeraor 公司.

1.2 新型二茂铁基 Mannich 碱的合成与表征

(1)取 3.83 g (0.03 mol)邻氯苯胺加入到三口烧瓶中,搅拌下逐滴加入 0.90 g (0.03 mol)甲醛溶液,滴加完毕后,反应 10 min 待体系中白色物质消失、温度稳定后,快速加入适量质量分数为 36% 的盐酸(控制体系 pH 值在 4~6),再反应 20 min,滴加溶有 2.12 g (0.01 mol)乙酰基二茂铁的无水乙醇溶液,升温回流反应,用薄层层析监测反应至乙酰基二茂铁的原料点消失(展开剂 V_{丙酮/石油醚} = 2 : 1),冷却,减压蒸馏除去溶剂,剩余物用硅胶色谱柱分离提纯(洗脱剂 V_{乙酸乙酯/石油醚} = 1 : 1)后,得棕色针状晶体 1.69 g,产率为 46.51%, m. p. 126 °C ~ 127 °C.

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 402(NH), 2 973(CH₂), 1 626(C=O), 1 529, 1 468(ArH), 1 246, 1 025, 698(C-Cl). ¹H NMR(DMSO, 400 M, δ : ppm): 7.15 ~ 7.80 (m, 4H, ArH), 5.46 (s, ¹H, NH), 4.94 (s, 2H, Fc-H), 4.63 (s, 2H, Fc-H), 4.25 (s, 5H, Fc-H), 3.85 ~ 3.87 (m, 2H, CH₂), 2.78 (m, 2H, CH₂). ¹³C NMR(CDCl₃, 100 M, δ : ppm): 23.34(C-12), 33.65(C-13), 69.23(C-2, C-5), 69.61(C6-C10), 71.07(C-3, C-4), 76.86(C-1), 121.59(C-2'), 126.59(C-4'), 127.92(C-3'), 132.33(C-5'), 140.41(C-6'), 151.01(C-1'), 192.54(C-11). Anal. Calcd. for C₁₉H₁₈NOCl: C, 73.21; H, 5.75; N, 4.48; O, 5.16; Cl, 11.42%. Found: C, 73.17; H, 5.82; N, 4.44; O, 5.23; Cl, 11.37%. 其结构如图 2 所示.

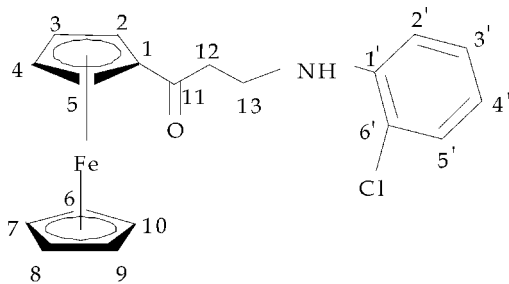


图 2 化合物 a 的结构式

(2)取 4.14 g (0.03 mol)间硝基苯胺、0.90 g (0.03 mol)甲醛溶液加入到三口烧瓶中,搅拌下滴加溶有 2.12 g (0.01 mol)乙酰基二茂铁的无水乙醇溶液,再加入适量质量分数为 36% 的盐酸(控制体系 pH 值在 4~6),升温回流反应,用薄层层析

监测反应至乙酰基二茂铁的原料点消失(展开剂 $V_{\text{丙酮/石油醚}}=2:1$),冷却,减压蒸馏除去溶剂,剩余物用硅胶色谱柱分离提纯(洗脱剂 $V_{\text{乙酸乙酯/石油醚}}=1:1$)后,得棕褐色针状晶体 1.63 g,产率为 43.70%,m.p. 139 ℃~141 ℃.

IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3 392(NH), 2 867(CH_2), 1 623($\text{C}=\text{O}$), 1 579, 1 520, 1 493(ArH), 1 463, 1 384, 752. ^1H NMR(DMSO, 400 M, δ : ppm): 7.29~7.76(m, 4H, ArH), 5.46(s, ^1H , NH), 4.94(s, 2H, Fc-H), 4.61(s, 2H, Fc-H), 4.24(s, 5H, Fc-H), 3.44(m, 2H, CH_2), 2.78(t, 2H, CH_2). ^{13}C NMR(CDCl_3 , 100 M, δ : ppm): 26.98(C-12), 30.49(C-13), 69.36(C-2, C-5), 69.75(C6-C10), 72.82(C-3, C-4) 79.64(C-1), 123.81(C-6'), 124.98(C-4'), 129.56(C-2'), 134.02(C-3'), 136.49(C-1'), 143.30(C-5'), 191.79(C-11). Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 70.81; H, 5.59; N, 8.69; O, 14.91%. Found: C, 70.89; H, 5.51; N, 8.74; O, 14.85%. 其结构如图 3 所示.

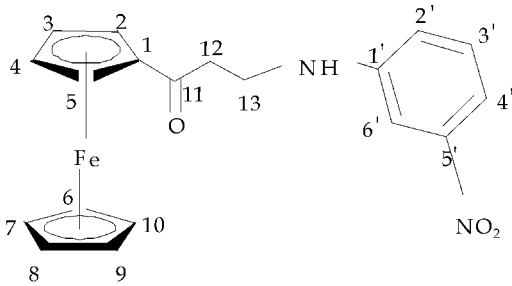


图 3 化合物 b 的结构式

2 结果与讨论

影响新型含二茂铁基 Mannich 碱产率的因素有加料方法、溶剂、反应温度、投料比,以及反应体系的 pH 值,下面分别予以讨论.

2.1 加料方法对含二茂铁基 Mannich 碱产率的影响

Mannich 碱的合成多采用“一锅法”^[17],虽能生成相应的 Mannich 碱,但由于反应过程中副产物较多,使产率大大降低.基于 Mannich 反应的原理:在酸性条件下羰基先质子化,胺对羰基发生亲核加成,失去质子,然后氮上的电子转移、脱水,得到一个亚胺离子中间体.本文设计先加入甲醛与取代苯胺,反应生成所需中间体后,再加入乙酰基二茂铁,此法不仅可以使乙酰基二茂铁得到充分反应,也可避免副反应的发生.但该方法只适用于液体胺类,对于固体胺类,在其与甲醛同时加入时未

能充分溶解混合,加入溶剂后,也未见反应发生,因此固体胺类(间硝基苯胺),在试验中仍采用传统的“一锅法”.对于液体胺邻氯苯胺,采用新的加料法,其产率与“一锅法”相比,由原来的 30.89 % 提高到 46.51 %.本文主要探索邻氯苯胺与乙酰基二茂铁、甲醛的 Mannich 碱(即 a)的合成条件.

2.2 溶剂对含二茂铁基 Mannich 碱产率的影响

在目标产物二茂铁基 Mannich 碱的合成中,最初选用二氯甲烷做溶剂,含二茂铁基 Mannich 碱的产率只有 18.00 %,然而换用无水乙醇做溶剂时,发现含二茂铁基 Mannich 碱的产率提高到 40.00 % 以上,通过比较二氯甲烷与无水乙醇的沸点(二氯甲烷沸点为 40 ℃,无水乙醇沸点为 78.4 ℃),在同样回流反应条件下,无水乙醇的反应温度明显高于二氯甲烷,而 Mannich 反应的基本条件为加热,且无水乙醇廉价易得,安全无毒,综合考虑,最终选用无水乙醇做溶剂.

2.3 反应温度对含二茂铁基 Mannich 碱产率的影响

以乙酰基二茂铁、甲醛、邻氯苯胺的摩尔比为 1.0 : 3.0 : 3.0,研究了反应的温度对合成产率的影响,实验结果见表 1 所示.

表 1 反应温度对产率的影响

实验编号	反应温度/℃	产率/%
1	60	18.98
2	65	24.36
3	70	30.12
4	75	35.74
5	80	46.51

从表 1 可以看出,随着反应温度从 60 ℃ 升高到 80 ℃,生成的 Mannich 碱的产率也在逐渐升高,当温度达到 80 ℃ 时,反应生成的 Mannich 碱的产率达到 46.51 %,因此,80 ℃ 为最佳反应温度.

2.4 投料比对含二茂铁基 Mannich 碱产率的影响

本反应原料为乙酰基二茂铁、甲醛与邻氯苯胺,为了使 Mannich 反应完全,则邻氯苯胺与甲醛作用生成的亚胺正离子应适当过量.因此研究了邻氯苯胺、甲醛和乙酰基二茂铁的摩尔比对合成产率的影响,实验结果见表 2 所示.

表 2 投料比对产率的影响

实验编号	摩尔比	产率/%
1	2.4 : 2.4 : 1.0	39.23
2	2.7 : 2.7 : 1.0	41.25
3	3.0 : 3.0 : 1.0	46.51
4	3.3 : 3.3 : 1.0	46.55
5	3.6 : 3.6 : 1.0	46.58

从表 2 可以看出,当邻氯苯胺、甲醛和乙酰基

二茂铁摩尔比为 3.0 : 3.0 : 1.0 时,产率为 46.51 %。继续增大邻氯苯胺和甲醛的量,产率增加不明显,从经济的角度考虑,选取 3.0 : 3.0 : 1.0 为最佳摩尔比。

2.5 反应体系 pH 值对含二茂铁基 Mannich 碱产率的影响

Mannich 反应要求在酸性条件下进行,浓盐酸、浓硫酸等都可作为催化剂。但我们发现,使用浓盐酸做催化剂比使用浓硫酸做催化剂产率高,且浓盐酸廉价易得。因此,选用浓盐酸为催化剂。催化剂浓盐酸在反应中有 2 个作用:一是催化作用,二是调节反应体系的 pH 值。在乙酰基二茂铁、甲醛、邻氯苯胺的摩尔比为 1.0 : 3.0 : 3.0 时,研究了反应体系的 pH 值对合成产率的影响,实验结果见表 3 所示。

表 3 反应体系的 pH 值对产率的影响

实验编号	pH	产率/%
1	$\text{pH} \leq 3$	28.60
2	$3 < \text{pH} \leq 4$	35.88
3	$4 < \text{pH} < 6$	46.51
4	$6 \leq \text{pH} < 7$	10.15
5	$\text{pH} \geq 7$	0

从表 3 可以看出, pH 值 < 6 时, Mannich 碱的产率较低, pH 值为 4~6 时产率达到最高,而在 $\text{pH} \geq 7$ 时, Mannich 反应不会进行,即无产物生成。因此最适宜的 pH 值为 4~6。

由此得出,合成新型 Mannich 碱的最佳反应条件为无水乙醇作为溶剂,盐酸作为催化剂, pH 值为 4~6,取代苯胺,甲醛和乙酰基二茂铁的摩尔比为 3.0 : 3.0 : 1.0,反应温度为 80 ℃。

2.6 含二茂铁基 Mannich 碱的谱图分析

化合物 a, b 的 IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 谱如图 4~9 所示。

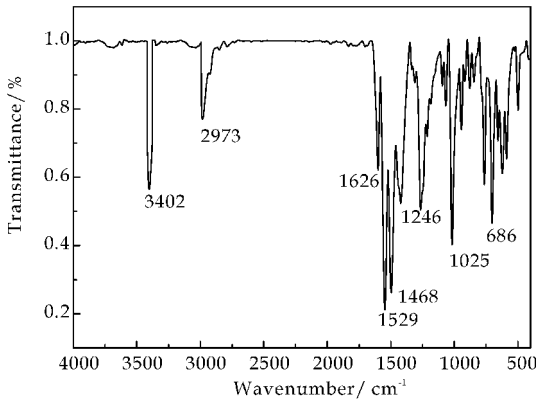
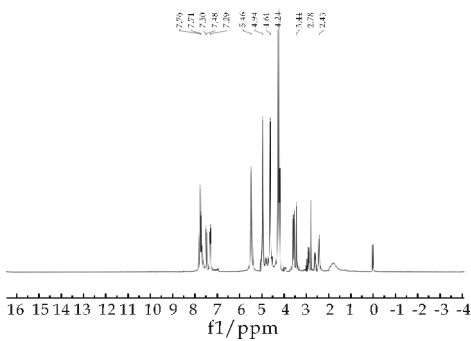
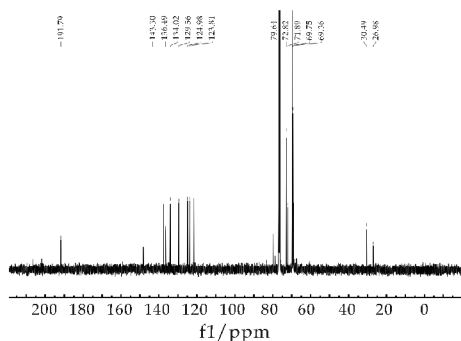


图 4 化合物 a 的 IR 谱图

在 IR 谱图中, $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 左右有吸收峰,对应的 ^1H NMR 中 5.46 ppm 有质子峰,说明存在



图 9 化合物 b 的 ^{13}C NMR 谱图

3 结论

由乙酰基二茂铁与取代苯胺、甲醛通过 Mannich 反应合成了两种新型含二茂铁基 Mannich 碱,经 IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和元素分析确定了目标化合物的结构。在合成 Mannich 碱时,原料为固体胺(间硝基苯胺)时用“一锅法”合成;原料为液体胺(邻氯苯胺)时应先加胺与甲醛,然后再加乙酰基二茂铁。同时还探索出反应的最佳条件为:无水乙醇为溶剂,浓盐酸作为催化剂,体系 pH 值为 4~6,取代苯胺:甲醛:乙酰基二茂铁摩尔比为 3.0:3.0:1.0,回流反应,产率较高。

参考文献

- [1] Karthikeyan M S, Prasad D J, Poojary B, et al. Synthesis and biological activity of Schiff and Mannich bases bearing 2, 4-dichloro-5-fluorophenyl moiety [J]. Bioorg. Med. Chem., 2006, 14(22): 7 482-7 489.
- [2] Sriram D, Yogeewari P, Reddy S P. Synthesis of pyrazinamide Mannich bases and its antitubercular properties [J]. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2006, 16(8): 2 113-2 116.
- [3] Mazzei M, Nieddu E, Miele M, et al. Activity of Mannich bases of 7-hydroxycoumarin against Flaviviridae [J]. Bioorg. Med. Chem., 2008, 16(5): 2 591-2 605.
- [4] Byrtus H, Obniska J, Czopek A, et al. Synthesis and anticonvulsant activity of new N-Mannich bases derived from 5-cyclopropyl-5-phenyl-and 5-cyclopropyl-5-(4-chlorophenyl)-imidazolidine-2, 4-diones [J]. Bioorg. Med. Chem., 2011, 19(20): 6 149-6 156.
- [5] Emami S, Ghafouri E, Faramarzi M A, et al. Mannich bases of 7-piperazinylquinolones and kojic acid derivatives: Synthesis, in vitro antibacterial activity and in silico study [J]. Eur. J. Med. Chem., 2013, 68: 185-191.

- [6] Kaminski K, Obniska J, Chlebek I, et al. Synthesis and biological properties of new N-Mannich bases derived from 3-methyl-3-phenyl-and 3, 3-dimethyl-succinimides [J]. Eur. J. Med. Chem., 2013, 66: 12-21.
- [7] Oloyede G K, Willie I E, Adeeko O O. Synthesis of Mannich bases: 2-(3-Phenylaminopropionyloxy)-benzoic acid and 3-Phenylamino-1-(2, 4, 6-trimethoxy-phenyl)-propan-1-one, their toxicity, ionization constant, antimicrobial and antioxidant activities [J]. Food Chem., 2014, 165: 515-521.
- [8] Roman G. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design [J]. Eur. J. Med. Chem., 2015, 89: 743-816.
- [9] Plech T, Wujec M, Siwek A, et al. Synthesis and antimicrobial activity of thiosemicarbazides, s-triazoles and their Mannich bases bearing 3-chlorophenyl moiety [J]. Eur. J. Med. Chem., 2011, 46: 241-248.
- [10] Ma L, Xiao Y, Li C, et al. Synthesis and antioxidant activity of novel Mannich base of 1, 3, 4-oxadiazole derivatives possessing 1, 4-benzodioxan [J]. Bioorg. Med. Chem., 2013, 21: 6 763-6 770.
- [11] Kamiński K, Obniska J, Chlebek I, et al. Design, synthesis and anticonvulsant properties of new N-Mannich bases derived from 3-phenylpyrrolidine-2, 5-diones [J]. Bioorg. Med. Chem., 2013, 21: 6 821-6830.
- [12] Savariz F C, Foglio M A, Ruiz A L T G, et al. Synthesis and antitumor activity of novel 1-substituted phenyl 3-(2-oxo-1, 3, 4-oxadiazol-5-yl)b-carbolines and their Mannich bases [J]. Bioorg. Med. Chem., 2014, 22: 6 867-6 875.
- [13] 刘 滔, 胡永洲. 2'-羟基查耳酮的 Mannich 反应及其产物的生物活性 [J]. 有机化学, 2006, 26(7): 983-987.
- [14] Sriram D, Yogeewari P, Reddy S P. Synthesis of pyrazinamide Mannich bases and its antitubercular properties [J]. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2006, 16(8): 2 113-2 116.
- [15] Parthiban P, Subalakshmi V, Balasubramanian K, et al. Facile synthesis and stereochemical investigation of Mannich base derivatives: Evaluation of antioxidant property and antituberculosic potency [J]. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2011, 21(8): 2 287-2 296.
- [16] 刘玉婷, 张洁心, 尹捍卫. 乙酰基二茂铁缩甘氨酸 Schiff 碱的合成 [J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2008, 26(6): 17-19.
- [17] 王利民, 韩建伟, 盛 佳, 等. $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 催化苯乙酮、芳香醛和芳香胺的 Mannich 反应: 三组分“一锅法”合成 β -氨基酮衍生物 [J]. 有机化学, 2005, 25(5): 591-595.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0075-05

过硫酸铵引发法制备维生素 K₃ 的合成研究

李运涛, 郝文强, 关琳, 党蓓君

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以过硫酸铵为引发剂,双氧水为氧化剂,冰乙酸为溶剂,将 2-甲基萘氧化为 2-甲萘醌,进而制得亚硫酸氢钠甲萘醌。研究了反应时间、反应温度、引发剂的用量及反应物与氧化剂、溶剂的物料比等因素对产品收率的影响。确定了最佳的反应条件是 2-甲萘醌的合成条件为:反应时间 3 h,反应温度 85 ℃,引发剂的用量为反应物总量的 2%, $n(2\text{-甲基萘}):n(\text{冰乙酸}):n(\text{双氧水})=1:15:11.5$,亚硫酸氢钠甲萘醌的合成条件为:反应温度 45 ℃,反应时间 1 h, $n(2\text{-甲萘醌}):n(\text{亚硫酸氢钠})=1:1.5$ 。在以上条件下,2-甲萘醌的收率为 54%,亚硫酸氢钠甲萘醌的收率为 70%。

关键词:2-甲基萘; 过硫酸铵; 2-甲萘醌; 亚硫酸氢钠甲萘醌

中图分类号:TQ466.6

文献标志码:A

Study on ammonium persulfate initiation synthesis of Vitamin K₃

LI Yun-tao, HAO Wen-qiang, GUAN Lin, DANG Bei-jun

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

Abstract: Synthesis of 2-methylnaphthoquinone with ammonium persulfate as initiator in the acetic-H₂O₂ system by oxidation of 2-methylnaphthalene was researched. The effects of reaction temperature, reaction time, amount of initiator, reactant and solvent material ratio and other factors on β -methylnaphthoquinone yield were investigated. The best performances were achieved. The synthesis conditions of 2-methylnaphthoquinone: reaction time 3 h, reaction temperature 85 ℃, molar ratio of 2-methylnaphthalene to acetic acid and Hydrogen peroxide 1:11.5:15, amount of initiator is 2% of the total amount of reactant. The synthesis conditions of menadione sodium bisulfite: reaction time 1 h, reaction temperature 45 ℃, molar ratio of 2-methylnaphthoquinone to sodium bisulfite 1:1.5. In these conditions, the yield of 2-methylnaphthoquinone was 54%, the yield of menadione sodium bisulfite was 70%.

Key words: 2-methylnaphthalene; ammonium persulfate; 2-methylnaphthoquinone; menadione sodium bisulfite

* 收稿日期:2015-05-11

基金项目:陕西省科技厅工业攻关科技计划项目(2012K08-22)

作者简介:李运涛(1965—),男,陕西西安人,教授,研究方向:轻化工助剂的合成

0 引言

维生素 K₃ (VK₃), 学名 2-甲基-1,4-萘醌亚硫酸氢钠, 是饲料添加剂的必要成份, 是畜禽生长发育不可缺少的营养物质^[1]. 合成 K 系维生素的重要中间体^[2], 它的主要功能是参与凝血酶原的合成, 有效防治畜禽出血性疾病, 同时也能参与骨骼的矿化作用, 影响畜禽的发育. 维生素 K₃ 还可用于植物生长调节剂、促进剂、除草剂等^[3-9].

目前关于维生素 K₃ 合成方法的报道有电化学直接氧化 2-甲基萘、气相催化氧化 2-甲基萘、过氧化氢氧化 2-甲基萘、铬化物氧化 2-甲基萘、微波辐射法^[10]. 2-甲萘醌的生产方法中, 反应介质都有较强的腐蚀性, 故对设备材质要求较高, 且产品的收率低, 原料消耗大, 产品成本高^[11-13]. 由于 2-甲萘醌难溶于水, 不易被吸收, 且对机体细胞有刺激性, 因此限制了它的使用范围. 亚硫酸氢钠甲萘醌 (MSB) 因具有很好的水溶性, 易于肌体吸收, 同时还保持着 2-甲萘醌原有的生物活性, 越来越受到人们的关注^[14,15]. 因此, 对 2-甲萘醌的合成技术进行改进研究具有十分重要的现实意义.

本实验采用了以过硫酸铵为引发剂的过氧化氢-冰乙酸体系氧化 2-甲基萘的方法合成 2-甲萘醌 (过氧化氢氧化 2-甲基萘方法操作简单、过氧化氢作为氧化剂安全易得到还原产物为 H₂ 和 H₂O, 不对反应体系引入杂质, 不会对环境造成污染), 再由 2-甲萘醌与亚硫酸氢钠水溶液发生磺化反应得到维生素 K₃. 合成方法如图 1 所示, 通过实验探讨了合成中最佳的反应条件.

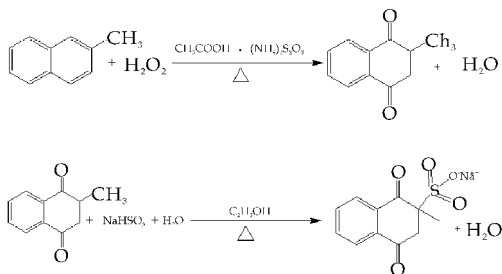


图 1 维生素 K₃ 的合成线路图

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验试剂: 2-甲基萘 (化学纯), 过氧化氢、无水乙醇、冰乙酸、亚硫酸氢钠、过硫酸铵等均为分析纯.

主要实验仪器: 傅里叶红外光谱仪 (德国 PE

公司), 旋转蒸发仪 (RE-5203, 上海亚荣生化仪器厂), 气相色谱仪 (GC-2014, 日本津岛) 等.

1.2 合成步骤

1.2.1 2-甲萘醌 (mn) 的合成

在配有滴液漏斗、冷凝管、搅拌器、温度计的四口烧瓶中, 先加入 2-甲基萘和冰乙酸组成混合液, 再加入一定量的过硫酸铵搅拌 20 min. 当上述的反应物在水浴锅加热到 85 ℃ 时, 在 40 min 里缓慢滴加 30% 过氧化氢, 滴加完成后保持该温度 2 h 后进行减压蒸馏蒸出冰乙酸, 再将余液加入大量水并冷却到 10 ℃ 以下, 搅拌后静置, 待 2-甲萘醌完全析出后, 过滤分离出结晶用水洗涤 2~3 次, 抽干, 得 2-甲萘醌.

1.2.2 维生素 K₃ (msb) 的合成

在三口烧瓶中加入 2-甲萘醌和少量的乙醇, 搅拌均匀. 水浴加热到 45 ℃ 时滴加 45% 的亚硫酸氢钠水溶液, 搅拌加入一定量乙醇反应 1 h. 减压蒸馏, 蒸尽乙醇. 溶液冷却到 10 ℃ 以下结晶析出, 过滤, 结晶. 滤饼用少量的乙醇洗涤 2~3 次, 抽干得到维生素 K₃ 粗品.

1.2.3 维生素 K₃ (msb) 的精制

将维生素 K₃ 粗品放到锥形瓶中, 加入一定量的无水乙醇和少量的亚硫酸氢钠、活性炭, 在 70 ℃ 加热回流、脱色 15 min. 趁热过滤, 滤液冷却到 10 ℃ 以下, 析出晶体, 过滤, 结晶, 洗涤, 抽干. 产品于 60 ℃ 烘干即可得维生素 K₃.

1.3 分析测试

产品采用红外光谱进行定性分析. 采用气相色谱法对 2-甲萘醌跟亚硫酸氢钠甲萘醌进行定量分析, 以萘为内标物. 使用毛细管色谱柱, FID 检测器; 柱温: 150 ℃; 检测器温度 200 ℃; 进样温度 220 ℃; 载气为氮气.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对合成 2-甲萘醌反应的影响

在反应时间为 3 h、引发剂用量为原料的 2%、2-甲基萘与冰乙酸的摩尔比为 1:15、2-甲基萘与双氧水的摩尔比为 1:11.5 时, 观察反应温度对收率的影响, 其结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 随着温度的增加, 2-甲萘醌的收率由增到减. 原因是当温度较低时, 一部分反应物没达到反应所需的活化能, 无法反应. 温度达 85 ℃ 以上时, 由于温度过高导致反应产生副产物如 6-甲萘醌、2-甲基萘酚、邻苯二甲酸酐故降低了收率. 因此, 最佳的反应温度

在 85 ℃.

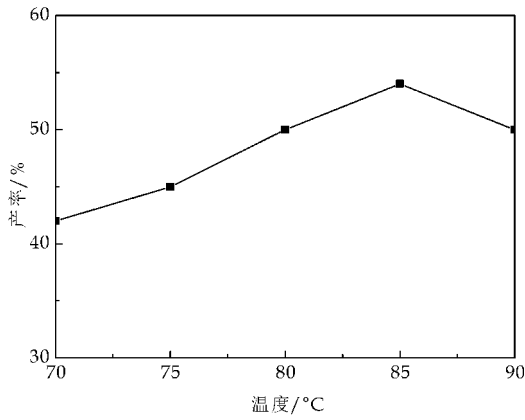


图 2 反应温度对合成 2-甲萘醌反应的影响

2.2 反应时间对合成 2-甲萘醌反应的影响

在反应温度为 85 ℃、引发剂用量为原料的 2%、2-甲基萘与双氧水的摩尔比为 1 : 11.5、2-甲基萘与冰乙酸的摩尔比 1 : 15 时,观察时间对产品收率的影响,其结果如图 3 所示.由图 3 可知,随着时间的增加,2-甲萘醌的收率由增到减.原因是时间较短时,2-甲基萘转换时间不够,不能充分被氧化,导致 2-甲萘醌的收率较小.时间大于 3 h 后,2-甲基萘可能会进一步被氧化生成副产物 6-甲萘醌、2-甲基萘酚和邻苯二甲酸酐,故降低了 2-甲萘醌的收率.因此,最佳的反应时间是 3 h.

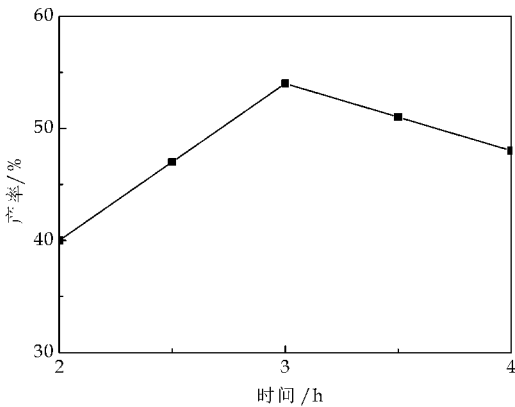


图 3 反应时间对合成 2-甲萘醌反应的影响

2.3 2-甲基萘与双氧水的摩尔比对合成 2-甲萘醌反应的影响

在反应温度为 85 ℃、反应时间为 3 h、引发剂用量为原料的 2%、2-甲基萘与冰乙酸的摩尔比为 1 : 15 时,观察改变双氧水的用量对收率的影响,其结果如图 4 所示.由图 4 可知,随着双氧水量的增加,2-甲萘醌的收率由增到减,原因是当双氧水的量过低氧化不完全,故 2-甲萘醌收率低.当双氧

水量过大的时候,可能会生成过氧乙酸,进一步氧化会使 2-甲基萘产生副产物 6-甲萘醌、2-甲基萘酚、邻苯二甲酸酐增多,从而导致 2-甲萘醌的产率降低.因此,2-甲基萘与双氧水的最佳的摩尔比为 1 : 11.5.

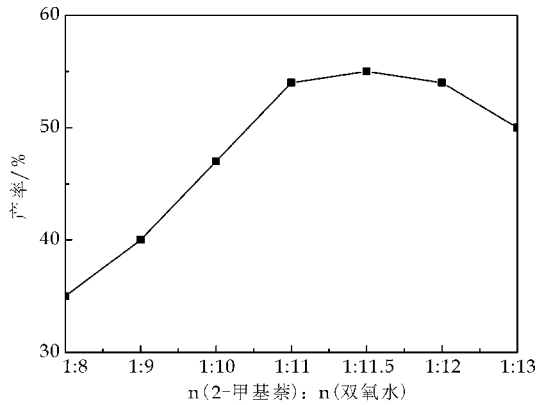


图 4 2-甲基萘与双氧水的摩尔比对合成 2-甲萘醌反应的影响

2.4 2-甲基萘与冰乙酸的摩尔比对合成 2-甲萘醌反应的影响

在反应温度为 85 ℃、反应时间为 3 h、引发剂用量为原料的 2%、2-甲基萘与双氧水的摩尔比为 1 : 11.5 时,观察改变冰乙酸的用量对收率的影响,其结果如图 5 所示.由图 5 可知,随着冰乙酸的量的增加,2-甲萘醌的收率由增到减.原因是溶剂量的增加,原料浓度降低,反应速度过快,导致反应物在短时间内完全反应,而产生副产物 6-甲基萘、2-甲基萘酚和邻苯二甲酸酐多.随着冰乙酸用量增加,原料浓度降低,达到合适的反应浓度,当冰乙酸用量超过 1 : 15 后,原料浓度过低,无法充分反应,收率降低.因此,最佳的 2-甲基萘与冰乙酸的摩尔比 1 : 15.

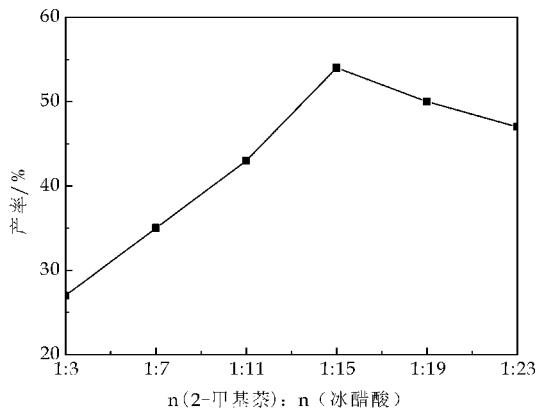


图 5 2-甲基萘与冰乙酸的摩尔比对合成 2-甲萘醌反应的影响

2.5 过硫酸铵的用量对合成 2-甲萘醌反应的影响

响

在反应时间为 3 h、反应温度为 85 ℃、2-甲基萘与冰乙酸的摩尔比为 1 : 15、2-甲基萘与双氧水的摩尔比为 1 : 11.5 时,观察引发剂的用量对收率的影响,其结果如图 6 所示.由图 6 可知,随着过硫酸铵的量增加,2-甲萘醌的收率先增加后趋于一致.原因是随着引发剂量增加会使 2-甲基萘被氧化剂氧化更充分,但引发剂量增加到一定量,2-甲萘醌的选择性基本不变,体系就会达到饱和.引发剂的效果变化不大,产品的收率趋于平稳.因此,最佳的引发剂用量为反应物的 2%.

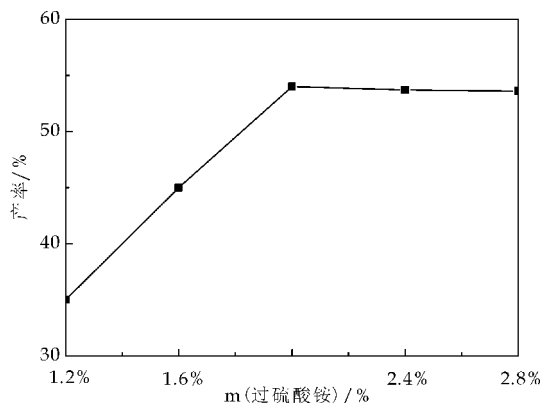


图 6 过硫酸铵的用量对合成 2-甲萘醌反应的影响

2.6 反应温度对合成维生素 K₃ 反应的影响

在时间为 1 h、2-甲萘醌与亚硫酸氢钠的摩尔比为 1 : 1.5 时,观察温度对产率的影响,其结果如图 7 所示.由图 7 可知,随着温度的增加,维生素 K₃ 的收率由增到减.原因是当温度较低不利于原料与亚硫酸氢钠反应,温度达到 45 ℃ 以上时,温度过高可能导致亚硫酸氢钠甲萘醌发生异构化反应故降低了收率.因此,最佳反应温度为 45 ℃.

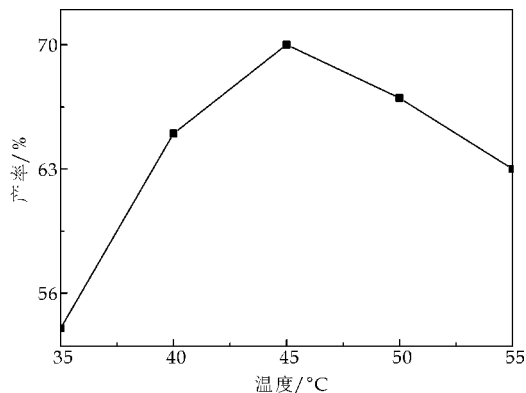


图 7 反应温度对合成维生素 K₃ 反应的影响

2.7 反应时间对合成维生素 K₃ 反应的影响

在反应温度为 45 ℃、2-甲萘醌与亚硫酸氢钠

的摩尔为 1 : 1.5 时,观察时间对产率的影响,其结果如图 8 所示.由图 8 可知,随着反应时间的增加,产品的收率会增大,但在 1 h 后继续增加反应时间对维生素 K₃ 收率影响不大.因此,反应时间应控制到 1 h.

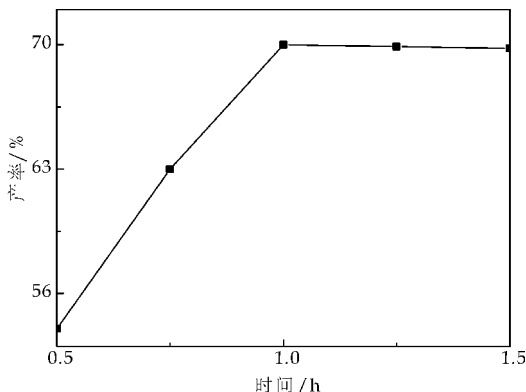


图 8 反应时间对合成维生素 K₃ 反应的影响

2.8 2-甲萘醌与亚硫酸氢钠的摩尔比对合成维生素 K₃ 反应的影响

在温度设定为 45 ℃、时间为 1 h 时,观察 NaHSO₃ 量对产率的影响,其结果如图 9 所示.由图 9 可知,随着亚硫酸氢钠加入量的增加,产品的收率是先增后减.继续增加用量导致收率降低是因为亚硫酸氢钠是配成水溶液滴加到反应中去的,溶液用量增大,会在体系中引入过多水,使产品溶于水降低收率.

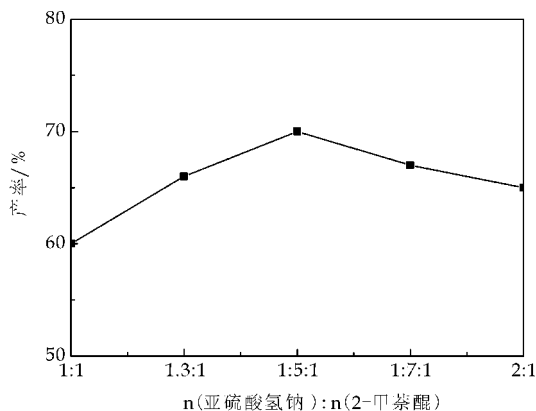


图 9 2-甲萘醌与亚硫酸氢钠的摩尔比对合成维生素 K₃ 反应的影响

2.9 产品结构鉴定

红外光谱图如图 10 所示.2-甲萘醌主要基团的红外特征吸收峰为:1 663 cm⁻¹是羧基的伸缩震动 $\gamma_{C=O}$;1 586 cm⁻¹为芳烃的 $\gamma_{C=C}$;2 960 cm⁻¹为芳烃的 $\gamma_{C=CH}$;1 298 cm⁻¹为 γ_{C-C-C} ;692 cm⁻¹,663 cm⁻¹为芳烃的面外弯曲震动的 $\gamma_{C=CH}$ (四个相邻的

氢);780 cm⁻¹为 γ_{C-CH} (两个相邻氢);899 cm⁻¹为 $\gamma_{C=CH}$ (孤立氢);1 431 cm⁻¹、1 354 cm⁻¹为 δ_{CH_3} . 产品结构经红外表征,与标准谱图相吻合,可以确认所合成的化合物为 2-甲萘醌.

红外光谱图如图 11 所示. 维生素 K₃ 的主要吸收峰 3 069 cm⁻¹为芳烃的 $\gamma_{C=CH}$;2 928 cm⁻¹芳烃的 $\gamma_{C=CH}$;1 710 cm⁻¹ 羰基的伸缩震动 $\gamma_{C=O}$;1 345 cm⁻¹为 δ_{CH_3} ;693 cm⁻¹为芳烃的面外弯曲震动的 $\gamma_{C=CH}$ (四个相邻的氢);1 120 cm⁻¹为 SO₃²⁻吸收峰. 产品结构经红外表征,与标准谱图相吻合,可以确认合成的化合物为维生素 K₃.

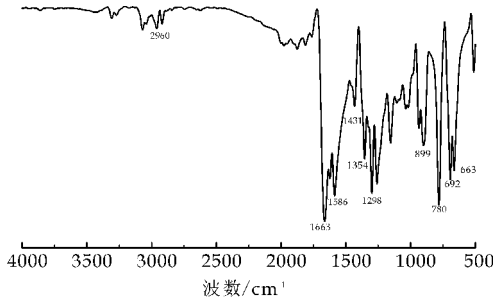


图 10 2-甲萘醌 IR 谱

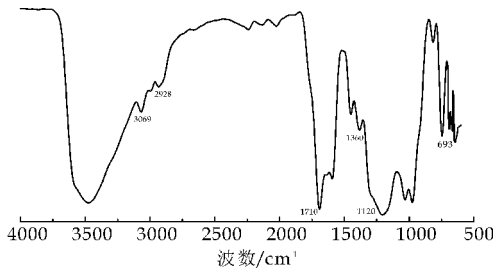


图 11 维生素 K₃ IR 谱

3 结论

(1)通过实验优化了工艺条件,最佳条件为:2-甲萘醌的反应温度为 85 ℃,维生素 K₃ 的反应温度为 45 ℃,总反应时间为 4 h(2-甲萘醌的生成 3 h、亚硫酸氢钠甲萘醌的生成 1 h),2-甲基萘与冰乙酸的摩尔比为 1 : 15,2-甲基萘与双氧水的摩尔比为 1 : 11.5,引发剂的用量为反应物的 2%. 2-甲萘醌与亚硫酸氢钠的摩尔比为 1 : 1.5. 2-甲萘醌的收

率为 54%,维生素 K₃ 的收率为 70%.

(2)采用了过硫酸铵做引发剂,过氧化氢与冰乙酸的体系,比传统工艺铬酐氧化制备 2-甲萘醌更加环保,使反应进行的更彻底,提高了产物的收率,2-甲萘醌收率提高了 4%. 优化了实验条件后,维生素 K₃ 收率提高了 7%.

参考文献

[1] 吕 君,赵雪飞,康世刚,等. 环境友好方法合成 2-甲基-1,4-萘醌的研究[J]. 化工中间体,2005(7):18-19.
[2] 徐海升,赵建宏,宋成盈,等. 维生素 K₃ 合成的工业化研究[J]. 化学反应工程与工艺,2002,18(4):334-338.
[3] 王留成,宋成盈,赵建宏,等. 稳定型维生素 K₃(MNB)的合成[J]. 精细化工,2003,20(2):85-87.
[4] 曹晓群,程岱峰,王玉民,等. 维生素 K₃ 的合成研究[J]. 山东化工,2003,32(1):3-4.
[5] 彭 莉. 维生素 K₃ 的合成及应用[J]. 中国兽药杂志,2003,37(10):50-52.
[6] 王留成. 间接电合成法制备饲料添加剂维生素 K₃[J]. 精细与专用化学品,1999(20):20-21.
[7] 周国权,杨泽慧,王家荣. 维生素 K₃ 合成研究[J]. 江西化工,2006(2):12-14.
[8] 刘艳凯,吴春丽,张秋荣,等. 维生素 K₃ 生产工艺的优化[J]. 郑州大学学报(医学版),2006,41(4):754-755.
[9] 曹晓群. 维生素 K₃ 的合成[J]. 中国饲料,2006(16):27-28.
[10] Oxana A K, Olga V Z, Alexander B S, et al. New routes to vitamin[J]. Catalysis Today,2007(121):58-64.
[11] 康士刚,赵雪飞. 2-甲基萘制备 2-甲基萘醌的研究进展[J]. 化工技术与开发,2008,37(1):26-29.
[12] 诸爱士,孙 军. 维生素 K₃ 合成工艺研究[J]. 科技通报,2001,17(3):37-41.
[13] 宋成盈,王留成,赵建宏,等. 2-甲基-1,4-萘醌合成工艺改进[J]. 化学反应工程与工艺,2007,23(4):380-384.
[14] 刘兴泉,唐 毅,林晓静,等. K 系维生素中间体 β -甲基萘醌合成的研究进展[J]. 化工科技,2003,11(2):49-54.
[15] 黄科润,黄春林,邹 红. β -甲基萘氧化法制备 β -甲萘醌[J]. 化工技术与开发,2005,34(4):13-14.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0080-04

丙烯酸羟丙酯对自交联型丙烯酸酯 胶黏剂乳液性能的影响

费贵强, 李晓扬, 包一岑, 王海花

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

摘要:以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为内固化剂,制备了一类丙烯酸羟丙酯(HPA)改性的水性丙烯酸酯类胶黏剂,探讨了 HPA 的含量对胶黏剂乳液粒径,黏度,吸水率,流变性,成膜强度及剥离强度的影响.研究表明,HPA 的加入改善了丙烯酸酯胶黏剂的使用性能,当 HPA 用量为 2%时,其乳液粒径下降至最小 95.7 nm,相应乳液黏度上升,触变性增强,PVC 与织物间的粘结剥离强度从 17.6 N/25 mm 提升至 28.2 N/25 mm,拉伸强度上升至最大 18.7 MPa,当 HPA 用量为 1%时,乳液吸水率达到最低值 4.1%,呈现良好的耐水性.

关键词:甲基丙烯酸羟丙酯;聚丙烯酸酯;胶黏剂;内交联

中图分类号:TQ433.4 **文献标志码:**A

Effect of hydroxypropyl acrylate on performance of waterborne polyacrylate adhesive latex

FEI Gui-qiang, LI Xiao-yang, BAO Yi-cen, WANG Hai-hua

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

Abstract:A waterborne acrylate adhesive modified by hydroxypropyl acrylate(HPA) has been synthesized via glycidyl methacrylate(GMA) as inner curing agent,the effect of the HPA content on latex particle size,viscosity,water absorption,rheology,film strength,and peel strength were discussed,the result indicated that HPA has improved performance of acrylate adhesive,the particle size has been decreased to 95.7 nm when HPA content was 2%,while the corresponding viscosity and thixotropy increased,the peel strength has increased from 17.6 N/25 mm to 28.2 N/25 mm,maximum tensile strength reached to 18.7 MPa. And the lowest water absorption was achieved to 4.1% when usage of HPA was 1%,which showed good water resistance.

Key words:hydroxypropyl acrylate; polyacrylate; adhesive; self-crosslinking

* 收稿日期:2015-03-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21204046,51373091);教育部留学回国人员科研基金项目(2012(1707));陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS018,2011JS057)

作者简介:费贵强(1980—),男,江苏盐城人,教授,博士,研究方向:精细高分子、有机高分子功能材料合成

0 引言

目前绝大部分的胶黏剂为丙烯酸酯类,其具有众多优点,如原料廉价易得,制备方式成熟,易于干燥,透光率高,且有着良好的抗水性及耐候性^[1,2].

随着环保问题的日趋严峻,将胶黏剂进行水性化成为了当前发展的趋势,而水性化树脂材料往往存在耐水性差,材料易变形等缺点^[3-5].为了改善此类不足,增强织物与 PVC 材料间的粘结强度,以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)作为内交联固化剂,参与水性丙烯酸酯的共聚,制成一类可有效提高胶膜耐热性及耐水性能的自交联型胶黏剂.

其中,通过引入丙烯酸羟丙酯(HPA),利用其具备的羟基官能团与体系中存在的环氧及羧基基团进行交联反应^[6,7],构成交联网状大分子,有效地改善胶黏剂的乳液及成膜性能,所以,研究 HPA 在丙烯酸酯共聚物中的使用量对其乳液各项指标如粒径尺寸及分布,形态,流变性能以及成膜的机械性能的等的影响对技术及理论指导有着重要意义.

本文以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为内固化剂,制备了一类丙烯酸羟丙酯(HPA)改性的水性丙烯酸酯类胶黏剂,探讨了 HPA 含量对胶黏剂乳液粒径、黏度、吸水率、流变性、成膜强度及剥离强度的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酸丁酯(BA),甲基丙烯酸甲酯(MMA),甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸(AA),分析纯,成都金山化学试剂有限公司;丙烯酸羟丙酯(HPA),化学纯,天津市化学试剂六厂;聚乙二醇辛基苯基醚(OP-10),化学纯,天津市百世化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;碳酸氢钠(NaHCO_3),分析纯,中国派尼化学试剂厂.

1.2 实验仪器

动态激光光散射仪, Mastersizer 2000APA 型,英国 Malvern;共轴圆筒旋转式流变仪, AR2000ex 型,美国 TA;万能试验机, XWW-20B 型,承德金建;涂布机, K303 Multi Coater 型,英国 RK Print.

1.3 乳液合成

按照表 1 配比,将 SDS, OP-10, NaHCO_3 和去离子水加入具备回流装置的反应容器内,于 80 °C 恒温水浴下开启搅拌装置,待乳化剂溶解完毕,将各类单体按表 1 的指定配方混配均匀,取混合单体总质量的 10% 一次加入烧瓶内,分散均匀后,加入总引发剂 30% 的 APS 水溶液,等待反应至体系出现蓝光,将剩余的单体及 70% 的 APS 水溶液于 2 h 内匀速递加完毕.结束后恒温 0.5 h,之后升温至 85 °C,继续恒温 0.5 h.最后以冰水浴猝灭反应,以氨水调节 pH 值为 8~9,即可过滤倒出备用.

1.4 水基丙烯酸酯胶黏剂乳液胶膜的制备

将制备好的乳液称取一定质量,倒入聚四氟乙烯板,于室温下自然干燥,待表面干燥后,放入电热鼓风干燥箱内于 40 °C 下干燥 24 h,然后取出,制得约 1 mm 厚度的待测胶膜.

1.5 乳胶粒径大小分布测试

对乳胶粒径及粒径分布进行了测定,丙烯酸酯共聚物乳液的测定浓度为 0.1%.

1.6 胶膜耐水性能测定

将制备好的干燥胶膜剪去一定大小,称重(M_0),室温下在去离子水中浸泡 24 h,之后取出胶膜,并以滤纸擦干表面水分,再次称重(M_1).按下式:

$$\text{吸水率}(\%) = (M_1 - M_0) / M_0 \times 100\%^{[8]}$$

即可计算吸水率.

1.7 流变性能的测试

稳态实验,测试温度为 25 °C,测定了胶黏剂乳液的黏度随剪切速率的变化曲线以及乳液触变性.

动态试验,测试温度为 25 °C,测试区域为线性黏弹性区(固定应变设定为 5%),扫描频率为 0.01 ~ 100 Hz^[9].

1.8 胶膜力学性能测定

测试标准为 GB/T1040-1992^[10],通过万能试验机对胶膜的拉伸强度与断裂伸长率进行了测试,拉伸速率设定为 50 mm/min.

1.9 剥离强度测试

剥离强度测试的标准为 HG/T 3052-2008^[11].测试基材为 PVC 薄膜和织物,将其制作成有效尺寸为 200 mm × 75 mm 的条状.再将制得的丙烯酸酯共聚物胶黏剂通过涂布机均匀涂刮于织物表面,之后在室温下干燥 5 min,待气泡消尽后,将 PVC

薄膜与织物重合压叠,并施于一定压强进行压合,之后于 80 ℃ 的干燥箱中恒温 1 h 后冷却,将试样

的宽度裁剪至 50 mm. 通过万能试验机进行抗剥离测试.

表 1 水基丙烯酸酯胶黏剂乳液的组成配方

	BA	MMA	AA	GMA	HPA	SDS/OP-10(1 : 1)	NaHCO ₃	APS	H ₂ O
WPA-1	46	46	2	4	0	2	1	1.2	100
WPA-2	46	46	2	4	0.5	2	1	1.2	100
WPA-3	46	46	2	4	1	2	1	1.2	100
WPA-4	46	46	2	4	1.5	2	1	1.2	100
WPA-5	46	46	2	4	2	2	1	1.2	100
WPA-6	46	46	2	4	3	2	1	1.2	100

2 结果与讨论

2.1 HPA 含量对乳液粒径的影响

表 2 显示了 HPA 含量对乳液粒径及其分布的影响. 由表可知,当 HPA 的用量为 0%、0.5%、1% 及 2% 时,乳液平均粒径分别为:126.7 nm、114.2 nm、97.5 nm、95.7 nm,且粒径分布渐窄,说明 HPA 可以起到减小乳液粒径及其分布的作用,因为 HPA 分子中的一 OH 基团可作为非离子亲水官能团,在乳液聚合时随着 HPA 的加入,体系中—OH 数量增加,这些—OH 一方面起着非离子亲水作用,另一方面和一同加入的阴离子表面活性剂 SDS 形成协同作用,减少了胶粒的尺寸,因此在聚合过程中乳胶粒数目增多,粒径变小,加强了乳液稳定性.

表 2 HPA 含量对乳液粒径及其分布的影响

HPA 含量/%	平均粒径 d/nm	PDI
0	126.7	0.172
0.5	114.2	0.153
1	97.5	0.142
2	95.7	0.137

2.2 胶膜的耐水性研究

吸水率为衡量涂膜耐水性的重要指标,图 1 为不同 HPA 含量下丙烯酸酯共聚物胶膜吸水率的变化. 当 HPA 加入量分别为 0% 至 3% 时,胶膜的吸水率呈现先下降后上升的趋势,并在 HPA 加入 1% 时得到最低吸水率 4.1%,原因在于,体系中加入的 GMA,其所含有的环氧基团在膜固化过程中会与体系中的羟基(—OH)发生开环反应,构筑网状交联结构,防止水分向膜的内部渗透,使得吸水率降低,但当 HPA 含量继续增多时,膜的吸水率反而上升,这是因为,体系中 GMA 所含有的环氧基团数量有限,当羟基数量增加后,多余的未被环氧基团反应的羟基排列在胶膜表面,使得胶膜表面的亲水性增强,所以 HPA 含量增加到 1% 以上之后,吸水率会升高.

2.3 乳液的流变性

2.3.1 HPA 含量对乳液流变性能的影响

如图 2 所示,当 HPA 加入量为 0% 时,乳液的黏度基本与剪切率无关,为典型的牛顿流体. 而随着 HPA 的加入,乳液的黏度明显增大,但随着剪切速率的上升,黏度迅速下降,最终区域恒定,成为典型的假塑性流体,原因在于,HPA 的引入,分子中有了大量的羟基基团,这些强极性的基团与体系中的水分子形成强烈的氢键作用,而 HPA 的加入量越多,这样的氢键缔合作用就越明显,导致胶粒所能吸附的水分子上升,体系内的非自由水上升,胶粒的运动变得困难,表现为体系黏度上升. 此外,体系中存在的环氧基团与 HPA 中羟基的交联亦会导致表观黏度上升.

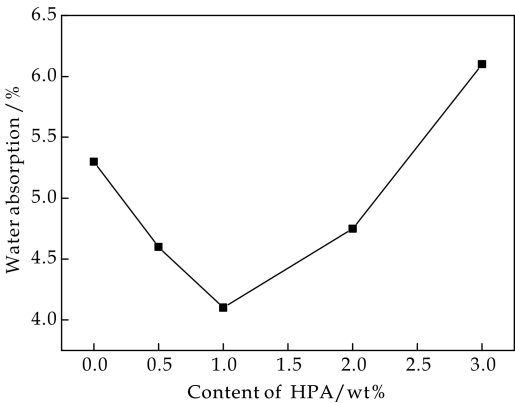


图 1 HPA 含量对胶膜吸水率的影响

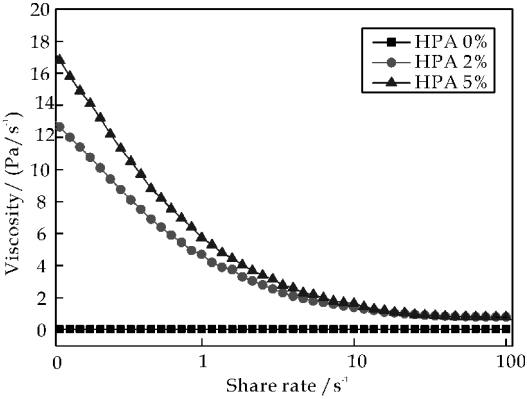


图 2 HPA 含量变化对乳液黏度-剪切率的关系曲线

2.3.2 乳液的触变性

触变性可以衡量流体在机械外力下,黏度的变化趋势,当有外力存在时,体系黏度会逐渐降低,但是在停止外力后黏度又恢复上升,这一现象被称为正触变性,而这一性质会给胶液的固化过程带来诸多优势,如方便表面润湿及铺展,避免流挂现象,固化更为均匀^[12].从图 3 可以看出,HPA 含量的上升会导致乳液的触变性更为明显,原因在于增加了的 HPA 含量使得体系中存在更多的羟基,这些羟基的氢键缔合作用在剪切过程中被破坏,大分子链的构象难以保持,分子间发生取向重排,流动阻力降低,黏度变小,但当剪切速率下降时,因为有了足够的松弛时间,氢键作用被重新构建,而羟基的含量越多,所需恢复的氢键就越多,回复曲线越发偏移上升曲线,表现为触变性上升^[13].

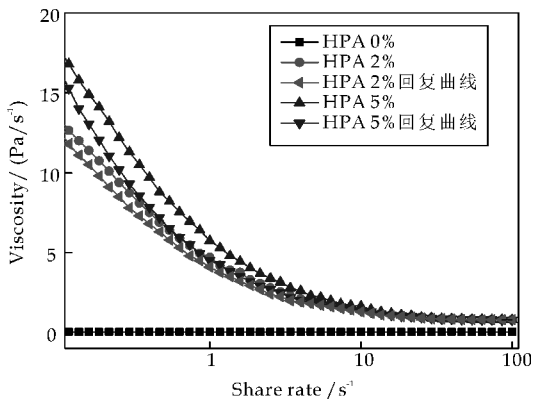


图 3 HPA 含量对乳液触变性的影响

2.4 力学性能

2.4.1 HPA 含量对胶膜的力学性能的影响

图 4 为 HPA 含量对丙烯酸酯共聚物胶膜机械性能的影响,可以看出,随着 HPA 含量上升,胶膜的拉伸强度逐渐上升,断裂伸长率为下降的趋势.因为 HPA 所包含的羟基,其与 GMA 的环氧基团发生开环反应,分子链间形成交联结构,使得聚合物的分子间结合更为紧密,膜的拉伸强度得到上升,但同时,分子链的运动被这一交联结构所束缚,聚合物脆性上升,表现为断裂伸长率下降;另一方面,丙烯酸酯共聚物分子由软硬段结构组成,硬段赋予聚合物抗张强度,软段赋予聚合物柔韧性和弹性^[14],而 HPA 在共聚物充当硬段结构,其玻璃化温度在 260℃ 左右,它的引入会使得丙烯酸酯中刚性结构增多,硬段比例上升,表现为拉伸强度上升,断裂伸长率下降.

2.4.2 HPA 含量对 PVC/织物剥离强度的影响

剥离强度决定着 PVC 与织物间的粘结强度,如图 5 所示,随着 HPA 含量的上升,粘结强度从 17.6

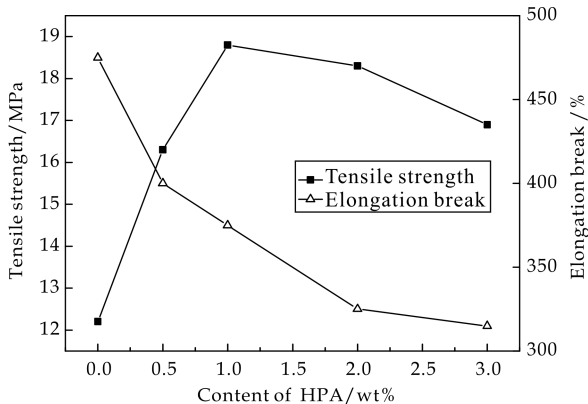


图 4 HPA 含量对涂膜力学性能的影响

(N/25 mm) 上升至最大到 28.2 (N/25 mm), 但当 HPA 含量超过 2% 时, 剥离强度略有下降, 这是由于 HPA 的加入, 引入羟基, 通过与环氧基团反应, 使得体系的交联程度上升, 内聚力增大. 此外, 在固化过程中, 当水分离去后, HPA 的羟基能够与织物表面的极性基团形成氢键, 进一步提高剥离强度. 但 HPA 属于硬性单体, 在 HPA 加入量超过 2% 以后, 材料会变得脆而硬, 导致粘结性能开始下降. 综合考虑 HPA 的含量应该 1%~2% 左右为佳.

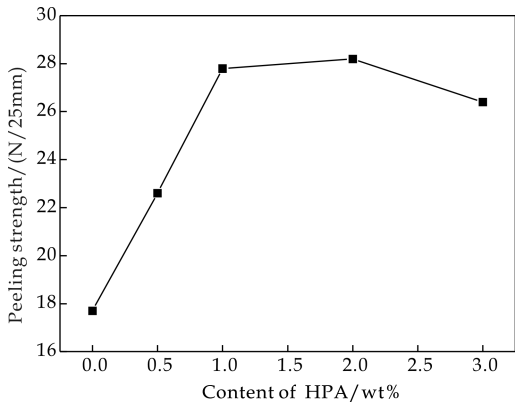


图 5 HPA 含量对剥离强度的影响

3 结论

对于本文所制备的丙烯酸酯胶黏剂, 探讨了丙烯酸羟丙酯 (HPA) 的含量对乳液及其胶膜各项性能的影响, 结果表明, HPA 的加入可以减小所制乳液粒径, 并使粒径分布更加均匀, 乳液稳定性更好, 流体呈现假塑性, 随着 HPA 含量增加, 乳液的黏度有所上升, 胶膜的拉伸强度先增加后略微减小, 断裂伸长率减小, 吸水率先减小后上升. 当 HPA 含量为 2% 时, 乳液的平均粒径为 97.3 nm, 力学性能优良, PVC 与织物间的粘结剥离强度从 17.6 N/25 mm 提升至 28.2 N/25 mm. 当 HPA 含量为 1% 时,

(下转第 99 页)



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0084-05

氢键作用下构筑的双(2-羧乙基) 异氰尿酸酯的超分子聚合物

张亚男, 党蓓君, 黄文欢, 李运涛

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以合成结构新颖的超分子聚合物为目标,基于双(2-羧乙基)异氰尿酸酯(简称 BCLA)基础单元,在 N,N-二甲基甲酰胺的溶剂体系下,水热 95 °C 合成了无色透明块状的超分子聚合物 $[C_9H_3N_3O_7]_n$. 通过 X 射线单晶衍射仪、FTIR、PXRD 等对聚合物的结构进行了表征,结构分析表明:双(2-羧乙基)异氰尿酸酯聚合物官能团之间靠强烈的 N—H \cdots O 和 O—H \cdots O 氢键形成二维无限波浪状超分子结构,相邻的层状结构再由分子间弱作用力构筑成三维层状堆积结构;聚合物为单斜晶系, C2/c 空间群.

关键词:双(2-羧乙基)异氰尿酸酯; 超分子; 氢键; 晶体结构

中图分类号:TQ311

文献标志码:A

Supramolecular polymers Bis(2-carboxyethyl)isocyanurate formed through hydrogen-bonded noncovalent interactions

ZHANG Ya-nan, DANG Bei-jun, HUANG Wen-huan, LI Yun-tao

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

Abstract: To synthesize novel structure of supramolecular polymers. A colorless block crystal supramolecular polymers based on Bis(2-carboxyethyl)isocyanurate units have been synthesized under the system of N,N-dimethylformamide solvent in 95 °C hydrothermal conditions, named $[C_9H_3N_3O_7]_n$, which containing different patterns of hydrogen bonds based on Bis(2-carboxyethyl)isocyanurate units. And characterized by single crystal X-ray diffraction, FTIR and PXRD. Structural analysis shows that polymers' functional groups interacted with each other by the strong N—H \cdots O and O—H \cdots O hydrogen bonds into two-dimensional infinite wavy flat structure, which further extend into 3D stacking structure via the weak forces from the adjacent layers. Polymer crystallizes in the monoclinic system, space group C2/c.

Key words: Bis(2-carboxyethyl)isocyanurate; supermolecule; hydrogen bond; crystal structure

* 收稿日期:2015-02-19

基金项目:国家自然科学基金青年项目(21401121); 陕西省科技厅科学技术研究与发展计划项目(2014JQ2061); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-22)

作者简介:张亚男(1985),女,山东菏泽人,讲师,博士,研究方向:配位聚合物、功能材料

0 引言

1730 年,wolf 提出的“超分子”这一术语在社会上引起了极大反应;1987 年 lehn 系统性地研究了超分子并对其进行了定义,因此获得了诺贝尔化学奖.超分子结构突破了传统共价键的结合,是由非共价键的可逆性及方向性相互作用组成重复单元,且非共价键相互作用达到一定的聚合度,通过非共价键相互作用成超分子聚合物,这标志着分子化学史上的重大飞跃^[1-7].

非共价键中的氢键作用力不可小视,氢键型超分子聚合物的研究不仅可作为功能高分子材料应用,而且对理解生命的起源和仿生研究也具有重要意义.设计氢键型超分子聚合物的基础是建筑模块具有双或多位点,这是氢键型超分子聚合物的基本特征.通过氢键相互作用可生成多样化的几何阵列或拓扑结构,并通过多重氢键阵列,形成液晶态或晶态超分子聚合物,氢键型超分子聚合物已作为功能材料而广泛应用.

氢键(键能为 5~65 kJ/mol)是由缺电子的 H 与邻近的高电负性原子(绝大多数是 O、N、F)相互作用而形成,用 D—H...A 表示.D 称氢键给体,A 为氢键受体,D 和 A 都是高电负性的原子,其中 D 有孤对电子.氢键的结构如图 1 所示,显示了给体、受体和静电荷的性质^[8].在非共价作用中羧基-咪唑、羧基-叔胺、羧基-吡啶、酚羟基-叔胺、酚羟基-脲羰基、酚羟基-吡啶等都可形成稳定的氢键,氢键因其具有高度的取向性、丰富的形成形式、动态可逆性、以及能对特定分子结构进行识别的优点,在超分子化学、材料科学、生命科学、通信工程等科技领域有着广泛的应用前景^[9-13].

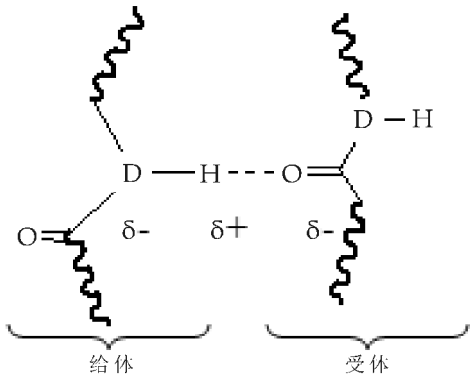


图 1 氢键的结构

本实验中氢键从分子到合成子再到超分子聚合物的自组装过程如图 2 所示^[14].

近期工作中,我们探索了双(2-羧乙基)异氰尿酸酯分子中羧基之间靠强烈的 O—H...O 氢键形成无限链状结构,同时形成一维链上的仲氮与羧

基形成 N—H...O 氢键进而扩展成二维网状结构,相邻的网状结构再由分子间弱作用力构筑成层状超分子.聚合物的组成、结构均通过单晶 X 射线衍射、元素分析、红外光谱和 X 射线粉末衍射进行了表征.

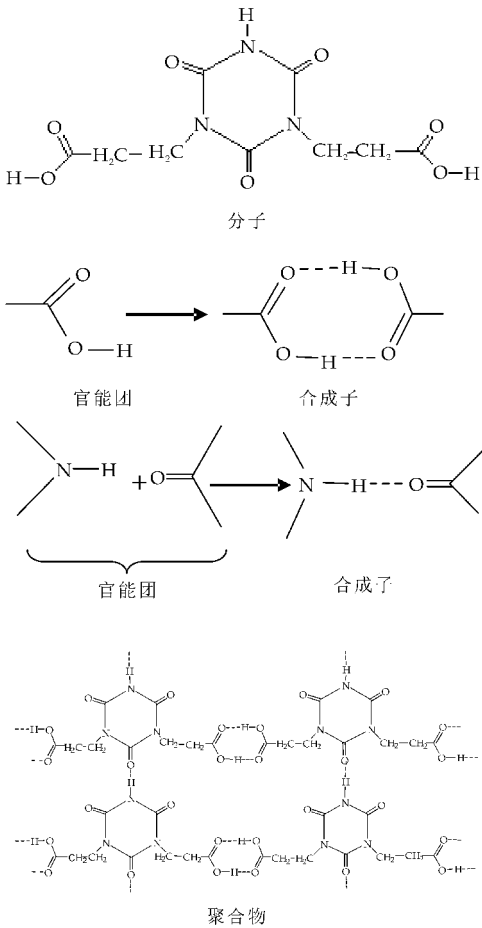


图 2 分子、合成子和超分子聚合物

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验中主要使用的试剂及仪器分别见表 1 和表 2 所示.

表 1 试剂列表

试剂名称	级别	生产公司
双(2-羧乙基)异氰尿酸酯 (BCLA)	化学纯	上海化成工业发展有限公司
三乙胺溶液 (TEA)	化学纯	天津富宇化工有限公司
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	化学纯	天津富宇化工有限公司
蒸馏水	分析纯	自制

表 2 仪器列表

仪器名称	国家	公司
EQINOX55 型 红外光谱仪	德国	布鲁克公司
Bruker SMART APEX II CCD X-射线单晶衍射仪	德国	布鲁克公司
Vario EL III 元素分析仪	德国	艾乐曼公司
Rigaku RU200X-射线 粉末衍射仪器	日本	理学公司

1.2 聚合物[BCLA]_n的合成

室温下,将 BCLA(0.05 mmol,0.001 4 g)溶于 8 mL 水中在加热条件下不断搅拌,待其完全溶解后转入 10 mL 透明玻璃瓶中,并加入 0.05 mL DMF 盖紧瓶盖摇匀使其充分混合,用三乙胺调节 pH 值至 5~6,观察待玻璃瓶中溶液变澄清时盖紧瓶盖放入 95 ℃ 恒温烘箱中,持续恒温加热三天后,得到无色透明块状晶体. 产率 66%,分子式 [C₉H₃N₃O₇]_n,元素分析(%):理论计算值:C:42.18; H:1.17; N:16.14. 实验值:C:42.21; H:1.16; N:16.19.

1.3 聚合物晶体结构测定

室温下,选取形状规则光亮的合适尺寸的晶体在室温下置于 Bruker Smart-APEXII CCD 单晶 X-射线衍射仪上,用经石墨单色器单色纯化的 Mo-Kα 射线(λ=0.071 073 nm),以 ω 扫描方式扫描,收集衍射数据,全部强度数据经 *Lp* 校正和吸收校正. 晶体结构通过 SHELXTL 软件由直接法解得^[15]. 全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标及各向同性温度因子经全矩阵最小二乘法 F2 精修修正至收敛. 所有计算均用 SHELXL-97 程序包完成^[16-20]. 聚合物的晶体学数据列于表 3 中,聚合物氢键的键长与键角数据列于表 4 中,聚合物的主要键长和键角数据列于表 5 中.

表 3 聚合物的晶体学数据表

[BCLA] _n	晶体学数据
实验式	C ₉ H ₃ N ₃ O ₇
分子量	265.14
晶系	单斜
空间群	C ₂ /c
<i>a</i> /Å	13.125 1(6)
<i>b</i> /Å	6.685 7(3)
<i>c</i> /Å	13.189 9(6)
<i>α</i> /°	90.00
<i>β</i> /°	101.402 2(15)
<i>γ</i> /°	90.00
<i>V</i> /Å ³	1 134.58(9)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calcd.} /(g·cm ⁻³)	1.552
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.138
<i>F</i> [000]	536
<i>θ</i> /°	3.151~27.564
衍射点	8 312
<i>S</i> 值	1.096
残差因子 [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.075 5
	<i>wR</i> ₂ = 0.233 5

表 4 聚合物的氢键表

D—H···A	d(D—H)	d(H···A)
O(4)—H(4)···O(3) #2	0.82	1.86
N(1)—H(1)···O(2) #3	0.86	1.91
D—H···A	d(D···A)	<(DHA)
O(4)—H(4)···O(3) #2	2.638(2)	157.3
N(1)—H(1)···O(2) #3	2.770(3)	180.0

注:等价原子的对称性变换: #1—*x*+2,*y*,−*z*+1/2; #2—*x*+3/2,−*y*+3/2,−*z*+1; #3 *x*,*y*−1,*z*

表 5 聚合物的主要键长数据表 a 和键角数据表 b

a 主要键长数据/nm			
N(2)—C(5)	1.367(2)	O(1)—C(1)	1.217(3)
N(2)—C(1)	1.381(3)	O(3)—C(4)	1.254(3)
N(2)—C(2)	1.472(2)	O(4)—C(4)	1.270(3)
N(1)—C(1)	1.368(2)	O(4)—C(4)	0.820 0
N(1)—C(1) #1	1.368(2)	C(5)—N(2) #1	1.367(2)
N(1)—H(1)	0.860 0	C(2)—C(3)	1.517(3)
O(2)—C(5)	1.217(3)	C(4)—C(3)	1.492(3)
b 主要键角数据/°			
C(5)—N(2)—C(1)	123.03(16)		
C(5)—N(2)—C(2)	117.76(18)		
C(1)—N(2)—C(2)	119.19(17)		
C(1)—N(1)—C(1) #1	126.6(2)		
C(1)—N(1)—H(1)	116.7		
C(1) #1—N(1)—H(1)	116.7		
C(4)—O(4)—H(4)	109.5		
O(2)—C(5)—N(2)	121.04(11)		
O(2)—C(5)—N(2) #1	121.04(11)		
N(2)—C(5)—N(2) #1	117.9(2)		
O(1)—C(1)—N(1)	122.7(2)		
O(1)—C(1)—N(2)	122.84(19)		
N(1)—C(1)—N(2)	114.50(16)		
N(2)—C(2)—C(3)	111.88(16)		
O(3)—C(4)—O(4)	123.48(18)		
O(3)—C(4)—C(3)	119.43(18)		
O(4)—C(4)—C(3)	117.09(18)		
C(4)—C(3)—C(2)	111.68(17)		

注:等价原子的对称性变换: #1—*x*+2,*y*,−*z*+1/2

2 结果与讨论

2.1 聚合物的晶体结构

如图 3 所示,聚合物的基础单元双(2-羧乙基)异氰尿酸酯(BCLA)其中包含由三个 C 原子和三个 N 原子间接相连成的六员环,每个 C 原子上连接一个羰基,两个 N(N₁、N₂)原子分别与丙酸基相连,第三个 N(N₃)与质子氢相连. 基础单元 BCLA 上的两个—COOH 和仲 N(N₃)三者都参与了氢键的形成,其中氢键 N—H···O 和 O—H···O 中 O—O 键长与 N—O 键长分别为 2.638 和 2.770,这之前所报道的数据相吻合^[21,22]. 如图 4 所示,两个毗邻 BCLA 上的羧基彼此之间形成的 O—H···O 氢键延伸成波浪状的无限 Z 字链状结构(如图 4(a)所示). 基础单元 BCLA 上的仲 N(N₃)与羰基氧相互连接形成的 N—H···O 氢键延伸成无限直链状结构(如图 4(b)所示).

注:*R*₁=Σ||*F*_o||−||*F*_c||/Σ||*F*_o||
*wR*₂=[Σ*w*(*F*_o²−*F*_c²)²/Σ*w*(*F*_o²)²]^{1/2}

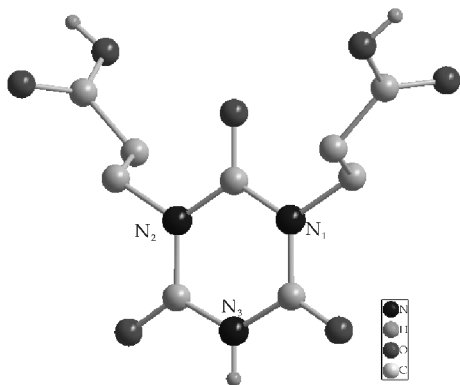


图 3 聚合物基础单元双(2-羧乙基)异氰尿酸酯的结构图

此外,毗邻的基础单元 BCLA 上羧基与羧基之间、仲 N 与羰基之间形成的氢键,其沿 4 个方向无限延伸成了二维波浪面(如图 5 所示).二维波浪面在超分子弱作用力下形成含有大孔道的三维超分子网状堆积结构(如图 6 所示),其中所形成孔道大小为 $11.077 \times 6.095 \text{ \AA}^2$.

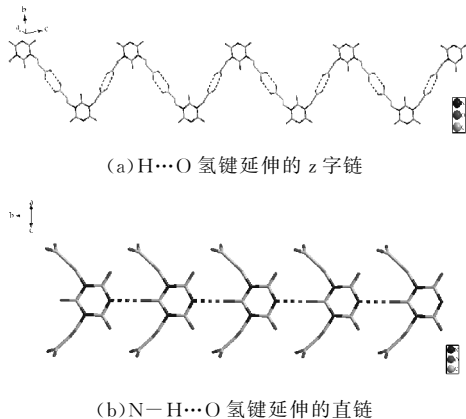


图 4 不同氢键作用下形成的一维无限链状结构

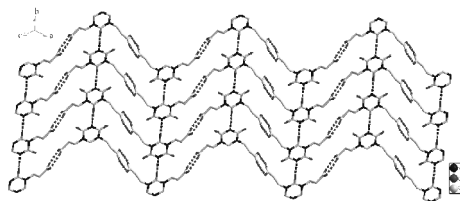


图 5 基础单元通过氢键延伸出二维波浪状平面

2.2 聚合物的红外光谱分析

为了进一步表征聚合物的性质,对其进行了红外光谱(FTIR)的测定.如图 7 所示,得出相应的红外数据:(KBr, cm^{-1}): 其中 3 228 和 3 121 归属为 O—H 和 N—H 的伸缩振动, 2 998 归属为 CH_2 伸缩振动, 1 725 和 1 690 峰归属为 COOH 伸缩振动, 1 670 归属为 C=O 的伸缩振动, 1 483、1 338

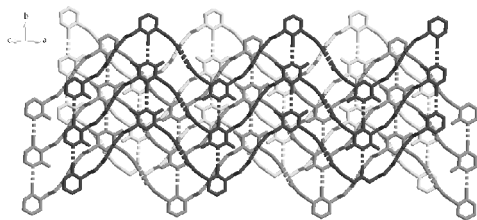


图 6 沿 a 轴方向延伸的超分子弱作用力下的三维堆积图

和 1 300 归属为 CH_2 弯曲振动. 红外光谱表明, 聚合物中含有一 COOH, —N—H, —C=O 等基团, 这与 X 射线单晶衍射仪所测得的结构相吻合. 为了确定聚合物是否由 BCLA 基础单元合成, 同时对 BCLA 基础单元也进行了红外光谱的测定(如图 7 所示), 通过对比得出: 聚合物 $[\text{BCLA}]_n$ 与基础单元 BCLA 的出峰位置基本一致, 由此得出结论: 聚合物 $[\text{BCLA}]_n$ 的形成确实来源于 BCLA 基础单元.

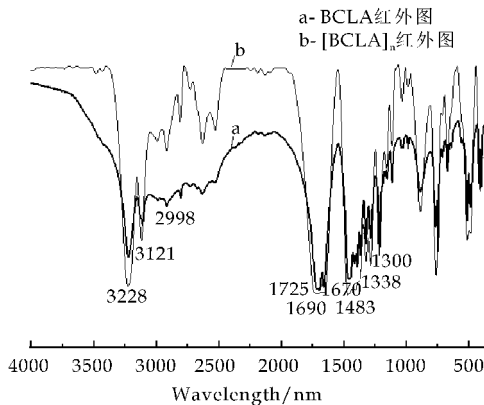


图 7 聚合物 $[\text{BCLA}]_n$ 与聚合物基础单元 BCLA 的 FTIR 谱图

2.3 聚合物的 X-射线粉末衍射分析

常温下, 我们对聚合物进行了 X-射线粉末衍射分析(PXRD), 并将测试数值与理论模拟数值的表征曲线表示于图 8 中.

由 PXRD 的图谱分析可以看出所合成晶体粉末的实验测试曲线和理论模拟曲线的出峰位置相互吻合. 说明了聚合物是单一的晶相, 所合成产物的纯度很高.

3 结论

基于双(2-羧乙基)异氰尿酸酯(BCLA)基础单元合成了聚合物 $[\text{BCLA}]_n$, BCLA 分子与分子之间通过大量的氢键将单分子从零维结构拓展成二维网络结构, 该网络结构在超分子弱作用力下进一步堆积成三维层状结构. 目前, 对双(2-羧乙基)异氰尿酸酯的研究非常少见, 研究表明该物质可与各

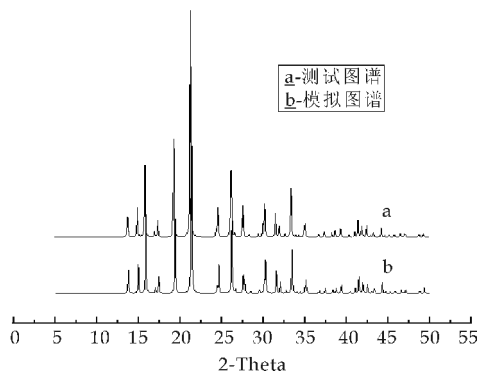


图 8 X-射线粉末衍射分析谱图对比

种稀土或过渡金属配合形成多种孔道的配位聚合物,是一种制备超分子配合物的良好配体,因此,对双(2-羧乙基)异氰尿酸酯聚合物的研究具有潜在价值。

参考文献

- [1] Shi Zhou, Chuan Bi Li, Qing Wei Wang, et al. Poly two fold interpenetrated CdSO_4 -like Metal-organic polymer [J]. *Acta Cryst*, 2011, 67: 224-226.
- [2] Shuang Quan Zang, Ran Liang, Ya Juan Fan, et al. Divalent zinc and cadmium coordination polymers of a new flexible tetracarboxylate ligand; Syntheses, crystal structures and properties [J]. *Dalton Tran*, 2010, 39 (34): 8 022-8 032.
- [3] Liu B, Miao H, Wang Y Y, et al. Solvent influence structural variation from a 3D 4-fold interpenetrated framework to a 2D layer-type porous coordination polymer; Structure analysis and high selective gas adsorption properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2008, 47(21): 3 914-3 918.
- [4] Lv Y, Qi Y, Sun L, et al. Construction of metal-organic frameworks with the pyridine-3, 5-dicarboxylate anion and bis(imidazole) ligands; Synthesis, structure and thermostability studies [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010(35): 5 592-5 596.
- [5] Santis G Ge, Fabbriizzi L, Licchelli M, et al. Molecular recognition of carboxylate ions based on the metal-ligand interaction and signal through fluorescence quenching [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1996, 35(2): 202-204.
- [6] Safaa El-din, H Etaïwa, Ahmed S, et al. A novel hydrogen bonded bimetallic supramolecular coordination polymer [J]. *Medicinal Chemistry*, 2011, 46(11): 5 370-5 378.
- [7] Savarimuthu Philip Anthony. Networking chiral coordination polymers through amide hydrogen bond interactions; Thermal stability and optical SHG investigations [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11(7): 791-794.
- [8] Cooke G, Rotello V M. Auxiliary ligand-directed synthesis of four novel functional supramolecular metal-organic frameworks from 1-D chains to 3-D architectures [J]. *Chem Soc Rev*, 2002, 31: 275-286.
- [9] Sheng Chun Chen, Ming Yang He, Kang Yan, et al. A self-assembled porous Zn(II) metal-organic framework based on fluorinated bis-pyridinecarboxamide derivative ligand; Synthesis, structure and properties [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, 10(4): 451-454.
- [10] Alexandre De Oliveira Legendre, Antonio Eduardo Mauro, Milene Aparecida Rodrigues De Oliveira, et al. A three-dimensional network constructed from the assembly of 1,3-diaminopropane-copper(II) and tetracyanopalladate(II) moieties [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008, 11(9): 896-898.
- [11] G J Halder, C J Kepert, B Moubaraki, et al. Solvothermal synthesis and characterizations of three coordination polymers based on multicarboxylate ligand [J]. *Science*, 2002, 298 (15): 1 762-1 765.
- [12] Warren R Knapp, Ronald M Supkowski, Robert L LaDuca. Synthesis and structure of a copper sulfate/kinked organo dimine coordination [J]. *Inorg Chem Commun*, 2008, 11(10): 1 276-1 279.
- [13] Fei Li, Yao Kang, Yu Mei Da, et al. Rare 5-connected BN topology in homochiral Cd(II) camphorate with 2-(4-pyridyl) benzimidazole Inorg [J]. *Chem Commun*, 2011, 14(12): 228-230.
- [14] Lei Liu, Wei Hong Mi, Ce Hao, et al. Theoretical studies on how excited state hydrogen and coordination bonds affect luminescent properties of metal organic framework $\text{Cu}_4(\text{L})_4 \cdot 2\text{EtOH}$ [J]. *Inorg Chem Commun*, 2013, 31 (5): 69-73.
- [15] Chen X M, Tong M L. Solvothermal in situ metal/ligand reactions; A new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry [J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40(2): 162-170.
- [16] Lei H, Hong M, Wang R, et al. Anovel nonlinear optically active tubular coordination network based on two distinct homochiral helices [J]. *Chemical Communications*, 2003, 20 (20): 2 580-2 581.
- [17] Abrahams B F, Batten S R, Hoskins B F, et al. $\text{Ag}(\text{CN})_3$ -based coordination polymers [J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(8): 2 654-2 664.
- [18] Braden D A, Parrack E E, Tyler D R. Solvent cage effects I, effect of radical mass and size on radical cage pair recombination efficiency II, is geminate recombination of polar radicals sensitive to solvent polarity [J]. *Coord Chem Rev*, 2001, 211 (1): 279-294.
- [19] Sheldrick G M. Program for the refinement of crystal structures [M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [20] Khan M I, Cevik S, Doedens R J. Inorganic-organic hybrids derived from oxovanadium sulfate motifs; Synthesis and characterization of $[\text{VIVO}(\mu_3\text{-SO}_4)(2, 2'\text{-bpy})_n]$ [J]. *Chem Commun*, 2001, 10(9): 1 930-1 931.
- [21] Geng Geng Luo, Sheng Hui Wu, Qing Hua Zhao. Water helicate $(\text{H}_2\text{O})_5$ hosted by a novel 2D CoII-coordination framework with left and right-handed helical units [J]. *Inorg Chem Commun*, 2012, 20: 290-294.
- [22] Joseph H Nettleman, Laura K Sposato, Robert L LaDuca. A divalent cadmium coordination polymer featuring a complex tetranodal 3-D topology and hexadecameric water clusters [J]. *Inorg Chem Commun*, 2011, 14(5): 711-714.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0089-05

马五₁ 水平井岩心分析及新型悬浮酸的制备

李小瑞, 王新亮, 王磊, 马国艳, 高进号, 张影珍

(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:马五₁ 储层是以准同生白云岩为主的碳酸盐岩地层,因其掺杂少许石英、长石和粘土类酸不溶性矿物,故易导致酸压后酸渣沉积堵塞孔喉,造成储层永久性伤害.本研究通过对马五₁ 水平井岩心中碳酸盐和酸不溶性矿物质组成及含量的分析,制备出了一种新型酸化压裂用悬浮酸.该悬浮酸残酸液可与酸渣形成稳定的悬浮分散体系,能稳定悬浮酸渣 8 h 而不沉降和凝聚,且残酸液粘度小于 10 mPa·s,达到了返排要求,从而降低了酸渣沉积堵塞酸液溶蚀孔道的伤害,增强了酸压效果.

关键词:酸化压裂; 马五₁; 岩心; 酸渣; 悬浮分散

中图分类号:TE357.2 **文献标志码:** A

Analysis of core of horizontal wells of Mawu₁ reservoir and preparation of new suspension acid

LI Xiao-rui, WANG Xin-liang, WANG Lei, MA Guo-yan,
GAO Jin-hao, ZHANG Ying-zhen

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

Abstract: Mawu₁ reservoir is carbonate formation that mainly contains contemporaneous dolostone. It mixed with a little quartz, feldspar and clay, and easy to cause the acid sludge deposition and clog pore throat after acid fracturing. It's permanent damage to reservoir. Through the analysis of the composition and content of core and acid sludge, a new type of suspension acid was developed for acid fracturing. The residual acid and acid sludge can form a stable suspend and disperse system, that can keep the acid sludge suspending for 8 h. The residual acid viscosity under 10 mpa·s, meet the flowback standard. It can reduce the damage of acid sludge deposit and jam acid corroded fissure, enhance acid fracturing effects.

Key words: acid fracturing; Mawu₁; core; acid sludge; suspension dispersion

0 引言

马五₁ 储层是以准同生白云岩为主的碳酸盐岩地层^[1,2],其掺杂有少许石英、长石和粘土类酸不溶矿物^[3].在目前的酸压施工过程中,鲜酸与地层碳酸岩反应过程中会产生酸渣,而常规酸液反应完成后的残酸悬浮能力较弱,不足以将这些酸渣带出地层.因此,会导致酸渣沉积堵塞酸液溶蚀孔道,并且粘土

* 收稿日期:2015-03-30

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(2013JK0705,2014JK1085)

作者简介:李小瑞(1958—),女,河南洛阳人,教授,博士,研究方向:油田化学品、造纸助剂、纺织助剂及水性涂层

矿物堵塞孔喉后会极难清除,可造成储层的永久性伤害,影响酸化效果^[4-9]。稠化酸虽然可以通过粘弹性表面活性剂将酸渣部分悬浮,但由于残酸液粘度大,不利于返排,造成施工难度增大,因而限制了其大范围地推广使用^[10]。

本研究以防止酸压后酸渣沉降凝聚堵塞孔道和裂缝为目的,将合成的酸溶性混悬剂与工业品分散剂复配后引入常规酸液中,形成高悬浮分散体系,防止酸渣固体颗粒的沉降和凝聚,使反应后的酸渣悬浮在残酸流体中,从而形成稳定的低粘悬浮液体系返排出地层。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

(1)仪器:JSM-6700 型冷场发射扫描电镜,日本电子公司;D/max2200PC 型 X 光衍射仪,日本理公司;VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;TGA Q500 型热重分析仪,美国 TA 公司;NANO-ZS90 型纳米粒度分析仪,美国康塔仪器公司;MOD. ZNN-D6 型六速旋转粘度计,天津海通达专用仪器有限公司。

(2)试剂:2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,寿光市煜源环保科技有限公司;甲基丙烯酸酐氧乙基三甲基氯化铵(DMC),分析纯,淄博万多福化工有限公司;丙烯酸丁酯,分析纯,南通润丰石油化工有限公司;过氧化二苯甲酰(BPO),分析纯,上海华之润化工有限公司;芥酸酰胺三甲基氯化铵,工业品,上海建鸿有限公司;天然岩心,榆 138, 3 133.96 m, 2 $\frac{20}{82}$, 马五₁, 水平(断)。

1.2 酸渣分析

酸渣是储层中不溶于酸的粘土矿物,其堵塞孔喉后会造造成储层的永久性伤害,因此,将其带出储层意义重大。其能否返排出地层在很大程度上取决于矿物的类型、含量和所处的位置以及储层孔隙大小、形态、孔喉配位状况等^[11-16]。故酸渣分析是获取提高酸压效果信息的重要手段。

1.2.1 酸渣含量

对于不同井组,其储层构成及酸不溶性矿物含量各不相同。因此,本研究测定了马家沟 14 口不同井岩心的酸渣含量,以期为后期制定施工方案提供理论依据。

将岩心与 20% HCl 反应完全后,将残酸液离心后得到酸渣,再将其用去离子水、乙醇、去离子水等依次润洗,干燥至恒重,称量。

1.2.2 酸渣组成

将上述所得酸渣采用 JSM-6700 型冷场发射

扫描电镜和 D/max2200PC 型 X 光衍射仪等,对其元素组成进行分析。

1.3 混悬剂的合成

1.3.1 合成原理

合成具有亲水疏水基团的高分子表面活性剂,通过吸附作用在固体颗粒的表面形成吸附层,使固体颗粒表面的电荷增加,提高了形成立体阻碍的颗粒间的反作用力,使其因静电斥力而远离。

1.3.2 合成步骤

将 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、甲基丙烯酸酐氧乙基等三甲基氯化铵、丙烯酸丁酯等三种单体,按一定比例加入到反应器中;加入 13# 白油,白油的体积大约占整个液体体积的 1/3。按白油体积的 5% 加入油溶性的乳化剂,用乳化机以 600 r/min 的速度搅拌 20 min,得到稳定的油包水乳液;将乳液移入三口反应器中,接着通氮气 15 min,在搅拌状态下,加入过氧化二苯甲酰、N,N-二甲基苯胺有机氧化还原引发剂,然后升温至 40 °C,反应 2 h 后停止反应,自然冷却。

其反应方程式见图 1 所示。

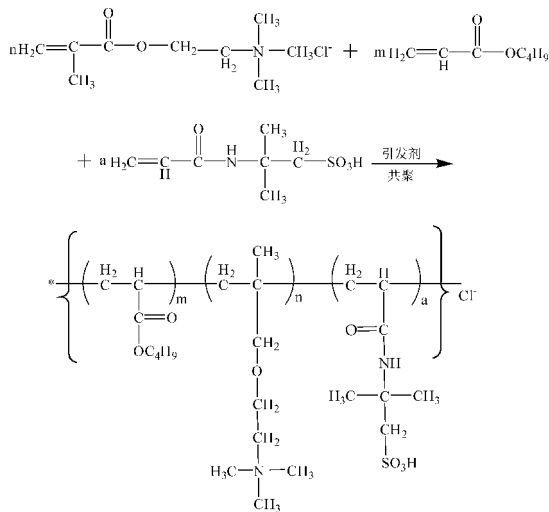


图 1 混悬剂的合成反应方程式

1.3.3 结构表征

将合成的混悬剂进行纯化,干燥处理,采用 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪对其结构进行测定分析。依据红外光谱图,查找目标官能团,评价其是否为目标化合物。

1.3.4 热重分析

对合成的混悬剂采用 TGA Q500 型热重分析仪进行分析,评价其在高温下的稳定性是否能满足储层温度(120 °C)使用要求。

1.4 悬浮酸的综合性能

优选阳离子表面活性剂与上述合成的混悬剂复配,组成悬浮酸体系。阳离子表面活性剂在固体

粒子表面形成双分子层结构,外层分散剂极性端与水具有较强亲合力,增加了固体粒子被水润湿的程度,故形成了稳定的分散体系,不沉淀^[17,18]。

本研究采用芥酸酰胺三甲基氯化铵与混悬剂复配,产生协同增效作用,增强了体系悬浮分散酸渣的能力,并对该悬浮酸体系的综合性能进行了评价。

1.4.1 酸液粘度测定

配制新鲜悬浮酸液,用六速旋转黏度计在 100 r/min 转速下搅拌,分别测定鲜酸和残酸在 25 ℃ 和 85 ℃ 下的粘度。

1.4.2 悬浮性能评价

分别配制悬浮酸、稠化酸(工业品)、常规酸(空

白)新鲜酸液,将其制成残酸,并于 85 ℃ 恒温下静置,观察,记录其悬浮时间,观察其是否分层或絮凝和沉淀。

1.4.3 分散性能评价

采用粒度分析仪对悬浮酸和常规酸的酸渣粒径的变化进行分析,再根据酸渣粒径的大小,评价该悬浮酸的分散性能。

2 结果与讨论

2.1 酸渣含量

14 口井岩心酸渣的含量见表 1 所示。由于储层结构具有差异性,其酸渣含量亦不尽相同。

表 1 马五₁ 储层不同水平井岩心酸渣含量

岩心	酸渣含量/(kg/m ³)	岩心	酸渣含量/(kg/m ³)
榆 140,3 123.25 m,4 $\frac{16}{33}$	12.568	榆 139,2 984.10 m,3 $\frac{48}{77}$	8.527
榆 140,3 123.35 m,4 $\frac{17}{33}$	8.528	榆 139,2 985.50 m,3 $\frac{60}{77}$	4.721
榆 140,3 123.52 m,4 $\frac{19}{33}$	4.966	榆 138,3 133.85 m,2 $\frac{6}{82}$	7.489
榆 140,3 123.62 m,4 $\frac{20}{33}$	6.517	榆 138,3 133.58 m,2 $\frac{15}{82}$	8.215
榆 140,3 126.78 m,4 $\frac{30}{33}$	5.833	榆 138,3 133.96 m,2 $\frac{20}{82}$	10.361
榆 139,2 994.22 m,4 $\frac{21}{27}$	8.916	榆 138,3 136.07 m,2 $\frac{21}{82}$	10.931
榆 139,2 994.50 m,4 $\frac{23}{27}$	6.958	榆 138,3 133.40 m,2 $\frac{24}{82}$	9.172

由表 1 可知,14 口井的酸渣含量各不相同。酸渣含量最大的井为榆 140,3 123.25 m,4 $\frac{16}{33}$ 井,其含量为 12.568 kg/m³;含量最小的井为榆 139,2 985.50 m,3 $\frac{60}{77}$ 井,其含量为 4.721 kg/m³。可表明马五₁ 水平井总体酸渣含量较高。

2.2 酸渣元素组成及含量

岩心酸渣元素组成及含量测定结果见图 2~3 和表 2 所示。由图 2 和表 2 可知,酸渣中可能含有 Ca、Mg、Al、Si、Fe、Mo、C、O、Cl 等元素。

表 2 酸渣元素组成

元素	质量比/%	原子比/%
O	28.88	47.12
Mg	5.99	6.43
Al	0.22	0.21
Si	0.30	0.28
Cl	50.20	36.96
Ca	12.96	8.44
Fe	0.82	0.38

将图 3 与标准物卡片对比分析可知,岩心的化合物组成为 SiO₂、CaMg(CO₃)₂、CaCO₃、CaSiO₃·H₂O;酸渣化合物组成为 SiO₂、NaSi₃AlO₈、KSi₃AlO₈、CaAl₂Si₂O₈ 等。

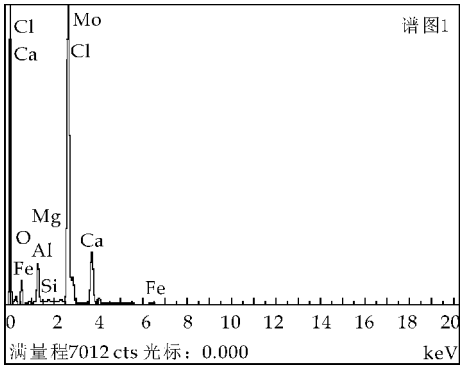


图 2 酸渣的表面能谱

2.3 混悬剂的表征

由图 4 可知,3 417.71 cm⁻¹、3 477.20 cm⁻¹、3 555.70 cm⁻¹处为 RCONH₂ 中 ν_{N-H} 的中强度特征吸收峰;2 852.20 cm⁻¹、2 923.70 cm⁻¹处为—CH₂—中 C—H 的强吸收峰;1 618.77 cm⁻¹、1 638.66 cm⁻¹处是 N—H 酰胺的中强度吸收双峰;1 727.57 cm⁻¹是 C=O 的强伸缩振动吸收峰;1 036.00 cm⁻¹、953.89 cm⁻¹是 R—CH=CH₂ 中 γ_{C-H} 的伸缩振动吸收峰;1 466.07 cm⁻¹是—CH₂—中 C—H 的面内弯曲振动吸收峰。综上所述,可

证明其为目标化合物.

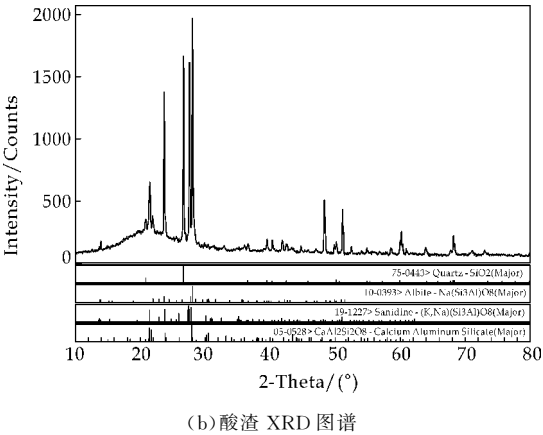
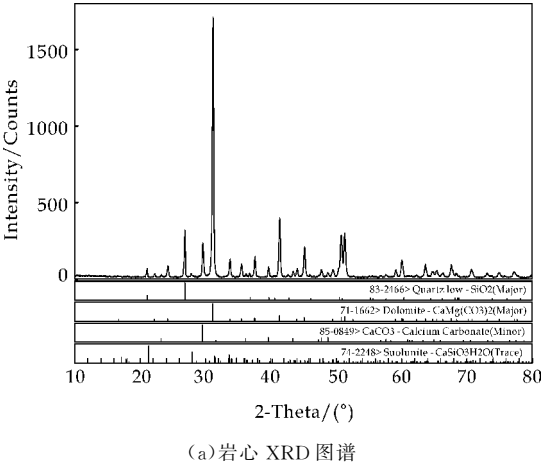


图 3 榆 138,3 133.96 m,2²⁰/₈₂,马五₁,水平
(断)岩心及酸渣 X 射线衍射图谱

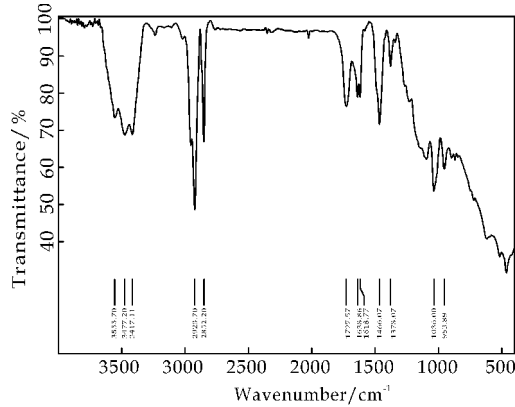


图 4 混悬剂的红外图谱

2.4 混悬剂的热重分析

由图 5 可知,混悬剂在 200 ℃ 以下其质量基本无损失,表明其性能稳定,热稳定性好,能满足地层温度使用要求.

2.5 悬浮酸的综合性能评价

2.5.1 酸液粘度

由表 3 可知,该悬浮酸鲜酸和残酸液粘度均小于 10 mPa · s,能满足酸化压裂的施工要求.

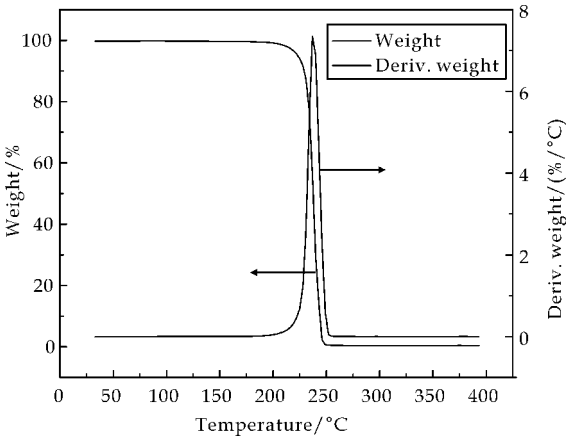


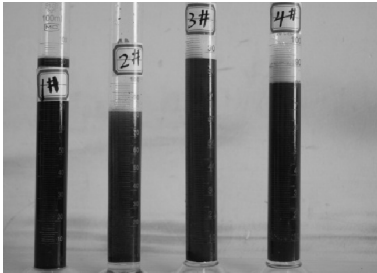
图 5 混悬剂的热重图谱

表 3 酸液粘度测定

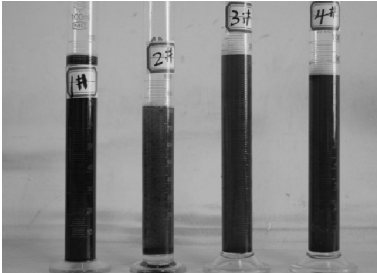
项目	鲜酸		残酸	
	25 ℃	85 ℃	25 ℃	85 ℃
表观粘度 /(mPa · s)	6	5.4	2.7	1.8

2.5.2 悬浮性能

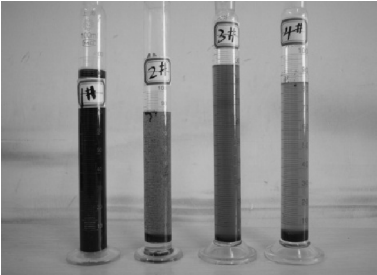
悬浮性能的测定结果见图 6 所示.1#为本研究所研发的悬浮酸,2#为常规酸,3#、4#为不同稠化剂的稠化酸.



(a)静置初始



(b)静置 30 min



(c)静置 8 小时

图 6 悬浮酸的悬浮性能评价

由图 6 可知,三个组分在静置过程中,常规酸悬浮能力较弱,30 min 内酸渣就完全沉淀;稠化酸在静置 8 h 后也出现了沉淀和絮凝;而由混悬剂和分散剂共同组成的悬浮酸体系悬浮分散性能优良,残酸能较好地悬浮分散酸渣,且 8 h 内保持稳定,即无分层、亦无絮凝沉淀。

2.5.3 分散性能

由图 7 可知,常规酸酸渣的平均粒度为 5 269 nm,悬浮酸酸渣平均粒度降为 1 895 nm,大大降低了酸渣的粒度,更有利于体系对酸渣的悬浮分散。因此,该悬浮酸体系可有效地防止酸渣的凝聚抱团,具有良好的分散性。

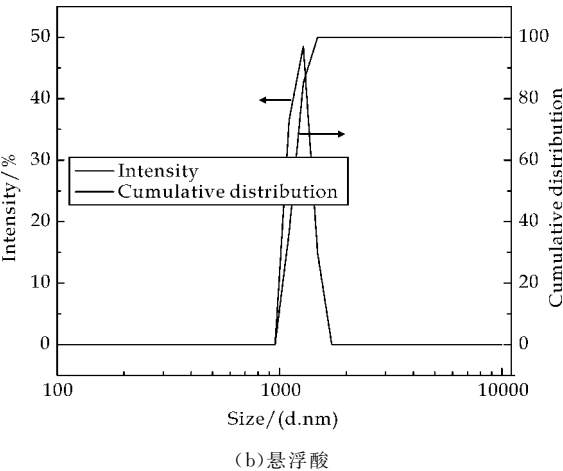
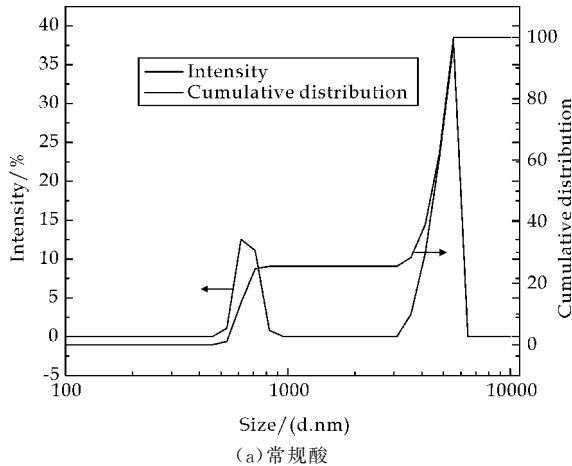


图 7 常规酸与悬浮酸的酸渣粒度变化

3 结论

(1)马五₁ 水平井岩心的主要成分是 SiO₂、CaMg(CO₃)₂、CaCO₃、CaSiO₃·H₂O 等。其中,酸不溶性矿物质的主要成分为 SiO₂、NaSi₃AlO₈、KSi₃AlO₈、CaAl₂Si₂O₈ 等。

(2)马五₁ 水平井总体酸渣含量较高,含量最大的井为榆 140,3 123.25m,4 $\frac{16}{33}$,马五₁,水平井,其含量为 12.568 kg/m³;含量最小的井为榆 139,

2 985.50 m,3 $\frac{60}{77}$ 井,其含量为 4.721 kg/m³。因此,将酸渣带出储层十分必要。

(3)本研究研发的高效低粘悬浮酸能较好地悬浮分散酸渣,可有效降低酸渣粒度,其悬浮时间可达 8 h,悬浮能力较强。

参考文献

[1] 赵金省,高建英,肖曾利.靖边气田陕 100 井区马五₁₊₂ 储层水平井开发优化[J].中国工程科学,2013,15(10):66-79.

[2] 黄进腊.靖边气田马五段储层小幅度构造及水平井评价研究[D].西安:西北大学,2011.

[3] 郭 刚.长庆靖边气田陕 155 井区下奥陶统马家沟组马五₁ 储层特征研究[J].天然气勘探与开发,2006,29(3):26-29.

[4] 景泉源.川东北海乡碳酸盐岩气藏酸化压裂工艺技术应用研究[D].成都:西南石油大学,2006.

[5] 孙秀芳.碳酸盐岩裂缝性油藏复合酸压技术研究与应用[D].济南:山东师范大学,2009.

[6] 陈志海,张士诚.深层碳酸盐岩储层酸压改造后的地质效果评价[J].石油与天然气地质,2004,25(6):686-690.

[7] 李月丽.靖边气田变粘酸压工艺效果评价方法研究[D].成都:成都理工大学,2010.

[8] 左家强.碳酸盐岩裂缝性油藏酸压技术研究与应用[D].青岛:中国石油大学(华东),2007.

[9] 李年银,赵立强,张 倩,等.油气藏压裂酸化效果评价技术研究进展[J].油气井测试 2008,17(6):67-70.

[10] 魏红红,彭惠群,荆蒿林.鄂尔多斯盆地中部气田稠化酸深度酸化效果分析[J].西北大学学报(自然科学版),1998,28(1):88-91.

[11] 刘晓旭,胡 勇,朱 斌,等.低渗砂岩气藏储层物性与孔喉结构分析[J].中外能源,2006,11(6):33-36.

[12] 刘建坤.低渗透砂岩气藏压裂液伤害机理研究[D].北京:中国科学院研究生院,2011.

[13] Young D. F., Ball. W. P.. Estimating diffusion coefficients in low-permeability porous media using a macro-pore column[J]. Environ. Sci. Technol., 1998, 32(17): 2 578-2 584.

[14] 丁先运.大庆 F 油层岩石孔隙结构特征及对渗流影响[D].大庆:东北石油大学,2013.

[15] 张 雁.大庆杏南油田砂岩储层微观孔隙结构特征研究[D].大庆:东北石油大学,2011.

[16] Markesic S. J.. Field performance assessment of pneumatic fracturing for permeability enhancement of clay deposits[D]. Canada:University of Waterloo,2000.

[17] 胡林彦,张庆军,沈 毅.X 射线衍射分析的实验方法及其应用[J].河北理工学院学报,2004,26(3):83-86.

[18] 刘海英,高振华,吕新颖,等.高分子长链结构在物理化学中的特殊性[J].高分子材料科学与工程,2013,29(9):187-189.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0094-06

薄差层水力压裂控缝高技术研究

周 祥¹, 张士诚^{1*}, 马新仿¹, 柳 明²

(1. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249; 2. 长城钻探工程有限公司压裂分公司, 北京 100101)

摘 要:对于低渗透薄差层的开发,水力压裂是非常有效的增产措施,而薄差层改造的最大技术难题是缝高的控制.本文归纳了影响缝高扩展的主要因素,针对这些因素,结合冀东油田的地质参数和施工参数设计了五水平七因素的正交方案,并利用 FracproPT 软件模拟了不同参数下裂缝的扩展情况,对影响缝高的各因素进行了敏感性分析和单因素分析.分析结果表明:影响缝高的各因素依次为隔/产层地应力差、施工规模、施工排量、压裂液粘度、隔/产层杨氏模量差、地层渗透率、断裂韧性差;隔/产层地应力差越大越有利于控制缝高,减小施工排量和压裂液粘度能减小缝内净压力而有利于控制缝高;油田实例表明,综合人工隔层、变排量和使用较小粘度压裂液能有效控制缝高.本研究对于薄差层的水力压裂优化设计和现场施工具有一定的指导作用.

关键词:薄差层;水力压裂;缝高控制;正交设计

中图分类号:TE357.1 **文献标志码:**A

Research on fracture height containment in thin and poor pay zones

ZHOU Xiang¹, ZHANG Shi-cheng^{1*}, MA Xin-fang¹, LIU Ming²

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 2. Fracturing Branch, The Great Wall Drilling Company, Beijing 100101, China)

Abstract:For the development of thin and poor reservoir,hydraulic fracturing is an extremely effective measure to enhance production,but it is the key problem to get the fracture height under control when stimulating these types of pay zones. The paper firstly summarized the factors affecting fracture height,then an orthogonal design including seven factors of five levels was made according to the reservoir parameters and construction parameters of Jidong Oil-Field,and the fracture propagation under each situation was simulated with FracproPT. On the basis of the results,further sensitivity analysis and single factor analysis were conducted. The results turn out that factors impacting fracture height are sequentially:in-situ stress contrast between barrier layer and target layer, total amount of fracture fluid,pumping rate, fracture fluid viscosity,Young modulus contrast, reservoir permeability and fracture tough-

* 收稿日期:2015-04-21

基金项目:国家重大科技专项项目(2012ZX05018-004)

作者简介:周 祥(1987—),男,湖南岳阳人,在读博士研究生,研究方向:低渗透、非常规油气藏水力压裂增产改造技术及数值模拟

通讯作者:张士诚(1963—),男,安徽六安人,教授,博士生导师,研究方向:采油工程理论与技术、油气田开发理论与系统工程,zhangsgsc@cup.edu.cn

ness contrast. The larger the stress difference between the barrier and target layer, the easier to control the fracture height; the smaller the pumping rate and fluid viscosity, the lower the net pressure in the fracture, and more benefit to limit height growth. Field case certified that using varies method of artificial barrier, changing pumping rate and low viscosity fluid can arrest the fracture height. The research can help to optimize the hydraulic fracturing design and guide the on-site treatment.

Key words: thin and poor pay zones; hydraulic fracturing; fracture height containment; orthogonal design

0 引言

随着油田生产开发的不断进行,国内许多油田已进入开发后期,物性好的主力油层已很大程度地被动用,油田挖潜对象正逐渐转向薄差层。而薄差层油藏储量丰度低,岩性复杂,物性差,纵向上层多且薄,隔层与产层间地应力差异小,有时油层与水层相距不远。对于此类低渗透油气藏的开发,水力压裂是重要的增产手段。

大量的研究和现场数据表明:在薄差层的压裂过程中,裂缝高度常超出产层继续延伸。普通情况下,缝高的过度延伸会造成压裂液效率降低和支撑剂的低效铺置,使压裂达不到设计要求缝长,从而降低油气产量;且当油层临近水层时,缝高的过度扩展会沟通水层,引起水窜,导致油井含水量急剧上升,直接造成压裂措施的失败^[1]。

本文深入分析了影响缝高的因素,并按重要程度进行了排序,并针对主要影响因素展开了单因素分析,针对性地提出了控缝高对策,为低渗透薄差层水力压裂施工参数优化设计提供了理论支撑。

1 影响缝高的因素

关于裂缝垂向扩展的影响因素,从上世纪80年代开始,国内外已经开展了较多的研究工作。Michael P. Cleary^[2]认为,合适的隔层与产层的应力差能减缓裂缝的垂向扩展,裂缝在坚硬地层中的扩展速度比在软地层中快,压裂液的流变性和支撑剂的分布亦会影响裂缝的几何形态;H. X. Nguyen等^[3]总结了影响缝高的因素为:(1)产层与隔层间的最小水平主应力差是影响缝高的主要因素。(2)产隔层交界面的特性对缝高的影响很大。(3)产隔层的岩石物性差异和孔隙压力差异是影响缝高的次要因素。(4)施工参数(如压裂液密度和粘度、支撑剂浓度、施工排量和射孔分布等)对裂缝的几何形态具有很大影响;Kamel Ben Naceur^[4]和Simth^[5]将影响裂缝高度的因素分为可控因素和

不可控因素,其中,压裂液性能和施工参数是可控因素,地层参数是影响裂缝高度的不可控因素。

国内许多学者亦开展了大量的研究工作。例如,苟贵明^[6]、胡阳明^[7]、赖海涛^[8]等认为影响裂缝高度的因素包括地层参数、压裂液性能以及施工参数,并利用压裂分析软件进一步模拟分析了各因素对高度的影响规律。此外,还有学者基于个人建立的裂缝扩展模型^[9,10],分析了各因素对裂缝高度的影响。

2 缝高影响因素的敏感性分析

2.1 影响缝高因素的正交分析

根据国内外裂缝垂向扩展的研究成果,可将影响因素分为三大类:地层参数、施工参数和压裂液性能。为了利用裂缝三维扩展软件模拟各参数对裂缝垂向扩展的影响,可将地层参数细分为隔层/产层最小水平主应力差、地层渗透率、岩石杨氏模量和断裂韧性;施工参数主要由施工排量和施工规模表征;压裂液性能主要由压裂液粘度综合表征。

利用FracproPT软件模拟不同参数下的裂缝扩展情况。模型以冀东油田S1井压裂改造段的基础物性参数和压裂施工参数为基础输入参数(如表1所示),以裂缝缝高为对象,利用正交设计原理分析了各因素对缝高的影响。

为了更客观地反应各因素对缝高的影响程度,在该正交设计中每个因素取5个水平值,即设计 $L_{50}(5^7)$ (七因素五水平)的正交方案(如表2所示)。如果对这7个因素采取5个水平值进行全面实验的话,总共需进行 $5^7(78\ 125)$ 次实验,规模过于庞大,难以实现。而正交试验设计是从试验因素的全部水平组合中,挑选部分有代表性的水平组合进行试验,通过对这部分试验结果的分析来了解全面试验的情况,既具有代表性,又具有综合可比性。通过正交设计后共有50种方案组合。现通过模拟50种方案的裂缝扩展情况,对缝高结果做出直观分析,从而得到以下柱状图,具体如图1所示。

表 1 S1 井目标储层物性和施工参数

射孔井段 /m	厚度 /m	孔隙度 /%	渗透率 /(10 ⁻³ μm ²)	含油饱和度 /%	解释结论	施工净液量 /m ³	施工排量 /(m ³ /min)	支撑剂用量 /m ³
3 949.6-3 953.0	3.4	17	6.16	40.78	油层	202	3.0~3.5	20
3 954.0-3 955.0	1.0	17.3	4.44	47.99	油层			
3 956.8-3 958.6	1.8	15.37	1.74	51.65	油层			
3 959.2-3 960.6	1.4	15.57	1.85	53.96	油层			

表 2 影响缝高因素的正交设计表

因素	V /m ³	Q /(m ³ /min)	μ /(mPa·s)	Δσ /MPa	ΔE /MPa	ΔK _c /(MPa·m ^{1/2})	K /mD
水平 1	150	2	40	1	-5 000	-2	0.5
水平 2	175	2.5	80	2	-2 500	-1	1
水平 3	200	3	120	3	0	0	1.5
水平 4	225	3.5	160	4	2 500	1	2.0
水平 5	250	4	200	5	5 000	2	2.5

注:V—施工总液量;Q—施工排量;μ—粘度;K—地层渗透率;Δσ—隔/产层应力差;ΔE—隔/产层杨氏模量差;ΔK_c—隔/产层断裂韧性差

图 1 中每种网格的直方体代表每个因素的一个水平值,纵坐标为对应方案的模拟缝高均值,极差大小反应缝高对某因素的敏感程度.由图 1 可知,对裂缝高度扩展的影响因素按强度排序依次为:隔/产层地应力差、施工规模、施工排量、压裂液粘度、隔/产层杨氏模量差、地层渗透率、断裂韧性.从直方图上还可以初步得出各因素对缝高的影响规律:缝高与施工规模、施工排量、压裂液粘度和隔/产层杨氏模量差等呈正相关关系;与隔/产层地应力差、地层渗透率呈负相关关系;而隔/产层断裂韧性差值的变化对缝高的影响不明显.

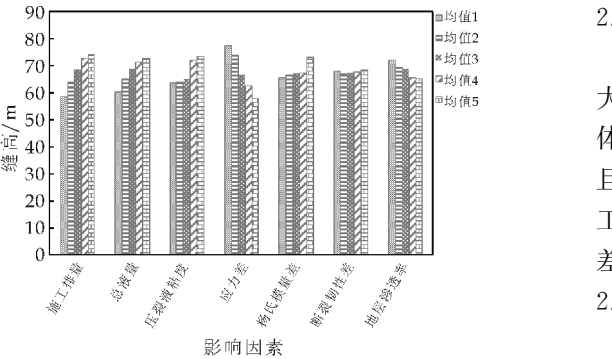


图 1 正交方案结果直观分析图

2.2 影响缝高的单因素分析

通过正交分析可以得知,隔/产层地应力差、施工规模、施工排量和压裂液粘度等对缝高影响较大,同时这些参数是人工可控的,因此,非常有必要针对这几个重要因素开展单因素分析,进一步掌握裂缝垂向扩展与这些因素的关系,从而指导压裂方案的设计和施工.进行单因素分析时,采用的模型输入参数与正交分析基本相同,不同之处是只针对

性地改变单个因素的数值,而保持其它参数不变.

2.2.1 隔/产层地应力差

地层应力差是控制裂缝高度增长的主要因素. Teufel 和 Clark^[11]认为,在一些灰岩和砂岩层间增加 700 psi(5 MPa)的应力能有效控制裂缝高度扩展.图 2(a)显示了地应力差与缝高的关系,模拟结果表明,随着隔/产层地应力差的增加,裂缝高度大幅度降低.因为隔/产层最小水平主应力差越小,限制裂缝张开的阻力越小,裂缝在垂向上越容易扩展.而且在不同的储层条件和施工参数下,有效控制裂缝高度的地应力差值亦会不同.

2.2.2 施工规模

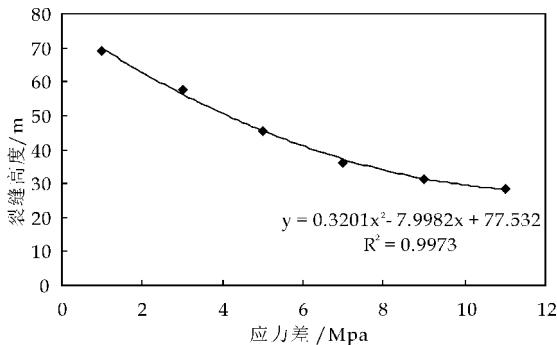
如图 2(b)所示,模拟结果表明,施工规模越大,缝高越大.因为施工净液量增加,用于增加裂缝体积的液量更大,缝长和缝高都会相应地增加.而且在固定施工排量的前提下,地层渗透率越低,施工规模对缝高的影响越明显.因此,压裂低渗透薄差层,优化施工规模非常重要.

2.2.3 施工排量

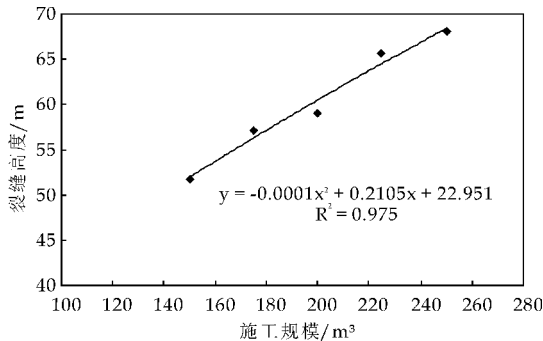
如图 2(c)所示,模拟结果表明,施工排量越大,裂缝高度越大.因为对于一口压裂井而言,其地层渗透率和滤失能力是有限的,当排量增大时会增加裂缝内净压力,更高的缝内净压力会导致裂缝高度增加.周文高等^[1]在其论文中给出了裂缝高度和施工排量的回归关系,即 $H = a \cdot e^{bQ}$,其中 H 为裂缝高度, m; Q 为施工排量, m³/min; a 、 b 为回归系数.其现场统计数据 and 该文中的模拟结果均表明施工排量对缝高影响非常大,所以优化施工排量是控缝高的有效方式之一.

2.2.4 压裂液粘度

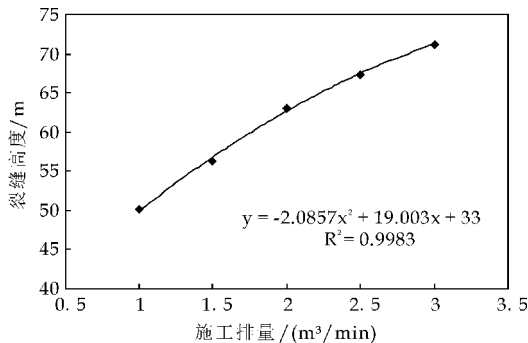
如图 2(d)所示,模拟结果表明,随着压裂液粘度的增加,缝高亦会变大.压裂液性能主要包括摩阻特性、流变特性和滤失性能等,而粘度可以作为一个综合指标.对于常用的胍胶压裂液,粘度越大,压裂液滤失系数越小,可用于造缝的压裂液体积越多,同时缝内净压力亦会增加,最终结果便是缝高进一步扩展.



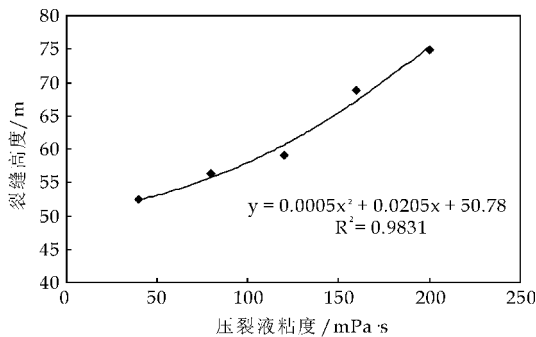
(a) 地层应力差与缝高的关系



(b) 施工规模与缝高的关系



(c) 施工排量与缝高的关系



(d) 压裂液粘度与缝高的关系

图 2 各因素与缝高的关系曲线

3 控缝高技术

3.1 人工隔层控缝高技术

人工隔层控缝高技术的基本原理是利用下沉剂或上浮剂在裂缝顶部或底部形成一定厚度的人工隔层,隔挡层渗透率低,能在裂缝尖端产生一定的阻抗,增大了流体在裂缝垂向方向的压降,使压裂液作用在裂缝尖端的压力减小,从而延缓裂缝垂向扩展^[7].其效果相当于等效地增加了裂缝隔产层间地应力差.人工隔层控缝高技术的研究和应用非常多,国内的吐哈油田、新疆油田、长庆油田等许多油田都有成功应用人工隔层控缝高的经验.

3.2 优化施工参数

正交分析和单因素分析均表明,施工参数对于裂缝高度扩展的影响明显.缝高会随着施工规模和施工排量的增加而增加,因此,可以适当降低排量、减小用液量来控制裂缝高度.现场应用最为广泛的是变排量压裂技术,即前置液造缝阶段采用较低排量,然后逐步加大排量,不仅能有效控制缝高,而且还能增加支撑缝长.

3.3 优选压裂液

采用低粘度压裂液有利于控制缝高.对于压裂埋藏深、地层温度高的低渗透储层,粘度太高不利于控缝高,粘度太低不利于携砂,因此,需要综合考虑这两个方面,优选出合适的压裂液.已有学者提出了前置液阶段线性胶与冻胶交替注入技术^[12].冻胶前置液粘度大,滤失低,可以充分造缝,但缝高过分延伸;而线性胶压裂液虽然可以减小缝高的延伸长度,但由于粘度低,滤失量大,无法充分造缝,易带来砂堵的施工风险.因此,冻胶和线性胶的交替注入可以取长补短.

3.4 其它技术

(1)冷却地层控缝高技术^[7]:通过向温度较高的地层注入冷水,使地层产生热弹性应力,大幅度地降低地层应力,可将缝高控制在产层范围内.

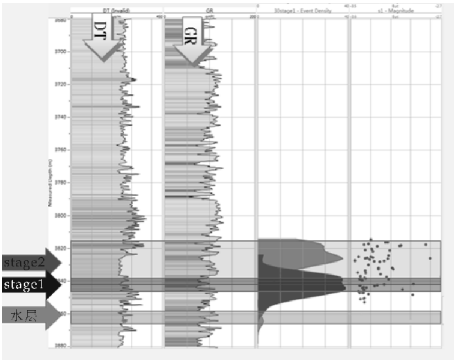
(2)降低破裂压力控缝高技术^[13]:降低破裂压力有利于减小缝高.对于破裂压力高的致密地层,可以根据地层岩性,用一定浓度的土酸或盐酸对其进行预处理以降低其破裂压力.另外,高效射孔、密集射孔和螺旋布孔等亦可以减小破裂压力.

4 现场实例分析

以 M 油田 S1-22 井为例,该井储层渗透率为 3.0 mD~5.0 mD.其有两个目标压裂层段:第一个压裂层段为 3 838.6~3 844.4 m,有效油层厚度

为 3.6 m,砂泥岩互层,下部距离水层 10.4 m,且目标层与水层之间的隔挡层应力差较小(约 1.8 MPa);第二个压裂层段为 3 816.2~3 829 m,有效油层厚度为 6.4 m,两压裂层段相隔约 10 m,隔挡层与目标层应力差较小,约 2 MPa. 两压裂层段距离约 10 m,现场采用分层压裂. 由于第一个目标层与水层距离较近,且隔层隔挡条件较差,水力压裂时容易压窜水层,导致压裂改造失败,因此需要采取控缝高措施. 在实际施工时,采取的主要控缝高措施为加入下沉剂,在裂缝下端部制造人工隔挡层,增加阻挡效果;同时采取变排量施工工艺,前置液阶段采用较小排量,之后逐渐增大排量;选用较小粘度压裂液并对施工总液量进行优化.

对该井压后裂缝进行了微地震监测,发现裂缝高度得到了有效控制,其微地震监测结果见图 3 所示. 图 3(a)和图 3(b)分别为压裂段垂深微地震结果,图 3(c)则综合对比了压裂层段缝高分布和水



(c)综合对比图

图 3 S1-22 井微地震监测结果

层位置. 监测结果表明,第一个压裂层段裂缝口小部分沟通水层,裂缝主体都未沟通水层,两个压裂层段间有串通,即采取的控缝高措施实现了控制缝高的效果.

5 结论

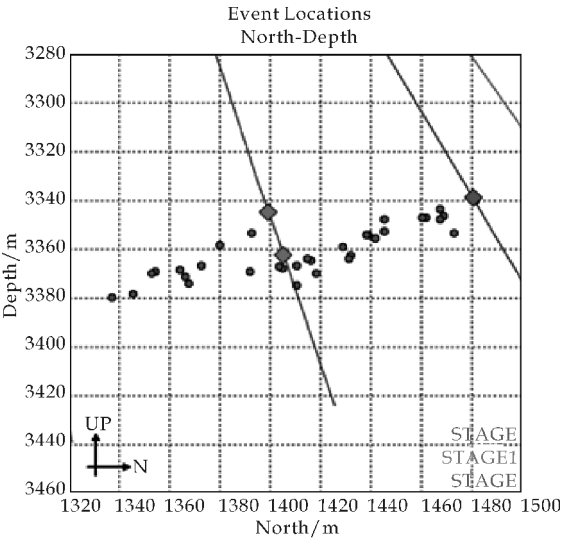
(1)水力压裂是低渗透薄差层油藏油气增产的重要措施,而缝高控制技术则是改造此类储层的关键技术之一.

(2)影响缝高的因素很多,其中隔/产层地应力差对缝高影响最显著,其次是施工规模和施工排量. 缝高与施工规模、施工排量和压裂液粘度呈正相关关系;与隔/产层地应力差、地层渗透率呈负相关关系;而隔/产层断裂韧性差值的变化对缝高的影响并不明显.

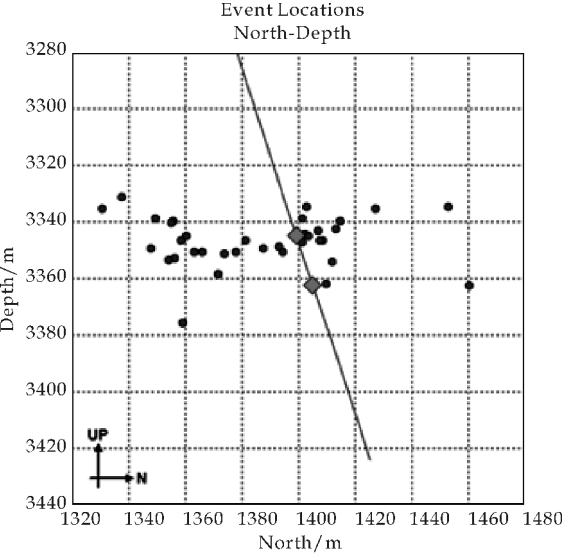
(3)实际压裂施工时,需具体情况具体分析,应根据实际地层参数和缝高控制的要求,针对性地选用控缝高技术. 常用的控缝高技术包括:人工隔层控缝高技术、优化施工规模和施工排量、优选压裂液粘度等.

参考文献

[1] 周文高,胡永全,赵全洲,等. 人工控制压裂缝高技术现状与研究要点[J]. 天然气勘探与开发,2006,29(1):68-70.
[2] Michael P. Cleary. Analysis of mechanisms and procedures for producing favorable shapes of hydraulic fractures [C]//The 55th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME. Dallas, Texas;SPE9260,1980:1-10.
[3] H. X. Nguyen,D. B. Larson. Fracture height containment by creating an artificial barrier with a new additive[C]// The 58th Annual Technical Conference and Exhibition. San Francisco,CA;SPE12061,1983:1-7.
[4] Naceur,Kamel Ben,Touboul,et al. Mechanisms control-



(a)第一段微地震事件



(b)第二段微地震事件

ling fracture height growth in layered media[C]//The 1987 SPE/DOE Low-Permeability Reservoirs Symposium, Denver;SPE16433,1990;142-150.

[5] M. B. Smith, A. B. Bale, L. K. Britt, et al. Layered modulus effects on fracture propagation, proppant placement, and fracture modeling[C]//The 2001 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana; SPE71654, 2001;1-14.

[6] 苟贵明,胡仁权. 缝高控制与薄层压裂[J]. 油气井测试, 2004,13(5):48-51.

[7] 胡阳明,胡永全,赵金洲,等. 裂缝高度影响因素分析及控缝高对策技术研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2009,11(1):28-31.

[8] 赖海涛,梁凌云,李照允,等. 苏里格气田裂缝高度延伸模拟分析与控缝高技术[J]. 石油化工应用, 2011,30(3):47-49.

[9] 陈治喜,陈 勉,黄荣樽,等. 层状介质中水力裂缝的垂向扩展[J]. 石油大学学报(自然科学版), 1997,21(4):23-26.

[10] 李天才. 榆林气田上古压裂理论与应用技术研究[D]. 四川:西南石油大学, 2009.

[11] Lawrence W. Teufel, James A. Clark. Hydraulic fracture propagation in layered rock; Experimental studies of fracture containment[C]//The 1981 SPE/DOE Low-Permeability Gas Symposium, Denver;SPE9878, 1984;19-32.

[12] 赵安军,胡金堂,赵政嘉,等. 阿尔塔拉凹陷压裂控缝高及诊断技术[J]. 石油钻采工艺, 2010,32(5):79-81.

[13] 王鸿勋. 水力压裂原理[M]. 北京:石油工业出版社, 1987:30-90.

(上接第 83 页)

吸水率达到最低值 4.2%,耐水性最佳. 对乳液流变性能进了研究,HPA 改性的自交联丙烯酸酯乳液呈假塑性流体,随 HPA 含量的增加,乳液的粘度与正触变性上升. 而不含 HPA 的乳液粘度较小,且不具触变性.

参考文献

[1] 王杨勇,胡剑青,郑智贤,等. 软包装用耐水丙烯酸酯胶黏剂乳液的合成研究[J]. 包装工程, 2011,32(15):74-78.

[2] 何 斌,易健民. PVC 涂层织物用粘合剂的研制[J]. 聚氯乙烯, 1999(3):5-6.

[3] 吕 冬,杜中杰,张 晨,等. 聚氨酯/聚(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯)互穿聚合物网络聚合物的阻尼性能[J]. 石油化工, 2006,35(10):994-997.

[4] 王继英,仇满德,张荣珍,等. 水性丙烯酸酯胶粘剂的合成及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2005,14(3):8-10.

[5] 赖小娟,李小瑞,王 磊. 环氧改性水性聚氨酯乳液的制备及其膜性能[J]. 高分子学报, 2009,11(1):1 107-1 112.

[6] Wu Y, Li A, Li K. Pressure sensitive adhesives based on oleic acid[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2015,92(1):111-120.

[7] Zheng J, Zhang Q, He X, et al. Nanocomposites of carbon nanotube (CNTs)/CuO with high sensitivity to organic volatiles at room temperature[J]. Procedia Engineering, 2012,36:235-245.

[8] Sanchis M R, Calvo O, Fenollar O, et al. Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film[J]. Polymer Testing, 2008,27(1):75-83.

[9] Petrović Z S, Guo A, Javni I, et al. Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil [J]. Polymer International, 2008,57(2):275-281.

[10] 刘 楨. 麦秸秆纤维/聚丙烯复合材料的制备与性能研究 [D]. 西安:西安工业大学, 2012.

[11] 黄忠耀,杨建雄,蔡利海,等. 双轴向经编涂覆织物剥离性能研究[J]. 产业用纺织品, 2012(4):22-25.

[12] 范圣强,曹瑞军,周心艳. 可聚合乳化剂改性对弹性丙烯酸酯乳液粘度的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2004,22(6):806-808.

[13] 李海峰. 自交联环氧改性丙烯酸酯木器漆乳液的合成 [J]. 化工新型材料, 2009,37(10):122-124.

[14] 宗奕珊. 水性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的制备及其改性研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2014.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0100-06

一种确定致密气藏应力敏感指标 及控制储量的新方法

窦祥骥, 廖新维, 赵晓亮, 陈志明, 王 欢

(中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249)

摘 要:致密气藏常具有较为显著的应力敏感性,评价应力敏感指标对于准确反演储层及裂缝参数具有十分重要的意义.在传统研究过程中,应力敏感指标的确定主要依赖室内实验,但该方法时间周期较长,成本较高,难以满足低成本开发的要求.针对以上问题,本文在流动阶段分析的基础上,改进了相应的关系式,充分考虑了应力敏感对于动态反演结果的影响,建立了一种应力敏感指标及气井单井控制储量确定的新方法,并运用于苏 14 井区的实例分析.

关键词:致密气藏;生产动态数据分析;流动阶段分析;应力敏感指标;单井控制储量
中图分类号:TE353 **文献标志码:**A

A new method for stress-sensitivity coefficient and reserve determination of tight gas reservoir

DOU Xiang-ji, LIAO Xin-wei, ZHAO Xiao-liang, CHEN Zhi-ming, WANG Huan

(MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract:It is widely acknowledged that some tight gas reservoir is stress-sensitive. Therefore, the stress-sensitivity coefficient is very important to obtain formation and fracture parameters. Traditionally, this coefficient is determined by laboratory experiments, which is high-cost and time-consuming. To solve these problems, this paper modified the mathematic model based on the flow-regime analysis method, and proposed a new method to determine the stress-sensitivity coefficient as well as reserve. Finally, this method is applied to Su 14 well zone.

Key words:tight gas reservoir; production data analysis; flow-regime analysis; stress-sensitivity coefficient; single well reserve

0 引言

目前,致密气藏已经在全球范围内得到了大规

模地开发^[1].但由于储层渗透率较低,该类非常规气藏通常需要借助压裂技术才能获得工业气流,从而使得地层线性流及边界控制流成为了致密气藏

* 收稿日期:2015-02-24

基金项目:国家自然科学基金项目(U1262101)

作者简介:窦祥骥(1990—),男,安徽滁州人,在读博士研究生,研究方向:致密气藏渗流理论与应用

压裂气井的主要流动阶段^[2]。

1971年, Variogs^[3]通过室内实验证明了岩心的渗透率会随着有效应力的增加而减小,这一现象在原始渗透率小于0.1 mD的致密气藏中更加显著。随后的几十年中, Jones^[4,5] (1975年、1980年)和 Ostensen^[6] (1986年)等分别通过相关实验确定了岩心的渗透率应力敏感性,结果表明储层渗透率与孔隙压力之间的关系可近似使用式(1)进行表示:

$$k/k_i = e^{-\gamma(p_i - p)} \quad (1)$$

其中,系数 γ 被称为应力敏感模数,该参数可用于量化渗透率的应力敏感程度,是致密气藏研究过程中的一个重要指标。然而,目前该参数仍主要依靠室内实验进行确定^[7],确定过程成本较高且难以模拟地下实际情况。因此,亟需一种简单有效的方法来量化储层渗透率的应力敏感程度,以指导气井的有效开发。

人工压裂裂缝半长是评价压裂效果的重要指标。目前,通常采用的压裂效果评价软件及微地震检测,往往难以准确描述出实际参与渗流的有效裂缝半长,往往会导致压裂效果评价的结果过于乐观^[8]。在利用试井或生产动态数据确定有效裂缝半长的过程中,若忽略应力敏感性,则同样会导致较大的误差。

对于已到达拟稳态的气井,流动物质平衡方法已经成为确定其单井控制储量的重要手段。但如果应用传统的流动物质平衡方法分析致密气藏压裂气井,由于忽略了渗透率应力敏感性,亦会导致低估气井储量^[9]。

针对上述问题,本文提出了一整套基于气井实际生产动态数据、量化储层的应力敏感程度、评价裂缝半长、预测单井控制储量的新方法。该方法充分考虑了天然气物性及储层渗透率随压力的变化特征,更加符合致密气藏的生产实际。

1 应力敏感指标的确定方法

流动阶段分析法,又称为直线分析法,是一种广泛用于确定储层及裂缝参数的生产数据分析方法。相对于试井方法,该方法可利用实际生产数据进行分析,因此资料的获取更加方便。其中,针对线性流的流动阶段分析方法又称为根号下时间曲线方法^[10]。顾名思义,这是一种利用产量标准化拟压力差 $((\phi_i - \phi_{wf})/q)$ 及根号下时间 (\sqrt{t}) 的关系来确定储层及裂缝参数的方法。

对于渗透率为定值,且 $\mu_g C_g$ 的变化可忽略不

计的常规气藏,其产量标准化拟压力差与根号下时间满足如式(2)所示关系式:

$$\frac{\phi_i - \phi_{wf}}{q} = \frac{2.1 \times 10^{-4} T \sqrt{t}}{x_f h \sqrt{\phi \mu_g C_g k}} \quad (2)$$

其中:

$$\phi = 2 \int_0^p \frac{p}{\mu_g z_g} dp \quad (3)$$

若在直角坐标系中绘制 $(\phi_i - \phi_{wf})/q$ 与 \sqrt{t} 的关系,则可以得到一条直线,且该直线的斜率为:

$$m_1 = \frac{2.1 \times 10^{-4} T}{x_f h \sqrt{\phi \mu_g C_g k}} \quad (4)$$

对于常规气藏,其储层温度、气层厚度、孔隙度及气体性质参数一般较易获得,若渗透率亦已经通过压前试井或岩心测试获得,则可利用该直线斜率 m_1 确定压裂裂缝半长,以评价压裂效果。

但对于应力敏感的致密气藏来说,由于开发过程中压降漏斗一般较为显著,压力变化剧烈,因此气体物性 $(\mu_g C_g)$ 及储层渗透率 (k) 会随压力发生变化,从而导致传统根号下时间曲线下直线关系的偏离,对裂缝半长的确定造成了较大的挑战。针对这一问题,可引入考虑气体物性及储层渗透率随压力变化的拟时间与拟压力来修正这一非线性:

$$\phi_k = \frac{2}{k_i} \int_0^p \frac{k p}{\mu_g z_g} dp \quad (5)$$

$$t_{ak} = \frac{(\mu_g C_g)_i}{k_i} \int_0^t \frac{\bar{k}}{\mu_g C_g} d\tau \quad (6)$$

将式(1)代入式(5)~(6)可得:

$$\phi_k = 2 \int_0^p \frac{e^{-\gamma(p_i - p)} p}{\mu_g z_g} dp \quad (7)$$

$$t_{ak} = (\mu_g C_g)_i \int_0^t \frac{e^{-\gamma(p_i - \bar{p})}}{\mu_g C_g} d\tau \quad (8)$$

从而,式(2)可改写为:

$$\frac{(\phi_{ki} - \phi_{kwf})/q}{\sqrt{t_k}} = \frac{2.1 \times 10^{-4} T}{x_f h \sqrt{\phi} (\mu_g C_g k)_i} \quad (9)$$

$$m_2 = \frac{2.1 \times 10^{-4} T}{x_f h \sqrt{\phi} (\mu_g C_g k)_i} \quad (10)$$

因此,若能计算得到 ϕ_k 与 t_k ,便可通过绘制 $(\phi_{ki} - \phi_{kwf})/q$ 与 $\sqrt{t_k}$ 的直线关系来确定 $x_f \sqrt{k_i}$ 的值。但当未知应力敏感模数时,便难以直接计算得到拟压力。针对此问题,本文提出了一套量化储层渗透率应力敏感模数、进而确定储层及裂缝参数的新方法。

该方法的第一步是确定平均地层压力。值得注意的是,传统的拟时间计算方法所使用的压力是整个储层范围内的平均地层压力。但对于处于线性流阶段的致密气井来说,其单井控制储量是动态的,

因此使用整个储层范围内的平均地层压力会导致一定的误差^[11-13]. 针对此问题, 本文引入了压力传播范围内平均地层压力的概念. 其中, 在线性流条件下, 压力是沿垂直于裂缝方向线性传播, 压力传播的距离(调查距离)可表示为:

$$y = 0.66 \sqrt{\frac{kt}{(\phi\mu_g c_t)_i}} \quad (11)$$

基于式(11), 影响范围内的气体地质储量 G_{mv} 为:

$$G_{mv} = \frac{Ah\phi}{B_{gi}} = \frac{4yx_f h\phi}{B_{gi}} = \frac{2.64x_f h\phi \sqrt{k_i t}}{\sqrt{(\phi\mu_g c_t)_i}} \quad (12)$$

对于定产条件, 累计产量 G_p 为:

$$G_p = \int_0^t q dt = qt \quad (13)$$

在气井不稳定流过程中, 虽然整个储层范围内并不满足物质平衡方程, 但在压力传播范围内的平均地层压力却满足如下条件:

$$\frac{\bar{p}}{Z} = \frac{p_i}{Z_i} \left(1 - \frac{G_p}{G_{mv}} \right) \quad (14)$$

将式(12)及(13)代入式(14)得:

$$\frac{\bar{p}}{Z} = \frac{p_i}{Z_i} \left(1 - \frac{0.379 \sqrt{(\phi\mu_g c_t)_i} \sqrt{t}}{x_f h\phi \sqrt{k_i}} \right) \quad (15)$$

值得注意的是, 式(8)针对的是以定产量进行生产的气井. 但是在致密气藏实际气井生产过程中, 产量与井底流压均随时间而不断变化. 针对这一问题, 可引入物质平衡时间的概念, 因此式(7)的拟时间可转化为物质平衡拟时间, 如式(16)所示:

$$t_{ack} = \frac{(\mu_g c_t)_i}{q_g} \int_0^t \frac{q_g e^{-\gamma(p_i - \bar{p})}}{\mu_g c_t} d\tau \quad (16)$$

计算拟压力及拟时间所需的另一个参数为应力敏感模数. 然而, 正如前述所言, 应力敏感模数在大部分致密气藏气井分析过程中往往是未知的, 也正是本文所意图确定的参数. 基于此, 本文提出了利用试凑法确定应力敏感模数的方法及流程.

该方法的理论基础为: 由式(9)可知, 当假定的应力敏感模数为准确值时, 可在修正的直线分析关系图上得到一条直线, 且通过直线斜率所计算得到的 $x_f \sqrt{k_i}$ 接近于利用早期数据所确定的数值. 以上方法的具体工作流程如下所示:

(1) 对早期生产数据应用传统直线分析法估算 $x_f \sqrt{k_i}$ 的值;

(2) 利用 $x_f \sqrt{k_i}$ 计算早期数据最后一个点所对应的影响范围内平均地层压力;

(3) 比较原始地层压力与步骤(2)中所得到的平均地层压力值, 若两者差值在 1% 以内, 则进入

下一步分析; 若差值较大, 则进一步减小早期数据的范围;

(4) 参考曲线偏离程度, 给出一个应力敏感模数初值以计算得到拟压力及拟时间;

(5) 在直角坐标系上, 绘制标准化拟压力差与拟时间的关系曲线. 若该曲线上各点与原点的连线的斜率随时间不断减小, 则渗透率模量初值相对真实值偏小, 因此需要增加渗透率模量预估值; 反之, 则减小预估值. 不断调整应力敏感模数, 直至得到一条直线, 且利用该直线斜率所计算得到的 $x_f \sqrt{k_i}$ 与 $x_f \sqrt{k_i}$ 中所得的结果较为接近. 此时, 所得到的渗透率模量及 $x_f \sqrt{k_i}$ 即为储层及裂缝实际参数;

(6) 利用压前试井或岩心分析所获得的渗透率值, 便可确定裂缝半长值, 从而评价压裂效果.

利用上述工作流程(1)~(6), 便可基于致密气藏压裂井实际生产数据, 来确定储层渗透率应力敏感性, 并同时评价气井压裂效果, 从而为气井的产能描述及工作制度的制定提供基础.

2 单井控制储量的确定方法

除了储层及裂缝参数, 生产数据分析方法还可用于确定气井单井控制储量^[14]. 由于致密气藏平均地层压力往往难以测定, 因此需要借助日常记录的井底流压来计算得到单井控制储量, 这一方法称为流动物质平衡方法^[15].

对于渗透率恒定的气井, 当进入拟稳态后, 其原始地层压力及井底流压所对应的拟压力满足如式(17)所示关系^[16]:

$$\frac{\psi_i - \psi_{wf}}{q} = \frac{0.216 \times T \times t_{ca}}{\pi \phi \mu_i c_{gi} r_e^2 h} + b_{ps} \quad (17)$$

$$\text{其中, } b_{ps} = \frac{7.8 \times 10^5 T}{kh} \left[\ln \left(\frac{r_e}{r_w} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

因此, 可绘制 $\frac{\psi_i - \psi_{wf}}{q}$ 与 t_{ca} 的关系曲线确定 b_{ps}

的值, 进而通过式(18)计算平均地层压力所对应的拟压力, 再结合物质平衡方程(式(19))确定气井的单井控制储量:

$$\bar{\psi} = \psi_{wf} + qb_{ps} \quad (18)$$

$$\frac{\bar{p}}{Z} = \frac{p_i}{Z_i} \left(1 - \frac{G_p}{G} \right) \quad (19)$$

然而, 以上介绍的传统流动物质平衡方法并未考虑储层的应力敏感性, 从而会导致低估气井的单井控制储量. 以表 1 中模型为例, 单井控制储量低估程度与应力敏感模数的关系如图 1 所示.

表 1 模型基本参数

参数	p_i /MPa	h /m	x_f /ft	q /($10^4\text{ m}^3/\text{d}$)	T /℃	k_i /md
值	30	100	300	1	100	0.01

可见,随着应力敏感模数的增大,利用传统流动物质平衡方法所得到的储量低估程度不断增加.当应力敏感模数为 0.08 MPa^{-1} 时,预测所得的储量比实际储量下降了近 30%.因此,应力敏感现象不仅会对气井储层及裂缝参数的确定造成困难,同时还会导致单井控制储量预测过程中产生一定的误差.针对以上问题,本文进行了相关修正与改进.

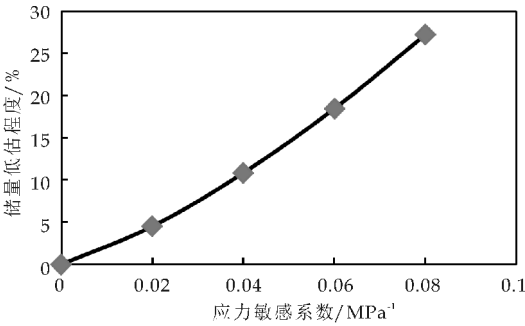


图 1 储量低估程度与应力敏感模数的关系

若气井已进入拟稳态,利用章节 1 中所确定的应力敏感模数,便可进一步通过修正传统的流动物质平衡方程来更加准确地确定气井的单井控制储量.当储层存在应力敏感性时,引入式(7)~(8)中新的拟压力形式,原始地层压力与井底流压对应的修正拟压力所满足的条件为:

$$\frac{\psi_{ki} - \psi_{kwf}}{q} = \frac{0.216 \times T \times q \times t_{kca}}{\pi \phi \mu_i c_{gi} r_e^2 h} + q b'_{ps} \quad (20)$$

$$\text{其中, } b'_{ps} = \frac{7.8 \times 10^5 T}{k_i h} \left[\ln \left(\frac{r_e}{r_w} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

此时,平均地层压力及井底流压对应的修正拟压力所满足的关系为:

$$\bar{\psi}_k = \psi_{kwf} + q b'_{ps} \quad (21)$$

利用式(21)便可考虑储层应力敏感对于气井单井控制储量的影响,本修正方法的具体工作流程如(a)~(f)所示:

- (a)初步估算储量 G_i ,由物质平衡方程计算相应的平均地层压力;
- (b)结合章节 1 所述的步骤(1)~(6)所得的应力敏感模数,计算相应的拟压力及拟时间;
- (c)绘制 $(\psi_{ki} - \psi_{kwf})/q$ 与 t_{kca} 的关系曲线,利用与 y 轴的截距确定 b'_{ps} ;
- (d)利用式(7),确定平均地层压力所对应的修正拟压力 $\bar{\psi}_k$,进而得到平均地层压力 \bar{p} ;
- (e)利用 \bar{p} ,由物质平衡方程式(19)确定储量 G_i ;

(f)重复步骤(a)~(e),直至所得结果收敛.

利用上述流程(a)~(f),便可较为准确地确定苏里格气田的单井控制储量,从而校正了由应力敏感效应所造成的误差.

3 实例验证及应用

为了检验本文所提出方法的准确性,分别利用数值模拟数据(实例 1)和苏里格气田实际生产数据(实例 2)进行了验证.

3.1 实例 1

本例中的基本模型及假设与表 1 中的参数相同,同时设定应力敏感模数为 0.06 MPa^{-1} ,气井以 1 万方/天生产了 1 000 天,其产量及压力数据如图 2 所示.

由于气井为定产生产,因此可直接利用式(11)确定气井影响范围内的平均地层压力.进而利用传统直线分析法对早期的 25 天数据进行分析,得到 $x_f \sqrt{k_i}$ 为 $30.3\text{ m} \cdot \text{md}^{0.5}$ 、第 25 天的影响范围内平均地层压力为 29.8 MPa、与原始地层压力的差别在 1%以内.

因此,可利用 $x_f \sqrt{k_1}$ 替代 $x_f \sqrt{k_i}$ 计算每个点的影响范围内平均地层压力,进而确定各点拟时间.校正前后的直线分析法示意图如图 3 所示,最终利用试凑法得到储层的应力敏感模数为 0.060 MPa^{-1} 、 $x_f \sqrt{k_i}$ 为 $30.46\text{ m} \cdot \text{md}^{0.5}$,均与输入值较为接近.无疑,利用本方法可以得到较为准确的应力敏感模数及储层/裂缝参数.

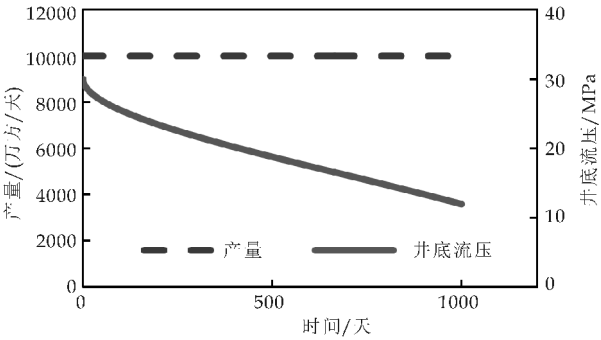


图 2 产量及流压数据(实例 1)

为了验证本文所提出的修正流动物质平衡方法的正确性,将实例 1 的工作制度改为以 3 000 方/天生产 5 000 天,从而使气井进入拟稳态,并分别利用传统及修正的流动物质平衡方法进行了分析对比.

由图 4 可以看出,经过本文的修正流动物质平衡方法校正后,计算得到的单井控制储量为 5 786 万方,与模型输入值较为接近(5 780 万方).因此,

修正流动物质平衡方法可有效控制应力敏感所造成的储量预测误差,从而适用于致密气藏单井控制储量的确定.

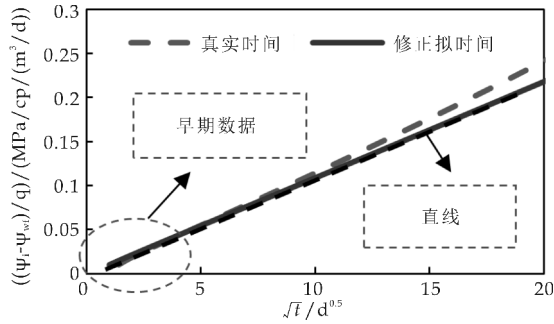


图 3 校正前后的直线分析法示意图(实例 1)

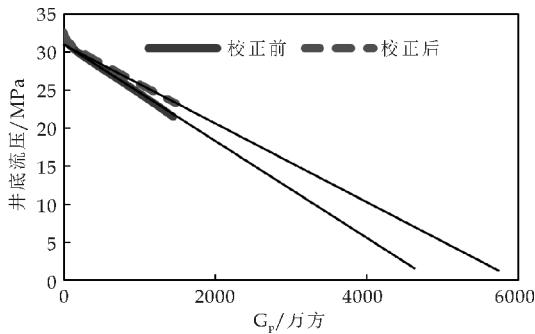


图 4 校正前后的流动物质平衡方法示意图(实例 1)

3.2 实例 2

SU-A 是苏里格气田一口多段压裂水平井,裂缝条数为 5 条.该井原始地层压力为 32.6 MPa、储层温度为 103 ℃、孔隙度为 0.106、有效气层厚度为 12.6 m.气井以变产量/变压力条件生产.由于苏里格气田气井下入了井下节流器,因此井底流压数据由套压折算得到.该井工作制度如图 5 所示.

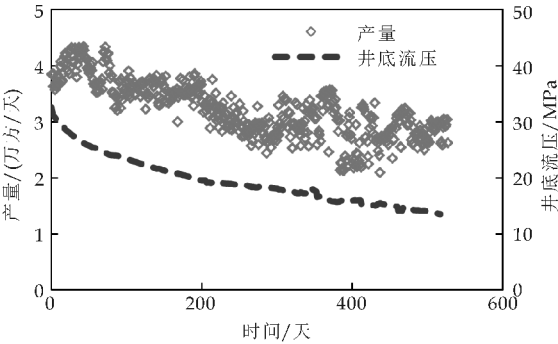


图 5 产量及流压数据(实例 2)

通过针对早期数据的传统直线分析方法,得到一条近似的直线,该直线斜率为 0.004 1,计算得到 $x_f \sqrt{k_1}$ 为 8.73 m · md^{0.5}. 早期数据最后一个点所对应的影响范围内平均地层压力为 32.3 MPa,与原始地层压力的误差在 1% 以内.进而利用试凑

法确定应力敏感模数,当输入模数为 0.041 6 MPa⁻¹ 时,可在修正的直线分析法曲线上得到一条直线,此时计算得到的 $x_f \sqrt{k_1}$ 为 8.79 m · md^{0.5},与早期数据所确定的结果较为接近,说明分析结果较为准确,其校正前后的流态分析法示意图如图 6 所示.由于该井尚未进入拟稳态阶段,因此未对其进行单井控制储量的分析.

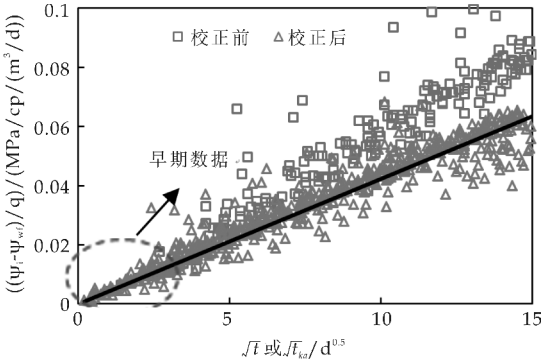


图 6 校正前后的流态分析法示意图(实例 2)

通过模拟数据及实际生产数据的检验,证明了本文所提出方法较为准确.因此,本文进一步利用该方法分析了苏里格气田苏 14 井区生产动态.研究表明:苏 14 井区储层应力敏感模数介于 0.013 ~ 0.078 MPa⁻¹ 之间,平均值为 0.035 MPa⁻¹;直井及水平井单井控制储量中位数分别为 2 560 万方及 8 390 万方,其具体参数分布状况如图 7~9 所示.

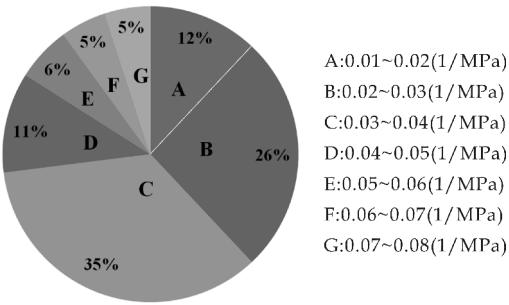


图 7 苏 14 井区储层应力敏感模数分布图

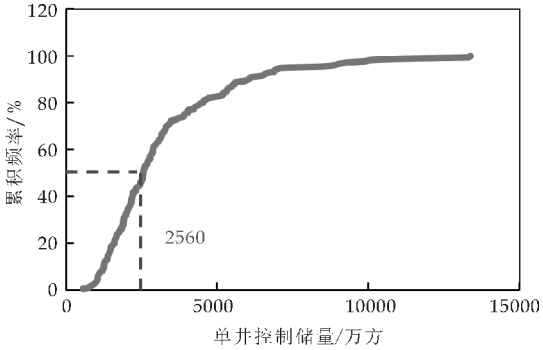


图 8 直井单井控制储量累积频率图

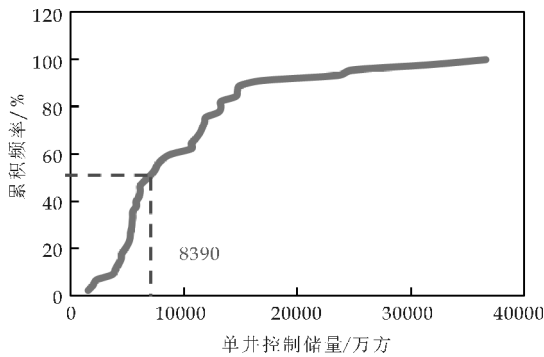


图 9 水平井单井控制储量累积频率图

4 结论

(1)应力敏感模数对于确定储层渗透率应力敏感程度、评价压裂效果等具有较为重要的作用. 利用基于生产动态数据的修正线性流分析方法, 可以较为准确地量化应力敏感程度, 并确定压裂裂缝半长.

(2)传统的流动物质平衡方法由于忽略了储层渗透率的应力敏感性, 因此会低估单井控制储量. 通过本文所提的校正方法, 可校正由此造成的误差, 进而指导气井的有效开发.

(3)利用本文所提方法得到了苏里格气田苏 14 井区的平均应力敏感模数为 0.035 MPa^{-1} 、直井及水平井单井控制储量中的位数分别为 2 560 万方及 8 390 万方.

符号说明

t 为气井开井生产实际时间, d; t_a 为考虑了气体物性变化的拟时间, d; t_{ka} 为同时考虑了气体物性变化及渗透率应力敏感的修正拟时间, d; \bar{p} 为平均地层压力, MPa; p_i 为原始地层压力, MPa; p_{wf} 为井底流压, MPa; 其它符号已在文中标注, 且采用油田实用单位制.

参考文献

[1] 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(自然科学版), 2012, 30(5): 57-61.
[2] Nobakht M, Clarkson C R. Analysis of production data in shale gas reservoirs: Rigorous corrections for fluid and flow properties[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2012, 8: 85-98.

[3] Vairogs, Juris, Hearn C. L. . Effect of rock stress on gas production from low-permeability reservoirs[J]. Journal of Petroleum Technology, 1971, 23(9): 161-167.
[4] Jones Jr. A laboratory study of the effects of confining pressure on fracture flow and storage capacity in carbonate rocks[J]. SPE Journal of Petroleum Technology, 1975, 27(1): 21-27.
[5] Jones F. O. , Owens W. W. . A laboratory study of low-permeability gas sands[J]. Journal of Petroleum Technology, 1980, 32(9): 1631-1640.
[6] Ostensen R W. . The effect of stress-dependent permeability on gas production and well testing[J]. SPE Formation Evaluation, 1986, 3(1): 227-235.
[7] 郭平, 张俊, 杜建芬, 等. 采用两种实验方法进行气藏岩芯应力敏感研究[J]. 西南石油大学学报, 2007, 29(2): 7-9.
[8] Cipolla C L, Lolon E P, Mayerhofer M J. Resolving created, propped and effective hydraulic fracture length[J]. SPE Production & Operations, 2008, 16(4): 619-628.
[9] Chunmei F, Dongliang L, Hai T, et al. Determination of effective drainage radius of gas wells in tight reservoir with low permeability[J]. Well Testing, 2009, 18(2): 12-16.
[10] Qanbari F, Clarkson C R. Analysis of transient linear flow in stress-sensitive formations[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2014, 17(1): 98-104.
[11] Nobakht M, Clarkson C R. A new analytical method for analyzing linear flow in tight/shale gas reservoirs: constant-rate boundary condition[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2012, 15(1): 51-59.
[12] Brahim M A, Wattenbarger R. Rate dependence of transient linear flow in tight gas wells[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2006, 45(10): 18-20.
[13] Clarkson C. R. . Case study: Production data and pressure transient analysis of horseshoe canyon CBM wells[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2009, 48(10): 27-38.
[14] Clarkson C R, Nobakht M, Kaviani D, et al. Production analysis of tight-gas and shale-gas reservoirs using the dynamic-slippage concept[J]. Spe Journal, 2012, 17(1): 230-242.
[15] Mattar L. , Anderson D. M. . Dynamic material balance (oil or gas-in-place without shut-ins)[J]. SPE Formation Evaluation, 2005, 36(3): 128-136.
[16] Clarkson C R. Production data analysis of unconventional gas wells: Review of theory and best practices[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 109: 101-146.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0106-06

海上三角洲厚油层非均质性对早期聚驱的影响

徐振华, 吴胜和*, 杨 勤, 王 婧

(中国石油大学(北京)地球科学学院 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249)

摘 要:针对海上三角洲厚油层,近年来提出了早期聚合物驱的开采方法,而其强非均质性对早期聚驱效果具有较大的影响.本文利用数值模拟方法,建立了不同的储层概念模型,并研究了非均质性对早期聚驱的影响.研究表明:渗透率非均质性及韵律性越强、平面储层物性差异越大,则早期聚驱开采效果越差;而层内夹层的垂向遮挡有利于早期聚驱的开采,但其侧向遮挡会导致剩余油富集.总体而言,相对水驱,早期聚驱降低了海上三角洲厚油层非均质性的影响,并能抑制窜流通道的形成.通过认识油层非均质特征,调整开发井网,细分开发层系,可以提高早期聚驱的开发效果.

关键词:海上三角洲厚油层;早期聚驱;非均质性;数值模拟

中图分类号:TE357.46⁺¹

文献标志码:A

The effect of heterogeneity of the delta thick reservoir at sea to early polymer flooding

XU Zhen-hua, WU Sheng-he*, YANG Qin, WANG Jin

(College of Geosciences, State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract:For delta thick oil reservoir at sea,early polymer flooding production method is put forward to shorten production time. However,strong heterogeneity of the delta thick reservoir has an important influence on early polymer flooding. By numerical modeling and establishing different reservoir concept model,this paper studies the effect of the heterogeneity to early polymer flooding. The results prove that while permeability heterogeneity and rhythm and the change of Planar sand body property are stronger,the recovery effect of the polymer flooding is worse. Vertical sealing of the in-layer interlayer is good for polymer flooding,but lateral sealing of the in-layer interlayer could make reservoir enrich remaining oil. Above all, compared with water flooding, early polymer flooding could reduce the effect of the strong heterogeneity of delta thickness oil reservoir at sea to recovery effect,and it could restrain the form of channeling-path. Based on the study to reservoir heterogeneity,we could reduce the effect of heterogeneity to polymer flooding by adjusting the production pattern, subdividing series of development.

Key words:delta thick reservoir at sea; early polymer flooding; hetero; numerical modeling

* 收稿日期:2015-05-13

基金项目:国家重大科技专项项目(2011ZX05030-005-02,2011ZX05009-003)

作者简介:徐振华(1992—),男,天津人,在读硕士研究生,研究方向:储层地质学、油藏表征与建模

通讯作者:吴胜和(1963—),男,江西抚州人,教授,博士,研究方向:储层地质学、油藏表征与建模, reser@cup.edu.cn

0 引言

聚合物驱是油田开发进入中后期广泛采用的生产措施,尤其对于稠油油藏,通过降低油水流动性,达到提高波及体积的效果,从而提高了原油采收率,对于非均质性较强的储层具有很好的开发效果^[1].而海上油田,受平台寿命的限制,为了提高油田开采速度,降低开采风险,提出了早期聚合物驱的开采方法,即在油田水驱开发中期转注聚合物,大大缩短了开采年限,提高了最终采收率^[2].

前人主要研究了层间渗透率变异系数以及流体物性、聚合物性质等因素对早期聚驱的影响,但对层内及平面非均质性的影响并未进行详细的研究^[3-6].而对于海上三角洲厚油层,层内及平面强非均质性对早期聚驱具有较大影响,控制着驱油后的剩余油分布.

本文以渤海某油田(S油田)三角洲厚油层为例,利用数值模拟方法,通过建立储层概念模型,研究了海上三角洲厚油层的层内及平面非均质性对早期聚合物驱的影响,这对剩余油分析及后期开发措施调整具有十分重要的意义.

1 研究区油藏概况及地质模型的建立

1.1 研究区油藏概况

渤海 S 油田东营组东二下段油藏砂体为湖相三角洲前缘沉积环境,为一套低位体系域形成的砂体,主要沉积微相类型为分流河道与河口坝^[7].分流河道砂体呈条带状分布,垂向上具有正韵律;河口坝砂体呈朵状或者指状分布,垂向上具有反韵律^[8,9].单层厚度约 10 m,单层间具有较稳定的隔层,单层内砂体为单期三角洲微相复合体,而进一步主要可以细分为单一流分河道及单一河口坝砂体,对应 Miall 的 4 级构型单元^[10,11].

单一河口坝砂体在向湖推进过程中不断增生而形成的多个沉积单元,即为三角洲单一河口坝内部的增生体,对应 Miall 的 3 级构型单元,单元之间发育层内夹层.利用 S 油田内密井网区测井及岩心资料可分析发现:在垂直物源方向上,夹层主要为上拱式,由于水下分流河道形成过程中侧向迁移作用比较弱,夹层位于河道两侧近对称分布;在顺物源方向上,夹层发育前积式,夹层倾角 $0.4^{\circ} \sim 1^{\circ}$.河口坝内部夹层发育模式见图 1 所示.

根据渤海 S 油田岩心及测井解释结果发现,油藏砂体物性较好、平均孔隙度约为 30%、平均渗透率约为 2 000 mD、单层厚度约为 10 m.利用原油

高压物性实验,可测得地面原油密度约为 0.94 g/cm^3 、地面原油粘度在 $50 \sim 9\,828 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之间、地层原油粘度在 $23.5 \sim 452.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之间、饱和压力在 $5.00 \sim 13.70 \text{ MPa}$ 之间、原始溶解气油比介于 $23 \sim 38 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 之间、体积系数在 $1.066 \sim 1.113$ 之间^[12].

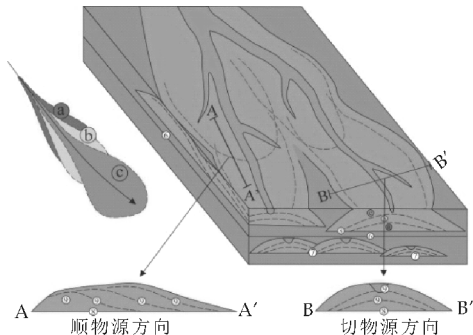


图 1 河口坝内部夹层样式

1.2 地质模型的建立

根据研究区单砂体沉积构型及储层质量特征,取典型的原油物性资料,利用 PETREL 软件,建立了三维油藏概念模型.针对不同的研究目的,分别建立了无夹层单层模型、含夹层单层模型以及单一河口坝模型等,分别如图 2、图 3、图 4 所示.

夹层的发育不仅对单层内部形成垂向遮挡,而且其侧向遮挡的作用可能导致 3 级构型单元的注采井网不完善.因此,考虑夹层是否影响其注采井网关系,建立了 3 级构型单元内部注采井网完善(简称注采完善)和注采井网不完善(简称注采不完善)两种模型,并分别研究了夹层垂向隔挡与侧向隔挡对早期聚驱的影响,其结果如图 5 所示.

进一步根据不同的对比方案,调整模型的储层质量分布,利用 ECLIPSE 的 POLYMER 模块,进行数值模拟及结果分析.

2 评价指标及早期注聚方案的确定

2.1 指标优选

最终采收率是评价油藏开发效果最直接的指标.最终采收率越高,代表油藏剩余油越少,开发方案越好.但最终采收率只能评价油藏总体开发效果,而不能表征油藏在三维上的驱替情况.早期聚驱主要通过降低油水流动性,达到提高波及体积的效果,从而提高原油采收率,但对驱油效率的影响相对较小^[13,14].因此,对于早期聚合物驱,波及系数是一个很重要的开发指标.并且,采收率取决于驱油效率和波及系数两部分,而驱油效率主要取决于油层的固有性质,因此早期聚合物驱波及系数的

重要程度甚至高于采收率^[15,16]. 通过分析面积、纵向和体积波及系数,可以定量地分析出早期聚驱的三维开发效果,从而研究剩余油的分布情况.

本文研究非均质性对早期聚驱的影响,主要是通过最终采收率及波及系数来进行评价.

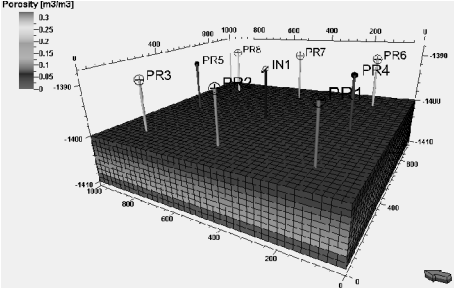


图 2 无夹层单层模型

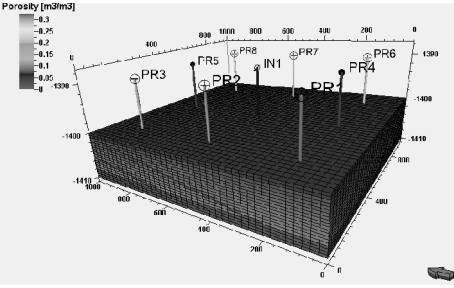


图 3 含夹层单层模型

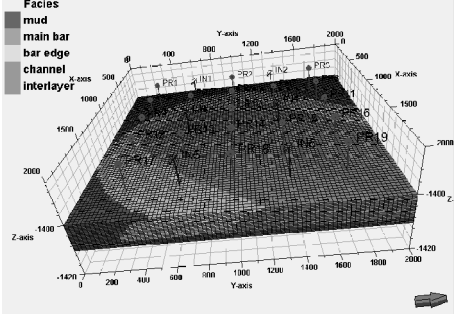
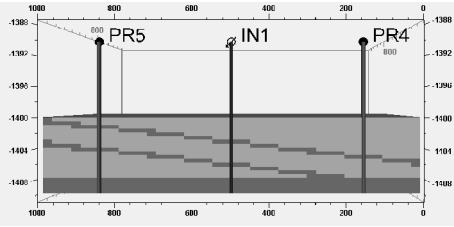
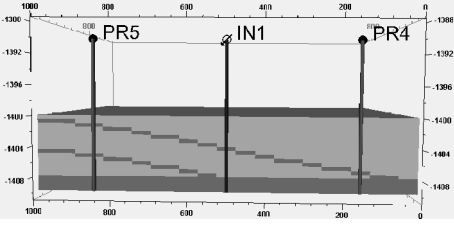


图 4 单一河口坝模型



(a) 注采完善



(b) 注采不完善

图 5 夹层模型顺物源方向过井剖面 (图中黄色为河口坝砂体;灰色为泥岩)

2.2 早期注聚方案的确定

S 油田采用反九点法井网早期聚驱开采方式,井距为 350 m,聚合物浓度为 1 750 mg/L^[17]. 根据数模模拟方法对不同的转注时间、注聚量及采油速度进行对比分析,开采到综合含水 95% 结束,可以发现,转注时间越早,则生产时间越短;注聚量越大,则采收率越高,但当注聚量大于 0.3 PV 之后,注聚效果变差. 因此,为了缩短生产年限、提高早期注聚效果,结合油田生产实际,可确定早期注聚方案为:综合含水 70% 转注,采液速度为 3%,注聚量为 0.3 PV,生产至综合含水 95%.

3 层内非均质性的影响

层内非均质性是单一油层内部的差异性,侧重于单砂体(主要是厚砂体)内部的差异,主要包括韵律性、层内渗透率非均质性、层内夹层垂向遮挡等. 对于三角洲厚油层而言,单层内垂向非均质性更加明显,层内夹层也比较发育^[18].

在湖相三角洲前缘沉积环境中,河口坝砂体连片发育,且分布范围广泛. 因此,在研究层内非均质性时,主要是对河口坝砂体进行分析.

3.1 韵律性的影响

在单层内部,河口坝砂体可以由一期沉积形成的单一反韵律砂体,也可能是由河口坝侧向叠置形成的复合反韵律砂体^[19]. 而非均质性的强弱不同,则韵律性的影响程度亦不同. 因此,利用无夹层单层模型,在控制平均孔渗相同条件下,来考虑层内弱非均质性($V_k=0.2$)和较强非均质性($V_k=0.6$)两种情况时单一反韵律与复合韵律对早期聚驱的影响.

3.1.1 弱非均质性下韵律性的影响

在弱非均质性条件下,复合韵律的水驱采收率要比单一韵律低 1%,而复合韵律的早期聚驱采收率则与单一韵律基本相同. 因此,在弱非均质条件下,早期聚驱的粘弹性作用消除了韵律性的影响.

3.1.2 较强非均质性下韵律性的影响

在较强非均质性条件下,复合韵律的水驱采收率要比单一韵律的采收率低 4.1%,而复合韵律的早期聚驱采收率要比单一韵律采收率低 2%,并且复合韵律下使用早期聚驱的采收率增幅相对单一韵律提高了 3%,见表 1 所示.

因此,层内渗透率非均质性越强,复合韵律对水驱及早期聚驱油采收率的影响越明显,而早期聚驱较水驱降低韵律性影响的程度亦越高,相对采收

率增幅的提高越明显.

表 1 韵律性对采收率的影响

变异系数	韵律性	采收率/%		
		水驱	聚驱	增幅
0.2	复合韵律	20.50	38.99	18.49
	单一韵律	21.21	39.17	17.96
0.6	复合韵律	22.29	37.50	15.21
	单一韵律	26.43	38.64	12.21

3.2 层内渗透率非均质性的影响

变异系数是评价层内渗透率非均质性程度的重要参数之一. 通过控制砂体渗透率均值为 2 000 mD, 分别取渗透率变异系数为 0.2、0.4、0.6、0.8 等, 来模拟不同的非均质性程度对早期聚驱的影响.

模拟结果表明, 在总体上, 早期聚驱采收率可达到 38% 左右, 而水驱采收率仅为 20%~30%, 如图 6 所示. 随着渗透率变异系数的增大, 水驱采收率呈线性增加, 而早期聚驱采收率则呈线性减小, 采收率增幅变小, 并且相对水驱, 早期聚驱采收率受变异系数的影响相对较小.

对早期聚驱波及系数进行分析发现, 随着层内渗透率变异系数的增加, 面积及纵向波及系数均呈线性减小, 但面积波及系数降低幅度较大, 从而导致体积波及系数降低 3.7%, 采收率降低 3.2%, 如表 2 所示.

因此, 对于水驱, 反韵律增强后, 韵律性与重力的综合作用使得驱替更加均匀, 从而使得驱油效果更好; 而对于早期聚驱, 受聚合物粘弹性的影响, 重力对其作用大大减弱, 因此随着反韵律的增强, 驱油效果变差.

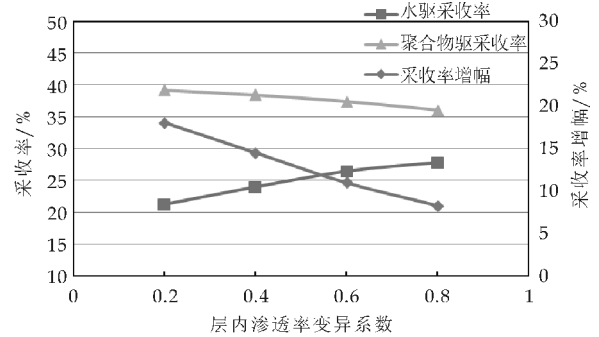


图 6 层内渗透率变异系数对早期聚驱的影响

表 2 变异系数对早期聚驱波及系数的影响

变异系数	波及系数/%		
	面积	纵向	体积
0.2	86.0	79.1	78.3
0.4	84.6	78.7	76.9
0.6	83.0	78.2	75.5
0.8	81.0	77.7	74.0

3.3 层内夹层垂向遮挡的影响

层内夹层作为非渗透层, 具有垂向遮挡的作用, 使得在夹层发育部位将原本较厚的油层隔挡成为垂向上连通较弱的几个前积砂体的叠置^[20]. 在不考虑夹层侧向隔挡对注采影响的前提下, 利用注采完善的含夹层单层模型 (见图 4(a) 所示), 研究垂向遮挡对早期聚驱开发效果的影响.

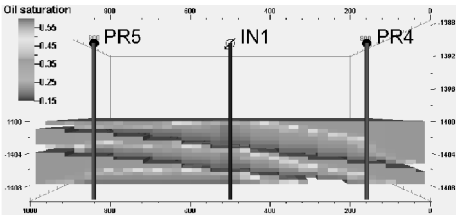
模拟结果表明, 在注采完善情况下, 相比无夹层油层, 含夹层的厚油层水驱采收率降低 1.6% 以上, 而早期聚驱采收率则增加了 0.23%, 采收率增量可达近 20%, 早期聚驱的波及系数却相差不大并略有提高, 如表 3、表 4 所示. 从水驱的吸水剖面来看, 受重力及砂体前积的影响, 9 级构型单元顶部剩余油发育; 而早期聚驱垂向驱替较均匀, 并且夹层的存在一定程度上降低了重力的影响, 如图 7 所示. 因此, 如果夹层侧向遮挡对注采井网没有较大影响, 那么夹层垂向遮挡不仅不会降低早期聚驱开采效果, 而且还会有小幅度地提高.

表 3 夹层垂向遮挡对采收率的影响

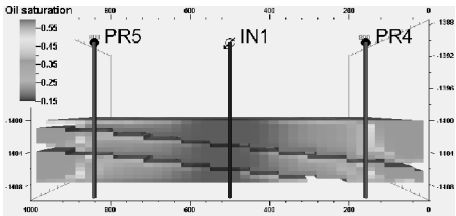
夹层遮挡	采收率/%		
	水驱	聚驱	增量
无夹层	21.21	39.17	17.96
夹层垂向遮挡	19.61	39.50	19.89

表 4 夹层垂向遮挡对早期聚驱波及系数的影响

夹层遮挡	波及系数/%		
	纵向	面积	体积
无夹层	79.1	86.0	78.3
夹层垂向遮挡	78.1	86.7	79.1



(a) 水驱剖面



(b) 早期聚驱剖面

图 7 夹层垂向遮挡对吸水剖面的影响

4 平面非均质性的影响

为研究平面非均质性的影响, 结合三角洲典型相模式, 建立了三角洲储层模型. 河道砂体物性较好, 平均渗透率为 2 000 mD, 而河口坝砂体由沉积

中心向两侧物性逐渐变差,并以平均渗透率 500 mD 为界,划分坝主体与坝缘两种微相.利用该模型分析砂体物性差异、河道砂体及砂体尖灭等对早期聚驱的影响.

4.1 层内夹层侧向遮挡的影响

夹层的发育不仅对单层内部形成垂向遮挡,而且其侧向遮挡的作用可能导致 3 级构型单元的注采井网不完善.因此,需考虑这种情况下夹层对早期聚驱的影响,如图 4(b)所示.

在注采不完善情况下,会导致砂体波及程度较低甚至未被波及.从图 8 可以看出,下部砂体受夹层侧向遮挡的作用,未被注水井钻遇而导致基本未被开采,相对无夹层情况其水驱采收率降低 2.25%,而早期聚驱采收率降低 2.53%,并且早期聚驱波及系数的降低幅度亦较大,如表 5、表 6 所示.

因此,研究夹层三维展布情况,调整或加密注采井网,降低夹层侧向遮挡对注采井网的影响,而利用夹层垂向遮挡的作用,降低层内垂向重力的影响,能很大程度降低夹层对早期聚驱开采效果的影响,对早期聚驱剩余油挖潜具有重要的意义.

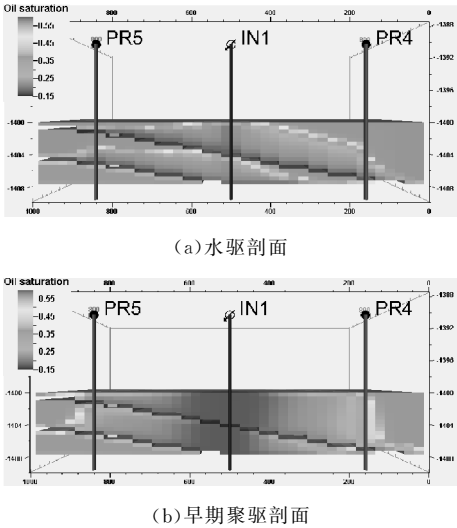


图 8 夹层侧向遮挡对吸水剖面的影响

表 5 夹层侧向遮挡对采收率的影响

夹层遮挡	采收率/%		
	水驱	聚驱	增量
无夹层	21.21	39.17	17.96
夹层侧向遮挡	18.96	36.64	17.67

表 6 夹层侧向遮挡对早期聚驱波及系数的影响

夹层遮挡	波及系数/%		
	纵向	面积	体积
无夹层	79.1	86.0	78.3
夹层侧向遮挡	68.6	84.7	70.7

4.2 砂体物性差异的影响

模拟结果表明,在井网完善情况下,从河口坝

的沉积中心向边缘,水驱及早期聚驱的效果变差.总体来说,对于水驱,坝主体的体积波及系数比坝缘的体积波及系数高 21.6%,而对于早期聚驱,坝主体的体积波及系数比坝缘的体积波及系数高 18.7%,并且早期聚驱相对水驱均提高了 18%以上的体积波及系数,如表 7 所示.

表 7 微相类型对早期聚驱波及系数的影响

微相类型	体积波及系数/%		
	水驱	聚驱	增量
分流河道	46.5	76.7	30.2
河口坝	71.3	89.3	18.0
坝缘	49.7	70.5	20.8

因此,砂体物性越差,则驱油效果越差.虽然早期聚驱降低了砂体的物性影响,但影响仍十分明显,坝缘砂体剩余油较多.

4.3 河道砂体的影响

由于河道砂体为正韵律,而河口坝砂体为反韵律,并且河道砂体物性较好,因此在河道砂体底部易强水淹,进而形成窜流通道.

通过模拟发现,水驱时河道砂体中下部形成明显窜流通道,河道砂体体积波及系数仅为 46.5%,并且窜流通道会导致邻近河口坝砂体的驱油效率降低;而早期聚驱时河道砂体并未形成窜流通道,体积波及系数可以达到 76.7%,如图 9 所示.

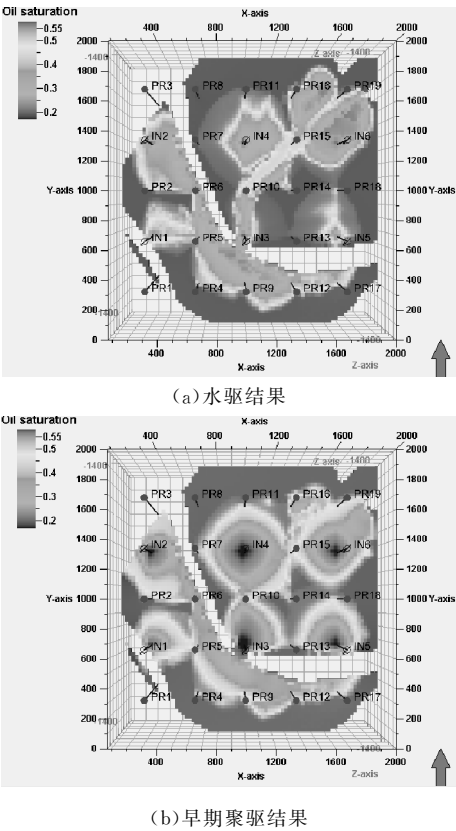


图 9 河口坝模型单层下部最终含油饱和度平面图

因此,早期聚驱不仅使得河道砂体的驱替剖面更均匀,提高了河道砂体的开采效果,而且还在一定程度上提高了邻近河口坝砂体的开采效果。

4.4 砂体尖灭的影响

河口坝在平面上具有一定的展布范围,在河口坝砂体尖灭处由于砂体物性较差,井网不完善,会导致剩余油富集。从图9可以看出,相对于水驱,早期聚驱在砂体尖灭处的驱替效果更好,但仍存在剩余油。

5 结论

(1)相对于水驱,早期聚驱能在较大程度上提高最终采收率,并在一定程度上降低了海上稠油三角洲厚油层的强非均质性对开采效果的影响。

(2)层内渗透率非均质性越强、韵律性越复杂,则早期聚驱的开采效果越差。

(3)平面上,在早期聚驱后,剩余油主要富集在储层质量较差的砂体与砂体尖灭处附近的砂体中。而对于河道砂体,早期聚驱后会出现底部水淹的现象,但不会形成窜流通道。

(4)在层内夹层侧向遮挡对注采关系影响不大的情况下,垂向遮挡有利于早期聚驱开采,而层内夹层的侧向隔挡作用可以导致剩余油的形成。

通过分析夹层三维分布情况、调整分布与井网的配置关系、降低夹层侧向遮挡作用、利用夹层垂向遮挡作用等,可以很大程度地提高早期聚驱的开采效果。

(5)在认识油层非均质性的基础上,调整开发井网、细分开发层系、局部加密井网等,可以降低非均质性对早期聚驱的影响,从而达到提高采收率的效果。

参考文献

[1] Pye D J. Improved secondary recovery by control of water mobility[J]. Journal of Petroleum Technology, 1964, 16(8):911-916.
[2] 张贤松,唐恩高,谢晓庆,等. 海上油田早期注聚开发特征及注入方式研究[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(7):123-126.

[3] 谢 坤,李 强,苑盛旺,等. 疏水缔合聚合物与渤海储层非均质性适应性研究[J]. 油田化学, 2015, 32(1):102-107.
[4] 姜汉桥,刘 睿,张贤松,等. 丙型水驱曲线在海上油田早期注聚效果评价中的应用[J]. 中国海上油气, 2009, 21(6):383-387.
[5] 靳宝光,姜汉桥,张贤松,等. 渤海油田早期聚合物驱注入能力综合研究[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(9):2 339-2 343.
[6] 姜汉桥,郑 伟,张贤松,等. 渤海油田早期聚合物驱动态规律及见效时间判断方法[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2011, 35(6):95-98,111.
[7] 董艳蕾,朱筱敏,李德江,等. 渤海湾盆地辽东湾地区东二层序高位三角洲沉积特征[J]. 油气地质与采收率, 2008, 15(2):56-60.
[8] 苏朝博,姜明忠,于 晏. 尕斯库勒 N₁-N₂~1 油藏北区 IV1 油组储层构型特征研究[J]. 科技视界, 2015(12):242-243.
[9] 杨延强,吴胜和,岳大力,等. 长期基准面旋回内河口坝构型的演化规律——以胜坨油田坨 7 断块沙二段下油组为例[J]. 沉积学报, 2015, 33(2):326-336.
[10] 李云海,吴胜和,李艳平,等. 三角洲前缘河口坝储层构型界面层次表征[J]. 石油天然气学报, 2007, 29(6):49-52.
[11] Miall A D. Architectural-element analysis: A new method of facies analysis applied to fluvial deposits[J]. Earth Science Review, 1985, 22(2):261-308.
[12] 芦文生. 绥中 36-1 油田聚合物驱数值模拟研究[J]. 中国海上油气(地质), 2002, 16(5):333-340.
[13] 杨清彦,李斌会,李宜强,等. 聚合物驱波及系数和驱油效率的计算方法研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2007, 26(1):109-112.
[14] 兰玉波,杨清彦,李斌会. 聚合物驱波及系数和驱油效率实验研究[J]. 石油学报, 2006, 27(1):64-68.
[15] 俞启泰,罗 洪. 我国陆上油田采收率与波及系数评价[J]. 油气采收率技术, 2000, 7(2):33-37.
[16] 张贤松,郑 伟,谢晓庆. 海上油田早期聚合物驱增油量评价的新方法[J]. 特种油气藏, 2014, 21(1):106-109.
[17] 刘 歆,周凤军,张迎春,等. 海上油田稀井网大井距聚合物驱应用与分析[J]. 特种油气藏, 2012, 19(3):104-107.
[18] 辛治国. 基于河口坝砂体构型分析的剩余油分布模式研究[J]. 化工矿产地质, 2008, 30(3):129-136,154.
[19] 周 斌. 储层非均质性对油藏采收率的影响分析[J]. 新疆石油地质, 1989, 10(4):56-63.
[20] 陈 程,孙义梅. 厚油层内部夹层分布模式及对开发效果的影响[J]. 大庆石油地质与开发, 2003, 22(2):24-27.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0112-05

海红果大枣复合汁酶法浸提工艺研究

杨 辉, 陈梓齐

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了弥补纯大枣酒低酸缺单宁的不足,基于海红果高酸高单宁的特点,以海红果和大枣为原料,采用果胶酶法浸提复合果汁,以满足优质枣酒酿造的要求.通过单因素实验与正交试验考察了海红果和大枣的原料比、料水比、果胶酶添加量、酶解时间和温度对复合果汁的影响.综合考虑总糖、总酸和单宁含量,最佳工艺条件为:原料比 1 : 4,料水比 1 : 3,果胶酶添加量 0.7 g/L,酶解时间 48 h,酶解温度 55 ℃,在此条件下总糖、总酸和单宁含量分别可达 169.70 g/L、6.63 g/L 和 2.73 g/L.

关键词:海红果; 大枣; 果胶酶; 酶解工艺

中图分类号:TS262.7 **文献标志码:** A

Enzymolysis technology of Haihong fruit-jujube compound juice

YANG Hui, CHEN Zi-qi

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

Abstract:In order to overcome the shortcomings of low acidity and less tannis in jujube wine, based on the characteristics of high acidity and high tannis in Haihong fruit, Haihong fruit and jujube were used as raw materials to extract composite jujube juice by a pectinase enzymolysis technology, which can meet the requirements for a high quality jujube wine to brew. The effects of the mass ratio of Haihong fruit to jujube, the ratio of material to water, dosage of pectinase, enzymolysis time and temperature on the total saccharide and acid content were investigated by one-factor-at-a-time. Taken the total saccharide content into account, the enzymolysis conditions were optimized by an orthogonal array test. The optimal conditions were the pectinase dosage of 0.7 g/L, the mass ratio of Haihong fruit to jujube of 1 : 4, the ratio of material and water of 1 : 3, enzymolysis time of 48 hours, enzymolysis temperature of 55 ℃. Under these conditions, the obtained composite jujube juice had a total saccharide content of 169.70 g/L, total acid content of 6.63 g/L and tannin content of 2.73 g/L respectively.

Key words:Haihong fruit; jujube; pectinase; enzymolysis technology

* 收稿日期:2015-03-12

基金项目:陕西省科技厅重大科技创新工程项目(2011ZKC11-2); 陕西科技大学学术团队计划项目(2013XSD19); 佳县有机枣酒产业化开发项目

作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程和生物材料

0 引言

海红果属蔷薇科,梨亚科,苹果属,学名西府海棠,又名海红子^[1].海红果主要分布在黄河中游三省接壤的干旱贫瘠的黄土丘陵及沟壑地区^[2].海红果中总酸、单宁和黄酮含量很高,还含有16种氨基酸^[1,3,4].目前,国内外对海红果的利用和研究较少,主要集中在食品开发方面,如果丹皮、海红果酒和海红果醋等^[5-7].

大枣营养丰富,药食兼用,素有维生素王之美称,自古以来就被视为上等滋补品.近代医学研究发现,大枣具有护肤美容,抗癌,抗过敏,防治心血管疾病,护肝的保健功效^[8].大枣因果大核小,皮薄肉厚,质脆丝长,汁多味甜,甘美醇香,含糖量高,色泽鲜红等特点国内外享有盛名,鲜枣大部分经过简单的烘干而直接销售,少量被鲜食,其深加工水平低,产品有干枣、蜜枣和枣汁等,近年生物技术应用大枣深加工,新产品有红枣酒、醋和饮料等^[9-14].

比较受消费者青睐的是系列枣酒,但由于大枣低酸缺单宁,发酵后的枣酒质地轻薄、柔弱无力、适口性差.而单一的海红果酒却存在单宁含量高、口感不柔和酸度高的问题.若将大枣与海红果一同进行发酵酿制复合果酒,有利于增强海红果酒的糖度、果香和维生素等营养成分,同时海红果还可以弥补大枣的低酸低单宁的不足,改善果酒色泽,从而使研制的复合果酒营养成分、香味、色泽达到互补.

近年来,人们对海红果和大枣的生产研究越来越多,但海红果大枣复合产品的加工研究却鲜为报道.本研究利用海红果和大枣为原料,使两者在营养、风味和色泽等方面达到互补,采用果胶酶酶解复合果汁,综合考虑总糖、总酸和单宁含量,确定最佳工艺参数,为海红果大枣复合产品的加工生产提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

海红果(陕西省府谷县聚金邦农产品开发有限公司);大枣(市售);果胶酶、硫酸铜、酒石酸钾钠、邻苯二甲酸氢钾、盐酸、氢氧化钠等,所有试剂均为分析纯.

1.2 仪器与设备

电子天平(赛多利斯仪器有限公司);电热恒温水浴锅(DK-S22型,上海精宏实验设备有限公司);pHS-4C+酸度计(成都市方舟科技有限公

司);78-1磁力加热搅拌器(天津市泰斯特仪器有限公司);电子万用炉(天津市泰斯特仪器有限公司).

1.3 实验方法

1.3.1 海红果大枣复合汁酶法浸提

(1)原料预处理

挑选新鲜、无霉变腐烂、风味好、色泽鲜艳、便于储存的大枣和海红果原料.将清洗后的大枣放入烘箱内恒温120℃下烘烤20 min,至微发出枣香味为止,自然冷却备用.将清洗后的海红果,切成两半晒干.

(2)将烘干枣和海红果干依据设计比例混合,适当捣碎后,按设计料液比加纯净水后置于设定温度的水浴锅中,按量加入果胶酶搅匀,到达预定酶解时间后抽滤杀菌得到海红果大枣复合汁.

1.3.2 酶解单因素实验

大枣和海红果混合浸提果汁的目的就是提高枣汁的酸度、克服单宁缺乏,因此试验中以复合果汁的总糖作为考量指标的同时,适当考虑复合果汁中总酸和单宁含量,考察各种因素对复合果汁浸提效果的影响,选择适宜的浸提条件.

(1)原料比对总糖、总酸和单宁含量的影响

在料水比1:3,果胶酶添加量0.4 g/L,酶解时间48 h,酶解温度50℃,海红果和大枣的原料比依次为1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6的条件下进行实验,测定总糖、总酸和单宁含量,选取适宜原料比.

(2)料水比对总糖、总酸和单宁含量的影响

在原料比1:4,果胶酶添加量0.4 g/L,酶解时间48 h,酶解温度50℃,料水比依次为1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6的条件下进行实验,测定总糖、总酸和单宁含量,选取适宜料水比.

(3)果胶酶添加量对总糖、总酸和单宁含量的影响

在原料比1:4,料水比1:3,酶解时间48 h,酶解温度50℃,果胶酶添加量依次为0.4 g/L、0.5 g/L、0.6 g/L、0.7 g/L、0.8 g/L、0.9 g/L的条件下进行实验,测定总糖、总酸和单宁含量,选取最佳果胶酶添加量.

(4)酶解时间对总糖、总酸和单宁含量的影响

在原料比为1:4,料水比1:3,果胶酶添加量0.7 g/L,酶解温度50℃,酶解时间依次为12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h的条件下进行实验,测定总糖、总酸和单宁含量,选取适宜酶解时间.

(5)酶解温度对总糖、总酸和单宁含量的影响

在原料比为1:4,料水比1:3,果胶酶添加量

0.7 g/L, 酶解时间 48 h, 酶解温度依次为 30 ℃、35 ℃、40 ℃、45 ℃、50 ℃、55 ℃ 的条件下进行实验, 测定总糖、总酸和单宁含量, 选择适宜酶解温度。

1.3.3 酶解正交试验

单因素试验难以考察各个因素之间的相互影响, 因此设计正交试验优化酶解条件。根据单因素实验结果, 确定果胶酶添加量, 对原料比(A)、料水比(B)、酶解时间(C)、酶解温度(D)进行四因素三水平的 $L_9(3^4)$ 正交试验, 测定总糖、总酸和单宁含量, 确定酶解最佳工艺参数。其因素水平的选择根据单因素试验的结果而定。

1.3.4 分析方法

可溶性固形物的测定: 阿贝折光仪法; 总糖的测定: 斐林试剂直接滴定法^[15]; 总酸的测定: 电位滴定法^[15]; 单宁的测定: Folin-Ciocalteu 法^[16]。

2 结果与讨论

2.1 单宁标准曲线及回归方程

在 765 nm 的波长下测定单宁酸标准溶液吸光度, 线性回归方程为: $y=0.010\ 4x-0.006\ 0$, $R^2=0.999\ 5$ 。

2.2 原料比对总糖、总酸和单宁含量的影响

海红果和大枣原料比对总糖、总酸和单宁含量的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出, 总糖含量随原料比的减小而增加, 当原料比由 1:1 降至 1:4 时, 总糖含量增加幅度较大, 这是由于大枣含糖量大于 70% (wt), 而海红果干含量大于 20% (wt), 原料比越小(原料中大枣的量增加)总糖含量就越高; 原料比小于 1:4 后, 总糖含量仍然继续增加, 但增加幅度有所下降, 这是因为底物浓度很高时, 反应速率近似等于最大反应速率, 果汁中糖类物质已接近饱和状态, 总糖浓度增加缓慢, 酶促反应趋于平衡。总酸和单宁含量随原料比的减小基本呈直线下降, 这是海红果高酸高单宁, 原料比越小总酸和单宁含量越低。综合考虑总糖对酒精度、总酸和单宁对果酒品质的影响等原料比选择 1:4。

2.3 料水比对总糖、总酸和单宁含量的影响

料水比对总糖、总酸和单宁的影响如图 2 所示。料水比是对总糖、总酸和单宁含量影响最大的因素。由图 2 可以看出, 总糖、总酸和单宁含量随着水量的增加而减少, 当水量从料水比 1:1 增加至 1:5 时, 糖、总酸和单宁含量减少幅度较大, 这可能是因为当水量增加到一定程度, 如 1:4 时原料中的糖、酸和单宁已最大程度的被浸提于果汁中, 继续增加水而原料中没有可浸提的糖、酸和单宁, 因而总糖、总酸和单宁值降低, 料水比小于 1:5

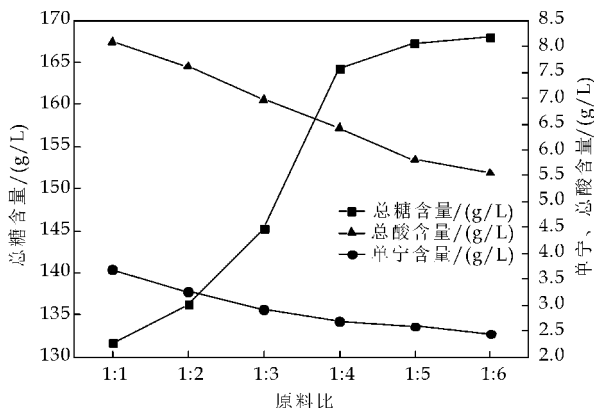


图 1 原料比对总糖、总酸和单宁含量的影响

后, 总糖、总酸和单宁含量减少速度变缓, 这是由于继续增加的水量在整个水量中的比例下降。料水比为 1:3 时, 总糖含量为 168.69 g/L, 总酸含量为 6.53 g/L, 单宁含量为 2.64 g/L, 依据 17 g/L 的糖可转化 1° 的酒, 该条件下可酿造 9° 的果酒, 其总酸和单宁含量满足好酒的要求, 综合考虑料水比选择 1:3。

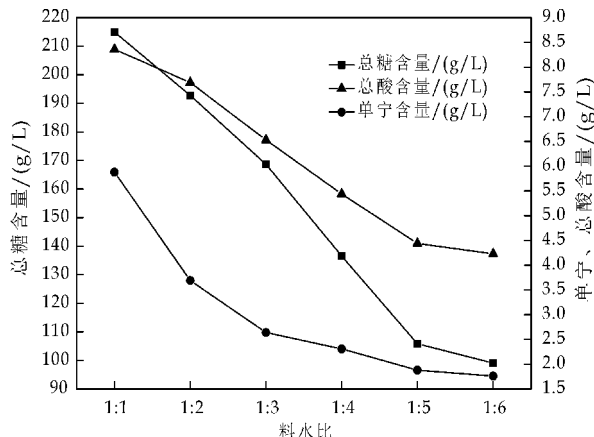


图 2 料水比对总糖、总酸和单宁含量的影响

2.4 果胶酶添加量对总糖、总酸和单宁含量的影响

果胶酶添加量对总糖、总酸和单宁的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出, 总糖、总酸和单宁含量随果胶酶添加量的增大而增加, 总糖和总酸含量在 0.7 g/L 达到最大, 单宁含量在 0.8 g/L 达到最大, 继续增大果胶酶添加量, 总糖、总酸和单宁含量处于下降趋势。这可能是因为底物浓度足够时, 酶用量越多, 酶促反应的速率越大, 底物转化的越快; 果胶酶其实是一种混合酶, 其中除了果胶酶外, 还含有少量其他酶, 对糖有一定的分解作用, 当酶用量过多时一方面会导致产物少量分解, 另一方面大量的果胶酶作用于或吸附于原料表面, 增加了底物分子进入溶液的助力, 因此, 酶添加量大于 0.7 g/

L 后,总糖和总酸含量下降,大于 0.8 g/L 后,单宁含量下降. 因此,最佳果胶酶添加量为 0.7 g/L.

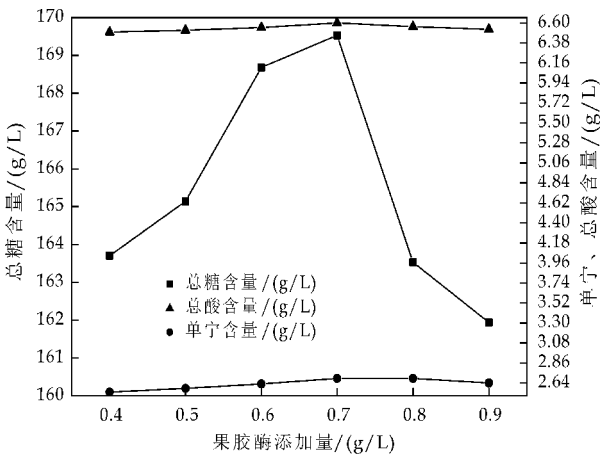


图 3 果胶酶添加量对总糖、总酸和单宁含量的影响

2.5 酶解时间对总糖、总酸和单宁含量的影响

酶解过程包括酶分子向底物运动并作用于底物,然后发生酶解反应,最后产物和原料中的糖酸和单宁释放于溶液中,不管是酶、糖、酸和单宁的扩散还是酶促反应的进行都需要一定的时间,因而时间是影响酶法提汁的重要因素之一. 时间对总糖、总酸和单宁含量的影响如图 4 所示.

由图 4 可以看出,总糖、总酸和单宁含量随酶解时间的增加而增加,当酶解时间由 12 h 升至 48 h 时,增加幅度较大,这是因为酶解时间越长,酶促反应进行的越充分;酶解时间大于 48 h 后,酶促反应达到平衡,糖、酸和单宁浸提液趋于平衡,总糖、总酸和单宁含量趋于平稳,产物对酶的抑制作用达到最大,浸提过程达到最大限度,再增加时间也不会增加糖、酸和单宁的浸提量,故酶解时间选择 48 h.

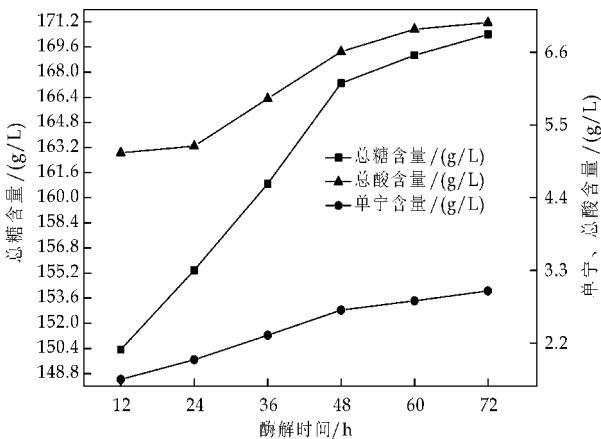


图 4 酶解时间对总糖、总酸和单宁含量的影响

2.6 酶解温度对总糖、总酸和单宁含量的影响

从化学热力学角度分析,复合果汁中总糖、总酸和单宁含量与浸提过程的平衡状态有关,而平衡状态与酶促反应的温度有关,其平衡常数是温度的函数,因此,温度影响反应进行的程度,影响浸提效果;从动力学角度分析,温度影响反应体系中活化分子数目,因而影响酶促反应进行的快慢,影响浸提平衡达到的时间. 酶解温度对总糖、总酸和单宁含量的影响如图 5 所示.

由图 5 可以看出,总糖、总酸和单宁含量随酶解温度的增大而增加,当温度由 30 ℃ 升至 50 ℃ 时,增加幅度较大,温度大于 50 ℃ 后,总糖和总酸含量仍继续增加,但增加幅度有所下降,单宁含量下降. 果胶酶的作用温度为 15 ℃~55 ℃,因此,酶解适宜温度选 50 ℃.

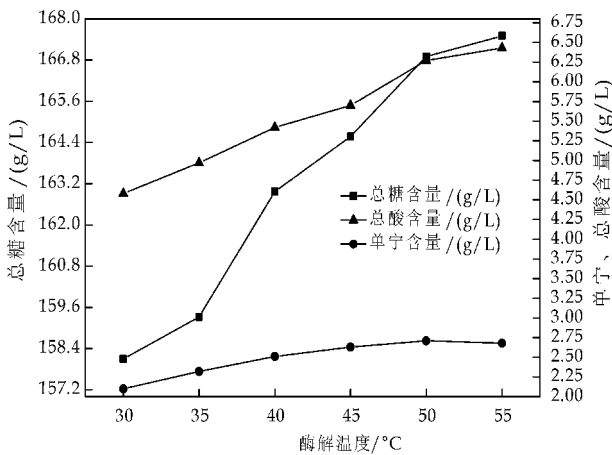


图 5 酶解温度对总糖、总酸和单宁含量的影响

2.7 酶解条件的正交试验优化

以上对影响酶法提取海红果枣汁的单因素进行了考察,除了第一个单因素试验原料比对总糖、总酸和单宁含量影响外,在单因素试验条件的选择上均采用了前面单因素试验得到的适宜条件,单因素试验进行到最后一个即酶解温度的单因素试验时所得到的应该是较优的酶解法复合果汁提取的条件,但是,上述试验中对于各种不同因素之间的交互作用考虑不够,因此,在上述单因素试验基础上进行海红果枣汁酶法提取的正交试验,正交试验的因素水平表如表 1 所示.

表 1 酶解正交试验因素水平

水平	因素			
	原料比 A	料水比 B	酶解时间 C /h	酶解温度 D /℃
1	1 : 3	1 : 3	36	45
2	1 : 4	1 : 4	48	50
3	1 : 5	1 : 5	60	55

表 2 为酶解正交试验结果与方差分析表,试验

中考察指标多于 1. 为尽量客观反映各个因素之间的关系及因素水平对总糖、总酸和单宁含量的影响,采用综合加权评分法,根据指标因素对酶法浸提工艺影响的贡献大小的差异分配不同的权重系数,即总糖含量为 0.5 g/L,总酸含量为 0.25 g/L,单宁含量为 0.25 g/L. 各试验号按下式评分:综合评分=(0.5×总糖含量/169.70+0.25×总酸含量/6.95+0.25×单宁含量/2.76)×100.

比较各因素极差可知,影响总糖、总酸和单宁含量综合评分的各因素顺序依次为 $B>A>C>D$,即料水比>原料比>酶解时间>酶解温度. 果胶酶添加量为 0.7 g/L. 表 3 为方差分析结果,它

表明料水比对总糖、总酸和单宁含量综合评分影响显著. 通过直观分析最优组合为 $A_2B_1C_2D_3$,其总糖、总酸和单宁含量分别为 169.70 g/L、6.63 g/L 和 2.73 g/L. 再根据各因素的均值确定最优组合为 $A_1B_1C_3D_3$. 对 $A_1B_1C_3D_3$ 进行验证试验,即原料比 1:3,料水比 1:3,酶解时间 60 h,酶解温度 55℃,其总糖、总酸和单宁含量分别为 150.77 g/L、6.99 g/L 和 2.91 g/L. 综合考虑到总糖、总酸和单宁含量,调整各因素的水平组合为 $A_2B_1C_2D_3$,即原料比 1:4,料水比 1:3,酶解时间 48 h,酶解温度 55℃.

表 2 酶解正交试验结果

试验号	A	B	C	D	总糖含量 /(g/L)	总酸含量 /(g/L)	单宁含量 /(g/L)	综合评分
1	1	1	1	1	143.37	6.95	2.76	92.24
2	1	2	2	2	133.92	6.88	2.59	87.67
3	1	3	3	3	125.14	6.04	2.27	79.16
4	2	1	2	3	169.70	6.63	2.73	98.58
5	2	2	3	1	136.54	6.22	2.23	82.80
6	2	3	1	2	105.46	5.01	2.08	67.93
7	3	1	3	2	166.95	6.07	2.51	93.76
8	3	2	1	3	132.21	5.80	2.02	78.11
9	3	3	2	1	115.83	4.66	1.66	65.93
均值 1	86.357	94.860	79.427	80.323				
均值 2	83.103	82.860	84.060	83.120				
均值 3	79.267	71.007	85.240	85.283				
极差	7.090	23.853	5.813	4.960				

表 3 方差分析

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 值	显著性
原料比	75.572	2	2.037	19.000	
料水比	853.483	2	23.003	19.000	*
酶解时间	56.655	2	1.527	19.000	
酶解温度	37.103	2	1.000	19.000	
误差	37.10	2			

3 结论

以海红果干为辅料与大枣一起进行酶法提汁,可以弥补纯枣汁低酸缺单宁的不足. 在复合汁酶法浸提中,综合考虑总糖对酒精度的影响、总酸和单宁含量对酒的口感等品质的影响,通过单因素实验确定果胶酶添加量为 0.7 g/L,采用正交试验对酶解工艺条件进行优化,因素影响大小顺序为:料水比>原料比>酶解时间>酶解温度,其适宜提汁条件为:原料比 1:4,料水比 1:3,酶解时间 48 h,酶解温度 55℃,在此条件下总糖、总酸和单宁含量分别可达 169.70 g/L、6.63 g/L 和 2.73 g/L,增加枣

汁酸度,补充了枣汁中的单宁. 产品颜色清亮果香浓郁,是优质的枣酒生产原料.

参考文献

[1] 鲍智鸿,胡小松. 海红(干果)果茶工艺与配方研究[J]. 中国农学报,1999,16(4):34-36.
[2] 吴彩萍,罗茂珍. 偏关海红果[J]. 山西果树,2003,24(3):21-23.
[3] 王永熙,白与年. 府谷海红子[J]. 果树科学,1995,12(增刊):153-154.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0117-04

三种银杏基因组 DNA 提取方法的比较

钱卫东¹, 周颖欣¹, 龚国利¹, 蔡长龙², 吴启航¹, 张 雨¹

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安工业大学 光电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为获得银杏基因组 DNA 的最佳提取方法, 本文以银杏嫩叶为研究对象, 利用传统 CTAB 法、改良 CTAB 法、改良 SDS 法等方法提取银杏基因组 DNA, 进而利用凝胶电泳法、紫外分光光度法、PCR 扩增等方法分析提取效率和质量, 确定最适合银杏基因组 DNA 的提取方法。结果表明, 改良 CTAB 法对银杏基因组 DNA 提取效果最佳, 为 3 种方法中最适合提取银杏基因组 DNA 的方法。

关键词:银杏; 基因组 DNA; 提取; 改良 CTAB 法

中图分类号:R285.5 **文献标志码:**A

Comparison of three extraction methods of genomic DNA of *Ginkgo biloba* L.

QIAN Wei-dong¹, ZHOU Ying-xin¹, GONG Guo-li¹,
CAI Chang-long², WU Qi-hang¹, ZHANG Yu¹

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract:In order to obtain a suitable extraction method of genomic DNA from *Ginkgo biloba* leaves, here the method of traditional CTAB, improved CTAB method, improved SDS method were investigated to extract genomic DNA of *Ginkgo biloba*. To assess the quality of DNA extraction, gel electrophoresis, UV spectrophotometry and PCR amplification were used to analyze the genomic DNA of *Ginkgo biloba* L. The results show that the quantity and the quality of the DNA extracted by the improved CTAB is high enough to perform PCR hundreds of PCR-based reactions and also to be used in other DNA manipulation techniques.

Key words:*Ginkgo biloba* L.; genomic DNA; extraction; optimized CTAB

0 引言

银杏(*Ginkgo biloba* L.), 为银杏科、银杏属落

叶乔木。银杏树, 又名白果树, 生长较慢, 寿命极长, 是现存种子植物中最古老的孑遗植物, 同时也是地球上最古老的植物之一^[1]。银杏内酯(*Ginkgol-*

* 收稿日期:2015-04-16

基金项目:国家自然科学基金青年项目(3100040); 西安工业大学陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室开放基金项目(ZSKJ201405)

作者简介:钱卫东(1980—), 男, 安徽芜湖人, 副教授, 博士, 研究方向:高附加值天然产物资源开发与利用

ides),为二萜酯类化合物,是药用植物银杏的主要活性成分之一^[2].研究表明,银杏内酯具有特殊的药理活性,包括银杏内酯 A、B、C、J 和 M 等,其中银杏内酯 B 被认为是迄今为止最好的血小板活化因子(platelet activating factor,PAF)受体拮抗剂,在中枢神经系统和心血管系统疾病中均有广泛的应用^[3-6].

近年来,随着心脑血管发病率的增加,银杏内酯的临床需求量也在逐年扩大,致使银杏野生资源急剧下降,现已被列为国家三级野生保护药材,因此为保护药源及寻求、开发银杏内酯新的药源途径,其分子层面遗传背景解析是十分必要的^[7].

基因组 DNA 的提取是进行遗传背景解析、代谢途径研究的基础,因此,高效快速的提取高质量高纯度的基因组 DNA,是进一步研究的关键因素之一.研究通过比较传统 CTAB 法^[8]、改良 SDS 法^[9]及针对银杏改良 CTAB 法^[10-12]等三种不同银杏基因组 DNA 提取效率,进一步探索适合药用植物银杏的基因组 DNA 的提取方法,为银杏内酯遗传背景解析、代谢途径开发提供进一步有力的研究依据.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 实验材料

银杏嫩叶:于陕西科技大学校园采摘,自来水冲洗,微晾,-20℃保存.

1.1.2 仪器及试剂

仪器:冷冻离心机(sigma)、漩涡混合仪(lab-net)、电泳仪(Bio-Rad)、PCR(Bio-Rad)、凝胶成像分析系统(UVP).

所有化学试剂均由天津市科密欧化学试剂有限公司提供.Taq 酶、18S 引物等生物试剂均由上海生工生物公司提供.

1.2 方法

1.2.1 传统 CTAB 法

称取 0.2 g 银杏嫩叶,剪碎,液氮研磨至粉状,加入 1 mL 65℃预热的 CTAB 缓冲液(2% CTAB, 0.1 mol/L Tris-HCl, 0.02 mol/L EDTA, 1.4 mol/L NaCl, pH8.0, 2% β -巯基乙醇),混匀,0.5 mL EP 管分装,于 65℃温浴 1 h.等体积加入氯仿-异戊醇(24:1),充分混匀,于 4℃下 12 000 rpm 离心 10 min.取上清,再以 1/10 体积的 CTAB/NaCl 混匀,以氯仿-异戊醇(24:1)再次抽

提,离心,取上清.加入等体积 CTAB 沉淀液,混匀,4℃下 3 000 rpm 离心 5 min.弃上清,TE 悬浮沉淀,等体积加入异丙醇,沉淀,4℃12 000 rpm 离心 15 min,得 DNA.70%乙醇洗涤 DNA 沉淀,烘干,0.1 mL TE 溶解,4℃保存备用.

1.2.2 改良 SDS 法

取银杏嫩叶 0.2 g,液氮研磨至粉状,加入 1 mL SDS 缓冲液(1% SDS, 0.05 mmol/L Tris-HCl, 0.05 mmol/L EDTA, 0.5 mol/L NaCl, pH8.0, 2% β -巯基乙醇),轻轻摇匀,0.5 mL EP 管分装,于 65℃水浴 30 min.取水浴后样品立即置于冰上,加入 1/4 体积的 5 mol/L NaAc 溶液,静置 30 min,4℃下 10 000 rpm 离心 20 min;取上清,等体积加入异丙醇,-20℃放置 30 min,4℃下 12 000 rpm 离心 20 min.取沉淀,TE 溶解,等体积加入氯仿-异戊醇(24:1),摇匀,4℃下 10 000 rpm 离心 10 min;取上清,1/10 体积加入 3 mol/L NaCl 和 1/3 体积预冷的异丙醇,静置,沉淀 DNA,离心,取 DNA 沉淀;70%乙醇洗涤 3 次,烘干,0.1 mL TE 溶解,4℃保存,备用.

1.2.3 改良 CTAB 法

取 0.2 g 保存嫩叶,剪碎,液氮研磨至粉状,加入 1 mL 65℃预热 2% CTAB 缓冲液(2% CTAB, 0.1 mol/L Tris-HCl, 0.02 mol/L EDTA, 1.4 mol/L NaCl, pH8.0, 2% β -巯基乙醇, 2% PVP),研磨均匀,0.5 mL EP 管分装,置 65℃水浴 60 min,10 min 颠倒摇匀一次.冰上冷却 10 min,等体积加入氯仿-异戊醇(24:1),轻轻震荡摇匀至乳白色 2~3 min,7 000 rpm 离心 10 min,重复 2~3 次.取上清,等体积加入-20℃预冷异丙醇,颠倒混匀 30 s,至白色絮状物析出,置-20℃冰箱冷却 30 min,12 000 rpm,4℃离心 10 min.取沉淀,以含 NaAc 的 70%乙醇悬浮沉淀,置 30 min,于 12 000 rpm 离心 10 min,弃上清.以 70%乙醇洗涤沉淀 30 min,重复 2~3 次,离心,收集沉淀,烘干,得 DNA,TE 溶解,4℃保存,备用.

1.3 基因组 DNA 检测

(1)凝胶电泳检测:分别将 3 个 DNA 提取样品,在上样量保持一致的情况下,以 1%琼脂糖凝胶电泳检测定.

(2)纯度检测:分别将 3 个 DNA 提取样品稀释 100 倍,利用紫外分光光度计测定 OD₂₆₀ 及 OD₂₈₀ 值,获得 OD₂₆₀/OD₂₈₀ 比值,以检测其 DNA 纯度.

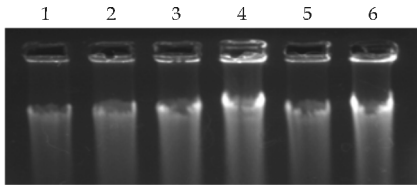
(3)浓度检测:分别取 3 个 DNA 样品一定体积,利用微量紫外分光光度仪检测其浓度。

(4)PCR 检测:将三个所提 DNA 样品以真核生物 18S 为分子标记进行 PCR 扩增,引物序列为 18S-R: 5'-TCCTCAAATGACCAAGTTTG-3'; 18S-F: 5'-GGAAGGGRTGTATTTATTAG -3'。

2 结果与讨论

2.1 电泳检测结果分析

将三种方法所得 DNA 样品分别取 5 μL,利用 1%琼脂糖凝胶进行电泳检测,对其定性分析.电泳检测结果见图 1 所示。



1、2 为改良 SDS 法;3、5 为传统 CTAB 法;4、6 为改良 CTAB 法

图 1 三种方法的 DNA 凝胶电泳检测

图 1 结果显示,此三种方法均可从银杏叶中提取 DNA,不同的方法其条带亮度及拖尾情况均有所不同.其中以改良 CTAB 法 DNA 条带亮度最大,传统的 CTAB 法次之,SDS 法亮度最小;而传统的 CTAB 法条带拖尾最为严重,改良后的 SDS 法次之,而改良 CTAB 法几乎没有拖尾.结果表明,采用改良 CTAB 法提取银杏 DNA 效果最好。

2.2 DNA 纯度检测

DNA 纯度可用 OD₂₆₀/OD₂₈₀ 的比值来表示,当比值接近 1.8 时,表明 DNA 纯度最好;当比值小于 1.7 时,表明 DNA 中存在酚多糖及蛋白质污染;当比值大于 1.9 时,表明样品中存在 RNA 等污染.分别取一定量的三个银杏 DNA 样品,稀释 100 倍,以紫外分光光度法分别检测其 OD₂₆₀ 及 OD₂₈₀ 值,计算 OD₂₆₀/OD₂₈₀ 比值,结果见表 1 所示。

表 1 三种方法 DNA 样品纯度检测

样品	OD ₂₆₀	OD ₂₈₀	OD ₂₆₀ /OD ₂₈₀
传统 CTAB 法	0.043 2	0.019 8	2.18
改良 SDS 法	0.039 1	0.024 7	1.58
改良 CTAB 法	0.067 5	0.036 7	1.84

由表 1 可知,传统的 CTAB 法 OD₂₆₀/OD₂₈₀ 的比值为 2.18,远远大于 1.7,可能是因为大量的 RNA 杂质存在,从而导致其吸光比值较大;改良 SDS 法 OD₂₆₀/OD₂₈₀ 的比值为 1.58,远远小于 1.7,可能是因为提取 DNA 过程中大量的酚多糖及蛋

白质没有去除干净,而导致比值偏小;而针对银杏改良后的 CTAB 法 OD₂₆₀/OD₂₈₀ 的比值为 1.84,趋近于 1.8,表明所提 DNA 纯度较好,适合于进行下一步的分子生物学研究。

2.3 DNA 浓度检测

分别取三个 DNA 样品一定体积,利用微量紫外分光光度仪检测其浓度,结果见表 2 所示。

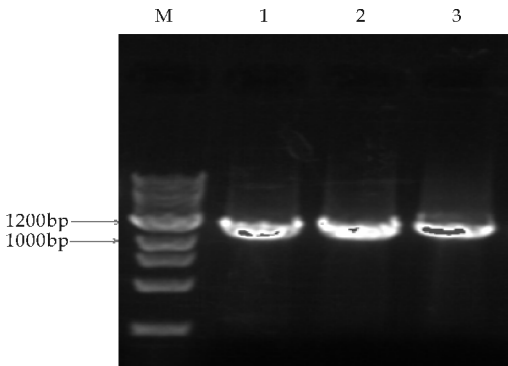
表 2 三种方法 DNA 样品浓度检测

样品	浓度/(ng/μL)
传统 CTAB 法	2 024.6
改良 SDS 法	1 547.1
改良 CTAB 法	2 673.2

由表 2 可知,利用改良 SDS 法提取 DNA 浓度为 1 547.1 ng/μL,为三种方法 DNA 提取浓度最低的一个;利用传统 CTAB 法次之,DNA 浓度可达 2 024.6 ng/μL;而针对银杏改良 CTAB 法 DNA 浓度最高可达 2 673.2 ng/μL,为三种方法中提取浓度最高的一个.结果表明,改良 CTAB 法所提银杏 DNA 浓度最大。

2.4 PCR 检测^[13]

以 18S 为分子标记,对三种方法所提 DNA 样品进行 PCR 扩增.反应程序为:94 ℃ 预变性 4 min;94 ℃ 变性 30 s,58 ℃ 退火 45 s,72 ℃ 延伸 1 min,30 个循环;72 ℃ 延伸 7 min;4 ℃ 保存;反应体系为:2 × Taq PCR MasterMix 10 μL,模板 DNA 1 L(稀释 10 倍),引物各 1 μL(100 μmol/μL),去离子水补至 20 μL.琼脂糖凝胶电泳检测扩增结果如图 2 所示。



M 为 2000bp Marker;1~3 银杏基因组 DNA 分别来源于传统 CTAB 法、改良 CTAB 法、改良 SDS 法

图 2 三种 DNA 提取方法 PCR 检测

结果表明:三种提取方法所得银杏 DNA 作为扩增模板,经 PCR 均可得到目的片段,其中针对银杏改良后的 CTAB 法较其它两种方法,DNA 扩增后所得片段条带亮度略大。

3 结论

实验通过三种银杏基因组 DNA 提取方法的比较,其结果表明,传统 CTAB 法虽然在 DNA 提取浓度上有较大优势,但其存在 DNA 样品有一定量 RNA 等物质污染问题;SDS 法在三种方法中提取效果最差,样品提取浓度较小,且有大量酚多糖、蛋白等杂质存在;而针对银杏改良 CTAB 法是最适合银杏基因组 DNA 提取方法,其提取纯度 OD₂₆₀/OD₂₈₀ 值可达 1.84,是三种方法中样品纯度最高的一组,且其提取浓度也较为理想,DNA 浓度可达 2 024.6 ng/ μ L.

银杏基因组 DNA 提取关键技术在于酚多糖、蛋白及 RNA 等杂质的去除. PVP(聚乙烯吡咯烷酮)是去除酚多糖类物质的关键物质;氯仿-异戊醇溶液是蛋白抽提的有效方法. 实验中针对银杏改良 CTAB 法,通过在传统 CTAB 法中加入少量 PVP 缓冲液,排出多糖及多酚物质的污染^[14,15],再结合氯仿-异戊醇(24 : 1)溶液的多次重复抽提,最后利用 NaAc 高盐、异丙醇等高效沉淀及 RNA 酶彻底去质,得到高纯度高质量的银杏基因组 DNA.

研究表明,银杏改良 CTAB 法适合银杏基因组 DNA 的高效提取,是一种较为实用、简单、经济、高效、安全的银杏基因组 DNA 提取方法.

参考文献

[1] 刘万宏,陈 敏,廖志华,等. 银杏内酯的生物合成途径及生物技术研究进展[J]. 中草药,2007,38(6):941-945.
[2] 胡清文. 银杏内酯的提取分离及药理作用研究[D]. 济南: 山东大学,2012.
[3] Jacobs B P, Browner W S. Ginkgo biloba: A living fossil [J]. Am J Med,2000,108:341-342.

[4] Grypioti A D, Kostopaniagiotou G, Demopoulos C A, et al. Platelet activating factor (PAF) antagonism with ginkgolide B protects the liver against acute injury. importance of controlling the receptor of PAF[J]. Digestive Diseases and Sciences,2008,53(4):1 054-1 062.
[5] Yue Lin, Ru Wang, Xin Wang, et al. Effects of ginkgolide B on neuronal discharges in paraventricular nucleus of rat hypothalamic slices [J]. Neuroscience Bulletin, 2008, 24 (6):345-350.
[6] Bilia A R. Ginkgo biloba[J]. Fitoterapia,2002,73(3):276-279.
[7] Schwarz M K. Terpen-biosynthese in *Ginkgo biloba*: Eine • berraschende Geschichte[D]. Switzerland: ETH Zrich, 1994.
[8] Clark M S. 植物分子生物学—实验手册[M]. 顾红雅,翟礼嘉. 北京:高等教育出版社,1998:4-7.
[9] 单 志,吴宏亮,李成磊,等. 改良 SDS 法提取多种植物基因组 DNA 研究[J]. 广东农业科学,2011,47(8):113-115.
[10] 闫庆祥,黄东益. 利用改良 CTAB 法提取木薯基因组 DNA[J]. 中国农学通报,2010,26(4):30-32.
[11] Porebski S, Bailey L G, Baum B R. Modification of a CTAB DNA extraction protocol for plants containing high polysaccharide and polyphenol components [J]. Plant Molecular Biology Report,1997,15:8-15.
[12] Gryson N, Messens K, Dewettinck K. Evaluation and optimisation of five different extraction methods for soy DNA in chocolate and biscuits extraction of DNA as a first step in GMO analysis[J]. J Sci Food Agric(0022-5142),2004,84:1 357-1 363.
[13] 杜黎明,毛伟海,包崇来,等. 茄子基因组 DNA 提取及 ISSR-PCR 反应体系优化[J]. 农业生物技术学报,2007, 15(4):723-724.
[14] 黄晓丹,张云贵,应铁进,等. 高质量植物基因组 DNA 的提取[J]. 植物生理学通讯,2006,4(2):311-314.
[15] 杨泽民,章 群. 金藻基因组 DNA 的提取与 PCR 扩增 [J]. 生物学杂志,2008,25(1):60-63.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0121-06

黑果枸杞内生真菌 RER4 化学成分研究

杨秀芳, 王鹏飞, 马养民

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

摘 要:根据形态学特征和 ITS 序列对分离自黑果枸杞根部的内生真菌 RER4 进行鉴定, 结果该真菌鉴定为米曲霉(*Aspergillus oryzae*). 采用大米固体培养基对 RER4 进行发酵, 利用多种色谱方法从乙酸乙酯提取物中分离纯化得到 8 个化合物, 借助 ESI-MS、NMR 等波谱技术鉴定其结构分别为: 麦角甾醇(1)、尿黑酸内酯(2)、6-柠檬酸甲酯(3)、琥珀酸(4)、1,5-柠檬酸二甲酯(5)、赤藓醇(6)、甘露醇(7)、阿拉伯糖醇(8). 其中化合物尿黑酸内酯首次从米曲霉发酵物中分离得到.

关键词:黑果枸杞; 内生真菌; 米曲霉; 化学成分; 结构鉴定

中图分类号:R932 **文献标志码:**A

Chemical constituents of endophytic fungi RER4 from *Lycium ruthenicum*

YANG Xiu-fang, WANG Peng-fei, MA Yang-min

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

Abstract: The fungus strain RER4 isolated from the root of *Lycium ruthenicum*. Was identified as *Aspergillus oryzae* by its morphological characteristics and internal transcribed spacer (ITS) sequence analyses. Solid state fermentation was used to culture the endophytic fungi RER4 on the rice medium, 8 compounds were isolated and purified from the ethyl acetate extract of endophytic fungi RER4 by various chromatographic methods and their structures were ergosterol, 5-hydroxy-benzofuran-2 (3H)-one, 3-hydroxy-3-(methoxycarbonyl) pentanedioic acid, succinic acid, 2-hydroxy-4-methoxy-2-(2-methoxy-2-oxoethyl)-4-oxobutanedioic acid, erythritol, mannitol, adonitol by ESI-MS and NMR. Among compound 5-hydroxy-benzofuran-2(3H)-one was firstly isolated from the medium of *Aspergillus oryzae*.

Key words: *Lycium ruthenicum*; endophytic fungi; *Aspergillus oryzae*; chemical constituents; structural elucidation

* 收稿日期:2015-03-21
基金项目:教育部高等学校博士学科点专项基金项目(20116125110001)
作者简介:杨秀芳(1963—),女,陕西铜川人,教授,研究方向:天然产物加工

0 引言

黑果枸杞(*Lycium ruthenicum*)为茄科枸杞属植物^[1],是我国西北荒漠地区一种特有的野生植物资源^[2].据《四部药典》、《晶珠本草》等藏药经典记载,其味甘,性平,用于治疗心热病,心脏病,月经不调,停经等病症,属于传统藏药^[3].

植物内生真菌是一个多样性十分丰富的生物类群,其物种丰富,数量庞大,可产种类繁多、结构新颖的次生代谢产物^[4].现代研究表明,一些内生真菌的次生代谢产物具有与宿主植物代谢产物相同或相似的化学结构和生物活性,而有些则是具有药用生物活性的其它代谢产物,且极有可能是未被开发的新化合物^[5].因此,对这类相对未被开发的微生物资源进行化学成分研究,从中分离具有药用价值的次生代谢产物及潜在生物活性的化合物不仅能够丰富人类的药物宝库,还能够缓解由于过度开采药用植物带来的资源危机.因而引起人们的广泛关注,成为目前研究的热点之一.

对黑果枸杞内生真菌研究仅限于本课题组,分离得到 81 株内生真菌^[6],其中对内生真菌 E21、R43 已进行分离研究^[7,8].本研究以一株分离自黑果枸杞根部的真菌米曲霉(*Aspergillus oryza*,编号 RER4)为研究对象,对其发酵产物进行分离,得到 8 个化合物.本研究完善了对黑果枸杞内生真菌的研究,为进一步开发利用黑果枸杞内生真菌奠定了一定的工作基础.

1 材料与方法

1.1 菌株

菌株 RER4 分离自甘肃省靖远县的黑果枸杞植物的根部,经纯化培养后以 PDA 斜面培养基 4℃保存于本实验室.四株活性测试细菌大肠杆菌、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草芽孢杆菌由本实验室保存.

1.2 仪器、培养基及试剂

AVANCEIII-400 超导核磁波谱,瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司;Bruker-avance III-400Hz,德国布鲁克公司;SGWX-4 显微熔测定仪,北京市科仪电光仪器厂;200-300 目柱色谱硅胶,青岛海洋化工厂;薄层色谱硅胶,青岛海浪硅胶干燥剂厂;SephadexLH-20 柱色谱凝胶,上海浩然生物技术有限公司.

PDA 培养基:马铃薯(去皮)200.0 g,葡萄糖 20 g,琼脂 18 g,水 1 000 mL.察氏培养基:琼脂 1.5~2.0 g,蔗糖 3 g,NaNO₃ 0.3 g,K₂HPO₄ 0.1 g,KCl 0.05 g,FeSO₄ 0.001 g,MgSO₄·7H₂O 0.05 g,蒸馏水 100 mL,pH7.0~7.2.以上所用试剂均为国产分析纯试剂.

1.3 内生真菌的分离与纯化

取黑果枸杞根部样品,用自来水洗净表面并晾干,用无菌水冲洗 3 遍,75%酒精浸泡 2 min,之后于 2%的次氯酸钠溶液浸泡 1 min,随后用 75%酒精浸泡 1 min,再用无菌水清洗,用滤纸吸干表面水分备用.将组织切块,置于 PDA 培养基中,28℃恒温培养.待菌丝长出后,挑取尖端菌丝转接至新的培养基上,几次纯化后得到共附生真菌并转接到试管斜面上保存备用.

1.4 菌种鉴定

1.4.1 形态学鉴定

将供试菌株 RER4 接种于 PDA 平板上,置于 28℃培养 3~7 d,观察记录菌落、菌丝生长状态、培养基基底有无染色和孢子形态等特征,以其作为依据进行鉴定^[9].

1.4.2 分子生物学鉴定

将活性菌株 RER4 接种于察氏液体培养基中,28℃、120 rpm 培养 3 d 后过滤,过滤后得到菌丝体.利用 CTAB 法提取菌丝体基因组 DNA,采用 1%琼脂糖凝胶电泳检测其纯度和浓度.以提取到的基因组 DNA 为模板,通过引物 ITS1(5'-TC-CGTAGGTGAACCTGCGG-3')以及 ITS4(5'-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3')进行扩增目标菌株 18S rDNA 区域.

PCR 反应体系为:Template(基因组 DNA) 0.5 μL,5×Buffer(with Mg²⁺) 2.5 μL,dNTP(各 2.5 mM) 1 μL,ITS1(10 μM) 0.5 μL,ITS4(10 μM) 0.5 μL,加双蒸馏水至 25 mL.

PCR 循环程序为:98℃进行预变性 3 min,后在 98℃下变性 25 s,在 55℃下退火 25 s,72℃延伸 1 min,持续 30 个循环后,72℃修复延伸 10 min,4℃下终止反应保存待用.

取 5.0 μLPCR 扩增产物,用 EB(Ethidium bromide,溴化乙锭)染色,在 1%琼脂糖溶液中电泳,150 V、100 mA 条件下观察 20 min,记录电泳结果.将 PCR 产物电泳条带切割后,用 PCR 引物进行测序.将得到的 ITS 序列在 Genban(<http://>

ncbi.nlm.nih.gov/blast) 中进行 Blast 分析, 用 MEGA5.0(邻接法 Neighbor-Joining)构建系统发育树. 对分离菌株与数据库中登陆的近源菌株系统发育树关系进行分析^[10].

1.5 发酵和代谢产物分离

1.5.1 内生真菌的发酵

将活化后的菌株 RER4 接种在 PDA 培养基上, 28 ℃ 下培养, 待长满培养基后, 用打孔器制成直径为 6 mm 的菌饼, 按每 100 mL 察氏培养基中接种 1 个菌饼的量, 接种 2 L, 在 28 ℃、120 rpm 的摇床中振荡 6 d. 将上述种子液按培养基 10% 的量加入灭菌后的大米培养基中, 在室温下静置培养 28 d.

1.5.2 代谢产物的提取

将风干的固体发酵物用乙酸乙酯萃取后减压浓缩得 240 g 提取物, 提取物采用硅胶柱色谱分离, 以石油醚、石油醚/乙酸乙酯、乙酸乙酯/甲醇、甲醇为溶剂进行梯度洗脱, 得到 5 个组分(Fr. 1-Fr. 5).

1.5.3 各组分抑菌试验

采用滤纸片法对上述 5 个组分进行抑菌活性测试, 结合化学成分预实验, 确定分离纯化的组分,

分离代谢产物.

1.5.4 代谢产物的分离及结构鉴定

在活性测试的基础上, 对活性高的组分以石油醚/乙酸乙酯、乙酸乙酯/甲醇梯度洗脱, 各组分多次使用硅胶柱层析、凝胶柱层析、重结晶等手段获得单体纯品化合物, 所有化合物经¹H-NMR 和¹³C-NMR 分析, 并与文献数据对比, 确定其结构.

2 结果与讨论

2.1 菌株 RER4 的鉴定

首先对 RER4 进行形态学鉴定. 其菌落外观为黑褐色, 边缘为白色菌丝, 在 PDA 培养基中无色素产生. 显微镜下观察, RER4 菌丝发达多枝, 具有大而饱满的孢子囊, 孢子密集而且易散落, 因此初步确定内生真菌为曲霉属真菌(如图 1 所示). 其次对其进行分子生物学鉴定, 经 PCR 扩增后得到的 ITS 序列长 576 bp, 该序列与米曲霉(*Aspergillus oryzae*)序列(HQ285587.1)的同源性为 99%, 进化树(图 2)显示, RER4 与米曲霉聚在一支, 支持率为 100%. 综合形态学特征和 ITS 序列分析结果, 最终确定 RER4 为米曲霉(*Aspergillus oryzae*), Genbank 登录号为 KF198066.

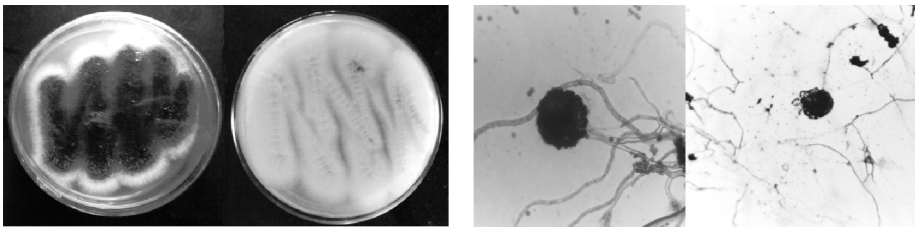


图 1 内生真菌 RER4 形态学特征

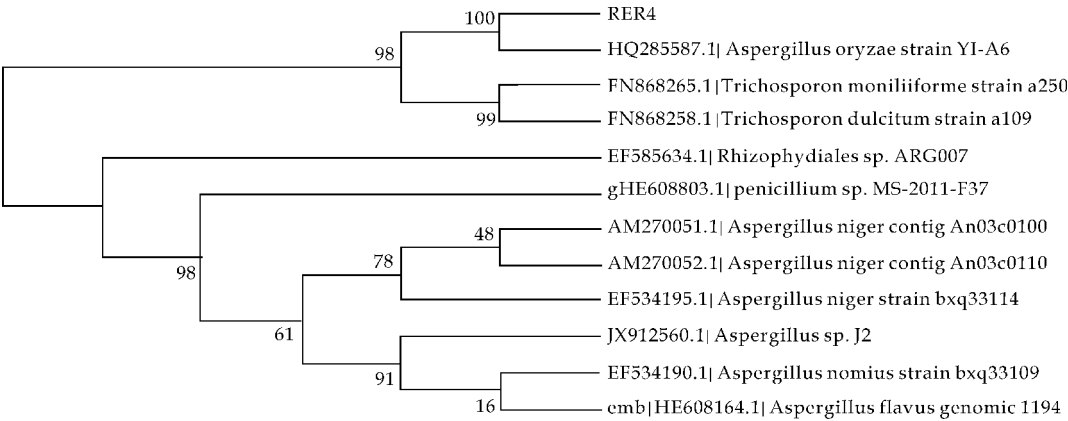


图 2 基于 18S rDNA-ITS 序列的菌株 RER4 系统进化树

表 1 RER4 代谢产物不同组分抑菌活性

测试组分	测试菌			
	大肠杆菌	绿脓杆菌	金黄色葡萄球菌	枯草芽孢杆菌
Fr. 1	—	—	—	—
Fr. 2	+++	+++	++	+++
Fr. 3	++	+++	++	+++
Fr. 4	++	+	—	++
Fr. 5	+	—	—	—

注 —:无活性, $\Phi < 6\text{ mm}$;+:活性较弱, $6\text{ mm} < \Phi < 10\text{ mm}$; ++:活性中等, $10\text{ mm} < \Phi < 16\text{ mm}$; +++:活性好, $16\text{ mm} < \Phi < 26\text{ mm}$

2.2 发酵提取物的抑菌活性

采用滤纸片法,将 5 个组分对 4 株细菌进行抑菌活性测试,测试结果见表 1. 测试结果表明:5 个组分对 4 株细菌生长表现出不同程度的抑制作用,其中 Fr. 2、Fr. 3 以及 Fr. 4 对于 4 株细菌生长抑制作用较强. 结合化学成分分析结果,确定 Fr. 2、Fr. 3 和 Fr. 4 为分离对象.

2.3 代谢产物的结构鉴定

从黑果枸杞内生真菌 RER4 发酵物的乙酸乙酯萃取物 Fr. 2、Fr. 4 中共分离出 8 个单体化合物(Fr. 3 分离的化合物另行报道),利用波谱技术结合理化性质对这 8 个化合物进行了结构鉴定,结果如下:

(1)化合物 1

白色针状结晶(甲醇),mp:127.4℃~128.1℃,Lieberman-Burchard 反应为阳性,¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃)δ:3.66(1H,m,H-3),5.59(1H,d,*J*=3.2 Hz,H-6),5.40(1H,t,*J*=2.0 Hz,H-7),0.65(3H,s,H-18),0.95(3H,s,H-19),1.05(3H,d,*J*=6.5 Hz,H-21),5.21(2H,m,H-22,23),0.85(6H,t,*J*=6.4 Hz,H-26,27),0.93(3H,d,*J*=6.9 Hz,H-28);¹³C-NMR(100 MHz,CDCl₃)δ:38.38(C-1),31.99(C-2),70.47(C-3),40.79(C-4),139.79(C-5),119.59(C-6),116.29(C-7),141.40(C-8),46.23(C-9),37.03(C-10),21.12(C-11),39.07(C-12),42.82(C-13),54.56(C-14),23.01(C-15),28.32(C-16),55.70(C-17),12.06(C-18),17.63(C-19),40.47(C-20),21.12(C-21),135.58(C-22),131.97(C-23),42.82(C-24),33.09(C-25),9.67(C-26),19.98(C-27),16.29(C-28). 以上数据与文献[11]报道的基本一致,故确定化合物 1 为麦角甾醇. 结构式如图 3 所示.

(1)化合物 2

橘色针状晶体(甲醇),mp:137.2℃~139.5℃,负源 HRESI-MS:*m/z*,[*M*-H]⁻=149.023 9,

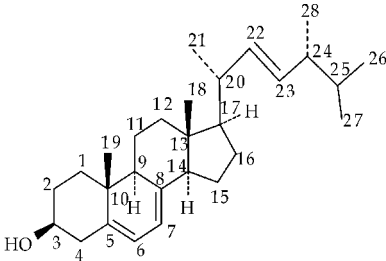


图 3 麦角甾醇

提示化合物的分子量为 150.031 6,推测化合物的分子式为 C₈H₆O₃,不饱和度为 6.¹H-NMR(400 MHz,DMSO-*d*₆)δ:3.85(2H,s,H-3),6.76(1H,d,*J*=3.2 Hz,H-6),5.40(1H,t,*J*=2.0 Hz,H-7),0.65(3H,s,H-18),0.95(3H,d,*J*=2.4 Hz,H-5),9.35(1H,s,6-OH),6.66(1H,dd,*J*=8.6,2.4 Hz,H-7),6.97(1H,d,*J*=8.6 Hz,H-8);¹³C-NMR(100 MHz,DMSO-*d*₆)δ:33.73(C-2),112.26(C-3),147.18(C-4),114.60(C-5),110.99(C-6),154.32(C-7),125.57(C-8). 以上数据与文献[12]报道基本一致,结合 HMBC 确定化合物 2 为尿黑酸内酯,其结构如图 4 所示.

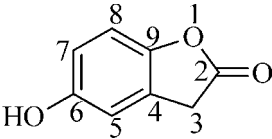


图 4 尿黑酸内酯

(3)化合物 3

无色晶体(甲醇),mp:144.8~146.1℃,负源 HRESI-MS:*m/z*,[*M*-H]⁻=205.034 1,化合物的分子量为 206.041 9,分子式为 C₇H₁₀O₇.¹H-NMR(400 MHz,DMSO-*d*₆)δ:12.35(2H,brs,—COOH),5.53(1H,s,—OH),3.62(3H,s,—CH₃O),2.78(2H,d,*J*=15.2 Hz,H-4),2.64(2H,d,*J*=15.2 Hz,H-2).¹³C-NMR(100 MHz,DMSO-*d*₆)δ:171.59(C-1),43.46(C-2),73.37(C-3),43.46(C-4),171.59(C-5),173.89(C-6),52.45(C-7). 以上数据与文献[13,14]基本一致,故确

定化合物 3 为 6-柠檬酸甲酯,结构如图 5 所示.

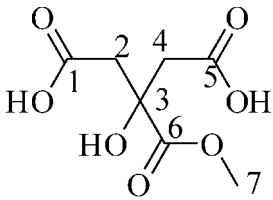


图 5 6-柠檬酸甲酯

(4)化合物 4

无色晶体(甲醇), mp: 184. 9 °C ~ 186. 0 °C, ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12. 16 (1H, s, -COOH), 2. 42 (2H, s, H-2, H-3); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 174. 08 (C-1, C-4), 29. 22 (C-2, C-3), 化合物 4 的核磁数据与文献报道 [15, 16] 的基本一致, 故确定化合物 4 为琥珀酸, 结构如图 6 所示.

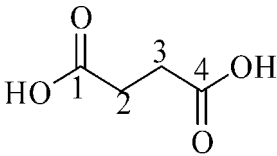


图 6 琥珀酸

(5)化合物 5

无色晶体(甲醇), mp: 95. 2 °C ~ 96. 8 °C. 和化合物 3 的核磁谱图区别在于 ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) 在 δ 3. 57 (6H, s) 处给出了两个甲氧基质子信号. 以上核磁数据与文献 [17, 18] 报道的基本一致, 确定化合物 5 为 1, 5-柠檬酸二甲酯, 其结构如图 7 所示.

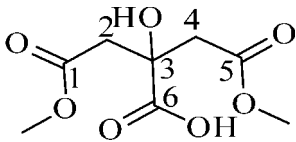


图 7 1,5-柠檬酸二甲酯

(6)化合物 6

无色晶体(甲醇), mp: 125. 2 °C ~ 126. 5 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 4. 38 (4H, s, -OH), 3. 53 (2H, m, H-2, H-3), 3. 36 (4H, m, H-1, H-4); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 72. 51 (C-2, C-3), 63. 28 (C-1, C-4). 化合物 6 核磁数据与文献 [19] 报道的赤藓醇基本一致, 结构如图 8 所示.

(7)化合物 7

白色粉末, mp: 166. 2 °C ~ 167. 9 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 4. 33 (2H, t, *J* = 5. 2 Hz, OH-1, 6), 4. 41 (2H, d, *J* = 5. 2 Hz, OH-2, 5), 4. 14 (2H, d, *J* = 7. 1 Hz, OH-3, 4), 3. 61 (2H, m, H-2,

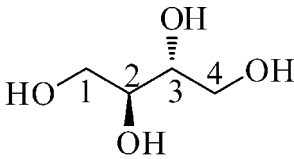


图 8 赤藓醇

H-5), 3. 54 (2H, t, *J* = 7. 7 Hz, H-3, H-4), 3. 42 (4H, m, H-1, H-6); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 63. 82 (C-1, C-6), 69. 66 (C-2, C-5), 71. 29 (C-3, C-4). 化合物 7 的核磁数据与文献 [20] 报道的甘露醇基本一致, 故确定化合物 7 为甘露醇, 结构如图 9 所示.

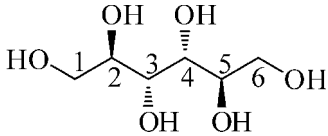


图 9 甘露醇

(8)化合物 8

无色晶体(甲醇), mp: 101. 3 °C ~ 102. 8 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ 4. 19 (1H, d, *J* = 5. 6 Hz, 1-OH), 4. 42 (1H, d, *J* = 5. 6 Hz, 2-OH), 4. 45 (1H, d, *J* = 5. 6 Hz, 3-OH), 4. 32 (1H, t, *J* = 5. 6 Hz, 4-OH), 4. 12 (1H, d, *J* = 6. 8 Hz, 5-OH), 3. 66 (1H, m, H-2), 3. 59 (1H, m, H-3), 3. 45 (1H, m, H-4), 3. 29 (H-1), 3. 41 (H-5). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ 62. 86 (C-1), 70. 47 (C-2), 71. 40 (C-3), 70. 11 (C-4), 63. 68 (C-5). 以上核磁数据与文献 [21] 报道的阿拉伯糖醇基本一致, 故确定化合物 8 为阿拉伯糖醇, 结构如图 10 所示.

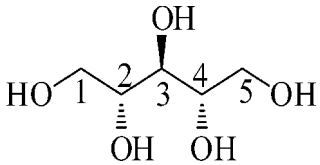


图 10 阿拉伯糖醇

3 结论

根据形态学特征和 ITS 序列分析结果, 把分离自黑果枸杞根部的内生真菌 RER4 鉴定为米曲霉 (*Aspergillus oryzae*). 从其固体发酵产物乙酸乙酯萃取相中得到 5 个组分, 抑菌试验表明, Fr. 2、Fr. 3 以及 Fr. 4 对于细菌生长有较强抑制作用; 从 Fr. 2 及 Fr. 4 中分离得到 8 个化合物, 其中尿黑酸内酯首次从米曲霉发酵物中分离得到, 这一化学成分的获得, 表明植物内生真菌具有丰富多样的次生代谢产物, 是开发新型药物的重要来源, 这对进一

步开发与利用黑果枸杞植物资源奠定了基础.

参考文献

[1] 白红进,汪河滨,褚志强,等. 不同方法提取黑果枸杞多糖的研究[J]. 食品工业科技,2007,28(3):145-146.

[2] 陈红军,侯旭杰,白红进,等. 黑果枸杞中的几种营养成分的分析[J]. 中国野生植物资源,2002,21(2): 55.

[3] 甘青梅,骆桂法,李普衍. 藏药黑果枸杞开发利用的研究[J]. 青海科技,1997,4(1):17-19.

[4] 杨春平,陈华保,吴文君,等. 植物内生真菌次生代谢产物的多样性及潜在应用价值[J]. 西北农业学报,2005,14(2):126-132.

[5] 颜日明,李希茜,汪 涯. 蛇足石杉内生真菌 *Shiraia* sp. Sif14 化学成分及其抑菌活性研究[J]. 天然产物研究与开发,2014,26(9):1 393-1 397.

[6] 王 维,马养民,张弘弛,等. 藏药黑果枸杞内生真菌的分离鉴定及抑菌活性研究[J]. 中国药学杂志,2013,48(4): 23-27.

[7] 王 维,马养民,张弘弛,等. 黑果枸杞内生真菌 E21 菌株次生代谢产物的研究[J]. 中国新药杂志,2013,22(4): 461-464.

[8] 李 婷,马养民,马聪聪,等. 黑果枸杞内生真菌 R43 的代谢产物的研究[J]. 中国新药杂志,2014,23(19):2 298-2 303.

[9] 魏景超. 真菌鉴定手册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1979:129-136.

[10] 董庆霖,陈 博,邢向英,等. 一株蓝藻内生真菌的鉴定及其产物抑菌活性[J]. 化工学报,2011,62(6):1 656-1 661.

[11] 许明峰,沈莲清,王奎武. 雷丸化学成分的研究[J]. 中草药,2011,42(2):251-254.

[12] Somepalli V, Gopala K P, Mothukuri B G, et al. Isoaures; Synthesis and stereo chemical assignments of geometrical isomers[J]. Tetrahedron, 2006, 62(42): 9 855-9 860.

[13] Jayaprakasha G K, Mandadi K K, Poulouse S M, et al. Inhibition of colon cancer cell growth and antioxidant activity of bioactive compounds from *Poncirus trifoliata* (L.) Raf. [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2007, 15(14): 4 923-4 932.

[14] Choi J H, Lee D U. Practical synthesis of novel citryl glycoside, the component of the rhizomes of *Gastrodia elata* [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2008, 29(10): 2 051-2 053.

[15] 张晓琦,石宝俊,李药兰,等. 白头翁地上部分的化学成分研究[J]. 中草药,2008,39(5):651-653.

[16] 朱恩圆,贺 庆,王峥涛,等. 党参化学成分研究[J]. 中国药科大学学报,2001,32(2):94-95.

[17] 刘 果. 三尖杉内生真菌次生代谢产物及抑菌活性的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2013.

[18] 才 谦,刘玉强,马 哲. 中药锦灯笼化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报,2009,26(10):807-810, 817.

[19] 刘英杰,李雨婷,苏 玲,等. 树舌灵芝液体深层发酵菌株体化学成分研究[J]. 中国生化药物杂志,2011,32(5): 360-362.

[20] 马柱坤,戴 源,张蓓蓓,等. 高山大戟化学成分的研究[J]. 西北药学杂志,2012,27(1):1-4.

[21] 高常松,钟惠民,曹俊伟,等. 海洋真菌 zp6 次级代谢产物及其抗真菌活性研究[J]. 中国海洋药物杂志,2012,31(3):7-10.

[4] 霍文兰. ICAP 法测定海红果中微量元素的可行性研究[J]. 食品科技,2006,32(8):237-239.

[5] 贺学林. 海红果树资源的开发与利用[J]. 北方园艺,2003,27(4):32-32.

[6] 黄丽梅. 海红果酒生产工艺的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2014.

[7] 王 玮. 海红果醋加工技术的研究[D]. 内蒙古:内蒙古农业大学,2011.

[8] 孙灵霞,张秋会,陈锦屏. 红枣的营养保健作用及其综合应用[J]. 农产品加工,2008,7(4):55-57,61.

[9] 纪庆柱. 发酵型红枣酒加工工艺的研究[D]. 泰安:山东农业大学,2008.

[10] 陈锦屏,穆启运,田呈瑞. 不同升温方式对烘干枣品质影响的研究[J]. 农业工程学报,1999,15(9):237-239.

[11] 李应彪,童军茂,李开雄. 胡萝卜红枣复合汁的制取工艺[J]. 广州食品工业科技,2000,16(3):28-29.

[12] 董玉新. 红枣醋的生产技术[J]. 农业科技通讯,1999,28(11):34.

[13] 王正泽. 红枣酒的开发[J]. 酿酒科技,1993,14(2):61-64.

[14] 刘秀河,于同立,薛宗雄. 枣汁发酵醋酸饮料的研制[J]. 食品与机械,1998,14(2):13-14.

[15] GB/T15038-2006,葡萄酒、果酒通用分析方法[S].

[16] NY/T1600-2008,水果、蔬菜及其制品中单宁含量的测定分光光度法[S].

(上接第 116 页)



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0127-04

盐酸曲马多口服控释片的高效液相色谱测定方法研究

王 兰¹, 李雅明¹, 程 刚¹, 常相娜¹, 姬海红²

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 成都大学 研究生处, 四川 成都 610106)

摘 要:建立了高效液相色谱法(HPLC)测定盐酸曲马多口服控释片中盐酸曲马多的含量. 采用十八烷基硅烷键合硅胶填充柱(C18柱)为色谱柱, 流动相为[醋酸-醋酸钠缓冲液(pH4.5)]-甲醇(65:35), 流速为1.0 mL/min, 柱温为30℃, 检测波长271 nm, 进样量为20 μL. 样品与对照品出峰时间一致, TR≈8.0 min; 并且在0.3~0.7 mg/mL浓度范围内线性关系良好, 回收率达98%~102%. 高效液相色谱法测定盐酸曲马多控释片, 简单易行、重复性好.

关键词:盐酸曲马多; 控释片; 高效液相色谱法

中图分类号:R917

文献标志码:A

Study on the HPLC determination method of tramadol hydrochloride oral controlled-release tablet

WANG Lan¹, LI Ya-ming¹, CHENG Gang¹,
CHANG Xiang-na¹, JI Hai-hong²

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Graduate Office, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

Abstract: The objective of the present study was to establish a high performance liquid chromatography (HPLC) determination method of tramadol hydrochloride controlled release tablet. An octadecylsilane bonded silica gel packed column (C18 column) was used as the chromatographic column. The mobile phase was [acetic acid-sodium acetate buffer (pH4.5)]-methanol (65:35), and the flow rate was 1.0 mL/min. The column temperature was 30℃, the detection wavelength was 271 nm, and the injection volume was 20 μL. A consistent peak time between the control and sample was achieved (TR≈8.0 min). In the concentration range of 0.3~0.7 mg/mL, the linearity was good. The recovery was measured as 98%~102%. Results of this work showed that the HPLC determination method of tramadol hydrochloride controlled-release tablet was simple and repeatable.

Key words: tramadol hydrochloride; controlled release tablet; HPLC

* 收稿日期:2015-04-27

基金项目:西安市未央区科技计划项目(201209)

作者简介:王 兰(1963—),女,辽宁沈阳人,教授,研究方向:药物新剂型与新技术

0 引言

盐酸曲马多(TR)为非吗啡类强效镇痛药,对各种原因造成的剧烈疼痛均具有显著作用^[1,2].在合适的剂量下,不会产生呼吸抑制作用,对血流动力学亦无显著影响^[3].控释制剂(controlled-release preparation)是指药物以受控形式恒速(零级或接近零级)从制剂中释放到作用部位而发挥疗效的一类制剂.盐酸曲马多制成控释制剂,可有效延长作用时间,保持较平稳的血药浓度降低其不良反应^[4-6].本文以高效液相色谱法测定了自制的盐酸曲马多控释片,并经过方法学考察,可以实现定性鉴别及含量测定^[7].

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂^[8,9]

高效液相色谱仪(美国 Waters),检测器为 UV-2487,工作站为 Empower 色谱工作站,柱温控制箱(Waters);紫外可见分光光度计(U-1901 北京普析通用);0.8 μm 微孔滤膜和 0.45 μm 微孔滤膜(上海医工院);盐酸曲马多(311004 石家庄制药集团华盛制药有限公司);盐酸曲马多对照品(编号 153806744);甲醇为色谱纯级,其他试剂均为分析纯,盐酸曲马多口服控释片实验室自制.

1.2 色谱条件^[10,11]

高效液相色谱仪:Waters 泵;1500 系列 HPLC 泵;检测器:UV-2487;工作站:Empower 色谱工作站;流动相:取醋酸钠 18 g,加冰醋酸 9.8 mL,再加水稀释至 1 000 mL 即得水相,再以水相:有机相=65:35 加入甲醇,即得[醋酸-醋酸钠缓冲液(pH4.5)]-甲醇(65:35);流速:1.0 mL/min;色谱柱:十八烷基硅烷键合硅胶填充柱(C18 柱)Phenomenex®150×4.60 mm 5 micro;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$.

1.3 检测波长的测定方法

取对照品盐酸曲马多,以流动相为溶剂,制成每 1 mL 中含 80 μg 的溶液,在 200~300 nm 处以紫外可见分光光度计进行扫描,确定检测波长.

1.4 定性鉴别

采用高效液相色谱法(HPLC)对所制得样品进行定性鉴别.

1.5 专属性测定

按处方量称取空白辅料 45 mg 入 25 mL 量

瓶,加入流动相,在超声波清洗器中超声处理 30 min,定容后过滤,滤液即为空白辅料样品溶液.取盐酸曲马多对照品 50 mg,精密称定,置于 25 mL 量瓶中,用流动相稀释至刻度,得对照品储备液.用移液管吸取对照品储备液 2.5 mL 入 10 mL 量瓶,用流动相定容即得对照品溶液.分别对空白辅料样品溶液和对照品溶液进样 20 μL ,得图谱,判断空白辅料对含量测定是否有干扰.

1.6 精密度测定

取 1.3 中盐酸曲马多对照品溶液,连续进样 5 次,每次 20 μL ,得图谱及峰面积,求 RSD 值,判断仪器精密度是否良好.

1.7 线性测定

分别吸取 1.3 中对照品储备液 1.5、2.0、2.5、3.0 和 3.5 mL 入 10 mL 量瓶中,用流动相稀释至刻度,即得对照品系列溶液.分别取对照品系列溶液 20 μL 进样,每个样重复一次,得图谱及峰面积,以每个样品的平均峰面积对浓度进行线性回归,得回归方程、标准曲线及相关系数 r.

1.8 稳定性测定

取 1.3 中盐酸曲马多对照品溶液,分别在 0、2、4、6 及 8 h 进样 20 μL ,每次重复进样一次,得图谱及峰面积.求 RSD 值,判断盐酸曲马多在 8 h 内是否稳定.

1.9 回收率测定

精密称取 10 mg、12.5 mg 及 15 mg 的盐酸曲马多对照品各三份,分别倒入 25 mL 的量瓶中,加入处方量的辅料、适量的流动相分散均匀后,超声振荡 30 min 后加流动相定容至刻度,摇匀后过滤,取续滤液 20 μL 进样,测定峰面积并计算回收率.

1.10 重复性测定

取制得的盐酸曲马多控释片 20 片,研碎后取适量(相当于盐酸曲马多 12.5 mg),用流动相分散均匀后入 25 mL 容量瓶,超声处理 30 min 后用流动相定容至刻度,摇匀后过滤,取续滤液 20 μL 进样.连续测定五次样品的含量.

1.11 含量测定

取制得的盐酸曲马多控释片 20 片,研碎后取适量(相当于盐酸曲马多 12.5 mg),用流动相分散均匀后入 25 mL 容量瓶中,超声处理 30 min 后用流动相定容至刻度,摇匀后过滤,取续滤液 20 μL 进样.测定三批样品的含量,计算,得到每片含量.

2 结果与讨论

2.1 检测波长的确定^[12]

采用紫外分光光度计扫描盐酸曲马多的流动相溶液,结果如图 1 所示.可以发现,样品分别在 229 nm 和 271 nm 波长处有最大吸收峰,该检测器是紫外检测器,故 229 nm 处可能是溶剂峰的影响,盐酸曲马多的流动相溶液和水溶液在 271 nm 处均有最大吸收,所以选择 271 nm 作为高效液相色谱仪的紫外检测波长.

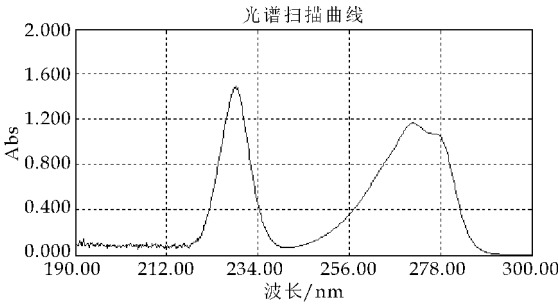


图 1 盐酸曲马多/流动相中紫外扫描图

2.2 专属性测定^[13,14]

对所制得盐酸曲马多样品进行 HPLC 测定,结果如图 2 所示.由图 2(a)和图 2(b)可知,HPLC 图谱中的样品出峰时间与对照品出峰时间一致,TR≈8.0 min.同时,与图 2(c)对比发现,盐酸曲马多的保留时间约是 8 min,而辅料在 8 min 附近没有峰,所以辅料对盐酸曲马多的含量测定没有干扰.

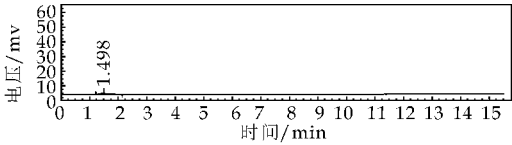
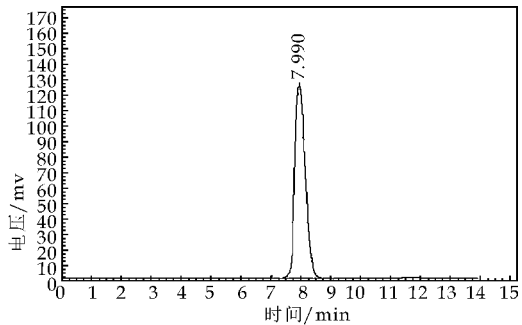
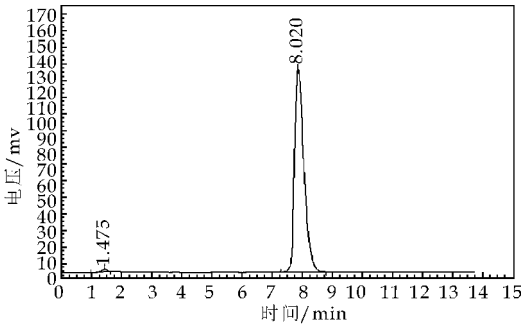


图 2 盐酸曲马多的 HPLC 测定结果

2.3 精密度测定

对盐酸曲马多的 HPLC 测定方法的精密度进行考察,结果如表 1 所示.可以发现,6 个平行样品的峰面积 RSD 值为 0.72%,表明该方法的精密度好.

表 1 精密度测定结果

序号	峰面积	RSD/%
1	3 064 556.250	0.72
2	3 032 163.250	
3	3 079 918.000	
4	3 053 890.250	
5	3 019 346.500	
6	3 058 873.750	

2.4 线性测定

对盐酸曲马多的 HPLC 测定方法的线性进行考察,测得数据作图,如图 3 所示.经过计算可知,盐酸曲马多溶液 0.3~0.7 mg/mL 浓度范围内线性关系良好.回归方程为 $A = 5\,845\,502C + 83\,705$,相关系数 $r = 0.999\,9$.

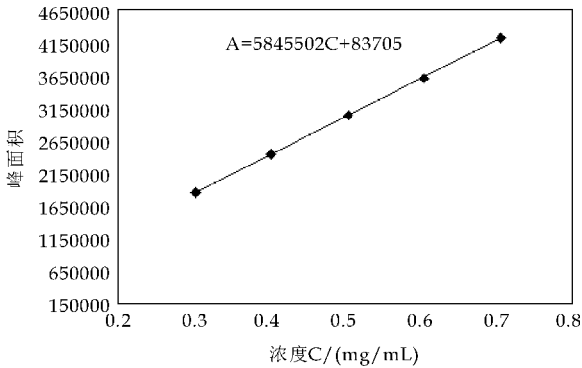


图 3 HPLC 检测方法的线性测定

2.5 稳定性测定

对盐酸曲马多的 HPLC 测定方法的稳定性进行研究,实验结果如表 2 所示.可以发现,检测结果的波动幅度较小($RSD = 0.70\%$),盐酸曲马多溶液在 8 h 内稳定,即在测定时间范围内稳定性较好.

表 2 稳定性测定结果

时间/h	峰面积	平均峰面积	RSD/%
0	3 065 713.500	3 056 777.250	0.70
	3 047 841.000		
1	3 039 142.250	3 048 507.500	
	3 057 872.750		
2	3 086 869.000	3 080 400.125	
	3 074 231.250		
4	3 048 153.500	3 038 650.875	
	3 029 148.250		
8	3 018 424.500	3 023 132.750	
	3 027 841.000		

2.6 回收率测定^[15]

对盐酸曲马多的 HPLC 测定方法的回收率进行研究,结果如表 3 所示.可以发现,样品的回收率在 98%~102%,RSD 值为 0.99%,因此,采用 HPLC 法测定盐酸曲马多含量的方法是准确可靠的.

表 3 回收率实验测定结果

序号	实际浓度 (mg/mL)	峰面积	平均峰面积	测量浓度 (mg/mL)	回收率 /%	平均回收率 /%	RSD /%
1#	0.389 2	2 191 722.00	2 199 587.250	0.387 3	99.52		
		2 207 452.50					
2#	0.410 8	2 327 362.75	2 326 342.000	0.409 6	99.72	99.4	
		2 325 321.25					
3#	0.403 2	2 253 815.25	2 270 653.875	0.399 8	99.16		
		2 287 492.50					
4#	0.503 2	2 885 186.75	2 879 709.125	0.507 1	100.77		
		2 874 231.50					
5#	0.512 0	2 948 791.25	2 948 315.625	0.519 2	101.40	100.82	0.99
		2 947 840.00					
6#	0.509 6	2 907 372.00	2 902 281.125	0.511 1	100.29		
		2 897 190.25					
7#	0.606 8	3 389 530.00	3 389 815.250	0.596 9	98.37		
		3 390 100.50					
8#	0.596 8	3 361 184.25	3 346 845.750	0.589 3	98.75	98.73	
		3 332 507.25					
9#	0.602 4	3 386 279.75	3 389 633.500	0.596 9	99.08		
		3 392 987.25					

2.7 重复性测定

对盐酸曲马多的 HPLC 测定方法的重复性进行研究,得到 RSD=1.18%,该方法的重复性较好,且结果准确.如表 4 所示.

表 4 重复性试验数据测定结果

批号	峰面积	RSD/%
1 404 171	2 885 186.75	1.18
1 404 171	2 874 231.50	
1 404 071	2 948 791.25	
1 404 071	2 947 840.00	
1 404 071	2 907 372.00	

2.8 含量测定

按照 1.11 项方法制备供试品及 1.2 项色谱条件,对盐酸曲马多含量测定,测得数据经计算得到每片含量,且 RSD=0.24%.如表 5 所示.

表 5 盐酸曲马多含量测定

批号	含量/(mg/片)	RSD/%
1 404 071	70.1	0.24
1 404 072	69.7	
1 404 073	69.1	

2.9 定性鉴别结果

按上述样品处理方法和色谱条件测定,对盐酸曲马多标准品进行 HPLC 测定,保留时间为 7.99 min,如图 2(b)所示.所制得盐酸曲马多样品进样得,保留时间为 8.02 min 如图 2(a)所示.色谱行为一致,且对测定无干扰.

3 结论

本文建立了盐酸曲马多口服控释片的 HPLC 检测方法.通过紫外测定确定了 HPLC 法的检测波长,排出溶剂峰影响故在 271 nm 有较强吸收,提高了检出效果.选择流动相[醋酸-醋酸钠缓冲液(pH4.5)]-甲醇(65:35),分离度大于 2 且时间短.同时增加了空白辅料的色谱图,防止辅料干扰结果.试验研究了 HPLC 测定方法的专属性、精密度、线性、稳定性、回收率和重复性.试验结果表明,选用 HPLC 法对盐酸曲马多口服控释片进行检测,准确高效,可满足含量测定的需要.

(下转第 135 页)

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0131-05

高频通气模式下人体呼吸过程的 CFD 模型及模拟

白苗苗¹, 袁越锦^{1*}, 徐英英¹, 袁月定²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 宜春学院 数学与计算机科学学院, 江西 宜春 336000)

摘 要: 呼吸系统疾病患者在治疗中不能进行自主呼吸, 需要借助于呼吸机维持机体正常新陈代谢. 为研究高频通气模式下人体的呼吸过程, 应用计算流体力学(CFD)方法, 建立了一个从口腔到肺部的三维 CFD 模型, 对高频通气模式下, 人体呼吸道内部的压力场和流速场进行数值模拟研究. 结果表明: 增加通气频率可有效增加气体在呼吸道内部流动时的湍动, 从而改善气体的传质交换效率.

关键词: 高频通气; 呼吸过程; CFD 模型; 模拟

中图分类号: R318.01 **文献标志码:** A

Computational fluid dynamics model and simulation on human respiratory with high frequency ventilation

BAI Miao-miao¹, YUAN Yue-jin^{1*}, XU Ying-ying¹, YUAN Yue-ding²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mathematics and Computer Science, Yichun University, Yichun 336000, China)

Abstract: The respiratory disease inpatients cannot be spontaneous breathing in the treatment, most patients rely on breathing machine to maintain the body's normal metabolism. This research projects aimed to use computational fluid dynamics (CFD) method to establish modal and simulate the flow fluid of human respiratory with high frequency ventilation. We have established an geometry modal from mouth to lung and a mathematics model for the calculation of the fluid flow in the respiratory. Then to simulate the pressure and velocity based on the modals. Results indicates that respiratory internal air as the change of breathing rate of the corresponding change, in the process of change, fluid turbulent happened in the throat because of section changed. By increasing the air velocity and breathing rate, can increase the turbulent air flows within the respiratory tract, thereby improve the efficiency of air exchange.

Key words: high frequency ventilation; breathing process; CFD model; simulation

* 收稿日期: 2015-05-11
基金项目: 国家自然科学基金项目(51276105); 陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(2013JK1016); 咸阳市科技计划项目(2012K03-13)
作者简介: 白苗苗(1989—), 女, 陕西延安人, 在读硕士研究生, 研究方向: 过程模拟及干燥技术
通讯作者: 袁越锦(1975—), 男, 湖南汉寿人, 副教授, 博士, 研究方向: 干燥技术与设备, yuanyj@sust.edu.cn

0 引言

生理呼吸过程是人体维持正常新陈代谢的重要过程,呼吸系统由气体通行的呼吸道和进行气体交换的肺所组成.一些呼吸系统疾病患者由于呼吸道、肺部的病变不能完成自主呼吸,需要借助于呼吸机进行呼吸.很多情况下普通常频通气呼吸机不能满足要求,高频通气呼吸机在临床应用中解决了肺部换气不足等问题,用较低的通气压力和较高的通气频率(成人 >60 次/min)对患者持续供气,改善换气效果,提高换气效率^[1].但是,目前对于高频通气模式下,呼吸系统内部的压力场和流速场尚不明确,相关研究较少,而呼吸道内部压力、流速场直接决定了换气效率的优劣,因此对高频通气情况下人体呼吸过程进行数值模拟,对临床医学研究及高频呼吸机的优化具有重要价值.

近年来,很多学者对高频通气技术进行了数值模拟和试验研究,一些学者研究发现在高频通气(大于正常通气频率4倍以上)的情况下,人体可在很小的潮气量下进行有效气体交换,同时避免高压损伤,有效改善患者呼吸功能^[2,3].这一实验结果吸引了更多的学者投入研究,他们对一些特殊情况(如呼吸窘迫症的治疗等)采用高频率的通气方式,以极小的潮气量实现有效气体交换,同时能保持较低的气道正压和胸腔负压,对心血管抑制小,显著改善氧合^[4].其后,许多国内外学者将高频通气技术与其他技术相结合,提出了高频喷射通气模式(HFJV)等的概念,并设计出高频通气呼吸机,此呼吸机的喷射频率可达 $0.5\sim 5$ Hz甚至更高^[5].

经过近20年的研究,高频通气理论和实践得到了很大发展,尤其是在医学领域,研究者们针对支气管、咽喉部等进行了实验和数值研究^[6-8].但是目前在高频通气模式下,把呼吸道和肺部作为一个整体进行研究的很少,无法直观了解其内部压力场和流速场情况.

本文应用计算流体动力学(Computational Fluid Dynamics)CFD方法,对二级支气管及肺部进行数值模拟,通过对人体呼吸道内的流速、压力等的变化研究,深入了解高频通气模式下呼吸道内流体的流动特性.

1 模型建立

1.1 几何模型

本次模拟分析是在低压高频的模式下进行,模拟对象是人体呼吸道内部的流场分布,所选择的区

域为从口腔到气管再到肺部的整体区域.将内部结构简化为三维的呼吸道模型,将三级支气管以后的部分简化为左右两个容积相似的椭球体.考虑到人体呼吸过程中肺部的收缩以及舒张的变化,我们将肺部模型下部开两个小孔,类似于肺部体积固定不变.人体气道内的气管由主气管和支气管组成,肺支气管树为一个具有24级分岔倒树杈结构的复杂系统^[9],支气管树的集合形态及尺寸对气体的导流和分配起着至关重要的作用,本文所建模型只包含前两级气管,根据查阅气管及肺部的数值参数^[10-12],模型的尺寸分别是口腔入口为直径23 mm的圆,从口腔入口到咽部的距离为45 mm,咽部的长度为32 mm,直径为12 mm,喉部长度为32 mm,直径为14 mm,主气管的长度为120 mm,直径为18 mm,二级支气管的长度为47.6 mm,直径为12.2 mm.将肺部简化为类似于球体.简化模型如图1所示.

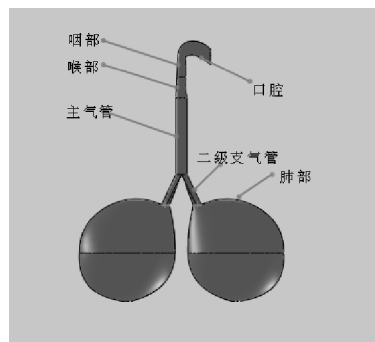


图1 人体呼吸道模型图

1.2 数学模型

模拟过程中忽略部分流体湍动带来的损失和呼吸道内部的粘膜带来的阻力损失,流体流过呼吸道时采用CFD模型计算.在呼吸道内部流场的计算过程中,假设呼吸道内部湍流流动符合 $K-\epsilon$ 湍流模型,并在近壁处用函数法.在以上假设的基础上,以下方程构成了呼吸道内部流场数值计算的控制方程^[13]:

连续性方程:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

动量方程:

$$\begin{aligned} X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} &= \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \\ Y - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} &= \frac{\partial u_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_y}{\partial z} \\ Z - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{\partial u_z}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_z}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{aligned} \quad (2)$$

湍流能量耗散方程:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho \left(u_x \frac{\partial k}{\partial x} + u_y \frac{\partial k}{\partial y} + u_z \frac{\partial k}{\partial z} \right) =$$
$$\Gamma_k \left(\frac{\partial^2 k}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 k}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 k}{\partial^2 z} \right) + S_k$$

43

湍流能量耗散率方程:

$$\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \rho \left(u_x \frac{\partial \epsilon}{\partial x} + u_y \frac{\partial \epsilon}{\partial y} + u_z \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \right) =$$
$$\Gamma_\epsilon \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial^2 z} \right) + S_\epsilon$$

44

式中:

$$\Gamma_k = \mu(1 + 1/\sigma_k) \quad \Gamma_\epsilon = \mu(1 + 1/\sigma_\epsilon)$$

其中 ρ 为密度(kg/m^3), k 为湍动能(m^2/s^2), ϵ 为湍流能量的粘性耗散率(m^2/s^3), u_x 、 u_y 、 u_z 分别为 x 、 y 、 z 方向分速度(m/s), 各系数分别为: $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\epsilon = 1.3$, S_k 和 S_ϵ 为源项.

空气与肺部肺泡的气体交换是一个对流传质过程, 由传质学知识可得到其对流传质系数满足以下表达式^[14]:

$$h_m d = 0.023 D (u d / \nu)^{0.83} \times (\nu / D)^{0.44}$$

45

式中: h_m 为对流传质系数, d 为直径, D 为传质扩散系数, u 为速度, 气体在人体肺部的传质扩散系数 $D = 22.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 运动粘度 $\nu = 15.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 直径 $d = 150 \text{ mm}$.

2 模型求解

2.1 网格划分

本次模拟采用 ANSYS13.0 进行求解, 为更加直观显示人体呼吸道的流场情况, 采用整体模型来模拟, 即做全流道的 CFD 仿真分析. 网格划分均采用非结构四面体网格, 优化了网格数量, 得到了网格无关解.

2.2 初始边界条件

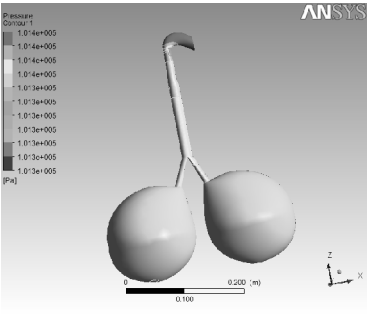
初始条件: 压力为 0 kpa, 流速为 0 m/s.
边界条件: 进口压力为 98.063 kpa, 出口压力为 0 kpa, 壁面为无滑移的绝热边界.
通气频率: 60~120 次/min.

3 数值模拟结果分析

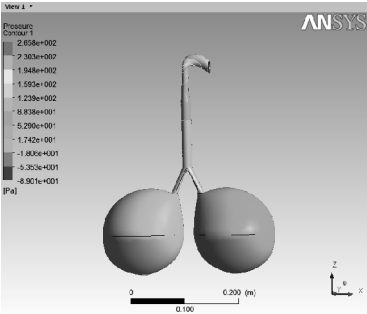
3.1 压力场

图 2 为呼吸过程的压力变化云图, 由 2 图可知: 吸气初始时呼吸道内部的压力最大, 沿着流动方向压力逐渐减小, 吸气中间, 入口压力到达咽部压力减小, 喉部压力增大, 到达气管和肺部时候气体压力保持不变. 呼气初始时, 肺部的压力大于入口的压力, 呼气中间时入口压力为最小, 肺部的气

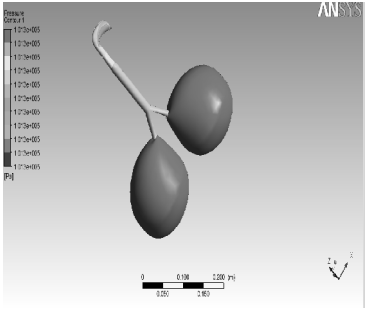
体压力最大, 向上逐渐减小.



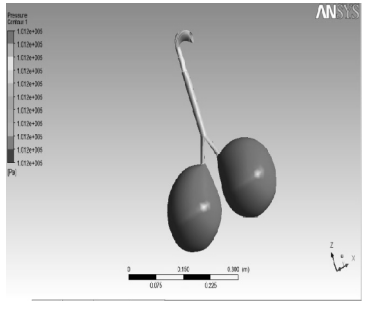
(a) 吸气初始



(b) 吸气中间



(c) 呼气初始



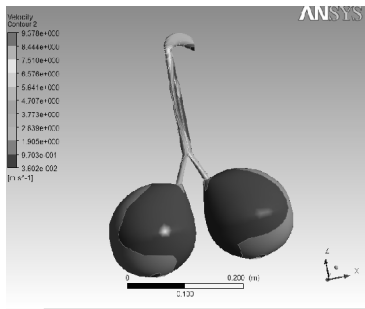
(d) 呼气中间

图 2 不同时刻压力变化云图

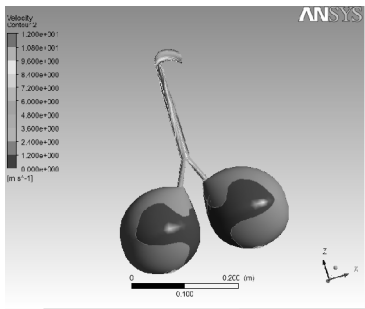
3.2 流速场

图 3 为呼吸过程的流速变化云图, 吸气初始, 流速从入口到咽部逐渐增大, 在喉部时候达到了最大值, 流体在咽部达到了湍流; 到吸气中间时, 由流速云图可以得到气体在到达咽部和喉部时候的气体速度最大, 在肺部的时候流速分布不均. 气体在咽部和喉部发生了湍流流动. 呼气初始喉部和咽部

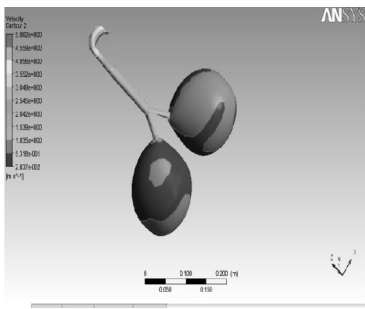
的气体流速较大,到呼气中间时,肺部气体的流速较小,向上逐渐增大,到达咽部和喉部时气体流速变化较快,气体在咽部和喉部出现了湍流流动。



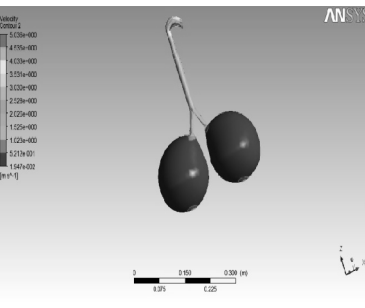
(a)吸气初始



(b)吸气中间



(c)呼气初始



(d)呼气中间

图 3 不同时刻流速变化云图

3.3 平均流速变化曲线

图 4 表示压力分别为 101 325 Pa、98 060 Pa 和 59 840 Pa 时的平均流速与频率变化曲线,由图 4 可以看出,平均流速随着频率、压力的增大而增大,在一定范围内,当频率增大时,气体在呼吸道内部流动时的湍动性更好,气体交换效率提高。

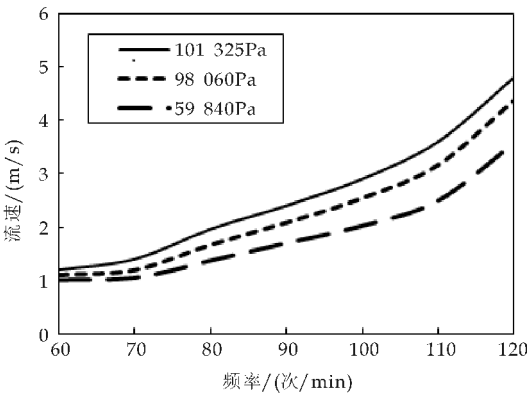


图 4 不同频率时流速变化曲线

3.4 对流传质系数

图 5 为压力为 101 325 Pa、98 060 Pa 和 59 840 Pa 时,传质系数与频率的变化曲线,由图 5 可以看出,传质系数随着频率、压力的增大而增大,在一定范围内,频率越高,气体对流传质效率越好。吸气过程中较大的传质系数可以增加氧气的交换量;在呼气阶段,较高的传质系数可以增加二氧化碳的排出量。

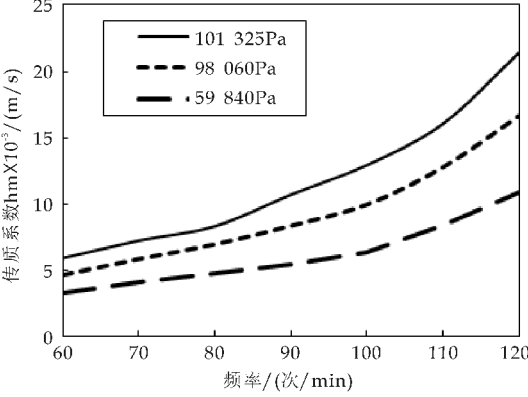


图 5 不同频率时传质系数变化曲线

4 结论

在高频通气模式下人体呼吸过程中吸气初始时呼吸道内部的压力最大,沿着流动方向压力逐渐减小,流速从入口到咽部逐渐增大,在喉部时候达到了最大;呼气初始时,肺部的压力大于入口的压力,咽喉部的气体流速较大。当频率增大时,平均流速随之增大,气体在呼吸道内部流动时的湍动增加,气体对流传质效率提高,增加了肺泡的氧气交换量。

参考文献

[1] 季 勇,黄 亮.高频通气研究应用进展[J].岭南急诊医学杂志,2008,13(5):400-402.

- [2] 李 强,孙正香,李贵南.高频振荡通气与传统机械通气治疗新生儿呼吸窘迫综合征临床研究的 Meta 分析[J]. 第四军医大学学报,2009,30(21):2 468-2 470.
- [3] 陈 均,陈 健,陆俏群.高频振荡通气治疗新生儿持续肺动脉高压的临床研究[J]. 中国煤炭工业医学杂志,2014,17(12):1 972-1 974.
- [4] 吴银弟,王 丹.高频振荡通气在急性呼吸窘迫综合征中的应用及原理[J]. 安徽医药,2012,16(3):382-384.
- [5] 张 平,谢利德.高频通气的原理与应用[J]. 承德医学院学报,2003,20(1):58-61.
- [6] 周红刚.高频通气在支气管镜检查中的应用[J]. 现代中西医结合杂志,2011,16(8):993.
- [7] 方 瑞,梁 霞,都鹏飞.高频振荡通气治疗在重症新生儿呼吸窘迫综合征的应用[J]. 现代中西医结合杂志,2014,19(3):326-328.
- [8] 陈 娟,李琼灿.高频喷射通气在支撑喉镜声带息肉摘除术中的应用[J]. 中国现代医生,2013,51(19):85-86.
- [9] 赖 伟,谭小苹.人体肺支气管树内的气流分布研究[J]. 生物医学工程学杂志,2004,21(2):229-232.
- [10] 沈 双,于 申,孙秀珍,等.上气道及部分支气管生物力学模型的数值研究[J]. 医用生物力学,2013,28(4):436-440.
- [11] 尹子铭,高 莉,王霄英,等.64 层螺旋 CT 肺容积成像在慢性阻塞性肺疾病中的诊断价值[J]. 中国医学影像学杂志,2012,20(3):184-187.
- [12] 孙 栋,李功杰,李福生,等.人体上呼吸道模型三维重建及规范化研究[J]. 生物医学工程与临床,2012,16(1):127-131.
- [13] 李大鸣,范 玉.计算流体力学[M]. 天津:天津大学出版社,2014.
- [14] 陶文铨.传热学[M]. 西安:西北工业大学出版社,2006.

(上接第 130 页)

参考文献

- [1] 刘艳红,柯 静,钟卫华,等. 盐酸曲马多与高乌甲素术后自控镇痛疗效与安全性的 meta 分析[J]. 职业与健康, 2015,31(3):366-369.
- [2] 王启盛,吕亚莉,陈传军,等. 盐酸羟考酮缓释片与盐酸曲马多缓释片治疗癌痛疗效比较[J]. 中国药师,2014,17(12):2 082-2 084.
- [3] 马张庆,陶 芳,方 浩,等. 应用微透析技术研究盐酸曲马多在鼠脑额叶皮质细胞外液中的药动学[J]. 药学学报, 2013,48(3):406-410.
- [4] 张向萍,李淑卿. 盐酸曲马多镇痛作用的研究概况[J]. 现代中西医结合杂志,2005,14(14):1 920-1 922.
- [5] 茹鲜·吾斯曼,王 霞,阿米娜,等. 盐酸曲马多缓释片对中重度癌痛镇痛的观察 106 例分析[J]. 新疆医学,2004, 34(2):22-24.
- [6] 苏玉珠,卢秋桃,罗球珠,等. 曲马多制剂与临床应用研究 [J]. 基层医学论坛,2011,15(34):1 167-1 168.
- [7] 徐 欢,邱颖姮. 高效液相色谱法测定盐酸曲马多缓释片 [J]. 中国医院药学杂志,2004,24(10):627-629.
- [9] 崔瑞洁. 盐酸曲马多微球缓释片的制备及药动学研究[J]. 中国现代应用药学,2014,31(9):1 089-1 093.
- [10] 王 兰,龚 频,张 楠,等. 头孢拉定缓释片的研制[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(3):93-96.
- [11] 王 兰,杨 芳. 高效液相色谱法测定川芎茶调丸中阿魏酸含量[J]. 现代中医药,2004(1):60-62.
- [12] 卢晓阳,申屠建中,吴丽花,等. 高效液相色谱法测定人血清中盐酸曲马多浓度[J]. 中国医院药学杂志,2004,24(6):340-341.
- [13] 刘艳萍. 高效液相色谱法测定盐酸丙咪嗪片的含量和有关物质[J]. 黑龙江医药,2015,28(1):73-75.
- [14] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典二部[M]. 北京: 中国医药科技出版社,2010.
- [15] 赵宇清,吉振泉. 高效液相色谱法用于氨酚曲马多片质量控制的研究[J]. 药物分析杂志,2007,27(9):1 406-1 410.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0136-04

龙门加工中心工作台筋板布置对静刚度的影响

张功学, 杜 贝, 刘 澜, 李松锋

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:用 SolidWorks 软件建立龙门加工中心工作台 3 种三维实体模型,按照分析方案的设计,分别导入到 ANSYS Workbench 中进行静力学分析,得到井字形筋工作台的平均复合静刚度比 O 形筋和椭圆形筋工作台分别高 18.68%和 11.85%,并且井字形筋工作台的质量分别减轻 10.14 kg 和 14.11 kg,但是静刚度标准差分别高 23.1%和 12.46%。最后,用 MATLAB 软件绘制了三种不同工作台的复合静刚度图谱。根据图谱,可将工件装夹于合适位置,减小了工件加工时工作台的静变形,提高了其加工精度。

关键词:龙门加工中心; 工作台; 筋板布置; 静刚度; MATLAB

中图分类号:TH16 **文献标志码:**A

The influence of rib plate arrangement on static stiffness of gantry machining center worktable

ZHANG Gong-xue, DU Bei, LIU Lan, LI Song-feng

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

Abstract: Three different 3D solid models of gantry machining center worktable were set up by SolidWorks, according to design of the analysis scheme, then imported into the ANSYS Workbench for static analysis separately. The average composite static stiffness was higher 18.68% and 11.85% than worktable with O-shaped and ellipse-shaped rib plate, and the mass of worktable with well-shaped rib plate was reduced 10.14 kg and 14.11 kg than the two others, however, standard deviation of the static stiffness was higher 23.1% and 12.46% compared with worktable with O-shaped and ellipse-shaped rib plate. Finally, composite static stiffness maps of 3 different worktables were created by MATLAB. According to the map, the workpiece could be clamped to a suitable position, the static deformation of worktable decreased, the machining accuracy of workpiece improved.

Key words: gantry machining center; worktable; rib plate arrangement; static stiffness; MATLAB

* 收稿日期:2015-03-21
基金项目:国家科技重大专项项目(2009ZX04001-014); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JM7264)
作者简介:张功学(1964—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:机械系统动力学、机械可靠性

0 引言

龙门加工中心在制造业中是很重要的加工设备之一,由于其具有跨距大、结构合理、刚性好、通过工件宽度大等优点,因此被广泛应用在航空、航天、汽车工业、模具、大型复杂零件制造等诸多领域,以实现其高速度、高精度、高效率的“三高”加工要求^[1-3].其工作台是龙门加工中心的重要组成部分,一方面,它的静刚度将直接影响机床的加工精度和精度稳定性;另一方面,在机床的设计和制造过程中,人们总是希望在满足机床的强度和刚度的条件下尽可能地减轻零部件的质量^[4],因此,对加工中心工作台进行静刚度研究是十分必要的.机床的静刚度是指机床在静态力作用下抵抗变形的能力,其值越大,表明机床的静刚度越好^[5].

1 工作台几何模型的建立

用 SolidWorks 建立龙门加工中心工作台的三维实体模型,其整体尺寸为 $1\,000\times 582\times 140\text{ mm}$,考虑到一些细小结构对工作台整体性能影响很小,根据圣维南原理^[6],在不影响工作台刚度和强度的条件下,为提高有限元分析的效率,对部分局部特征如工艺孔、凸台、倒角、螺纹特征等进行了合适的简化处理,即去除这些局部特征^[7-8].在有限元分析时,为方便、准确地施加载荷和约束,用 SolidWorks 建立工件和丝杠母座的三维实体模型,并将它们装配在一起.根据工作台筋板的不同,有以下三种方案的工作台设计形式:

(1)方案 1:O 形筋工作台

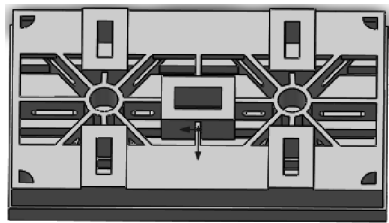
筋板在工作台内部左右、前后对称分布,O 形直径为 75 mm ,相距 498 mm ,每个 O 形筋分布等夹角为 60° 的 6 条轮辐,筋板厚度为 15 mm ,高度为 120 mm .并且筋板上有几何尺寸为 $120\times 24\text{ mm}$ 和 $60\times 24\text{ mm}$ 的矩形槽孔,槽孔的圆角半径为 10 mm .这种类型的筋板结构是目前龙门工作台应用的最普遍的形式之一,其三维模型如图 1(a)所示.

(2)方案 2:椭圆形筋工作台

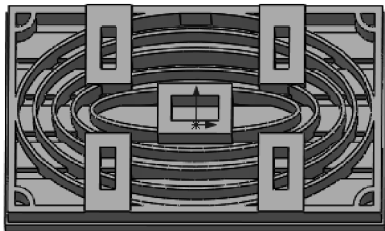
工作台内部分布着 5 条椭圆形筋板,工作台中心为椭圆圆心,长、短轴上两条相邻筋板间距分别为 50 mm 和 52 mm ,筋板厚度为 10 mm ,高度为 120 mm .其结构相对 O 形筋较简单,易于加工制造,这种类型的筋板结构也适用于龙门工作台,是较为新颖的设计,其三维模型如图 1(b)所示.

(3)方案 3:井字形筋工作台

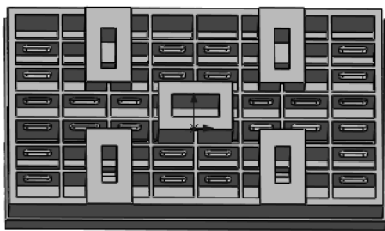
在工作台内部分布着间隔均匀的筋板,长度方向 7 条,间距为 118 mm ,宽度方向 6 条,间距为 75 mm ,筋板厚度为 10 mm ,高度为 120 mm ,组成井字形,并且筋板上有几何尺寸为 $72\times 40\text{ mm}$ 和 $60\times 40\text{ mm}$ 的矩形槽孔,槽孔的圆角半径为 10 mm .这种筋板同样结构简单,易于加工制造,也是龙门加工中心工作台应用较为普遍的筋板类型之一,其三维模型如图 1(c)所示.



(a)O 型筋工作台



(b)椭圆形筋工作台



(c)井字形筋工作台

图 1 三种不同筋布置的工作台模型

2 分析方案设计

工件在加工时,为顺利完成作业,可能会装夹到工作台上的不同位置,就会使工作台有不同的静变形,从而测定的静刚度也会有所不同.

为了准确地表述工作台的静刚度,又由于工作台是对称的,因此可在工作台 $1/4$ 处均匀的取 54 个点,以起始侧边角处为坐标原点,第一点距工作台 X 向边界 50 mm ,Y 向边界 50 mm ,记为 1.然后,按两点之间 X 向和 Y 向分别相距 50 mm 和 38.2 mm 再取 53 个点,分别记为 2,3,...54.将尺寸 $100\times 100\times 50\text{ mm}$ 的工件与工作台装配,并使工件的底面中心分别位于这些点上,再将丝杠母座也装配到工作台上.其中,工件底面中心位于 1 点处的装配体如图 2 所示.

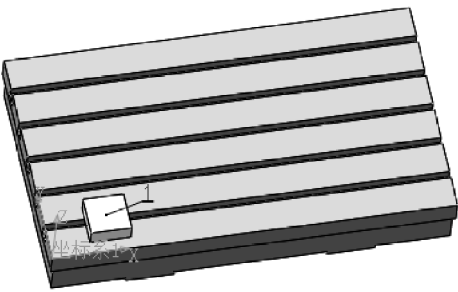


图 2 工作台装配体

3 静力学分析

ANSYS Workbench 是 ANSYS 公司开发的新一代协同仿真集成平台,是做有限元分析的大型通用 CAE 软件,其易用性、通用性及兼容性相比传统 ANSYS 有了很大提高.其典型的静力学分析步骤为:前处理(导入几何模型、材料属性选择、划分网格)、施加载荷和约束、求解^[9-11].

3.1 前处理

通过 SolidWorks 和 ANSYS Workbench 无缝连接导入 ANSYS Workbench 中,这样避免了因格式转换重新生成有限元模型时,模型特征的丢失,省去了模型重建的时间^[12].工作台装配体各部分的材料属性如表 1 所示.

表 1 工作台装配体各部分的材料属性

结构	材质	弹性模量 /GPa	泊松比	密度 /(kg/m ³)
工作台	灰铸铁	110	0.28	7 200
筋板	灰铸铁	110	0.28	7 200
丝杠母座	锡青铜	110	0.33	8 800
工件	结构钢	200	0.30	7 850

划分网格时精度选取高精度,其余选项均按默认进行网格划分^[13],网格划分后工作台的有限元模型如图 3 所示.

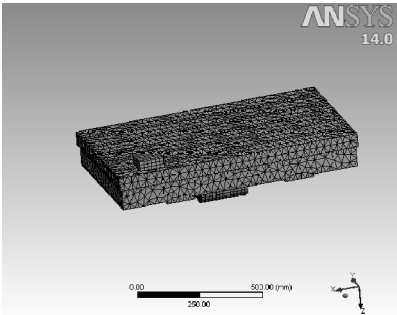


图 3 工作台有限元模型

3.2 施加载荷和约束

工作台沿 X 向做进给运动,滑块与线性导轨的约束可以设定为 X 向自由运动,Y 向、Z 向不能

移动;丝杠母座与丝杠属于过盈配合,不允许发生相对运动,故对丝杠母座的一个端面施加约束时,Y 向、Z 向自由运动,X 向不能移动.

设定龙门加工中心工况为铣削,计算主铣削力可按以下经验公式^[14]:

$$F = \frac{637 \times a_p^1 \times a_f^{0.72} \times a_w^{0.86} \times z}{d_0^{0.86} \times n^0} K_{FZ} \quad (1)$$

$$F_x = 0.9F; F_y = 0.7F; F_z = 0.55F \quad (2)$$

式(1)~(2)中: a_p —铣削深度; a_f —每齿进给量; a_w —铣削宽度; z —铣刀齿数; d_0 —铣刀直径; n —主轴转速; K_{FZ} —铣削力修正系数; F_x —横向进给力; F_y —纵向进给力; F_z —垂直进给力.

将 $a_p=40\text{ mm}$, $a_f=0.12\text{ mm}$, $a_w=5\text{ mm}$, $z=8$, $d_0=50\text{ mm}$, $n=6\ 000\text{ r/min}$, $K_{FZ}=0.8$ 代入式(1)和(2)得: $F=4\ 891\text{ N}$, $F_x=4\ 402\text{ N}$, $F_y=3\ 424\text{ N}$, $F_z=2\ 690\text{ N}$.

将 F_x 、 F_y 和 F_z 分别施加在工件的三个表面上,进行求解.

3.3 计算结果与分析

因要计算静刚度,所以需要求解工作台的变形量,因此设置求解结果为变形量,得到三种不同布筋方案的工作台在各个位置处的总变形量,由于篇幅有限,在此只列出工件在井字形筋工作台上 1 处时的工作台总变形,如图 4 所示.

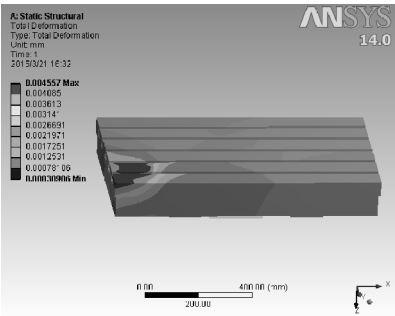


图 4 工件中心在 1 点时井字形筋工作台总变形

由静刚度公式可知^[15]:

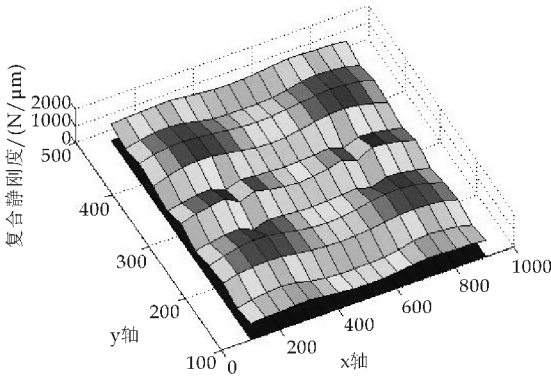
$$K = P/Y \quad (3)$$

式(3)中: K —静刚度; P —作用力; Y —变形量.

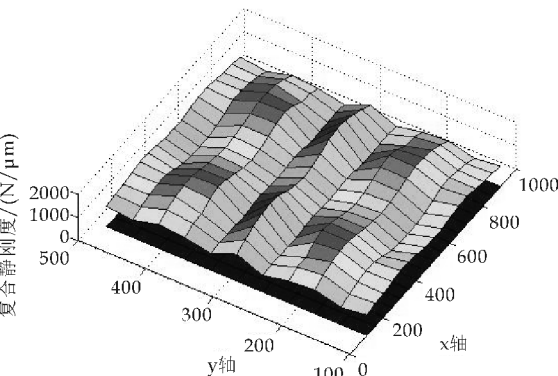
计算工件在 O 形筋工作台、椭圆形筋工作台和井字形筋工作台 54 个位置处的复合静刚度,考虑到在实际加工时,工件不会被装夹到工作台边缘处,因此没有在边缘处取点.再由工作台的对称性,得到整个工作台除边缘处的复合静刚度.将各组数据导入到 MATLAB 软件中,其 MATLAB 程序如下所示:

```
[i,j]=size(aa)
x=aa(2:i,1);
y=aa(1,2:j);
z=aa(2:i,2:j);
surf(x,y,z);
xlabel('x 轴');
ylabel('y 轴');
zlabel('复合静刚度(N/μm)')
```

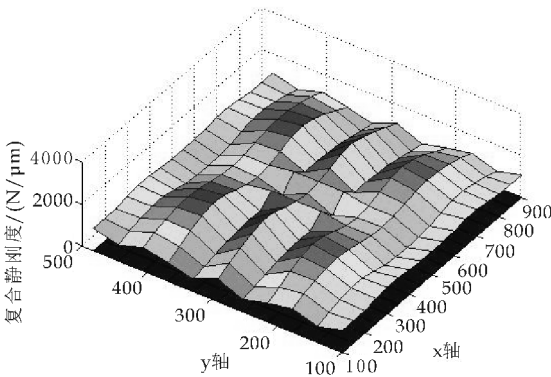
由此程序可得出三种工作台的复合静刚度图谱,如图 5 所示.



(a)O 形筋工作台复合静刚度图谱



(b)椭圆形筋工作台复合静刚度图谱



(c)井字形筋复合静刚度图谱

图 5 三种不同工作台的复合静刚度图谱

由图 5 可以得出,在 1/4 工作台上:O 形筋工作台的复合静刚度为 1 563 N/μm,位置坐标

为(250,291);最小复合静刚度为 563 N/μm,位置坐标为(100,252.8). 椭圆形筋工作台的复合静刚度为 1 740 N/μm,位置坐标为(300,291);最小复合静刚度为 703 N/μm,位置坐标为(500,138.2). 井字形筋工作台的复合静刚度为 2 009 N/μm,位置坐标为(300,291);最小复合静刚度为 600 N/μm,位置坐标为(100,252.8). 综上所述,三种不同的工作台最小复合静刚度都位于边缘处和 T 形槽附近,应尽量避免工件装夹于工作台这些区域的附近;其最大复合静刚度都位于支座附近,工件装夹于工作台的这些区域,可提高其加工精度.

工作台的平均复合静刚度可由式(4)求得:

$$\bar{K} = \sum_{i=1}^n K_i / n \tag{4}$$

为了更全面的评价工作台的静态性能,表征工作台静刚度的波动情形,可由式(5)得到工作台的静刚度标准差:

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (K_i - \bar{K})^2 / n} \tag{5}$$

将工件在工作台上 54 个位置处的静刚度分别代入式(4)和式(5),得到三种工作台的平均复合静刚度和静刚度标准差如表 2 所示.

表 2 三种工作台的平均复合静刚度和静刚度方差

结构	质量 /kg	平均复合静刚度 / (N/μm)	静刚度标准差 / (N/μm)
O 形筋工作台	322.13	1 036	253
椭圆形筋工作台	318.16	1 123	288
井字形筋工作台	308.02	1 274	329

从表 2 可以看出,井字形筋工作台的平均复合静刚度最大,工件在其上加工时,变形最小,加工精度最高.但是,井字形筋的静刚度标准差也是最大的,其静刚度分布不均匀,在进行加工时,位置的选择对工件的加工精度影响很大.

4 结论

用 SolidWorks 软件建立了龙门加工中心工作台 3 种三维实体模型,在 ANSYS Workbench 软件中进行了静力学分析,最后使用 MATLAB 软件绘制了工作台的静刚度图谱,可得到以下结论:

(1)从工作台质量上看:井字形筋工作台质量比椭圆形筋工作台质量轻 10.14kg,比 O 形筋工作台轻 14.11kg,其惯性力对工作台的影响最小.当

(下转第 145 页)

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0140-06

基于铁木辛柯梁的充流单壁碳纳米管 自由振动的波动性能研究

尹春松, 杨 洋*

(昆明理工大学 建筑工程学院, 云南 昆明 650500)

摘 要:在铁木辛柯梁模型的基础上,利用变分原理推导出了充流单壁碳纳米管(SWCNT)的自由振动微分方程.以往关于碳纳米管的波动性能研究并未考虑流体的边界条件对研究结果的影响,导致了这些研究结果并不能全面地展示出 SWCNT 的波动规律.本文在前人研究的基础上,加入流体的边界条件,充分探讨了该因素对 SWCNT 波动性能的影响.结果表明:纳观尺度效应(e_0a)、流体边界条件(Kn)和波数(k)等对于 CNT 的刚度具有很大影响.当尺度效应 e_0a 变大时,CNT 的刚度减小;而当流体边界条件 Kn 和波数 k 增大时,CNT 的刚度却有很大增加.

关键词:铁木辛柯梁;充流单壁碳纳米管;波动性能;流体边界条件;刚度变化

中图分类号:O324;TB383 **文献标志码:**A

Study on wavy of free vibration of single-walled fluid-conveying carbon nanotubes based on Timoshenko beam

YIN Chun-song, YANG Yang*

(Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: This paper used variational principle to establish the free vibration equation of the SWCNT based on Timoshenko beam. Because the last study did not take the flow condition into consideration, it led to the results can't display the regulation of wave propagation overall. This paper takes the flow condition into consideration on the basis of the last study and discusses all factors which have effect on the wave propagation of SWCNT on all level. At last, it get that the nanoscale effect (e_0a), flow condition (Kn) and wavenumber (k) have big influence on the stiffness of SWCNT. When nanoscale (e_0a) getting bigger, the stiffness getting smaller. But the opposite situation comes out when flow condition (Kn) and wavenumber (k) increase, the stiffness increasing.

Key words: Timoshenko beam; SWCNT; wave propagation; flow condition; stiffness variation

* 收稿日期:2015-04-20

基金项目:国家自然科学基金项目(11462010);昆明理工大学分析测试基金项目(20150613)

作者简介:尹春松(1989—),男,河南信阳人,在读硕士研究生,研究方向:纳观牛顿流体及其流固耦合作用

通讯作者:杨 洋(1981—),男,云南昆明人,副教授,博士,研究方向:化工流体、纳观流固耦合, yangyang0416@kmust.edu.cn

0 引言

碳纳米管是一种新兴材料,其在生物运输、导热、导电等方面的性能优异^[1,2].最早开始对碳纳米管进行研究的科研工作者是日本学者 Iijima,其在 nature 上发表的一篇文章掀起了人们对碳纳米管研究的热潮^[3].目前,对于碳纳米管的研究手段呈形式多样化,对于其力学性能的研究较为集中.碳纳米管的力学性能研究手段有试验法和理论推导法等.由于试验条件的影响,试验的手段受到很大限制^[4],故而理论推导法较之更加可行.早期的理论推导法主要集中在分子动态模拟(MD),但由于 MD 方法在算法上的复杂性以及在大规模计算中耗时较长等方面的限制^[5,6],力学建模法得到了极大发展^[7,8].

本文在连续介质力学模型的基础上,使用铁木辛柯梁模型对充流单壁的 CNT 进行了建模,使用变分原理对各个能量方程进行整合而得到了 SWCNT 的自由振动微分方程,在方程中考虑了流体的边界条件,并使用伽辽金法对微分方程进行了讨论.由于本文使用了非局部铁木辛柯梁模型(ANT)对 SWCNT 进行分析,并加入了流体边界条件,故最后得出了相对全面的 SWCNT 的充流振动波动性能规律.

1 纳观流体模型

金努森数(Kn)是描述流体与管壁接触状况的参数.根据金努森数(Kn)的大小,可以将流体区域分为四种:

- (1)连续流动区域($0 < Kn < 10^{-3}$);
- (2)滑移区域($10^{-3} < Kn < 10^{-1}$);
- (3)过渡区域($10^{-1} < Kn < 10$);
- (4)分子流区域($Kn > 10$).

贝斯克^[9]在研究中得到了滑移区域管道中心流速与管壁流速的关系:

$$V_s - V_w = \left(\frac{2 - \xi_v}{\xi_v} \right) \left(\frac{Kn}{1 - bKn} \right) \left(\frac{\partial v_x}{\partial n} \right) \quad (1)$$

式(1)中: V_s 和 V_w 分别代表管壁和管中心的流速; ξ_v 是径向弯矩调整系数,可取为 0.7; b 是一般滑移系数,可取为-1.

拉希迪^[10]根据 N-S 方程将贝斯克的关系式简化为:

$$VCF \equiv \frac{U_{slip}}{U} = (1 + aKn) \left(4 \left(\frac{2 - \xi_v}{\xi_v} \right) \left(\frac{Kn}{1 + Kn} \right) + 1 \right) \quad (2)$$

式(2)中: a 的取值为:

$$a = \frac{64}{3\pi \left(1 - \frac{4}{b} \right)} \frac{2}{\pi} [\tan^{-1} 4Kn^{0.4}] \quad (3)$$

2 非局部应力模型

根据非局部连续弹性理论可知,一点的应力不仅与该点的应变有关,还跟控制区域的其它所有点的应变有关^[11].传统的本构关系已不再适用,修正的本构关系表达式为:

$$\sigma_{ij}(r) = \int_{\Omega} \alpha(|r' - r|, \tau) \sigma'_{ij}(r') d\Omega \quad (4)$$

$$\sigma'_{ij}(r') = \lambda_{kk}(r') \delta_{ij} + 2\mu e_{ij}(r') \quad (5)$$

Eringen 将上述本构关系简化为:

$$(1 - (e_0 a)^2 \nabla^2) \delta_{ij} = \delta'_{ij} \quad (6)$$

式(6)中: $\nabla^2 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$,为拉普拉斯算子.

3 ANT 模型的建立

非局部应力的本构关系可以表示为:

$$\sigma(x) - (e_0 a)^2 \frac{d^2 \sigma(x)}{dx^2} = E \varepsilon(x) \quad (7)$$

SWCNT 截面弯矩可以表示为:

$$M(x) = M_x = \int_{A_c} y \sigma_x(x) dA_c \quad (8)$$

将式(7)带入式(8)中可以得到:

$$M_x - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 M_x}{\partial x^2} = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (9)$$

式(7)和式(8)的解可以表示为:

$$\begin{aligned} \sigma_x(x) &= -yE \sum_{n=1}^{\infty} (e_0 a)^{2(n-1)} \varphi^{(2n-1)}; \\ M_x &= -EI_c \sum_{n=1}^{\infty} (e_0 a)^{2(n-1)} \varphi^{(2n-1)} \end{aligned} \quad (10)$$

单壁碳纳米管的模型如图 1 所示,根据自由振动理论和非局部连续理论,可以得到 SWCNT 的应变能方程表达式^[12-16]:

$$\begin{aligned} V &= \int_0^T \int_{\Omega} v d\Omega dt = \int_0^T \int_{\Omega} (v_1 + v_2 + v_3 + v_s) d\Omega dt = \\ &A \int_0^T \int_0^L (v_1 + v_2 + v_3 + v_s) dx dt \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)中:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{1}{2} E \varepsilon_x^2; \\ v_2 &= \frac{1}{2} E \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} (e_0 a)^{2n} (\varepsilon_x^{(n)})^2; \\ v_3 &= E \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ (e_0 a)^{2(n+1)} \sum_{m=1}^{\infty} [(-1)^{m+1} \varepsilon_x^{(m)} \varepsilon_x^{(2(n+1)-m)}] \right\}; \\ v_s &= \frac{1}{2} G \gamma_{xy}^2 \end{aligned} \quad (12)$$

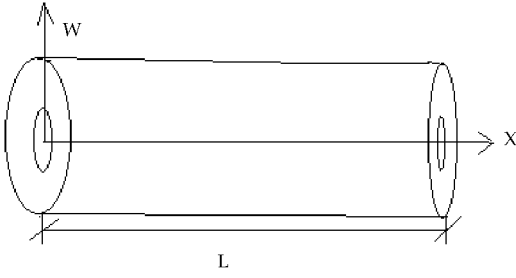


图 1 基于铁木辛柯梁的充流 SWCNT 模型

SWCNT 梁模型的动能可以表示为:

$$K_c = \frac{\rho_c}{2} \int_0^T \int_0^L \left[A_c \left(\frac{dw}{dt} \right)^2 + I_c \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 \right] dx dt \quad (13)$$

流体的动能可以表述为:

$$K_f = \frac{\rho_f A_f}{2} \int_0^T \int_0^L \left[(U \cos \theta)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial t} + U \sin \theta \right)^2 \right] dx dt \quad (14)$$

由于振动时管道的角度 θ 比较小,故式(14)可以简化为:

$$K_f = \frac{\rho_f A_f}{2} \int_0^L \left[U^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial t} + U w^{(1)} \right)^2 \right] dx \quad (15)$$

分别对碳纳米管的动能 K_c 和流体的动能 K_f 以及碳纳米管的势能 V 进行变分得到:

$$\begin{aligned} \delta K_f = & -\rho_f A_f \int_0^T \int_0^L \left(\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + 2U \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial t} + U^2 w^{(2)} \right) \delta w dx dt + \\ & \rho_f A_f \left\{ \int_0^L \left[\frac{\partial w}{\partial t} \delta w \right]_0^T dx + U \int_0^L \left[w^{(1)} \delta w \right]_0^T dx + \right. \\ & \left. U \int_0^T \left[\frac{\partial w}{\partial t} \delta w \right]_0^L dt + U^2 \int_0^T \left[w^{(1)} \delta w \right]_0^L dt \right\} \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \delta K_c = & -\rho_c A_c \int_0^T \int_0^L \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \delta w dx dt - \\ & \rho_c I_c \int_0^T \int_0^L \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \delta \varphi dx dt + \rho_c A_c \int_0^L \left[\frac{\partial w}{\partial t} \delta w \right]_0^T dx + \\ & \rho_c I_c \int_0^L \left[\frac{\partial \varphi}{\partial t} \delta \varphi \right]_0^T dx \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \delta V = & \int_0^T \int_0^L \left[-AG\kappa(w^{(1)} - \varphi) + \right. \\ & EI_c \sum_{n=1}^{\infty} (2n-3)(e_0 a)^{2(n-1)} \varphi^{(2n)} \left. \right] d\varphi dx dt - \\ & \int_0^T EI_c \sum_{n=1}^{\infty} (e_0 a)^{2(n+1)} \sum_{m=1}^n \left[\sum_{i=0}^{m-1} (-1)^{m+i+1} \varphi^{(2n+2-m+i)} \delta \varphi^{(1+m-i)} \right]_0^L - \\ & \sum_{i=0}^{2n+1-m} (-1)^{m+i+1} \varphi^{(2+m+i)} \delta \varphi^{(2n+1-m-i)} \left. \right]_0^L dt - \\ & \int_0^T \left[w^{(2)} - \varphi^{(1)} \right]_0^L \delta w dt \end{aligned} \quad (18)$$

根据变分原理可得,碳纳米管的动能、流体的动能和势能有如下关系:

$$\delta \mathcal{L} = \delta V - \delta K_c - \delta K_f = 0 \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L}_1 = & \int_0^T \int_0^L \left[A_c G\kappa(w^{(1)} - \varphi) + \right. \\ & EI_c \sum_{n=1}^{\infty} (2n-3)(e_0 a)^{2(n-1)} \varphi^{(2n)} - \rho_c I_c \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} \left. \right] d\varphi dx dt + \\ & \int_0^T \int_0^L \left[A_c G\kappa(w^{(2)} - \varphi^{(1)}) - \right. \\ & \rho_f A_f \left(\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + 2U \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial t} + U^2 w^{(2)} \right) - \\ & \left. \rho_c A_c \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \right] \delta w dx dt \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{L}_2 = & \int_0^T \left\{ EI_c \left[\varphi^{(1)} \delta \varphi \right]_0^L + \right. \\ & EI_c \sum_{n=1}^{\infty} \left[(-1)^{n+1} (e_0 a)^{2n} \sum_{m=0}^{n+1} \varphi^{(n+1+m)} \delta \varphi^{(n-m)} \right]_0^L \left. \right\} dt + \\ & \int_0^T EI_c \sum_{n=1}^{\infty} (e_0 a)^{2(n+1)} \sum_{m=1}^n \left[\sum_{i=0}^{m-1} (-1)^{m+i+1} \varphi^{(2n+2-m+i)} \delta \varphi^{(1+m-i)} \right]_0^L + \\ & \sum_{i=0}^{2n+1-m} (-1)^{m+i+1} \varphi^{(2+m+i)} \delta \varphi^{(2n+1-m-i)} \left. \right]_0^L dt + \\ & \int_0^T \left[w^{(2)} - \varphi^{(1)} \right]_0^L \delta w dt + \rho_f A_f \left\{ U \int_0^T \left[\frac{\partial w}{\partial t} \delta w \right]_0^L dt + \right. \\ & U^2 \int_0^T \left[w^{(1)} \delta w \right]_0^L dt \left. \right\} + \rho_c A_c \int_0^L \left[\frac{\partial w}{\partial t} \delta w \right]_0^T dx + \\ & \rho_c I_c \int_0^L \left[\frac{\partial \varphi}{\partial t} \delta \varphi \right]_0^T dx + \rho_f I_f \int_0^L \left[\frac{\partial \varphi}{\partial t} \delta \varphi \right]_0^T dx + \\ & \left. \rho_f A_f \int_0^L \left[w^{(1)} \delta w \right]_0^T dx \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

式(20)、(21)有 $\delta l = \delta l_1 + \delta l_2 = 0$,最后得到 SWCNT 自由振动微分方程为:

$$\begin{aligned} A_c G\kappa(w^{(1)} - \varphi) + EI_c \sum_{n=1}^{\infty} (2n-3)(e_0 a)^{2(n-1)} \varphi - \\ \rho_c I_c \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} A_c G\kappa(w^{(2)} - \varphi^{(1)}) - \rho_f A_f \left(\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + 2U \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial t} + U^2 w^{(2)} \right) - \\ \rho_c A_c \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \end{aligned} \quad (23)$$

将式(2)代入式(22)、式(23)得到考虑流体边界条件的充流 SWCNT 自由振动微分方程:

$$\begin{aligned} A_c G\kappa(w^{(1)} - \varphi) - EI_c \varphi^{(2)} + EI_c (e_0 a)^2 \varphi^{(4)} + \\ 3EI_c (e_0 a)^4 \varphi^{(6)} - \rho_c I_c \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = 0 \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} A_c G\kappa(w^{(2)} - \varphi^{(1)}) - \rho_f A_f \left(\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + 2U(VCF) \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial t} + \right. \\ \left. U^2(VCF)^2 w^{(2)} \right) - \rho_c A_c \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

4 波动分析

我们可以将式(24)和式(25)的解表示为下面的形式:

$$\omega = We^{i(kx-\omega t)}; \varphi = \Phi e^{i(kx-\omega t)} \tag{26}$$

式(26)中: W 为自由振动的振幅; ω 为振动频率; Φ 为角位移。

将式(26)代入式(24)、式(25)中,得到关于 W 和 Φ 的矩阵表达式:

$$\begin{Bmatrix} \Delta_1 & \Delta_2 \\ \Delta_3 & \Delta_4 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} W \\ \Phi \end{Bmatrix} = 0 \tag{27}$$

矩阵中各个物理量分别为:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= i \frac{A_c G \kappa k}{EI_c}; \\ \Delta_2 &= -\frac{A_c G \kappa}{\rho_c I_c} + \frac{E}{\rho_c} [k^2 + (e_0 a)^2 k^4 - 3(e_0 a)^4 k^6] + \omega^2; \\ \Delta_3 &= -\frac{A_c G \kappa k^2}{\rho_f A_f + \rho_c A_c} + \omega^2 - \frac{2Uk\omega(VCF)}{\rho_f A_f + \rho_c A_c} + \frac{\rho_f A_f U^2 (VCF)^2 k^2}{\rho_f A_f + \rho_c A_c}; \\ \Delta_4 &= -i \frac{A_c G \kappa k}{\rho_f A_f + \rho_c A_c} \end{aligned}$$

仅当 $\Delta_1 \Delta_4 - \Delta_2 \Delta_3 = 0$ 时,矩阵才会有唯一解,故:

$$\begin{aligned} &\left[i \frac{A_c G \kappa k}{EI_c} \right] \cdot \left[-i \frac{A_c G \kappa k}{\rho_f A_f + \rho_c A_c} \right] - \left\{ -\frac{A_c G \kappa}{\rho_c I_c} + \frac{E}{\rho_c} [k^2 + (e_0 a)^2 k^4 - 3(e_0 a)^4 k^6] + \omega^2 \right\} \cdot \left\{ -\frac{A_c G \kappa k^2}{\rho_f A_f + \rho_c A_c} + \omega^2 - \frac{2Uk\omega(VCF)}{\rho_f A_f + \rho_c A_c} + \frac{\rho_f A_f U^2 (VCF)^2 k^2}{\rho_f A_f + \rho_c A_c} \right\} = 0 \end{aligned}$$

5 结果与讨论

SWCNT 的截面尺寸以及材料的参数取值^[15]为: $E=1 \text{ TPa}$, $A_f=3 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, $A_c=3.63 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, $\kappa=1.1$, $G=0.4 \times 10^{12} \text{ Pa}$, $I_c=1.78 \times 10^{-38} \text{ m}^4$, $I_f=1.78 \times 10^{-40} \text{ m}^4$, $a=0.142 \text{ nm}$ 。

本文在建立 SWCNT 自由振动微分方程时加入了流体边界条件的因素,因此得到的结果可以更加详尽地展现其自由振动的规律。

图 2 和图 3 显示了在不同的边界条件下流速与频率之间的变化关系。从图 2 可以看出,当金努森数增大时,临界流速的数值减小;而在图 3 中可以看到,当金努森数增大时,SWCNT 的振动频率却在增大,这说明其对于 SWCNT 的刚度的增加

具有促进作用。

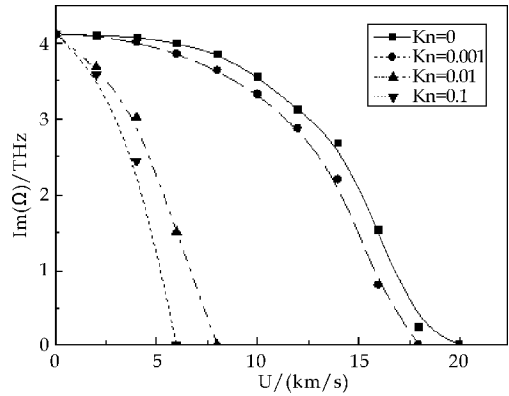


图 2 频率虚部与流速、金努森数的变化关系

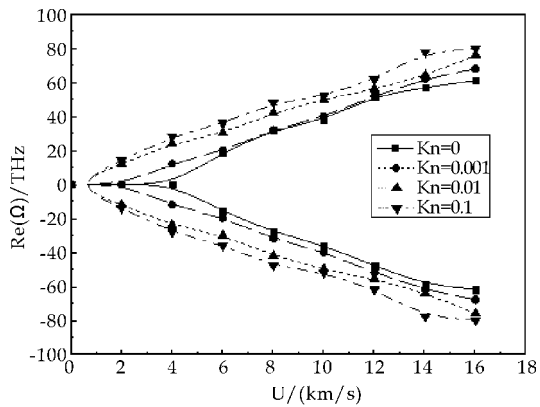


图 3 频率实部与流速、金努森数的变化关系

图 4 和图 5 显示出了纳观小尺度效应与 SWCNT 的振动频率之间的关系。从图 4~5 可以看出,小尺度效应对 SWCNT 的振动频率具有很大的影响。当其增加时,流体的临界速度增加,而其实部频率却在减小,这说明了小尺度效应的增加会导致 SWCNT 的刚度的减小。

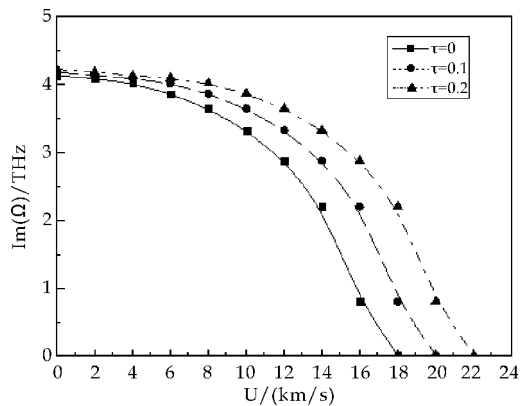


图 4 频率虚部与小尺度参数、流速的关系

图 6 同时将两个参数,即金努森数和小尺度效应对 SWCNT 的影响显示在其中。从图 6 可以得

知,两者对于 SWCNT 的刚度都具有很大的影响。当两者同时作用的时候,SWCNT 的临界流速比金努森数单独作用时要大,这说明两者同时作用时对 SWCNT 的影响会相互抵消一部分。

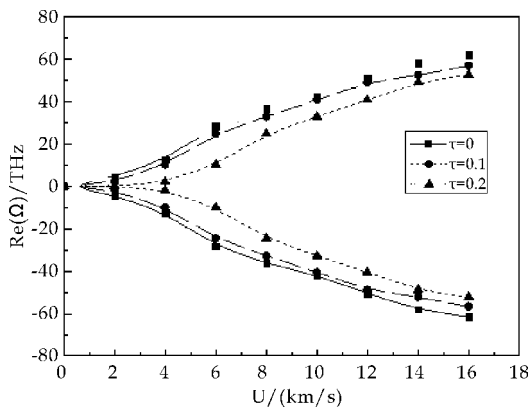


图 5 频率实部与小尺度参数、流速的关系

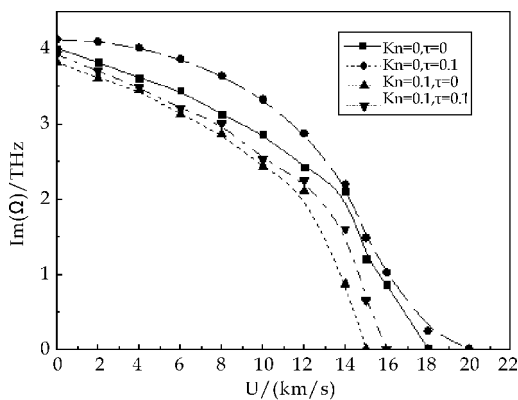


图 6 频率虚部与 Kn 、小尺度参数及流速之间的关系

图 7 和图 8 显示了波数对 SWCNT 振动频率和临界流速的影响。从图 7 中可以清楚地看到,随

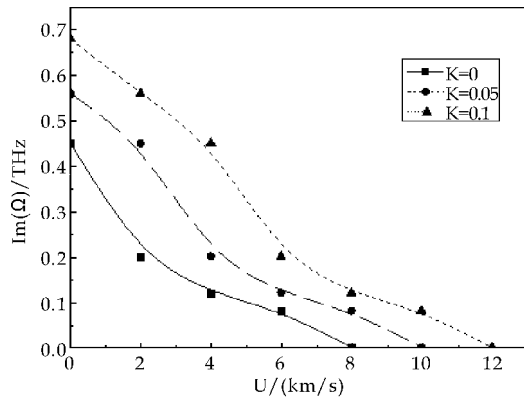


图 7 频率虚部与波数、流速的关系

着波数的增加,临界流速也增加;从图 8 可以看出,SWCNT 的频率随着波数的增加而增加,这说明波数的增加对于 SWCNT 的刚度增加具有很大帮助。

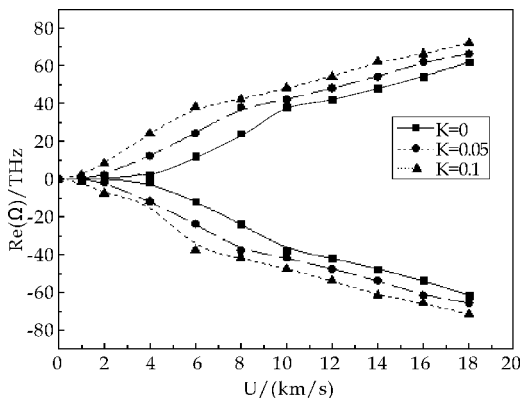


图 8 频率实部与波数、流速的关系

6 结论

本文基于铁木辛柯梁模型,利用变分原理修正了充流 SWCNT 的自由振动微分方程,同时在微分方程中考虑了流体边界条件对于其振动的影响。

通过对微分方程的讨论,得到了相对详尽的结论。通过研究我们发现,流体边界条件和波数对于 SWCNT 刚度的增强具有很大帮助,而小尺度效应的增加却会导致 SWCNT 刚度的减小。

参考文献

- [1] D. Tomanek, R. Enbody. Science and application of nano-tubes[M]. New York:Kuwlar/Plenum,2000.
- [2] G. Pastorin, W. Wu, S. Wieckowski, et al. Double functionalisation of carbon nanotubes for multimodal drug delivery [J]. Chemical Communications,2006,11:1 182-1 184.
- [3] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature,1991,354:56-58.
- [4] S. Babu, P. Ndungu, J. C. Bradley, et al. Guiding water into carbon nanopipes with the aid of bipolar electrochemistry [J]. Microfluidics and Nanofluidics,2005,1:284-288.
- [5] K. M. Liew, C. H. Wong, M. J. Tan. Buckling properties of carbon nanotube bundles [J]. Applied Physics Letters, 2005,87:041901.
- [6] S. Kitipornchai, X. Q. He, K. M. Liew. Buckling analysis of triple-walled carbon nanotubes embedded in an elastic matrix[J]. Journal of Applied Physics,2005,97:114318.
- [7] J. Yoon, C. Q. Ru, A. Mioduchowski. Vibration and instability of CNTs conveying fluid[J]. Composites Science and Technology,2005,65:1 326-1 336.
- [8] J. Yoon, C. Q. Ru, A. Mioduchowski. Flow-induced flutter instability of cantilever CNTs[J]. International Journal of Solids and Structures,2006,43:3 337-3 349.
- [9] A. Beskok, G. E. Karniadaki. A model for flows in channels, pipes, and ducts at micro and nano scales [J]. Microscale Thermophysical Engineering,1999,3:43-77.
- [10] V. Rashidi, H. R. Mirdamadi, E. Shirani. A novel model

for vibrations of nanotubes conveying nanoflow [J]. Computational Material Science,2012,51:347-352.

[11] A. C. Eringen. Nonlocal continuum field theories[M]. US:Springer,2002:231-235.

[12] C. W. Lim, Y. Yang. Nonlocal elasticity for wave propagation in carbon nanotubes: The physics and new prediction of nanoscale in nonlocal stress field[J]. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2010, 7: 988-995.

[13] P. Hagedorn, A. Dasgupta. Vibration and waves in continuous mechanical system[M]. UK:Wiley,2007:20-35.

[14] C. W. Lim, Y. Yang. Wave propagation in carbon nanotubes: Nonlocal elasticity induced stiffness and velocity enhancement effects[J]. Journal of Mechanics of Materials and Structures,2010,5:459-476.

[15] Yang Yang, Lixiang Zhang. Wave propagation in double-walled carbon nanotubes on a novel analytically nonlocal Timoshenko-beam model[J]. Journal of Sound and Vibration,2011,330:1 704-1 717.

[16] Yang Yang, Lixiang Zhang. Wave propagation in fluid-filled single-walled carbon nanotube on analytically non-local Euler-Bernoulli beam model[J]. Journal of Sound and Vibration,2012, 331:1 567-1 579.

(上接第 139 页)

工件加工需要工作台经常做高速运动时,建议选用井字形筋工作台。

(2)从工作台平均复合静刚度上看:井字形筋工作台平均复合静刚度比椭圆形筋工作台高 11.85%,比 O 形筋工作台高 18.68%,其变形最小,加工精度最高.当工件的某些部位加工精度要求较高时,可参考静刚度图谱,将工件装夹于合适位置,建议选用井字形筋工作台。

(3)从工作台静刚度标准差上看:井字形筋工作台的静刚度标准差比 O 形筋工作台和椭圆形筋工作台分别高 23.10%和 12.46%,O 形筋工作台的静刚度波动范围最小,分布更均匀.当工件的加工要求其加工精度整体分布比较均匀时,建议选用 O 形筋工作台。

参考文献

[1] 王富强.精密机床床身的动态特性分析与优化[D].兰州:兰州理工大学,2007.

[2] E B Kivance, E Budak. Structural modeling of end mills for form error and stability analysis[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture,2004,44:1 151-1 161.

[3] J R Bakera, K E Rouchb. Use of finite element structure models in analyzing machine tool chatter[J]. Finite Elements in Analysis and Design,2002,38(11):1 029-1 046.

[4] T L Schmitz. Predicting high-speed machining dynamics by substructure analysis[J]. Annals of CIRP,2000(49):303-308.

[5] 杨肃,唐恒龄,廖伯瑜.机床动力学[M].北京:机械工业出版社,1993.

[6] 袁松梅,林继杰,刘强.数控机床整机有限元分析[J].机床与液压,2008,36(4):17-18.

[7] 孙靖民,梁迎春,陈时锦.机械结构优化设计[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.

[8] Pascal Jean Frey, Paul Louis George. Mesh generation: Application to finite elements[M]. Second Edition. London: Isteltd and John Wiley & Sons,2008.

[9] 吕建国,康士廷. ANSYS Workbench14.0 有限元分析[M].北京:人民邮电出版社,2013.

[10] 买买提名·艾尼,陈华磊. ANSYS Workbench14.0 仿真技术与工程实践[M].北京:清华大学出版社,2013.

[11] 苏荣华,梁冰.结构仿真分析 ANSYS 应用[M].沈阳:东北大学出版社,2005.

[12] 王在伟,焦青. SolidWorks 与 ANSYS 之间的数据交换方法研究[J]. 煤矿机械,2011,32(9):248-250.

[13] B Wordenweber. Finite element mesh generation[J]. Computer Aided Design,1984(16):285-291.

[14] 姜衡,管贻生,邱志成,等.基于响应面法的立式加工中心动态多目标优化[J].机械工程学报,2011,47(11):125-133.

[15] 杨晓京,陈子辰,刘剑雄,等.基于 ANSYS 静刚度分析的 XK640 数控铣床关键零部件优化设计[J].机床与液压,2007,35(9):42-45.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0146-05

一种基于多连限制的 WEB 前端性能优化算法研究

冉崇善, 李庆林, 孙连山, 马畑名

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:前端性能是衡量一个 Web 应用程序成功与否的重要条件. 在综合考虑 TDD 和 TSR 指数最小优先条件下, 设计了一个调度权值计算模型, 并结合该模型总结出一种 SACC 优化算法. 通过优化调度多连阻塞的请求序列来改善前端性能. 实验结果表明, 采用 SACC 算法优化后的页面, 相比一般情况下有效的降低页面的 TDD 和 TSR 指数, 平均降幅分别达 14% 和 25%, 显著提高页面响应速度.

关键词:Web 前端; 调度权值; 多连阻塞; SACC

中图分类号:TP301

文献标志码:A

An optimization algorithm based on the concurrent connection limits of WEB front-end performance

RAN Chong-shan, LI Qing-lin, SUN Lian-shan, MA Tian-ming

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

Abstract: Front-end performance is an important condition for a measure of the success of the Web application. In considering TDD and TSR index the minimum priority conditions, the design of a scheduling weight calculation model, combined with the model, summed up a SACC optimization algorithm. By optimizing scheduling even more clogged request sequence to improve the front-end performance. Experimental results show that the optimized algorithm SACC website, under normal circumstances compared to effectively reduce the page TDD and TSR index, the average decline of 14% and 25%, significantly improve the response speed of the page.

Key words: Web front-end weight; scheduling weight; multi block; SACC

0 引言

随着 Internet 技术的不断发展成熟, Web 站点用户的数量规模也逐渐庞大, 浏览器成为人们平时上网的主要媒介. 在每天的工作和学习中, 多数

用户对于点击页面链接后等待页面响应已经习以为常, 花费在空白页面的时间越来越长, 这种情况下对 Web 站点的性能优化也日益迫切.

目前在后台对性能优化方案很多, 主要手段都是通过提升服务器等硬件性能来达到优化目

* 收稿日期: 2015-04-27

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(61202019)

作者简介: 冉崇善(1956—), 男, 陕西富平人, 教授, 硕士, 研究方向: 分布式系统与计算机网络、智能信息处理

标^[1]. 相比之下, Web 前端的优化, 在成本和效率上更有优势. 由于前端主要是面向与用户的交互, 所以现有的优化侧重点均放在为 JS 脚本、CSS 和 cookie 优化等方面, 本文介绍了一种基于 IE(Internet Explorer)并发连接限制的 Web 前端性能优化的 SACC(Scheduling Algorithm for Concurrent Connections)算法. 以求通过算法来优化前端性能.

1 背景及问题描述

1.1 Web 前端性能的两个重要指标

度量页面性能存在着许多指标参数, 本文涉及到其中的两个技术指标^[2]: TDD 和 TSR.

(1) TDD(Time to Document Downloaded)文档下载完成时间: 即整个页面中所包含的所有数据对象如 JS 脚本、视频图片以及文字等下载完成所用时间.

(2) TSR(TimetoStart Render)开始渲染时间: 用户从浏览器发送请求直到页面产生响应并显示内容的阶段所用时常.

1.2 并发连接限制的提出及问题产生

由于 Ajax 技术的大量运用, 页面中存在着大量的并发请求, 这样就非常容易造成服务器的拥塞, 因此 1.1 版本协议的 HTTP 规定^[3]: 在同一时间, 客户端最多只能向服务器端发出两个连接请求, 并且默认所有的连接均为持久连接. 这一规定将浏览器的并发连接数限定为二.

1.2.1 多连限制引发的问题

虽然通过限制并发连接个数一定程度上规范了用户的请求, 但是在有些情况下, 用户的一些请求仍然不能得到快速响应, 造成浏览器拥堵. 比如当一用户在某一时刻已经发出两个连接请求, 而服务器正忙于处理操作而未能向浏览器作出回应时, 用户再次发出第三个连接请求. 这种情况非常普遍, 如图 1 所示, 用户在服务器还未响应时, 在 t1 时刻又发出请求 3, 请求 3 就会在客户端等待较长时间而不响应, 一直等到 t5 才能发出.

1.2.2 现有解决方案及其不足

为了改善二连限制引发的阻塞问题, 目前多数开发者主要采用以下两种解决方案^[4]:

(1) 在客户端增大并发连接限制数, 将 2 个并发连接数增加到 4 个或者更多.

(2) 改善 Web 服务器的硬件水平, 如增大 CPU 频率、扩展内存容量等.

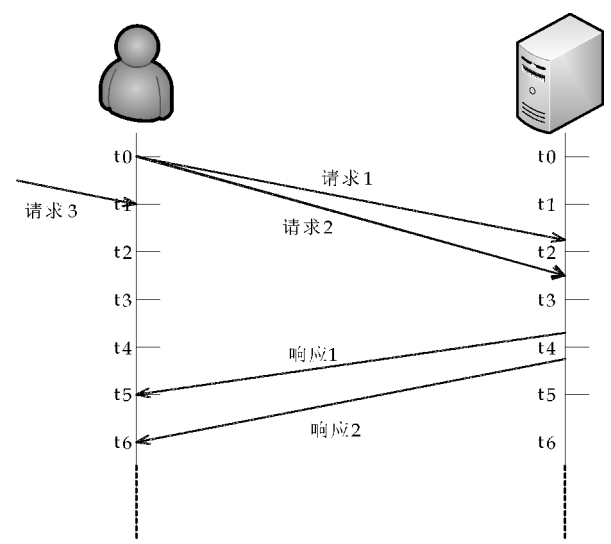


图 1 多连阻塞示意图

其中改善硬件水平成本明显较大, 没有从问题的根本上进行解决. 而增大并发连接数在提升 Web 性能的同时, 造成了用户对服务器资源的大量抢占, 非常容易诱发 Web 服务器的并发度拥堵, 所以浏览器的并发连接限制数不可以随意更改, 这一办法也过于片面.

1.2.3 请求调度解决方案

在浏览器的并发连接限制条件下为了提高 Web 前端性能, 就需要对请求序列进行合理调度^[5], 针对 1.2.1 中浏览器拥堵问题采用请求调度方法分析如下:

若该用户在 t1 时刻不只发出了请求 3, 还同时发出了请求 4 和 5, 分别用 a、b、c 表示, 此时就会形成一个请求队列, 如果并发连接限制数为 2, 那么直到 t5 时刻才会发出一个请求, 在 t6 时刻再发出一个, 第三个请求会在前两者中任何一个请求响应完毕时发出. 我们采用两种不同的请求调度方案来验证调度次序对于总体等待时间的影响. 假设相邻时间间隔为 1 s, 三个请求各自响应所需时间为 3 s、2.5 s 和 1.5 s.

方案一: 在 t5 时刻先发送请求 a, 然后在 t6 时刻发送请求 b, 最后在 a 响应完毕 t8 时发送请求 c.

方案二: 在 t5 时刻首先发送请求 a, 然后在 t6 时刻发送请求 c, 最后在 c 完成响应时立即发送请求 b.

两种不同的请求调度方案如图 2 所示.

方案一中完成三个请求的响应用时 4.5 s, 而采用方案二总体用时为 5 s, 前者效果优于后者. 所以对于等待的请求队列采取不同的调度方法会影

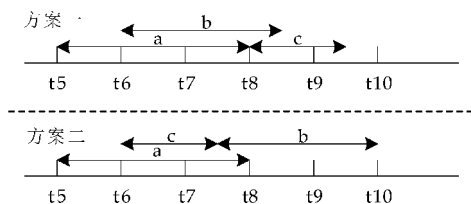


图 2 两种请求调度对比图

响用户的总体等待时间. 因此为了提升前端性能, 在浏览器的并发连接限制条件下需要对请求进行合理调度. 这也是 SACC 算法的设计思想.

2 SACC 算法设计与实现

2.1 最小优先策略思想

最小优先策略的思想最早衍生于多机调度问题^[6], 该问题可简略描述为: 假设存在 p 个作业需要交由 q 台机器进行加工处理, 作业之间及机器之间均为相互独立, 一个作业不可以交付多台机器处理, 寻求一种最优的调度策略, 能让 q 台机器在最短时间内完成 p 个作业的加工.

上述问题中 p 个作业可看作用户从客户端发出的 n 个连接请求, q 台机器等价于 IE 的 m 个并发连接通道, 问题便演变成寻找一种请求调度方法, 使得用户在最短时间内依靠 m 个并发连接通道完成 n 个请求. 为了解决这个 NP 问题可使用贪心选择策略求得最为相近的算法. 依据该策略思想, 当请求数大于并发连接数时, 每次优先选择所需处理时间最大的请求发送, 即可接近这个问题的最优解. 这就需要将这 n 个请求按照各自所需的处理时间 (Time to Request Processed, TRP) 从大到小排序, 才能实现该策略.

2.2 构建 TRP 降序序列

从用户发送请求到浏览器作出响应经由下面三步完成^[7]: 请求从浏览器发送至服务器, 服务器对请求进行处理, 处理后发回响应报文至浏览器. TRP 也就是这三段时间的总和, 在网络通信状况不变的情况下, TRP 的值主要取决于响应数据的大小. 因此可以根据响应数据的大小来构建 TRP 降序序列. 在实际运用中只需要开发人员在多连请求的地方备注该连接的相关信息, 当用户触发该连接请求时, 利用 JavaScript 技术读取这些备注信息, 完成 TRP 降序序列的构建.

2.3 综合调度策略

2.3.1 TDD 最小优先策略分析

TDD 最小优先策略通过 TRP 降序序列每次发送数据内容最大的请求, 从而实现用户所有的文

档下载时间最短^[8]. 采用 TDD 最小优先策略确实可以降低 TDD 的值, 但是在实际应用中仍然存在问题.

例如, 并发连接限制为二, 一个用户同时发出 3 个连接请求 T_i , 数据内容分别为 10 MB 的视频 (T_1)、5MB 的图像 (T_2) 及 50KB 的文本 (T_3), 按照 2.2 节中的方法构建 TRP 降序序列为 $T_1 > T_2 > T_3$, 而浏览器对于文本的渲染速度最快, 图像次之, 视频最慢^[9]. 若按照这个 TRP 序列进行渲染, 经试验测试整个过程的 TDD 值为 2.03 s, TSR 为 1.97 s. 如果把这个序列进行调整, 将渲染速度最快的 T_3 最先发送, 其他条件不变再次测试得 TDD 值为 2.42 s, TSR 为 0.28 s, 很明显经调整后, 虽然用户文档下载完成时间延长 14%, 但最先看到浏览器响应时间大幅缩短 81%, 很明显经调整过后的调度方法可以在整体上缩短响应时间. 所以结论是: 只有同时兼顾 TDD 和 TSR 指数, 才能最有效地达到优化效果.

2.3.2 综合调度权值计算模型

在综合考虑 TDD 和 TSR 指数情况下, 设计一个调度权值计算模型^[10], 在该模型中, 设置两个度量属性, 分别为请求对象的大小 S 和对象所需渲染时间 T , 在这个基础上再加入一个权重因子 λ , 通过控制 λ 的大小来调整 TDD 和 TSR 在等待总时间中各自所占的比重, 最终依据 ω 的值确定该请求的发送次序.

$$\omega_q = \lambda \cdot \alpha_q + (1 - \lambda) \cdot \beta_q \quad (1)$$

$$\alpha_q = S_q / S_{\max} \quad (2)$$

$$\beta_q = T_{\min} / T_q \quad (3)$$

$$T_q = S_q / V_q \quad (4)$$

具体描述如下: 假设已存在一个等待调度的请求序列, 用 ω_q 表示其中请求 q 的调度权值, α_q 和 β_q 分别代表请求对象的大小 S 和所需渲染时间 T , 三者的计算公式如式 (1), 其中 λ 的取值范围为区间 $[0, 1]$. 当 $\lambda > 0.5$ 时代表在计算 ω_q 时, 请求对象的大小所占权重更大, 反之, 若 $\lambda < 0.5$, 则表示渲染时间 T 属性在计算过程中权重更大.

式 (2) 对应 TDD 最小优先策略, 即 S 属性较大的请求会被优先发送. 通过请求对象 S_q 与最大者 S_{\max} 的比值, 将 α_q 锁定在区间 $(0, 1]$ 之内, 这样做的好处是将 ω_q 的曲线变得更平滑^[11], 体现了算法的鲁棒性.

式 (3) 对应 TSR 最小优先策略, 即优先发送渲染用时较短的请求. 同样, 通过最小渲染时间 T_{\min} 与请求对象 T_q 的比值, 将 β_q 也锁定在区间 $(0, 1]$

内,其中 T_q 等于请求对象的大小 S_q 除以该对象的渲染速度 V_q ,如式(4)所示.

综合所述,某请求内容越大,且所需渲染时间越小,则最终综合调度权值越大.因此,当我们计算出所有请求的 ω 之后, ω 值越大,该请求被发送的优先级就越高,也就是说在尽量控制 TDD 值最小的同时也力求使 TSR 的值为最小,以此实现综合调度方案.

2.4 SACC 算法代码实现

SACC 算法采用 JavaScript 脚本语言实现后,其主要运算过程如下:

```
1 NewConnection(con){
2 ifrunningArray. Length()<maxSimultaneo-
   usCon then
3 runningArray. Insert(con);
4 ExecConnection(con);
5 return;
6 waitingArray. Insert(con);
7 if IsMaxOrMin(con) then
8 waitingArray. ReCalculate();
9 }
10 ConnectionCompleted(con){
11 runningArray. Delete(con);
12 newcon = waitingArray. Sort();
13 waitingArray. Delete(newcon);
14 if IsMaxOrMin(newcon) then
15 waitingArray. ReCalculate();
16 NewConnection(newcon);
17 }
```

第一行 NewConnection() 和第十行 ConnectionCompleted() 是此算法的两个核心函数^[12]. 当 NewConnection() 接收到连接请求 q 后,算法描述为:先检查这个请求序列长度是否小于浏览器的并发连接限制数,结果为真,则将该请求插入到运行容器 runningArray 中然后执行该请求;若结果为假,则将该请求插入到 waitingArray 中等待,然后比较请求对象 q 的大小属性 s 是否大于 S_{\max} 、渲染时间 T 是否小于 T_{\min} ,通过重设最终确定 S_{\max} 及 T_{\min} ,调用 ReCalculate() 函数来确定等待容器中请求的调度权值.

当函数 ConnectionCompleted() 接收到参数请求后,直接从运行容器 runningArray 中将该请求删除,然后从等待容器 waitingArray 中取出权值 ω 最大的请求并将其命名为 newcon,如果这个

请求的调出影响了队列中已设的 S_{\max} 或 T_{\min} ,则需对请求队列再次进行比较,调用 ReCalculate() 函数确定等待容器中请求的调度权值,最后再将这个请求发送至第一个核心函数执行.

3 实验及结果分析

3.1 实验设计

为了验证 SACC 算法的有效性并评价其性能,我们选择处于运行测试阶段的陕西科技大学网络教学通用平台进行以下实验.通过登录后台管理系统,向资源中心上传如表 1 所示的 8 项数据,并且将这 8 项数据进行页面划分.第一个页面只包含序号 1 的内容;第二个页面中包含序号 1 和 2;第三个页面内容包括序号 1 至 3,余下的页面依次类推.完成页面划分保存确认后退出后台管理系统,以本校学生权限在并发连接限制数为 2 的 IE7.0 浏览器中登录前台资源中心,分别点击上述 8 个页面链接向服务器发送链接请求,同时记录每次的 TSR 值及 TDD 值.然后在使用 JavaScript 技术实现的 SACC 优化算法浏览器中再次进行上述实验并记录数据^[13].在整个实验过程中,设定权重因子 λ 为 0.45,意味着在总体等待时间中更加注重 TSR 时间最小. TDD 和 TSR 值测量软件选用 HttpWatch Professional 7.1.37.

表 1 请求对象信息表

序号	所请求对象的类型	大小/KB
1	文本	1 028
2	图像 JPEG	1 547
3	视频 FLV	2 017
4	文本	2 610
5	图像	3 054
6	视频	3 576
7	文本	4 122
8	图像	4 939

实验配置环境如下:

- (1)客户端: Intel Pentium Dual Core E5300 2.6 GHz CPU;2 GB 内存;320 GB 硬盘;Windows XP SP3 操作系统;Internet Explorer 7.0 浏览器.
- (2)服务器端: Intel Xeon E3-1230V3 3.30 GHz CPU;4 GB 内存;1 TB 硬盘;Windows Server 2003 Web Edition 操作系统;Apache HTTP Server 2.2;PHP5.4.3.
- (3)网络环境:由 40 台 pc、一台 Web 服务器和两台交换机(TP-LINK TL-SF2048D)组成的局域网实验室.

3.2 实验结果

实验记录数据如表 2 所示,并绘制图 3 所示的

2 连实验数据折线图,其中有 * 标识的代表优化后的数据.之所以在编号为一和二的实验数据上优化前后的 TDD 和 TSR 并没有差别,是由于在这两次的连接请求中,页面的并发连接请求数没有超过浏览器的并发连接限制 2,所以 SACC 算法并没有起到作用,在接下来的测试中每次的并发连接数均大于 3,算法的优势才得以逐渐显现出来.

观测数据还可以发现在图中横轴为 3 和 4 的 TDD 的值优化幅度达到最大,将近 20%左右,以后的降幅又缓慢减少到 10%左右,此现象经过多次验证并非偶然^[14],因此可以说明当并发连接数小于浏览器的并发连接限制数 2 倍时,SACC 算法对于 TDD 指数的优化最为有效,而对于 TSR 指数的优化并没有受到此影响,优化效果更显著.

表 2 实验数据表

页面编号	TDD /ms	TDD* /ms	TSR /ms	TSR* /ms
1	85	85	85	85
2	187	183	82	82
3	364	295	121	91
4	589	483	235	173
5	889	782	283	207
6	1 216	1 105	317	239
7	1 637	1 455	373	281
8	2 075	1 872	259	191

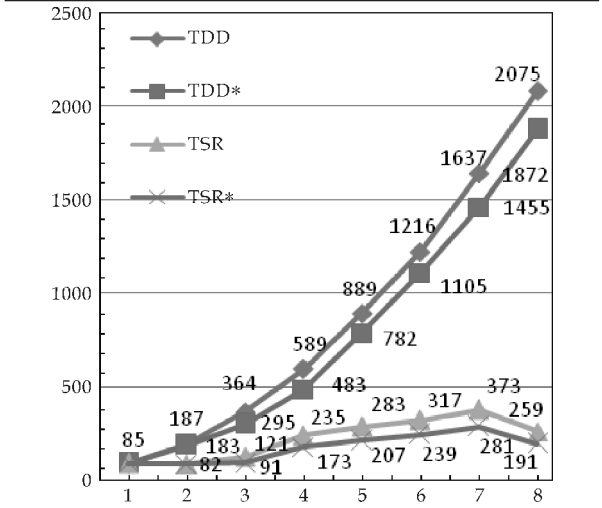


图 3 2 连实验数据图

总体来看,采用 SACC 算法优化之后的页面相比未优化的页面,它的 TDD 值平均降低了 14%、TSR 平均降幅达到了 25%,这也就意味着该

算法在 Web 前端优化中兼顾总体等待时间最短的同时又使得用户可以在最短时间内看到非空页面的响应,改善了用户的 Web 前端体验.

4 结束语

在综合考虑 Web 前端 TDD 和 TSR 指数情况下,设计了一个调度权值计算模型,并且采用 Java 语言实现了基于该模型的 SACC 算法.经过实验分析证明,采用 SACC 算法优化之后的页面相比未优化的页面,它的 TDD 值平均降低了 14%、TSR 平均降幅达到了 25%,表明 SACC 算法在前端性能优化上确实起到了一定的作用.

参考文献

[1] 石磊,景三东. Web 对象可缓存性评价模型研究[J]. 计算机工程与设计,2011,32(1):12-15.

[2] 王晓东. 计算机算法设计与分析[M]. 北京:电子工业出版社,2007:120-138.

[3] 习博,方彦军. 基于排队论的嵌入式 Web 系统性能优化[J]. 计算机工程,2007,33(17):21-24.

[4] 朱云峰. Ajax 页面局部刷新性能优化[J]. 常州信息职业技术学院学报,2011,10(4):20-22.

[5] 周倩,罗扬. WEB 系统性能优化的研究与实践[J]. 电脑知识与技术,2013,20(10):33-35.

[6] 曹振,李刚,彭晋. 移动网络中的流量加速技术[J]. 中兴通讯技术,2012,18(1):28-30.

[7] 梁春燕. 浅谈 WEB 标准与前端性能优化[J]. 数字技术与应用,2011,29(1):37-39.

[8] 林丁报,景宏磊. Web 应用前端性能优化浅析[J]. 科技资讯,2011,9(19):23-26.

[9] 杨舟. 浅析大型网站的性能优化[J]. 软件工程师,2010,26(12):41-44.

[10] 徐跃伟. 网上购物系统的实现及性能优化[J]. 计算机时代,2012,30(1):19-22.

[11] 赫建营,晏海华,刘超,等. 一种有效的 Web 性能测试方法及其应用[J]. 计算机应用研究,2007,24(1):33-36.

[12] 王会进,龙舜. Java 性能优化技术综述[J]. 小型微型计算机系统,2008,29(4):42-44.

[13] 谈姝辰,尹军. 基于负载的 Web 性能测试研究与应用[J]. 现代电子技术,2007,31(14):40-43.

[14] 徐景秀. J2EE 软件开发框架技术探讨[J]. 黑龙江科技信息,2011,15(35):16-19.



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0151-06

移相全桥 ZVS 变换器的研究与优化设计

史永胜¹, 刘言新¹, 王喜锋²

(1. 陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:传统的移相全桥 ZVS 变换器存在诸多缺点,如滞后桥臂零电压范围小、副边占空比丢失、副边寄生震荡、变压器磁饱和等问题.针对这些问题进行分析,设计了一种改进型的移相全桥 ZVS 变换器.其主要采用饱和电感做谐振电感来增大零电压范围及减小副边占空比丢失,增加二极管钳位电路来抑制副边寄生震荡,加入隔直电容来防止变压器磁饱和.利用 Saber 仿真软件对设计电路进行了仿真,其结果表明理论设计合理.本研究组研制了一台 48 V/1 KW、50 kHz 的样机,经测试该变换器能在 30%及以上负载范围内实现零电压开关,电压纹波小于 2%,30%负载时效率达到 74%,60%及以上负载时效率达到 85%以上.

关键词:移相全桥变换器; 零电压开关; 软开关

中图分类号:TM46

文献标志码: A

Research and optimization design of phase-shift full bridge ZVS converter

SHI Yong-sheng¹, LIU Yan-xin¹, WANG Xi-feng²

(1. College of Science, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The traditional phase-shift full bridge (PSFB) zero voltage switch (ZVS) converter has several defects, such as the ZVS realization of lag bridge arm, secondary duty cycle loss, secondary parasitic oscillation, transformer magnetic saturation. In this paper, these key points were analyzed and an improved PSFB ZVS converter was put forward, by using saturation inductor as resonant inductor to increase the range of ZVS and reduce the loss of duty cycle, adding clamp circuit to suppress secondary parasitic oscillation, and the block capacitor is added to avoid transformer magnetic saturation. Saber software was used to simulate the circuit in the paper, the results show that the theoretical design is reasonable. Furthermore, a prototype of 48 V/1 KW, 50 kHz was built up, the performance of the prototype is as follows: the converter reach zero voltage switch at 30% load, the ripple is less than 2%, the efficiency up to 74% at 30% load, the efficiency up to 85% at 60% or more load.

Key words: phase-shift full bridge converter; zero voltage switch; soft switch

* 收稿日期: 2015-05-27

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0494)

作者简介: 史永胜(1964—), 男, 陕西西安人, 教授, 博士, 研究方向: 特种电源与先进光电器件

0 引言

移相全桥 ZVS 变换器主要是利用变压器原边串联的辅助电感或变压器原边的漏电感和开关管的寄生电容发生谐振,从而使功率开关管工作在软开关状态,大大减小了开关管的开关损耗,提高了电能的转换效率,且减小了电源体积及重量,特别适用于大功率场合。但传统的移相全桥 ZVS 变换器亦存在诸多不足,如零电压范围小、副边占空比丢失、副边寄生震荡、变压器磁饱和等问题。因此,针对这些问题,设计出一款改进型移相全桥 ZVS 变换器,具有较大的应用价值。

由于基本拓扑存在诸多不足,近年来新的拓扑不断被提出,这些新的拓扑可用来改善变换器某一方面或几个方面的不足。为了扩大滞后桥臂开关管实现软开关的范围,已有研究人员提出添加辅助网络的方法^[1-4]。例如,文献[1]在变压器的原边和谐振电感之间添加辅助网络;文献[2]在滞后桥臂添加辅助网络;文献[3]通过引入与滞后臂并联的有源辅助网络,使得变换器可在全负载范围实现滞后臂的 ZVS;文献[4]在传统全桥变换器的基础上,加入了由电感和开关管构成的辅助网络,从而在宽电压输入和全负载范围内实现一次侧开关管的 ZVS。这些方法的优点在于能够减小占空比丢失,扩大软开关工作范围;但缺点是增加了额外的器件,增大了设计与控制的复杂度,实际应用比较困难。

对于副边寄生震荡,需要采取一定的措施加以消除或抑制。已有研究人员提出在整流二极管两端并联阻容吸收电路^[5],该方法简单,但电阻会消耗一定的能量,尤其在大功率场合耗能会更多,降低了变换器效率;另有研究人员在整流二极管后添加有源钳位电路^[6],该方法可消除震荡,缺点是增加了开关管及驱动电路,增大了设计复杂度;还有一些研究人员采用反向恢复时间短、寄生参数小的二极管^[7],虽可以抑制震荡,但无法完全消除。

本文提出了一种改进型移相全桥 ZVS 变换器。主要采用饱和电感和电感做谐振电感来增大零电压范围及减小副边占空比丢失,增加二极管钳位电路来抑制副边寄生震荡,加入隔直电容来防止变压器磁饱和。设计了移相全桥 ZVS 变换器的主电路,并对所设计电路进行仿真,还制作了一台 48 V/1 KW、50 kHz 的样机并给出了实验结果及分析。

1 工作原理

1.1 移相全桥 ZVS 变换器基本工作原理

移相全桥零电压开关的实质是利用电容和电感谐振对开关管并联电容进行充放电,从而使并联

电容的电压快速上升或下降,使关断的开关管电压缓慢上升从而实现零电压关断;使即将开通的开关管的并联二极管自然导通,从而实现零电压开通^[8]。

移相全桥 ZVS 变换器主要由全桥逆变器和整流滤波电路组成,图 1 为移相全桥 ZVS 变换器的电路拓扑结构。其中, V_{in} 为输入电压; $Q_1 \sim Q_4$ 为四个功率 MOS 开关管; $D_1 \sim D_4$ 分别为 $Q_1 \sim Q_4$ 的四个寄生二极管; $C_1 \sim C_4$ 为 $Q_1 \sim Q_4$ 的寄生电容或者外部接入的电容; L_r 为谐振电感,包括外接电感及变压器的漏感。一个桥臂的两个开关管 180° 互补导通,同时在两桥臂之间存在一个导通角,即移相角,通过调节移相角的大小可以调节输出电压的大小。 Q_1 、 Q_2 超前 Q_4 、 Q_3 一定相位,因此称 Q_4 、 Q_3 构成的桥臂为滞后桥臂,称 Q_1 、 Q_2 组成的桥臂为超前桥臂。

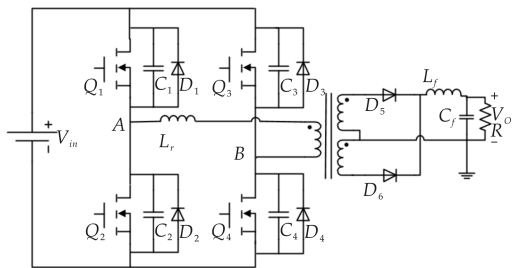


图 1 移相全桥 ZVS 变换器电路拓扑

1.2 改进型移相全桥 ZVS 变换器工作原理

1.2.1 扩大滞后桥臂零电压范围

移相全桥变换器实现零电压开关的难点在于滞后桥臂,若使滞后桥臂满足零电压开关的条件,则超前桥臂能实现零电压开关。

滞后桥臂的零电压开通范围小的原因在于:滞后桥臂开关管开通时等效串联电感过小,从而储存的能量少,不能完成并联电容的充放电。

为了扩大滞后桥臂软开关范围,可有以下三种方法:一是,增大变压器的励磁电流;二是,在高频变压器原边串接更大的谐振电感;三是,选择寄生电容小的开关管。

1.2.2 减小副边占空比丢失

占空比丢失是移相全桥 ZVS 变换器所特有的一种现象,无法消除,只能设法减小^[9]。由于占空比丢失会导致开关管的损耗增加,从而降低整个变换器的效率,因此,必须采取必要的措施来减小占空比的丢失。

为了减小占空比丢失,可采取以下方法:一是,减小谐振电感 L_r 的大小,但后果是影响开关管的零电压开关范围,因此需要选择合适的谐振电感 L_r ;二是,减小变压器的变比,但同时会使变压器原边电流增加、开关管通态损耗增大、副边整流二极

管耐压增大^[10]。

由上可知,增大谐振电感可以增大滞后桥臂的零电压范围,但是会增大占空比损失,因此,本文采用饱和电感替代线性电感来减小占空比丢失、扩大软开关工作范围。

采用饱和电感做谐振电感的电路工作波形如图 2 所示。在图 2 中,细实线为采用饱和电感时的工作波形,当 Q_4 在 t_2 时刻关断时,原边电流不是线性减少,而是立即减小到饱和电感的饱和值 I_c ,从而进入线性状态,并逐渐减小, t_4 时刻减小到 $-I_c$,饱和电感脱离线性区,进入饱和状态,原边电流立即从 $-I_c$ 减到 $-I_{ld}/K$ (I_{ld} 为负载电流, K 为变压器变比),从而减少了原边电流从 I_{ld}/K 到 $-I_{ld}/K$ 的变换时间,阴影部分为增大的占空比。因此,采用饱和电感增大了滞后桥臂的零电压范围并减小了占空比损失。

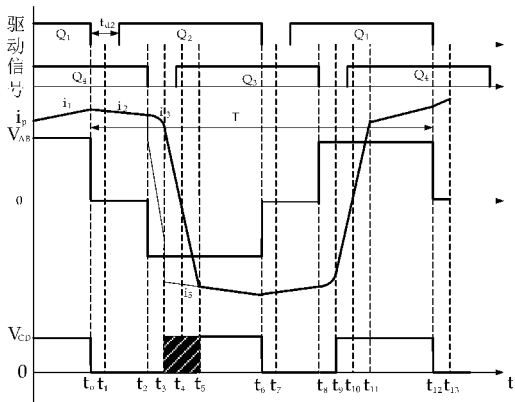


图 2 采用饱和电感的简化工作波形

1.2.3 抑制副边寄生震荡

在移相全桥零电压变换器工作过程中,四个功率开关管实现了软开关,但是输出全波整流电路中的两个二极管 D_5 、 D_6 却并不是工作在软开关状态,当这两个二极管在进行换流时,变压器副边存在寄生震荡^[11]。

为了减小副边产生的寄生震荡,要求选用开关速度快、超快恢复、柔性系数大的整流二极管^[12]。此外,通过采用无损缓冲电路的方法也能够减小寄生振荡的影响^[13]。

本文采用的方法是在变压器的原边增加二极管钳位电路,如图 3 所示。其主要是在变压器和谐振电感之间用两个二极管分别接至输入电压的正负端。当副边全波整流二极管的反向电压由于震荡过冲超过原边电压在副边折算值时,钳位二极管导通,从而将变压器副边的震荡能量反送到变压器原边输入电源处,当谐振电压的值为负时,钳位二极管关断。

1.2.4 防止变压器磁饱和

如果开关管 Q_1 、 Q_4 和 Q_2 、 Q_3 的导通时间不完

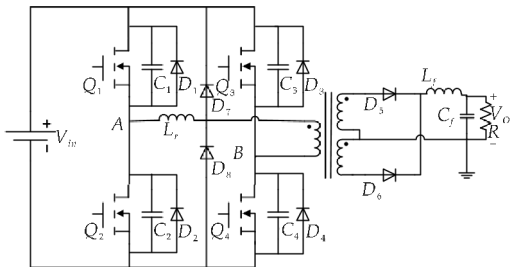


图 3 带钳位电路的全桥变换器

全对称,则会在高频变压器的原边电压中附加一个直流分量,由此会导致变压器铁芯偏磁。偏磁的积累必定会导致变压器磁饱和,从而使变压器不能正常工作,甚至会造成元器件的损坏。

抑制偏磁的方法是在变压器原边串联一个电容^[14]。该电容能够自动消除正、反两个方向伏秒面积的差异。本文是在变压器原边串联加入隔直电容来防止变压器磁饱和。

综合上述分析可知,本文通过采用饱和电感做谐振电感来增大零电压范围及减小副边占空比丢失、增加二极管钳位电路来抑制副边寄生震荡、加入隔直电容来防止变压器磁饱和等方法,设计了一种改进型移相全桥 ZVS 变换器。

2 主电路设计

移相全桥 ZVS 变换器的主电路框图如图 4 所示。主要由以下各部分组成:移相全桥电路、高频变压器、整流电路、滤波电路、负载、采样电路、控制电路、PWM 驱动电路等,其中所选用的 DSP 为 TMS320F28335。

本文所设计的变换器主电路如图 5 所示。其中, $L_r=42\ \mu\text{H}$; $C_b=2.2\ \mu\text{F}/100\ \text{V}$ 。

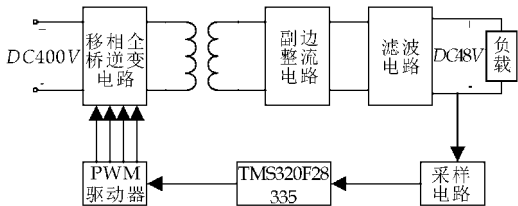


图 4 移相全桥 ZVS 变换器的主电路框图

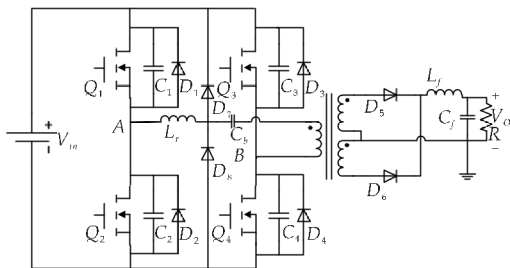


图 5 变换器主电路结构

3 电路仿真及实验结果分析

3.1 基于 Saber 的电路仿真

3.1.1 满载情况时的仿真

首先,在满载的情况下进行仿真,即在仿真中把负载电阻设置为 $2.034\ \Omega$.

(1)超前桥臂工作情况

在 Cosmos Scope 界面观察相关波形,其输出电压波形图如图 6(a)所示,对输出电压进行测量,其值为 48.056 V ,达到了 48 V 输出的目的;局部放大 MOS 管 Q_1 驱动信号波形图、MOS 管 Q_1 漏源极电压波形如图 6(b)所示,可以看出,当 MOS 管 Q_1 关断时,其漏源电压缓慢上升,当 MOS 管 Q_1 开通时,其漏源电压已经降为零,从而实现了零开关.

(2)滞后桥臂工作情况

在 Cosmos Scope 界面观察相关波形,其局部放大 MOS 管 Q_4 驱动信号波形图、MOS 管 Q_4 漏源极电压波形如图 6(c)所示,可以看出,当 MOS 管 Q_4 关断时,其漏源电压缓慢上升,当 MOS 管 Q_4 开通时,其漏源电压已经降为零,从而实现了零开关.

3.1.2 轻载情况时的仿真

其次,在轻载的情况下进行仿真,即在仿真中把负载电阻设置为 $6.78\ \Omega$,使电路工作在 30% 负载即轻载情况下工作.

(1)超前桥臂工作情况

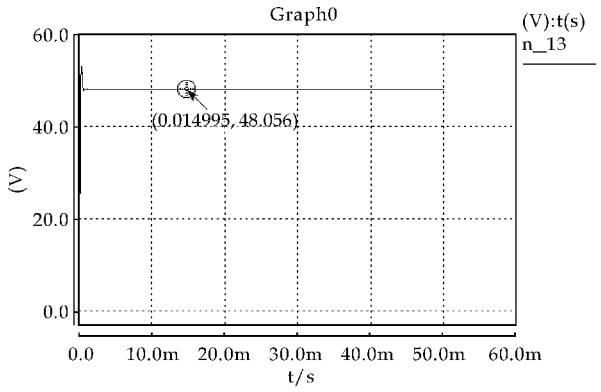
在 Cosmos Scope 界面观察相关波形,其输出电压波形图如图 6(d)所示,对输出电压进行测量,其值为 47.912 V ,达到了 48 V 输出的目的;局部放大 MOS 管 Q_1 驱动信号波形图、MOS 管 Q_1 漏源极电压波形如图 6(e)所示,可以看出,当 MOS 管 Q_1 关断时,其漏源电压缓慢上升,当 MOS 管 Q_1 开通时,其漏源电压已经降为零,从而实现了零开关.

(2)滞后桥臂工作情况

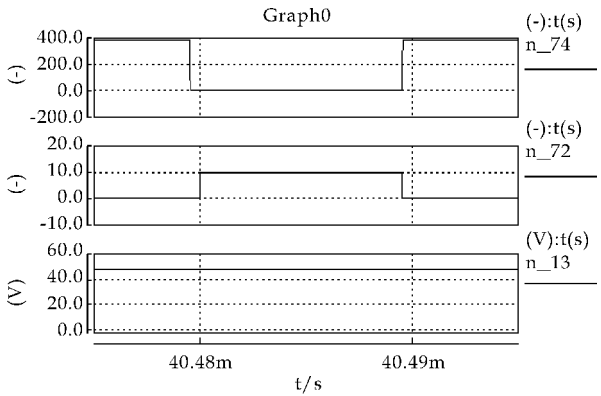
在 Cosmos Scope 界面观察相关波形,其局部放大 MOS 管 Q_4 驱动信号波形图、MOS 管 Q_4 漏源极电压波形如图 6(f)所示,可以看出,当 MOS 管 Q_4 关断时,其漏源电压缓慢上升,当 MOS 管 Q_4 开通时,其漏源电压已经降为零,从而实现了零开关.

通过仿真,可以看到:本文设计的电路参数比

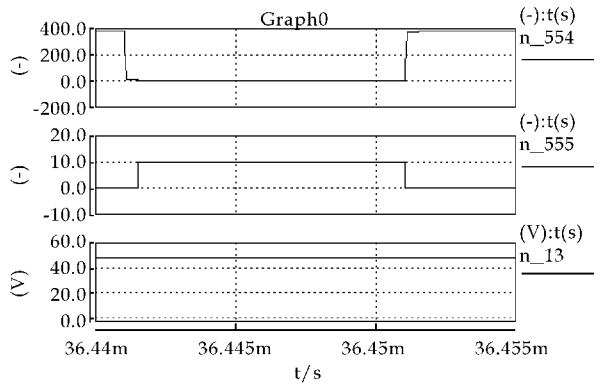
较合理,在 30% 及以上负载范围内均能实现零电压开关,减小了开关管的开关损耗.



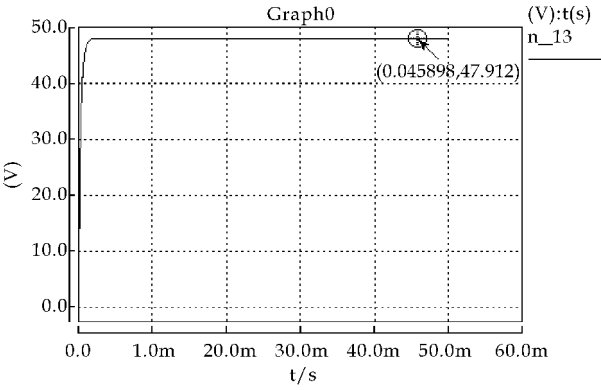
(a)满载时输出电压波形



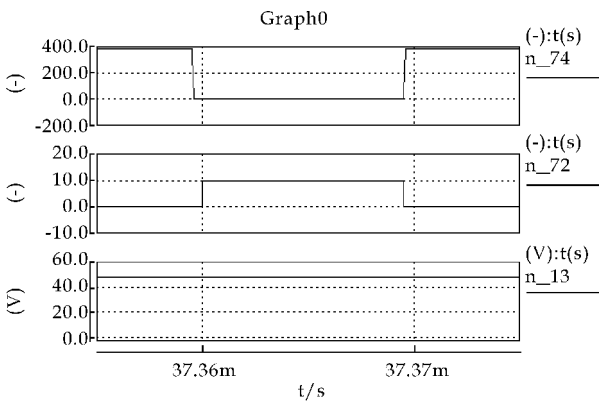
(b)满载时 Q_1 栅极驱动、漏源电压局部放大波形



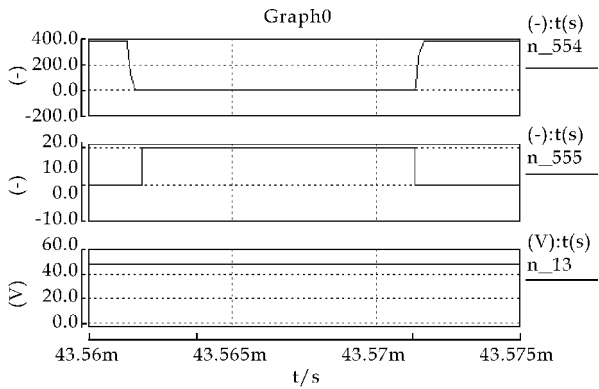
(c)满载时 Q_4 栅极驱动、漏源电压局部放大波形



(d)30%负载时输出电压波形



(e)30%负载时 Q_1 栅极驱动、漏源电压局部放大波形



(f)30%负载时 Q_4 栅源驱动、漏源电压局部放大波形

图 6 仿真波形

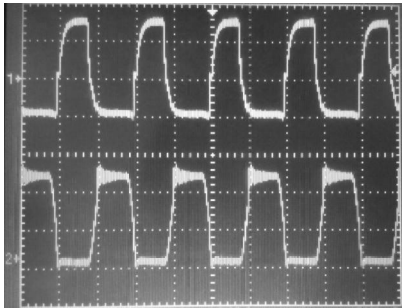
3.2 实验结果及分析

本文研制了一台基于 DSP 的改进型移相全桥 ZVS 变换器,变换器的设计参数如下:

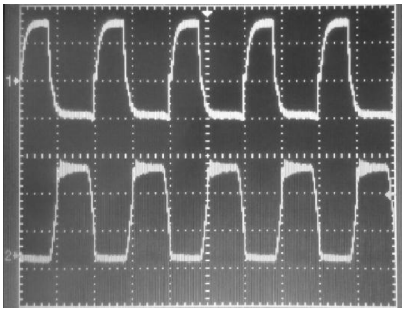
- 输入电压: $V_{in}=380\sim420\text{ V}$;
- 输出额定功率: $P_O=1\text{ KW}$;
- 输出直流电压: $V_O=48\text{ V}$;
- 输出电压纹波:小于 2%;
- 效率:不低于 85%;
- 工作频率: $f_s=50\text{ KHz}$.

图 7(a)为满载时滞后桥臂的 MOS 管栅极驱动信号和漏源极电压波形,由图可以看出,当 MOS 管关断时,其漏源电压缓慢上升,当 MOS 管开通时,其漏源电压已经降为零,从而实现了零电压开关;图 7(b)为 30%负载时滞后桥臂的 MOS 管栅极驱动信号和漏源极电压波形,由图可以看出,当 MOS 管关断时,其漏源电压缓慢上升,当 MOS 管开通时,其漏源电压基本降为零,从而实现了零电压开关.

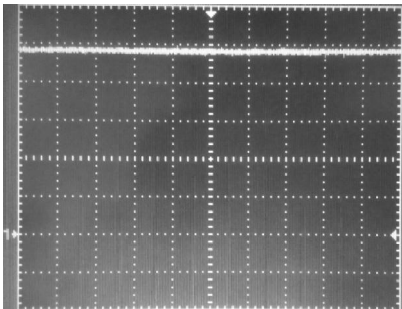
经测试,输出电压如图 7(c)所示,平均值为 48.02 V;纹波如图 7(d)所示,由图可以看出,纹波小于 2%,满足设计要求.



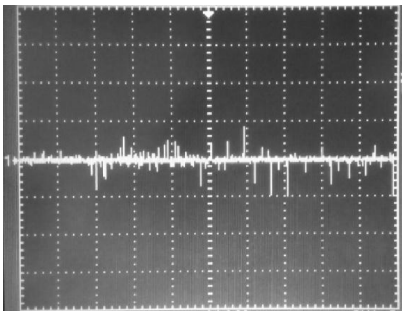
(a)满载时 MOS 管波形, V_{GS} (CH1,5 V/div),
 V_{DS} (CH2,150 V/div)



(b)30%负载时 MOS 管波形, V_{GS} (CH1,5 V/div),
 V_{DS} (CH2,150 V/div)



(c)输出电压, V_O (CH1,10 V/div)



(d)输出纹波, V_O (CH1,0.5 V/div)

图 7 实验波形

表 1 是不同负载情况下,其输出电压和转换效率的测试数据.由表 1 可以看出,在满载的情况下效率为 88%;80%负载时效率为 89%,为最大;30%负载时效率为 74%.图 8 是根据测试数据所绘制的效率曲线图.

表 1 测试数据

U_m/V	I_m/A	U_O/V	I_O/A	P_O/W	$\eta/\%$
400	2.80	48.15	20.52	985.98	88.00
400	2.52	48.24	18.56	891.62	88.29
400	2.25	47.79	16.71	800.24	89.02
400	2.05	47.99	15.06	722.73	88.12
400	1.93	48.30	13.84	664.73	86.26
400	1.65	47.75	11.68	560.06	84.73
400	1.37	48.02	9.27	445.15	81.32
400	1.14	48.29	7.36	355.41	77.94
400	1.01	48.13	6.24	300.33	74.34

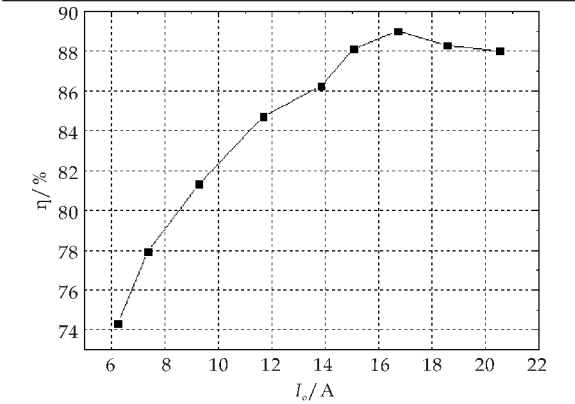


图 8 效率曲线图

4 结论

仿真及测试结果表明,本研究组研制的样机能在 30%及以上范围内实现零电压开关,输出电压稳定,纹波小于 2%,30%负载时效率达到 74%,60%及以上负载时效率达到 85%以上;功率较大,效率高,输出电压稳定,具有较好的应用前景。

参考文献

[1] Rodriguez A,Vazquez A,Lamar D G,et al. Different purpose design strategies and techniques to improve the performance of a Dual Active Bridge with phase-shift control [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2015, 30 (2):790-804.

[2] Zhang Yanjun,Xu Dehong. Design and implementation of an accurately regulated multiple output ZVS DC-DC converter[J]. IEEE Transactions on Power Electronics,2007, 22(5):1 731-1 742.

[3] 陈 仲,刘沙沙,汪 洋,等. 辅助电流有源调整的新型 ZVS 全桥变换器[J]. 电工技术学报,2014,29(4):1-9.

[4] 张 欣,陈 武,阮新波. 一种辅助电流可控的移相全桥零电压开关 PWM 变换器[J]. 电工技术学报,2010,25(3): 81-88.

[5] Song Yi Lin,Chern Lin Chen. Analysis and design for RCD clamped snubber used in output rectifier of phase-shift full-bridge ZVS converters[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics,1998,45(2):358-359.

[6] Cacciato M,Consoli A. New regenerative active snubber circuit for ZVS phase shift full bridge converter[C]//26th Applied Power Electronics Conference and Exposition. Fort Worth,TX;IEEE,2011:1 507-1 511.

[7] Yungtaek Jang, Jovanovic M. A new PWM ZVS full-bridge converter[J]. IEEE Transactions on Power Electronics,2007,22(3):987-994.

[8] 仇广钰,刘星桥,周 丽,等. 一种新型数字控制全桥 DC/DC 变换器的设计[J]. 电测与仪表,2011,48(3):38-44.

[9] Shin Young Cho,Jae Kook Kim,Il Woon Lee,et al. High-efficiency standby forward converter integrated with DC/DC phase-shift full bridge converter for server power supply system[C]//8th International Conference on Power Electronics and ECCE Asia. Jeju; IEEE, 2011: 1 169-1 176.

[10] 高华丽. 数字开关电源的研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2010.

[11] 陈 仲,史良辰,季 锋,等. 一种新颖的 ZVS 全桥变换器寄生振荡抑制方法[J]. 中国电机工程学报,2012,32 (21):38-45.

[12] 殷文贵. 移相全桥 ZVS 变换器研究[D]. 上海:上海交通大学,2012.

[13] 孙铁成,郭 超,娜仁图亚,等. 具有移相控制的 ZVS 全桥 DC-DC 斩波变换器[J]. 电工技术学报,2014,29(12): 66-72.

[14] Feifei Li,Zhiliang Zhang,Yanfei Liu. A novel dual-channel isolated resonant gate driver to achieve gate drive loss reduction for ZVS full-bridge converters[C]//7th International Power Electronics and Motion Control Conference. Harbin,China;IEEE,2012:936-940.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0157-05

基于 ERD/ERS 现象的运动 想象脑电信号分类研究

陈黎黎^{1,2}, 国红军¹, 陈国龙¹

(1. 宿州学院 智能信息处理实验室, 安徽 宿州 234000; 2. 安徽大学 智能计算与信息处理教育部重点实验室, 安徽 合肥 230039)

摘 要:运动想象脑电信号的分类正确率直接影响到 BCI 系统的应用价值. 为了提高分类正确率, 通过对脑电信号的特征提取和分类识别方法的研究, 根据运动想象过程中的 ERD/ERS 现象, 提出利用独立分量分析法对采集到的多导联运动想象脑电信号进行盲源分离, 获取与想象任务相关的 ICA 滤波器, 将其作用到预处理后的观测信号上, 得到与想象任务相关的脑电成分, 再以支持向量机为分类器来实现对三类运动想象任务的脑电信号进行分类识别的方法, 并对三位受试者的脑电数据进行了分类实验, 实验结果验证了该方法的有效性.

关键词:运动想象; ERD/ERS; 独立分量分析; 特征提取

中图分类号:TN911.7 文献标志码:A

Research on classification method based on ERD/ERS phenomenon for the motor imagery eeg

CHEN Li-li^{1,2}, GUO Hong-jun¹, CHEN Guo-long¹

(1. Laboratory of Intelligent Information Processing, Suzhou University, Suzhou 234000, China; 2. The Key Laboratory of Intelligent Computing & Signal Processing of MOE, Anhui University, Hefei 230039, China)

Abstract: The correct rate of classification of motor imagery EEG signals has a direct impact on the application of BCI system. In order to improve the correct rate, a study on feature extraction and classification of EEG signals has been made. According to the ERD/ERS phenomenon, the method of independent component analysis has been used to make blind source separation and get ICA filters which are used on the observed multi-channel signals to find components associated with motor imagery task. Then, support vector machine has been used for data classification and recognition of three-class motor imagery EEG. The classification experiments have been carried out on three subjects. Experimental results show that this method is simple and effective.

Key words: motor imagery; ERD/ERS; independent component analysis; feature extraction

* 收稿日期:2015-04-08
基金项目:安徽省教育厅自然科学研究计划项目(KJ2014ZD31); 宿州学院优秀青年人才基金重点项目(2013XQRL01); 宿州学院智能信息处理实验室开放课题资助项目(2013KYF17)
作者简介:陈黎黎(1982—),女,安徽宿州人,讲师,研究方向:智能信息处理与人-机交互技术

0 引言

随着计算机技术的飞速发展和脑科学研究的不断深入,人们开始尝试在大脑与外部世界之间建立一种全新的、不依赖于外周神经和肌肉的、可以直接进行交流和控制的通路,这就是脑-计算机接口(Brain-Computer Interface, BCI),简称脑机接口[1,2]。

人在想象肢体运动但没有发生实际肢体动作的情况下,在相关的头皮电极位置可以记录到大脑神经元群体的自发性电位活动信号[3],这种信号被称之为运动想象(MI)脑电信号(EEG)。利用 BCI 系统采集人体的运动想象 EEG 数据,对其进行特征提取和分类识别,再将其转化为某种控制信号,可以帮助思维正常但存在某种运动障碍的人实现对外界设备的控制[4],如图 1 所示。目前,对运动想象 EEG 的分类研究已成为 BCI 研究领域中的一个重要分支,受到了国内外众多专家的关注。

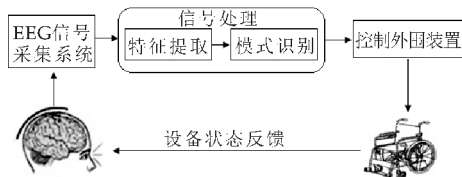


图 1 BCI 系统结构

1 EEG 数据采集

本研究使用的运动想象 EEG 数据是在安徽大学智能计算与信息处理教育部重点实验室采集完成的。实验系统装置采用美国 Neuroscan 公司的产品,包括 40 导联电极帽、用于进行刺激实验的 Stim2 软件、用于 EEG 信号采集和处理的 Scan 软件、用于放大信号的 NuAmps 放大器及其他附属产品。电极安放标准参照国际 10-20 电极放置法,参考电极置于两耳后乳突位置[5]。实验的受试者为三名身体健康的在校研究生 Liu(男,28 岁)、Jv(女,22 岁)和 Ou(女,22 岁),三人均为右利手。实验过程中,受试者安静地坐在电脑前保持放松。在每次实验开始后的 1 s,屏幕上出现运动想象类别的提示符号,受试者随即开始对应的运动想象,持续 5 s,随后进行 4 s 休息,实验范式如图 2 所示。实验采样频率为 250 Hz,同时对采集的数据进行 0.5~100 Hz 的带通滤波和 50 Hz 的陷波滤波。实验采样精度为 16 bit,共采集到每位受试者的 4 组实验数据,每组包含 75 次运动想象任务。其中,左手、右手和脚的想象任务各 25 次,顺序是随机的。每组

实验数据均以 .cnt 格式进行存储。

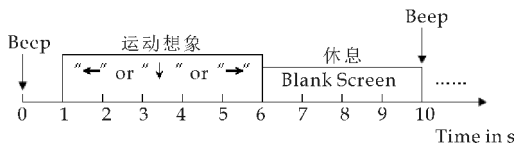


图 2 EEG 数据采集的实验范式

上述实验过程采集到的是多导联脑电数据,为了降低多导联数据处理过程的复杂性,根据电极的安放位置,只选取运动感觉区及其周围的 FC3, FCz, FC4, C3, Cz, C4, CP3, CPz, CP4 共九导数据进行分析。因信号采样频率为 250 Hz,每次运动想象任务记录的数据长度为 9 s,因此,单次实验数据为一个 $9 \times 2\ 250$ 的矩阵。

2 数据预处理

人的脑电信号频率范围为 0.5~50 Hz,其中包含有 delta 波(0.5~3 Hz)、theta 波(4~7 Hz)、alpha 波(8~13 Hz)、beta 波(18~30 Hz)和 gamma 波(>30 Hz)等成分。与运动想象脑电信号密切相关的 mu 节律和 beta 节律对应的频率范围分别是 8~13 Hz 和 18~26 Hz[6]。研究表明,当人在做单侧肢体运动或者运动想象时,大脑同侧运动感觉区的 mu/beta 节律幅度就会升高,产生事件相关同步现象(Event-Related Synchronization, ERS),而对侧的 mu/beta 节律幅度会降低,产生事件相关去同步现象(Event-Related Desynchronization, ERD)[7]。为了滤除其它节律的干扰,只选择 ERD/ERS 现象表现比较明显的频率段进行分析和处理,本文使用加窗滤波的方式,对运动想象 EEG 数据集进行滤波,采用的窗函数为 Hamming 窗,阶数为 64。经多次实验,最终确定将受试者 Liu 和 Jv 的滤波频段设置为 10~14 Hz, Ou 的滤波频段设置为 10~18 Hz。图 3 和图 4 为受试者 Liu 的某次 EEG 实验数据在滤波前后的波形图。

为了验证滤波效果,同时找出左手、右手和脚三类运动想象任务对应的 ERD/ERS 现象比较明显的时间段,下面对滤波后的 EEG 数据进行平均能量分析[8]。

对于每位受试者的每一类运动想象,假设 $x_{(i,j)}$ 为第 i 次实验的第 j 个 EEG 数据,则 N 次实验对应的第 j 个 EEG 数据的平均能量可表示为:

$$\overline{w_{(j)}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{(i,j)}^2 \quad (1)$$

这里, $N=25$; $i=1, 2, \dots, 25$; $j=1, 2, \dots, 2\ 250$ 。

由式(1)可以计算出每类运动想象实验在各导

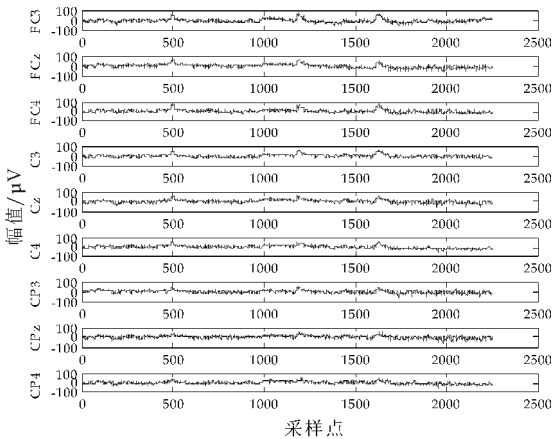


图 3 原始脑电波形

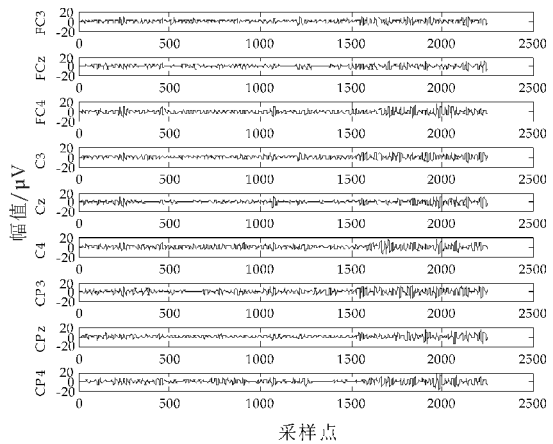


图 4 10~14 Hz 滤波后的脑电波形

联上的每个采样点的平均能量. 图 5、图 6 和图 7 分别为受试者 Liu 在想象左手、右手和脚运动时 C3、C4 和 Cz 导联对应的平均能量图. 从图中可以看出,在进行左手运动想象时,C4 导联的能量受到了抑制;在进行右手运动想象时,C3 导联的能量受到了抑制;在进行脚运动想象时,Cz 导联的能量受到了抑制. 这与运动想象 ERD 现象完全一致. 同时,从图中我们还发现,受试者在运动想象任务开始后的 0.5~5 s 内,数据能量特征的区分度较为明显. 因此,从时间段上,实验选取 0.5~5 s 内的数据做分析. 这样,每类运动想象任务的单次实验数据为一个 $9 \times 1\ 125$ 的矩阵.

3 特征提取

3.1 盲源分离

如果将某次实验获得的运动想象脑电观测信号表示为 $X=[x_1(t), x_2(t), \cdots, x_n(t)]^T$, 其中 n 为通道数,则这种 n 维的脑电观测信号实际上是由大脑不同部位(信号源)发出的 m (假设 $m \leq n$)个相互独立的非高斯源组成的源信号 $S=[s_1(t), s_2(t), \cdots, s_m(t)]^T$ 在空间上线性混叠而成,如图 8 所示,

即:

$$X=AS \tag{2}$$

其中还常伴随着一些噪声干扰.

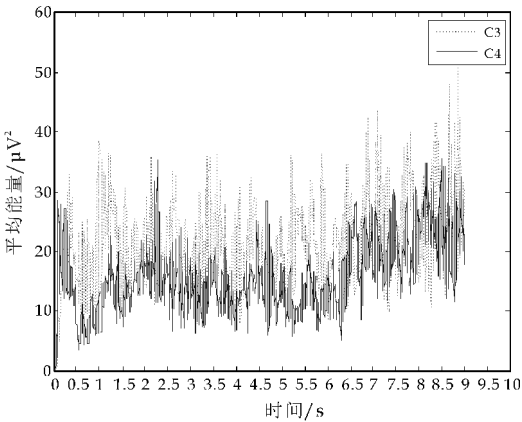


图 5 想象左手运动时的平均能量

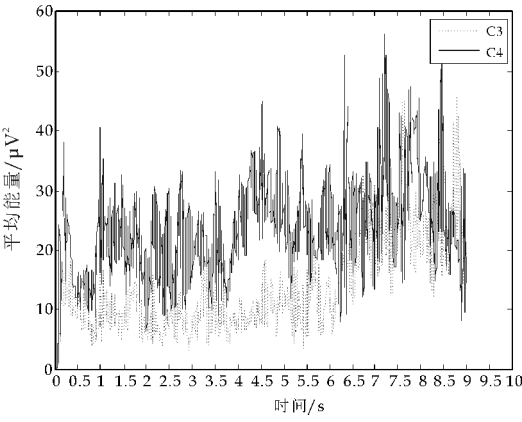


图 6 想象右手运动时的平均能量

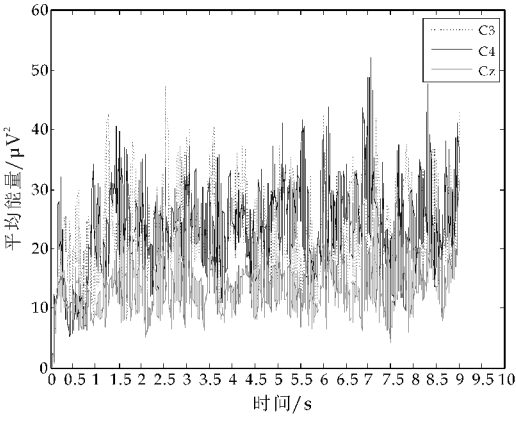


图 7 想象脚运动时的平均能量

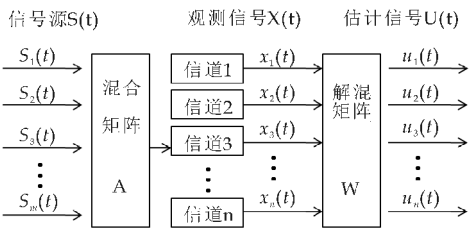


图 8 盲源分离原理

为了改善脑-机通信的正确识别率,必须从多通道混合观测信号中有效分离出隐含的独立信号源成分.独立分量分析(Independent Component Analysis,ICA)^[9-11]是近年来出现的一种基于多通道的盲源信号分离方法,它可以从 EEG 中分离出干扰信号,实现对源信号的特征增强.

在图 8 中,假定 $m=n$,此时,ICA 要解决的问题就是在源信号 S 和混合矩阵 A 都未知,仅有观测信号 X 的情况下,选择一种合适的优化方法求出解混矩阵 W ,使其作用于观测信号 X 后所得的估计信号 $U=[u_1(t),u_2(t),\cdots,u_m(t)]^T$ 的各个分量尽可能地相互独立且最逼近未知源信号 S .即:

$$U=WX=WAS \tag{3}$$

我们将预处理后的训练样本作为观测信号 X ,选择基于信息极大准则,可以同时适用于超高斯和亚高斯信号分离的扩展 Infomax 算法对解混矩阵进行估计^[12],解混矩阵 W 的调整公式可表示为:

$$\begin{cases} \Delta W \propto \{I-E[K\tanh(u)u^T-uu^T]\}W \\ W(n+1) \leftarrow W(n) + \mu \Delta W(n) \end{cases} \tag{4}$$

式中, I 为单位矩阵, K 是概率模型切换矩阵, k_{ii} 为 K 对角线上的元素,当 $k_{ii}=1$ 时,对应超高斯信号, $k_{ii}=-1$ 对应亚高斯信号, k_{ii} 的取值可通过估计信号的峭度来确定,即:

$$\begin{aligned} k_{ii} &= \text{sign}[\text{kurt}(u_i)] = \\ &\text{sign}\left(\frac{E\{u_i^4\} - 3(E\{u_i^2\})^2}{(E\{u_i^2\})^2}\right) = \\ &\text{sign}\left(\frac{E\{u_i^4\}}{(E\{u_i^2\})^2} - 3\right) \end{aligned} \tag{5}$$

n 为迭代次数, μ 为学习率.扩展 Infomax 算法按式(5)进行解混矩阵 W 的迭代求解,直至算法收敛.

3.2 ICA 空域滤波

由于估计信号 U 的每一个分量都是由 n 维脑电观测信号 X 线性组合而成,组合系数为解混矩阵 W 中对应行向量的各个元素,因此,从信号处理的角度,解混矩阵 W 的每个行向量实际上都是一组可用于脑电信号分析的 ICA 空域滤波器.

为了从 W 中找出用于左手、右手和脚三个运动想象类别提取的 ICA 滤波器 W_l 、 W_r 和 W_f ,首先将(2)式改写为:

$$X(t) = \sum_{i=1}^n a_i s_i(t) \tag{6}$$

其中 a_i 为混合矩阵 A 的列向量,此时,观测信号 X 可以理解为混合矩阵 A 的列向量的线性混合,对应的权重则为各个独立的源信号 $s_i(t)$.由这

种线性混合关系可知, a_i 能够反映独立源 $s_i(t)$ 在头皮电极位置的空间分布模式,即 a_i 中元素的最大值所在的行号近似反映了源信号 $s_i(t)$ 在各电极中的相对位序.同时,在 ICA 算法进行盲源分离的理想状态下,即 $U(t)=S(t)$ 时,(3)式满足 $WA=I$ (I 为单位矩阵),即 $W=A^{-1}$. 于是,根据与左手、右手和脚运动想象相关的 C3、C4 和 Cz 电极的相对位置,按最大值出现这些位置的列向量 a_i 的位序,选择 W 中对应的行向量,它们即为左手、右手和脚三个运动想象类别提取的 ICA 滤波器.将它们分别作用预处理后的每一组观测信号 X 上,则可提取出与运动想象任务相关的脑电成分.

为了详细地描述脑电信号特征状态,下面对 X 进行处理,求其协方差矩阵:

$$X_c = \frac{XX^T}{\text{trace}(XX^T)} \tag{7}$$

然后,采用如下的方法定义各样本的特征向量分量:

$$Z_l = W_l X_c, Z_r = W_r X_c, Z_f = W_f X_c \tag{8}$$

这样,每个脑电实验样本数据按照上述方法处理后,提取到的特征向量可表示为:

$$f = [Z_l, Z_r, Z_f] \tag{9}$$

它作为运动想象脑电信号模式分类识别的依据.

4 模式分类及结果

支持向量机(Support Vector Machine,SVM)是根据统计学习理论的 VC 维和结构风险最小原理提出的一种机器学习方法,它在解决小样本、非线性、高维数和局部极小点等实际问题中表现出许多特有的优势^[13,14]. 因此,本文选用 SVM 作为分类器,借助台湾大学林智仁教授开发的 libsvm 工具箱,实现运动想象脑电信号的三分类问题.

针对运动想象脑电信号的非线性特点,在脑电信号的分类识别过程中,以径向基函数 RBF 作为 SVM 的核函数.对于惩罚因子 C 和核参数 γ 取值的确定,使用网格搜索法^[15],设定 γ 和 C 的取值范围为 $2^{-10} \sim 2^{10}$,在不同的 γ 和 C 的取值交叉形成的所有网格中进行搜索,采用 5-fold 交互检验模式来搜寻 γ 和 C 的最优取值.

按照上述方法,从每位受试者的四组数据中选取一组作为训练集,分别对剩下的三组数据进行测试,得到的分类正确率如表 1~表 3 所示.

从实验结果来看,受试者 Liu 和 Ou 的实验效果最好,其平均分类正确率最高可达 89.78% 和 87.11%,而受试者 Jv 的分类效果不太理想,平均

分类正确率最高仅为 70.33%。出现这种现象,一方面是由于脑电信号是一种非平稳的随机信号,在采集和处理的过程中都极易受到各种干扰,造成数据本身的质量可能存在问题;另一方面主要是由于不同受试者出现运动想象 ERD/ERS 现象的最佳频率段和时间段各不相同,即受试者之间存在着一定的个性差异。

表 1 受试者 Liu 的分类实验结果

训练集	测试集				平均正确率
	1 组的正确率 /%	2 组的正确率 /%	3 组的正确率 /%	4 组的正确率 /%	
1 组	96.00	92.00	85.33	92.00	89.78
2 组	88.00	94.67	80.00	90.67	86.22
3 组	78.67	80.00	90.67	84.00	80.89
4 组	70.67	86.67	82.67	97.33	80.00

表 2 受试者 Jv 的分类实验结果

训练集	测试集				平均正确率
	1 组的正确率 /%	2 组的正确率 /%	3 组的正确率 /%	4 组的正确率 /%	
1 组	93.33	78.67	66.67	65.33	70.22
2 组	85.00	89.33	56.67	69.33	70.33
3 组	68.33	61.33	86.67	80.00	69.89
4 组	55.00	58.67	71.67	98.67	61.78

表 3 受试者 Ou 的分类实验结果

训练集	测试集				平均正确率
	1 组的正确率 /%	2 组的正确率 /%	3 组的正确率 /%	4 组的正确率 /%	
1 组	96.00	86.67	89.33	72.00	82.67
2 组	89.33	96.00	85.33	69.33	81.33
3 组	84.00	77.33	100	74.67	78.67
4 组	85.33	78.67	97.33	98.67	87.11

5 结论

本文提出的基于 ERD/ERS 现象的运动想象脑电信号分类识别方法,借助独立分量分析中的扩展 Infomax 算法对运动想象 EEG 数据进行了盲源分离,得到了与三种运动想象任务相关的 ICA 空域滤波器,并结合支持向量机技术,根据 ICA 空域滤波器提取的脑电信号特征,实现了运动想象脑电信号的分类识别,取得了较好的实验结果。

该方法原理简单,易于操作,大大降低了对脑电专业知识的要求。但同时,由于忽视了不同受试者的脑电信号在时域和频域等方面存在的个体差异问题,在脑电信号处理过程中使用了相同的时间段和相似的频率段,导致该方法对不同受试者的分类效果存在着一定的差异。因此,如何针对不同的受试者进行频率段和时间段的个性化分析和选择,

进一步提高分类正确率将是下一步的研究重点。

参考文献

[1] 王 斐,张育中,宁廷会,等.脑-机接口研究进展[J].智能系统学报,2011,6(3):189-199.

[2] 叶 竞.左右手运动想象脑-机接口系统的分析与研究[D].重庆:重庆大学,2012.

[3] 孟 霏,张旭秀.运动想象脑电信号的特征提取和分类进展[J].北京生物医学工程,2013,32(2):209-214.

[4] 葛 瑜,杨 钢,周宗潭,等.基于 ECoG 的运动想象脑-机接口分类方法[J].计算机应用与软件,2009,26(6):21-23.

[5] 巩笑晓.运动想象脑电信号的特征提取算法研究[D].合肥:安徽大学,2014.

[6] 黄思娟,吴效明.基于 Mu/Beta 节律想象运动脑电信号特征的提取[J].中国组织工程研究与临床康复,2010,14(43):8 061-8 064.

[7] Birbaumer N. Breaking the silence: Brain-computer interfaces (BCI) for communication and motor control[J]. Psychophysiology,2006,43(6):517-532.

[8] 洪 杰,于薇薇,乔 静.基于运动想象脑电信号的特征提取与分类[J].机械与电子,2013(10):17-20.

[9] Muhammad T A, Wataru M, Christopher J J. Employing spatially constrained ICA and wavelet denoising for automatic removal of artifacts from multi-channel EEG data[J]. Signal Processing,2012,92(2):401-416.

[10] 郭晓静,吴小培,张道信,等.基于独立分量分析的脑电消噪与特征提取[J].系统仿真学报,2003,15(2):287-289.

[11] 吴小培,叶中付,郭晓静,等.运动意识脑电的动态独立分量分析[J].中国生物医学工程学报,2007,26(6):818-823.

[12] 郭晓静.独立分量分析在脑-机接口中的应用研究[D].合肥:安徽大学,2010.

[13] 袁 玲,杨帮华,马世伟.基于 HHT 和 SVM 的运动想象脑电识别[J].仪器仪表学报,2010,31(3):649-654.

[14] 庄 玮,段锁林,徐婷婷,等.基于支持向量机的脑电信号分类方法研究[J].科学技术与工程,2014,14(9):73-77.

[15] 刘 冲,赵海滨,李春胜,等.基于 CSP 与 SVM 算法的运动想象脑电信号分类[J].东北大学学报,2010,31(8):1 098-1 101.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0162-05

太阳能电池伏安特性现场快速测试系统的设计

黎 泳¹, 张前进^{2*}

(1. 广东发展控股投资有限公司, 广东 佛山 528000; 2. 佛山科学技术学院 机械与电气工程学院, 广东 佛山 528000)

摘 要:设计了一种可用于光伏发电现场的便携式太阳能电池伏安特性测试系统,主要包含了 DSP 芯片、可控电光源和可调电子负载等模块,原理样机的各项功能测试均达到了设计目标且系统资源没有太多冗余,证明该系统整体设计方案的合理性正确性.系统设计遵从 GB/T18210-2000 的相关指引,力求携带方便和低成本,但仍需进一步地进行性能认证、用户界面优化和工业外观设计.

关键词:光电池; 伏安特性; 快速测试
中图分类号:TM914.4 **文献标志码:**A

Design of voltage-current characteristics testing system for solar cells

LI Yong¹, ZHANG Qian-jin^{2*}

(1. Guangdong Development Investment Holding Co., Ltd., Foshan 528000, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract: A solar cell volt-ampere characteristic test system is designed for photovoltaic power generation field. The testing system based on DSP chip, controlled lighting and adjustable electronic load. The functions of the prototype test has achieved the design goal, and the system resources has no too much redundant, prove that the system's overall design is reasonable and correct. The system is designed to comply with relevant guidelines issued by GB/T18210-2000. Portable and low cost systems is committed to the goal, the system also requires further authentication, user interface performance optimized and industrial designs.

Key words: solar cells; voltage-current characteristics; fast testing

0 引言

单个太阳能电池的开路电压、短路电流和功率输出等均比较微小,故在实际应用中的太阳能模块都是由若干太阳能电池单体串联和并联集成.如果一个太阳能电池在应用中损坏,则它所在的串联支路的电流会减小,且与该支路并联的开路电压亦会减小^[1,2].也就是说,若其中一个电源单体损坏,将会导致整个模块的发电效率降低,一个模块的效率降低,将导致整个发电系统效率的降低.该问题是一个无法回避的原理性问题.

在实际应用中,当发电监控系统显示发电效率

* 收稿日期:2015-05-16
作者简介:黎 泳(1970—),女,广东佛山人,工程师,研究方向:现代电子技术的电力应用
通讯作者:张前进(1964—),男,陕西周至人,高级工程师,博士,研究方向:智能电网,qianjin@fosu.edu.cn

严重降低时,则需要维修人员在所有发电模块中定位损坏的模块,并将其更换^[2,3]. 一个太阳能电池的损坏,是在其工作动态范围内的伏安特性劣化,其无法通过静态的简单测量来实现. 因此,应用现场需要一个便携式的伏安特性测试仪.

近年来,国内对太阳能电池现场测试设备的研究已经有了很大进步,多项技术超过了国家标准的要求^[4,5]. 但在工程实践中,过多超越技术标准性能要求,意味着设备资源的冗余、可靠性的降低和设备成本的上升.

针对上述问题,本研究致力于设计一款依从国家标准要求、低成本、高可靠性的便携式太阳能电池现场伏安特性测试仪. 该设计以可控电光源和可调电子负载为主体,并对原理样机进行了测试评价,分析了其存在的问题以及进一步改进的方向.

1 测量原理

如图 1 所示,其是太阳能电池伏安特性曲线的测量原理示意图. 太阳能电池按照图 1 所示关系与测量系统进行连接. 在符合规范要求的光照条件下,测量仪给定负载并通过接入回路的电压传感器和电流传感器而获得电压和电流值(v, i),从而实现了伏安特性曲线的一个点测量. 再按照预设的步距改变负载完成下一个点的测量,依次进行直到测量点遍布整个动态范围.

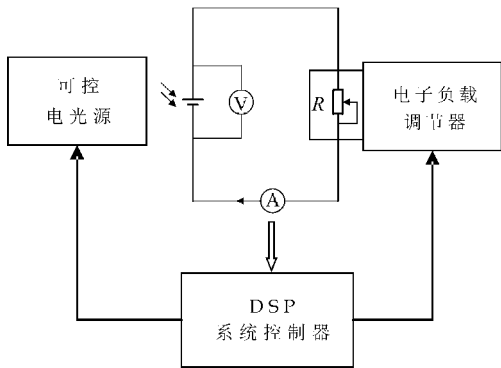


图 1 太阳能电池伏安特性测量系统原理

在阴天和其它不符合规范要求的光照条件下,则需要人工光源照射下完成测量. 如果人工光源采用连续工作的方式,无疑将需要较大功率的电力供应,这便增大了系统移动和便携式工作的难度. 因此,电光源应采用脉冲工作的方式,在脉冲宽度大于光源建立的动态过程时间与太阳能电池的发电动态时间之和的时间上,系统完成一个测量周期.

IEC(International Electrotechnical Commission)规定太阳能电池测试的标准条件(Standard test condition)如下^[5,6]:

- (1)辐射照度(Radiant intensity): $1\,000\text{ W/m}^2$;
- (2)光谱分布(Spectral distribution): AM1.5 global (IEC 904-3);
- (3)电池温度(Cell temperature): $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

若创建同时满足 IEC 三个标准的测试条件,将导致太阳能电池或组件的测试成本急剧升高. 基于此,GB/T18210-2000“测量方法”对上述条件做了适当的放宽,允许对测得的伏安特性进行温度和照度修正.

系统设计了辐射照度和温度测量电路,在测试太阳能电池组件的同时,实时测量了当时的辐射照度和温度,并据此将测试结果转化为标准条件下的值,以便与太阳能电池的出厂性能进行比较. 其测试条件的转换公式^[5,6]如式(1)和式(2)所示:

$$I_o = I + \alpha(T_o - T) + \gamma(E_o - E) \quad (1)$$

$$U_o = U + \beta(T_o - T) + K(E_o - E) \quad (2)$$

式(1)~(2)中: I_o 、 U_o 、 T_o 和 E_o 分别是标准条件下的电流、电压、温度和辐射照度; I 、 U 、 T 和 E 分别是实测的电流、电压、温度和辐射照度; α 是电流温度系数, $+0.02\text{ (mA/cm}^2\text{)/}^{\circ}\text{C}$; γ 是电流辐射照度系数, $+0.27\text{ (mA/cm}^2\text{)/(mW/cm}^2\text{)}$; β 是电压温度系数, $-0.25\text{ mV/}^{\circ}\text{C}$ (Si 单晶电池); K 是电压辐射照度系数, $+0.5\text{ mV/(mW/cm}^2\text{)}$.

在应用式(1)和式(2)进行换算时,会产生一定的误差. 当辐射照度大于 $600\sim700\text{ W/m}^2$ 时,换算结果比较准确. 这就要求测试时的实际辐射照度应不低于 $600\sim700\text{ W/m}^2$. 当测量时的实际照度低于上述值时,则需要用人工电光源进行补充照明.

式(1)和式(2)只考虑了辐射照度和温度对太阳能电池测试结果的影响,而没有考虑光谱的影响. 这是因为要想实现测试光源的光谱和标准太阳光谱(AM1.5)完全一致是非常困难的. 故从现场故障诊断的目的出发,本系统预先采集并存储了同类标准光电池在同等测试条件下的伏安特性,以作为故障诊断的参考模板.

2 整体结构和模块设计

2.1 整体硬件和软件

系统功能是需要到现场进行测量,测得伏安特性曲线,还需要控制辅助光源,且测量后需同时采

集测量数据、组件温度数据和即时光强数据等并加以换算,然而上述功能所要求的处理器技术性能,是单片计算机无法满足的,因此选用了 DSP 芯片作为系统的处理器.如图 2 所示,以 DSP 作为系统控制的基础,向外设置电压、电流、温度及光强测量电路等组成测量模块,以及人机界面模块(键盘、显示器和打印机等).

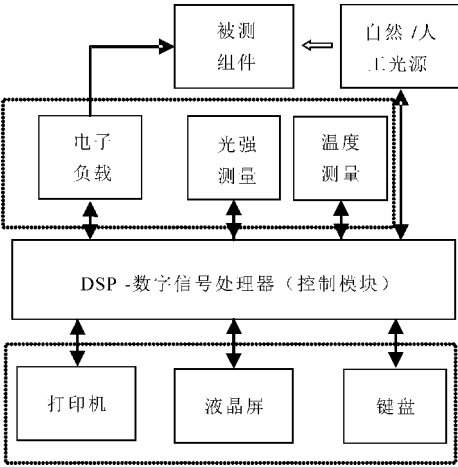


图 2 系统硬件结构图

本系统软件主要包括光强测试程序、温度测试程序、数据处理和存储程序、液晶菜单显示程序、打印机程序及伏安特性曲线测试程序等.其主程序流程如图 3 所示,启动主程序,系统初始化程序完成后进入液晶菜单操作程序.系统测试、参数设置、数据管理、查询和打印等都是通过在相应的菜单选项中来实现.

系统运行时,必须在液晶屏显示较详细的菜单,以方便操作.本系统菜单可实现参数设置、光强调节、系统校准、太阳能电池伏安特性曲线测试、数据管理及查看波形等多种功能,从而满足了实时测量的各种要求.系统菜单显示采用树形拓扑结构,可以很方便地添加或删除子菜单.液晶在显示某一屏内容时,只需找到相应树形表中的索引号,然后按照索引号执行相应程序即可.

2.2 电子负载

本系统的电子负载选用程控电流型电子负载,即通过改变太阳能电池组件的电流,从而测出各点相应的电压、电流参数,并绘出 I-U 曲线,其原理图如图 4 所示.其中,给定电压 U_{DAC2} 来自控制模块的 D/A 转换器 TLV5619.

由图 4 可以看出,被测太阳能电池组件、补偿电源、运算放大器 IC₁、MOS 管 Q 及电流采样电阻 R 等构成了闭环负反馈.因为 $U_1 = U_2$, $U_2 = I * R$,

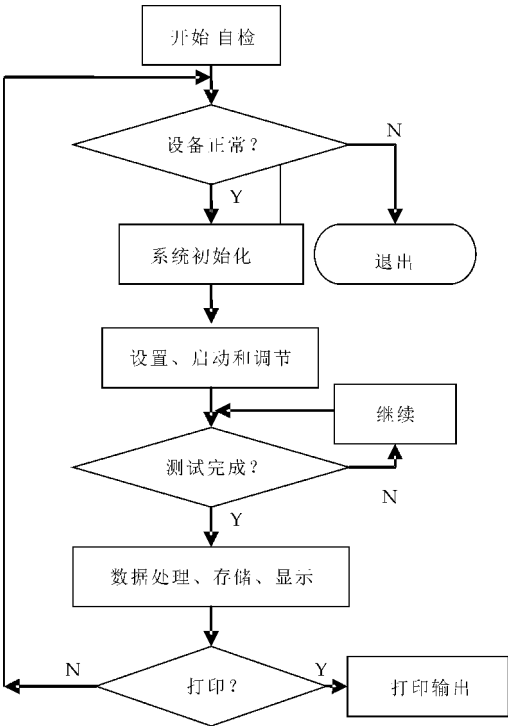


图 3 系统软件流程图

上述 I 是流过被测太阳能电池组件的电流, R 是电流采样电阻的阻值, I 与 U_1 成正比关系.因此,只需改变给定电压 U_{DAC2} , 即可改变流过被测太阳能电池组件的电流.补偿电源的作用是补偿采样电阻 R 和 MOS 管 Q 上的压降,使被测电池组件工作到短路状态,从而测得完整的 I-U 曲线.仪表放大器 AD620^[7]用来对被测太阳能电池组件的电压进行差分放大. AD620 增益范围是 1~1000, 由一个外接电阻 R_G 来调节. R_G 通过模拟开关选择不同的阻值.由于本系统测量范围很宽,所以对被测电池组件分压时采用继电器选择不同的分压系数,配合 AD620 的增益系数即可满足各个量程的需要.

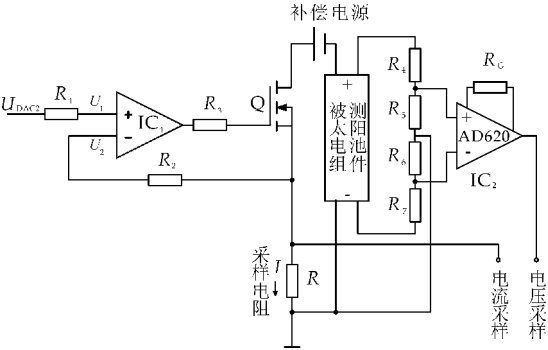


图 4 程控电子负载原理图

2.3 电光源和系统电源

便携式恒定光强脉冲氙灯的触发脉冲波形及闪光光强波形如图 5 所示.其中,通道 1 为触发脉

冲波形,通道 2 为脉冲氙灯闪光光强波形. 便携式恒定光强脉充氙灯既可以直接作为测试光源,亦可以在太阳光强不足时对其进行补偿. 该氙灯具有体积小、重量轻、可用直流供电等特点.

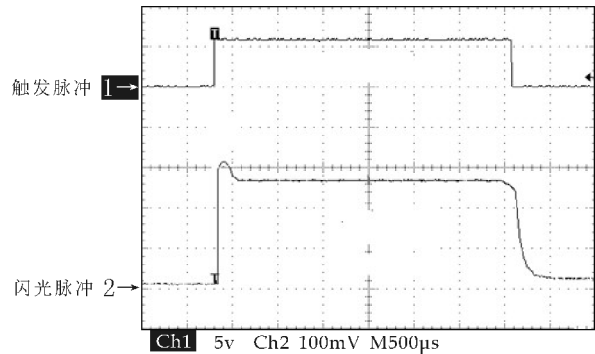


图 5 恒定光强脉冲氙灯触发脉冲及光强波形

本系统电源采用直流 24 V 供电方式,以实现便携式的需要. 输入的+24 V 直流电经过 DC-DC 模块变换成稳定的+5V 以及±12V 电源给系统的各个部分供电. 由于系统所用 DSP 及其 SRAM 等外围芯片很多都是 3.3V 供电的芯片,因此在 DSP 板上专门集成了一个 5 V~3.3 V 的电路来提供稳定的 3.3 V 电源.

2.4 人机界面

为了实时地显示被测太阳能电池的 I-U 曲线及各项参数,选用了内嵌 SED1335 控制器的 MTG-S32240 图形液晶模块. 该模块是 320×240 点阵的图形液晶显示模块,采用单一+5 V 供电模式,外带蓝色背光^[8,9].

由于 TMS320LF2407A 的最高工作频率为 40 MHz,而 SED1335 的最高工作频率只有 10 MHz,因此 DSP 要全速访问 SED1335 是不可能的,必须考虑速度匹配的问题. 通常解决的方法有两种:一种是设置 DSP 中的等待状态寄存器 WSGR,通过增加等待状态的方法解决两个器件的速度匹配问题;另一种方法是在每一条指令前加入一定的延时,从而使 TMS320LF2407A 与 SED1335 的速度得以匹配^[10,11].

3 测试和分析

3.1 精度测试

依据国家标准的太阳能电池电性能测试设备检验方法,用一个理想电压源和电阻的串联代替太阳能电池组件,用测试系统的电压档测量电源 E 的电压作为开路电压,用电流档测得 E 短路时流

过电阻 R 的电流作为短路电流.

在电源 E 电压为 4.502 V、电阻 R 阻值为 1.08 时,测得一组 10 个数据,按照(序号,开路电压 v,短路电流 A)的格式列表如下:(1,4.51,4.16)、(2,4.53,4.17)、(3,4.48,4.17)、(4,4.48,4.14)、(5,4.47,4.16)、(6,4.51,4.16)、(7,4.48,4.16)、(8,4.52,4.19)、(9,4.49,4.16)、(10,4.48,4.17).

按照上述数据统计计算,得到了开路电压的最大相对误差为 0.6%,短路电流的最大相对误差为 0.7%.

3.2 一致性测试

本测试系统在相似条件下使用便携式光源(氙灯)连续测得一太阳能电池标准组件的 20 组数据,如表 1 所示.

表 1 样本电池的一致性测试结果

序号	U_{oc} /V	I_{sc} /A	U_{max} /V	I_{max} /A	P_{max} /W	η /%
1	21.63	0.576	17.52	0.536	9.39	13.0
2	21.62	0.586	17.55	0.537	9.42	13.1
3	21.54	0.587	17.37	0.546	9.48	13.2
4	21.56	0.589	17.42	0.549	9.56	13.3
5	21.55	0.575	17.41	0.548	9.54	13.2
6	21.58	0.586	17.64	0.546	9.63	13.3
7	21.53	0.577	17.59	0.549	9.66	13.4
8	21.51	0.586	17.36	0.547	9.50	13.1
9	21.48	0.576	17.51	0.548	9.57	13.2
10	21.47	0.575	17.35	0.550	9.54	13.2
11	21.61	0.587	17.33	0.539	9.34	12.9
12	21.55	0.575	17.46	0.537	9.38	13.0
13	21.45	0.577	17.45	0.536	9.35	12.9
14	21.49	0.587	17.55	0.549	9.63	13.3
15	21.54	0.575	17.62	0.547	9.64	13.3
16	21.59	0.587	17.54	0.537	9.42	12.8
17	21.57	0.575	17.66	0.538	9.50	13.1
18	21.49	0.587	17.47	0.535	9.35	12.9
19	21.58	0.589	17.56	0.549	9.64	13.3
20	21.59	0.575	17.43	0.548	9.53	13.2
\bar{x}	21.55	0.581	17.50	0.544	9.51	13.1
S	0.052	0.006	0.105	0.006	0.16	0.17

其中,参数 U_{oc} 是开路电压; I_{sc} 为短路电流; P_{max} 是最大功率; I_{max} 是最大功率时的电流; U_{max} 是最大功率时的电压, η 是效率.

统计计算的结果是,上述各变量的标准差分别为(0.052,0.006,0.105,0.006,0.16,0.17),最大标准差为 0.17.

3.3 误差分析

对照 GB/T18210-2000(晶体硅光伏 PV 方阵 I-V 特性的现场测量)的要求,“电压和电流测量准确度应优于±1%^[12]”,该系统的测量误差能够满

足此要求. 测量误差的形成主要来自以下两个方面.

(1)测试环境误差

测试环境误差主要是光源引入的误差. 当本系统使用自带便携式光源作为主光源测量时, 由于光源中心与测试平面各点光程长短不均, 导致测试平面光辐射照度不均匀, 而且随机性很强. 这对测量结果影响较大, 并且不可避免. 而采用自然光做主光源, 自带便携式光源作为辅助光源时, 这种影响则相对较小. 完全使用自然光源测试时, 误差主要来自其它方面.

(2)测试系统误差

测试系统的误差主要来自 A/D 转换器误差、计算误差和电子噪声等. A/D 转换器的转换误差包括量化误差、偏移误差、增益误差等, 其中量化误差是 A/D 转换器本身固有的一种误差. 本系统采用 10 位 A/D, 其满量程的相对误差约为 0.1%; 数据处理引起的误差是由于太阳能电池组件的测试都是在非标准的条件下进行的, 数据需要换算到标准条件下的结果; 电子噪声误差包括电子元件的实际参数与其标称值所示有一定误差, 这些误差集中在一起便会增大系统误差.

4 结论

(1)设计了一种太阳能电池在光伏发电现场的便携式快速测试系统. 系统以可控电光源和可调电子负载为主体, 以 DSP 器件为系统控制核心, 以电池为自备运行电源.

(2)原理样机的各项功能均达到了设计目标, 且系统资源没有太多的冗余, 证明系统的整体设计方案是合理、正确的.

(3)系统设计的特点是在实现模块故障诊断功

能的前提下, 力求做到低成本和便携式操作.

(4)系统的测量误差, 符合 GB/T18210-2000 的相应要求, 能够满足现场故障诊断的精度要求和便携式工作方式要求. 但系统还需要进行计量认证、用户界面的优化和可靠性设计优化等.

参考文献

[1] 马丁, 格林. 太阳能电池工作原理、工艺和系统的应用 [M]. 李秀文. 北京: 电子工业出版社, 1987.

[2] 刘 宏. 家用太阳能光伏电源系统 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[3] 王斯成, 马胜红. 我国光伏发电的重要地位和展望 [C]// 第八届全国光伏会议暨中日光伏论坛论文集. 北京: 中国轻工杂志社, 2004: 1-10.

[4] 王金明, 杨吉斌. 数字系统设计与 Verilog HDL [M]. 北京: 电子工业出版社, 2002.

[5] 陈庭金, 王履芳. 太阳能电池发电系统设计新方法 [J]. 太阳能学报, 1987, 8(3): 263-264.

[6] Jan Kroon. Accurate determination of photovoltaic power conversion efficiencies [R]. Wisconsin, USA: DPI Winter-school, 2003.

[7] 曹 军. 仪器放大器 AD620 性能及其应用 [J]. 电子器件, 1997, 20(3): 62-65.

[8] 李维謏, 郭 强. 液晶显示应用 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2000.

[9] 梁小广, 李树广, 苏晓东, 等. 液晶显示控制器 SED1335 与 TMS320LF2407 的接口设计 [J]. 工业控制计算机, 2004, 17(1): 42-44.

[10] 刘和平. TMS320LF240x DSP C 语言开发应用 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2003.

[11] 刘和平. TMS320LF240x DSP 结构原理及应用 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2002.

[12] GB/T18210-2000, 晶体硅光伏 (PV) 方阵 I-V 特性的现场测量 [S].



* 文章编号:1000-5811(2015)04-0167-05

高校全口径收入管理系统的设计

王晓民

(陕西科技大学 财务处, 陕西 西安 710021)

摘要:在现阶段国家分配制度改革的背景下,高校教职工收入构成日益复杂,传统收入管理系统存在无法实现全口径计提的缺点.本文对全口径收入管理流程进行了分析研究,并基于 B/S 架构采用 MVC 模式设计了全口径收入管理系统.本系统突破了传统方式的局限,有助于提高高校财务管理工作效率.

关键词:全口径;收入管理;财务信息化

中图分类号:G475

文献标志码:A

Design of full-covered salary management system for university

WANG Xiao-min

(Department of Finance, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:For the background of the reformation of distribution system at present stage, the composition of salary of university staff become more complicated. The traditional salary management system has its drawbacks, such as it cannot calculate and extract in the full-covered. In this article, the author aims to thoroughly analyze the process of full-covered salary management. Hence, based on B/S architecture, the full-covered salary management has been designed by MVC pattern. This method has helped to break through the limitations from the traditional way and raise the working efficiency of management of universities.

Key words:full-covered; salary management; finance informationization

0 引言

“十二五”期间,高等学校全面化解完成政府银行债务以及学校隐形债务;各级政府开始推行生均拨款政策,其专项经费无论是从支持范围还是支持力度均得到了充分体现;自 2014 年开始,按照社会物价指数的增幅,全国各省市物价部门开始逐步调高学生收费标准.由于上述三个方面的原因,使得学校总收入的增幅加快.

随着学校内部分配制度改革的深入进行,职工收入呈现出新的特点:资金来源多样化、增幅较快;管理复杂、二级学院与学校层面的集权与财权下放特别是分配权的矛盾凸现;职工考核机制、收入分配机制、收入调整手段、管理手段之间的矛盾加剧.

就现阶段高校来说,职工收入构成日益复杂化,大量项目游离于表外,造成了收入不透明和费用分摊不均衡,客观上也造成了公积金、医保、个税计算的争议性.现有的收入管理系统无法从思路及

方案上对此进行解决. 因此, 本文旨在研究对职工所有收入按资金来源纳入核算、工资费用按权责发生制原则按月分配、正确计提公积金、医疗保险及个税的优化方案等, 并开发出了一套满足财务分级管理需要的动态调整工资发放和确保安全前提的网上信息查询收入管理软件系统, 以推行财务信息公开化.

1 全口径收入的界定及基本特征

1.1 全口径收入的界定

全口径^[1-5]是带有中国特色的一个术语, 最初来源于全口径财政收入, 它是预算内收入与预算外收入之和. 在发达的市场经济国家, 并没有全口径财政收入这个概念, 因为它们的所有财政收入都要纳入预算管理. 因此, “全口径职工收入”应当是职工表内收入与游离于表外的收入之和.

目前, 高校职工个人收入项目主要包括两大部分: 一是, 工资、薪金收入, 包括工资(薪级工资、岗位工资)、绩效工资、校内岗位津贴、业绩津贴等; 二是, 其它游离于表外的收入, 包括奖金、补贴、院系津贴、院系酬金、加班费、福利费以及劳务报酬所得等. 其中, 劳务报酬所得包括劳务费、咨询费、评审费、监考费、课时酬金、其它院系酬金、科研酬金再分配等.

1.2 基本特征

(1) 基本工资部分

例如薪级工资、岗位工资、津贴、补贴等, 按照国家工资制度改革要求, 高等学校作为事业单位参照同级别的公务员标准执行, 基本工资计入学校“工资表”中按月发放, 标准单一, 操作性强.

(2) 绩效工资部分

按照改革要求, 绩效工资的一部分可随工资发放, 其余作为考核部分, 学校可按照月度、季度、半年、年末等多种方式考核后发放. 各高校结合自身实际, 校内绩效工资总量标准往往高于同级公务员水平. 不同高校校内绩效按照年份调整, 无论是固定一定时期调整一次, 还是按照年份调整, 由于教学活动的周期性规律, 都同样面临调整考量内容复杂的问题(参考教学、科研、学生活动、研究生教育等), 因而针对每一名职工收入分配时计算工作量大, 无法将考核绩效按照月份发放.

(3) 其它收入部分

成人教育代课费、学生活动及各类竞赛奖励、

加班及监考费、科研项目劳务费、答辩费等, 无论涉及职工人数多少、发放金额多少, 业务经办人员需要编表、审批, 会计人员需要计算、统计、费用分配等, 工作量大, 执行效率低.

(4) 涵盖人员范围

在全口径职工收入的界定中, 收入包括表内、表外统计的全部收入. 因此, 在进行职工的界定时, 就不仅仅限于高校内部有正式编制的教工, 还应当包括人事代理人员、劳务派遣职工、临时工及外聘专家等^[6].

2 传统高校职工收入管理系统存在的主要问题

目前, 国内开发的职工收入管理系统(工资核算系统), 可以实现按月由财务部门统一核算、发放的要求^[7]; 一些软件与人事、后勤等部门互联可以实现局域数据共享; 还有些管理软件工作于网络方式下, 并提供了远程查询与移动端查询功能^[8], 但仍存在如下问题:

(1) 随着学校二级单位办学自主权的加大, 动态调整工资发放数据, 特别是绩效工资的工作量变大, 需要建立由财务处、二级单位、科研项目负责人、其它经费项目负责人等组成的数据调整、审核动态机制.

(2) 需要解决一些特别的收入项目. 例如, 代课费、科研项目劳务费、年终考核后的余量绩效等在一个时间点发放, 无法按月进行费用分摊, 若计入当月收入又会导致个人所得税税赋计算过重等问题.

(3) 需要解决由于身份实名认证、防火墙等投入的人力、资金过高, 导致信息披露不及时、不对称等问题.

3 全口径收入管理系统的设计

3.1 设计目标

基于以上特点, 为更好地适应当前高校工资改革的需求, 以推进财务信息化建设的发展, 全口径收入管理系统应达到如下设计目标:

(1) 实现职工所有收入项目(全口径)统一由工资管理软件识别并进行管理.

(2) 突破传统的职工工资由人事部门授权变动项、财务部门编制工资表, 改为由二级单位或项目负责单位调整或增减变动项、各经费主管部门核定、财务处汇总的编制模式.

(3)分类计提与分配工资费用,均衡税赋及计提“五险一金”。

(4)实现网络方式下的远程数据统计、查询以及移动终端查询、短信通知服务。

(5)提供各种数据交换、数据汇总、分类统计、数据导入导出及报表生成。如实现二级单位与财务部门之间的数据交换,可按照部门、项目进行汇总或者按照部门、项目、时间节点进行统计等。

(6)系统安全性高,采用软硬件防火墙,并实施实名认证,按身份进行权限管理。

3.2 全口径收入业务处理流程

工资管理与核算表面上属于人事与财务部门的日常工作内容,但与其它各二级单位之间有着密切关系,特别是实行绩效工资之后,主要是以教职工的实绩和贡献为依据。因此,二级单位的考勤、考核工作质量如何,直接影响到每位教职员工的工资收入。流于形式、不注重考核结果的管理,与高校工资新机制的要求并不相适应。

其业务处理流程为:人事部门负责编制基本工资变动项;二级单位负责编制校内绩效工资以及基本工资之外的工资变动项;科研项目负责人负责编制科研项目劳务费;教育集团负责编制计划外代课时费;其他部门根据工作需要编制加班费、监考费等。上述部门按照审核程序分别进行审定确认并提交财务部门,再由财务部门按照数据标准进行复核性审定并分类汇总、进行工资发放并分配工资费用,还可向不同使用者提供所需信息。

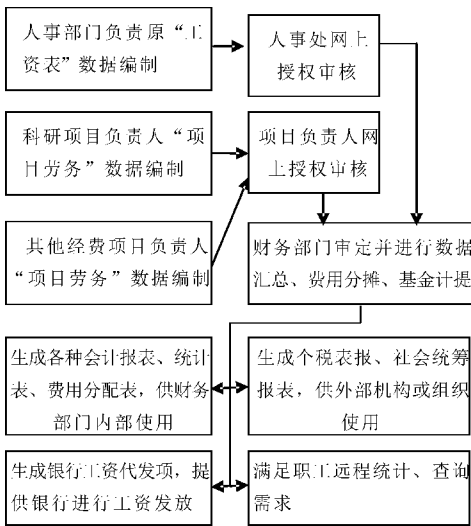


图 1 全口径收入统计流程图

全口径工资收入的统计,是一项很复杂的工作,各种款项的发放一环紧扣一环,发放劳务费用的相关部门之间的工作配合及沟通很重要,若某一

个环节衔接不好就会导致出现差错,且不易被发现,而在具体操作上又往往是各负其责,没有形成统一有效的监督审核制度,从而影响了全口径职工收入的核算。因此,在统计全口径职工收入时,应当建立以财务为核心的监督审核机制。

3.3 功能需求分析

(1)系统管理功能

主要包括学校各级部门及工资项目设定、用户管理、系统角色及权限分配、数据备份、信息发布等功能。

(2)基本信息维护

对学校各类人员(在编、人事代理、劳务派遣、临时工、外聘专家等)基本信息进行维护,主要包括与人事等系统之间的信息交换、人员信息的修改、查询、导出、审核等。

(3)收入管理功能

在收入统计流程中,收入的管理及发放涉及到人事、财务部门以及各二级单位等。对人事部门而言,主要功能包括对收入项目标准的设定与维护,对各部门绩效工资的分配、明细数据的审核,以及每月发放管理流程的启动等;对财务部门而言,主要功能包括对全校人员银行和公积金账号信息的维护,工资发放的综合管理等;对各二级单位而言,主要包括涉及到本部门的人员收入项目明细数据的录入和提交等。

(4)综合查询功能

提供基于网络的实时数据查询功能,并能根据不同角色满足不同的数据查询需求。对职工而言,主要包括对本人工资数据的查询、报表打印、数据导出等;对学校领导及相关职能部门而言,则主要是在权限范围内对收入信息进行综合查询及统计分析等。

3.4 系统架构设计

(1)开发平台及基本架构

传统的收入管理系统大多采用 C/S(Client/Server,客户机/服务器)结构,随着信息化技术及互联网的发展,目前 B/S^[9-11] (Browser/Server,浏览器/服务器)结构的软件在高校的应用越来越广泛。在此结构下,客户机只需通过浏览器即可访问系统,其优点之一在于客户端无需安装专门软件,系统在维护和升级方面可节省时间和资金投入,从而降低使用成本。除此之外,在客户端访问系统时,可由 WEB 服务器对数据的访问进行控制,可充分

保证系统的稳定性和安全性. 因此, 在本系统设计中, 采用 B/S 结构进行系统设计.

服务器后台操作系统采用 WindowsServer2008, 服务器软件采用 IIS, 数据库采用微软 SQL Server2008, 其可以与 Windows Server2008 紧密结合.

开发平台选择微软公司的 VisualStudio, 采用 C# 语言进行系统开发, 并选择 MVC(Model View Controller, 模型-视图-控制器) 设计模式^[12], 如图 2 所示. 在此模式下, 应用程序被分为模型层、视图层和控制层^[13], 使得应用程序更加可维护、可扩展、可移植和可复用. 模型部件用于封装业务逻辑和数据模型, 视图部件即表现层, 是与用户交互的界面, 主要实现数据的输入输出, 控制部件是模型与视图之间沟通的桥梁, 控制整个业务流程, 根据用户请求响应恰当的视图以用于显示, 也可解释用户输入并映射为模型层可执行操作^[14].

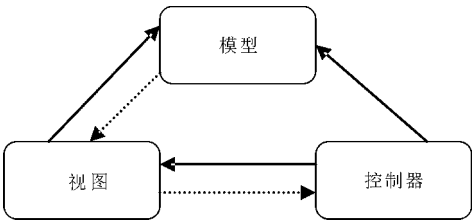


图 2 MVC 示意图

(2) 网络访问模式

整体拓扑规划如图 3 所示. 前置应用服务器区提供网络查询、数据提交等业务; 财务专网区主要为校财务人员(终端用户区)提供日常财务办公服务, 属于财务网络的核心业务区. 数据库配置在财务专网区, 并使用双机热备技术确保数据库业务工作安全及数据安全. 前置服务器区与财务专网区采用金融网闸进行隔离, 并通过数据传输服务器将财务专网区内数据库数据同步至前置服务器区数据库服务器上, 从而为校园网用户提供业务支撑. 同时设计一台备份服务器对数据库进行异步备份, 确保数据库异常时数据可被恢复. 财务专网不能与校园网直接连接, 需通过防火墙进行隔离控制^[15], 与第三方之间的直接连接必须通过防火墙进行隔离控制.

(3) 功能模块总体设计

全口径收入管理系统的主要任务是对各种收入信息进行日常管理. 在设计系统时, 应根据功能进行合理划分, 以实现高效管理、可靠运行、减少设计及维护工作量. 根据需求分析, 可将其划分为四

个主要模块, 包括系统管理模块、基本信息维护、收入综合管理、综合查询模块等, 其功能总体模块如图 4 所示.

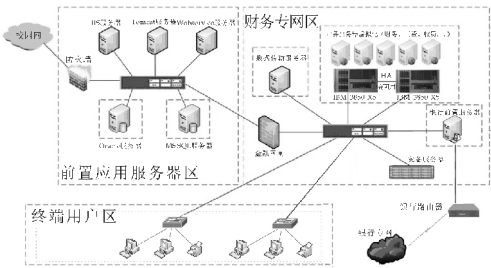


图 3 网络拓扑

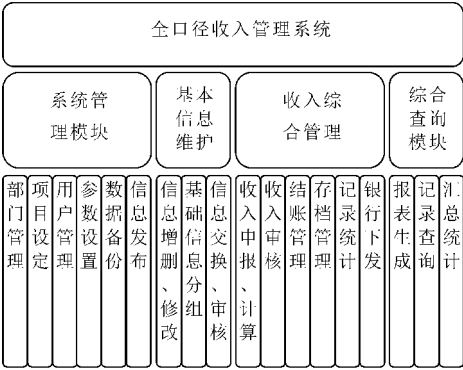


图 4 总体功能模块设计图

(4) 系统流程设计

在系统中, 根据需求不同、管理层次不同等可将系统分为 3 类用户, 各类用户权限不同, 层次分明, 其系统流程如图 5 所示.

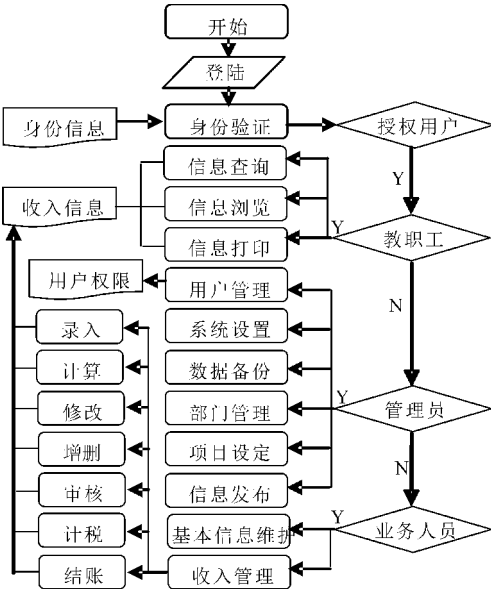


图 5 设计流程分析图

(5) 数据库设计

根据功能需求分析及系统设计流程, 在数据库中应包括如下数据表, 主要包括单位表、教职工信

息表、职称表、职务表、当月收入表、收入结构表、收入信息表、身份信息表、个人所得税信息表等. 部分表结构如表 1~2 所示.

表 1 单位表				
字段中文名	字段	类型	长度	备注
工号	GH	C	16	无
单位名称	DWMC	C	60	无

表 2 当月收入表				
字段中文名	字段	类型	长度	备注
流水号	LSH	N	20	
银行账号	YYZH	C	30	
住房公积金账号	ZFGJJZH	C	30	
社保账号	SBZH	C	30	
工号	GH	C	16	唯一
教工姓名	XM	C	60	
应发科目 1	YFKM1	N	8,2	基本
应发科目 2	YFKM2	N	8,2	职称
应发科目 3	YFKM3	N	8,2	岗位
应发科目 4	YFKM4	N	8,2	交通
应发科目 5	YFKM5	N	8,2	房补
...	
扣款项目 1	KKXM1	N	8,2	房租
扣款项目 2	KKXM2	N	8,2	物业
扣款项目 3	KKXM3	N	8,2	公积金
扣款项目 4	KKXM4	N	8,2	医保
扣款项目 5	KKXM5	N	8,2	税金
...	
应发合计	YFHJ	N	8,2	
扣款合计	KKHJ	N	8,2	
实发合计	SFHJ	N	8,2	
发工资年月	FGZNY	N	8,2	

(6)系统安全设计

在系统安全方面,采取的技术手段主要包括防火墙隔离、灾备以及用户访问权限和验证. 其中,防火墙用于财务专网与校园网之间的隔离,备份服务器用于对数据库进行异步备份,确保数据库异常时数据可被恢复;在用户访问权限控制部分,将用户分为三类,即系统管理员、业务人员和教职工. 其中教职工权限最低,只允许进行数据查询操作,业务人员权限居中,可进行数据查询、申报、审核等操作,系统管理员权限最高,可进行用户管理、数据申报、审核提交等操作. 通过对用户权限的合理管理,可以有效提高系统的安全性,规避隐患. 除此之外,还采取用户登录实名验证,所有密码通过不可逆加密方式保存,在登录时同时还需输入验证码,并对账户密码验证错误次数进行限制,有效防止用户账户被攻击破解,进一步提高了系统安全性.

(7)系统界面设计

系统界面主要包括登陆、首页、系统管理、权限管理、收入管理等界面. 以下是部分界面设计.

①用户登录界面

用户登录界面的主要功能是对登录用户进行身份的识别和判断. 为提高安全性,防止登陆密码被暴力破解,本系统登录时使用验证码,其界面如图 6 所示.



图 6 用户登陆界面

由图 6 可知,在登陆界面提供三个输入框分别用于接收用户账号、密码和验证码. 用户账号即工号,验证码是由一个四位随机数生成的图片,若需要进一步提高安全性,还可考虑采用手机短信验证码.

②用户管理界面

用户管理界面主要用于系统管理员对教师的相关信息维护,执行诸如添加、修改和删除等操作,其界面如图 7 所示.



图 7 用户管理界面

4 结束语

在高校分配制度改革的时代背景下,当前高校教职员工的收入构成日益复杂化,全口径收入的计提是一项较为复杂的工作. 本文结合高校内部工作流程特点,在对传统的收入管理系统研究的基础上,对全口径收入计提的工作流程进行了分析,并基于 B/S 架构采用 MVC 模式设计了一套全口径收入管理系统,有效克服了传统收入管理系统无法对收入进行全口径计提管理的缺点,这对高校财务管理工作效率的提高具有一定的积极意义.

参考文献

[1] 李冬研. 全口径预算管理——制度演进与框架构建[J]. 郑州大学学报(哲学社会科学版), 2010, 43(1): 58-61.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0172-06

基于学习因子自适应改变的粒子群算法研究

朱雅敏, 薛鹏翔

(西安工业大学 理学院, 陕西 西安 710021)

摘要:标准粒子群算法的学习因子是固定值,但是研究发现这种取法却并不合适,会影响到算法的性能. 本文通过研究得到以下结论:为了保证粒子群算法搜索到更广阔的空间以及粒子的收敛性,不管是调整单个学习因子还是两个同时调整,学习因子 c_1 对应的函数都应该先凹后凸,而 c_2 对应的函数应该先凸后凹;绝大多数情况下两个因子一起调整会比只调整一个要好;两种调整策略同样都是 c_1 对应的函数先凹后凸、而 c_2 对应的函数先凸后凹的情况时,非对称性调整优于对称性调整.

关键词:粒子群算法; 学习因子; 凹凸性

中图分类号:TP18 **文献标志码:** A

The research of PSO based on the adaptive changes of acceleration coefficients

ZHU Ya-min, XUE Peng-xiang

(School of Science, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: The acceleration coefficients of standard PSO are fixed numbers, but the research showed it is not appropriate because the performance of this algorithm would be destroyed. Three conclusions had been drawn in this paper: To assure the wider search range and the convergence of the particles, whether you changed only one acceleration coefficient or both acceleration coefficients, c_1 should begin with concave and end with convex and c_2 was conversely; Generally speaking, PSO performed better when changed both acceleration coefficients at the same time than only changed one of them; Non-symmetric adjustment was better than symmetric adjustment when two strategies both were the first circumstance.

Key words: particle swarm optimization; acceleration coefficient; convexity

0 引言

粒子群算法(PSO)最早在 1995 年由电气工程师 Eberhart 和社会心理学家 Kennedy 提出. 这个算法基于鸟类觅食过程的启发而产生. PSO 算法原理以简单易懂、实现容易、收敛速度快等著称. 自面世以来,该算法受到了各个领域众多学者的关

注. 粒子群算法在解决复杂优化问题方面展现出了较大的优势. 但和其它智能算法一样,粒子群算法也具有较难克服的缺陷,例如早熟问题和“Burst”现象是存在于各种 PSO 算法中的普遍问题.

早熟是指粒子收敛于非全局最优解的位置. Van^[1]证明了经典 PSO 不仅不能保证收敛于全局最优解,而且不能保证收敛于局部最优解,这一结

* 收稿日期:2015-05-19

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1347)

作者简介:朱雅敏(1977—),女,河北保定人,助教,硕士,研究方向:数值代数及智能算法

论说明了早熟现象是必然存在的;“Burst”现象指粒子群在一段时间内几乎不进行变化,而在一定迭代次数后突然又恢复进化的现象^[2]。

1 标准粒子群算法

N 个粒子,搜索的空间维数为 D 维。 $P_i^{(t)} = (P_{i1}^{(t)}, P_{i2}^{(t)}, \dots, P_{iD}^{(t)})$ 表示第 i 个粒子经过 t 次飞行后的位置; $V_i^{(t)} = (V_{i1}, V_{i2}, \dots, V_{iD})$ 表示第 i 个粒子第 t 次飞行的速度和方向; $P_{best} = (P_{i1}, P_{i2}, \dots, P_{iD})$ 表示第 i 个粒子第 t 次飞行及之前整个觅食(寻优)过程中的最优位置; $g_{best} = (g_{i1}, g_{i2}, \dots, g_{iD})$ 表示第 t 次飞行及之前整个鸟群(全部的 N 个粒子)在整个觅食(寻优)过程中的最优位置(即整体最优或全局最优)。则标准粒子群算法可以由以下公式进行描述:

$$V_i^{(t+1)} = \omega V_i^{(t)} + c_1 r_1 (P_{best} - P_i^{(t)}) + c_2 r_2 (g_{best} - P_i^{(t)}) \quad (1)$$

$$P_i^{(t+1)} = P_i^{(t)} + V_i^{(t+1)}, t=0, 1, 2, \dots \quad (2)$$

其中, ω 为惯性因子,一般取值在 $0.4 \sim 0.9$ 之间; c_1, c_2 为学习因子,一般取固定的值 2; $r_1(), r_2()$ 为 0 到 1 之间的随机数。

公式(1)和(2)体现了粒子群算法的思想和原理。惯性因子 ω 描述了粒子对之前速度的“继承”,即描述了粒子的惯性;学习因子 c_1 表示了粒子向自己最优状态学习的性质;学习因子 c_2 体现了粒子的社会性,即粒子向全局最优粒子学习的特性。

2 算法研究的几个方向

算法自面世以来,众多学者对算法的改进做了许多努力尝试。这些尝试主要体现在五个方面:(1)去掉粒子速度属性,体现在骨干粒子群算法类中的研究;(2)对参数(惯性因子、学习因子)进行调节;(3)加入扰动来避免粒子太早聚拢,达到粒子多元化的目的;(4)与其它智能算法(比如免疫算法、混沌理论等)相结合;(5)算法在各个领域的应用。

3 关于学习因子的研究现状

目前,关于粒子群方面的研究^[3-7]一致认为,为了保证最初粒子的多样性,算法开始时 ω 值应该较大,这样能够使粒子保持活跃,从而达到更有效地空间搜索的目的;而在算法接近结束时,为了保证算法的收敛性,所有粒子都应该逐渐聚集到最优粒子附近,这时候如果 ω 保持原值,显然会违背算法收敛的最终目的,因此在算法的最后 ω 取值应该比之前的取值要小才更为合理。

文献[3]提出了惯性权值线性递减(Linearly

Decreasing Inertia Weight, LDIW) PSO 算法,提高了算法性能,缺点是不能很好地适应复杂问题。也有学者根据粒子实时的进化速度动态调整惯性权值^[8]。另外一些文献则构造不同的非线性递减惯性因子算子并对其进行数值实验,和标准 PSO 及其它算法或调整策略对应的 PSO 进行比较^[4-6,9]。

基于这些对惯性因子的研究和改造,很多学者开始意识到学习因子的取值也应该是变化的而不是静止的。文献[10]受惯性因子线性递减的启发,对两个学习因子做了同样的处理;文献[11]提出了基于正弦函数的学习因子调整策略;文献[12]和[13]提出了随惯性因子调整学习因子的方法;文献[14]提出了学习因子关于算法运行时间进行改变的自组织的粒子群算法。

通过对粒子群算法的研究,并在前人关于学习因子研究的基础上,本文认为在粒子群算法进行过程中,算法开始时应该在空间广泛搜索,增加粒子多样性,而在后期应该注重算法的收敛性,体现在算法中应该是学习因子 c_1, c_2 分别随着算法的进行其权值是变化的而不应该固定;并且,如果想粒子多样性和收敛性同时保证,就得 c_1 最开始下降缓慢,后期下降迅速,且前期和后期保证的时间应尽可能地长,即 c_1 应该是先凹后凸的函数,而 c_2 则应配合 c_1 , 在最开始增幅缓慢,后期要增幅迅速,并且前期和后期保持时间要长,即 c_2 应该是先凸后凹的函数。

4 本文研究的几组学习因子函数

鉴于以上分析,本文主要关注以下几种关于学习因子的函数设定:

(1)文献[15]中的函数:

$$c_{11}(t) = c_{\max} - \frac{c_{\max} - c_{\min}}{T_{\max}} t$$

$$c_{12}(t) = c_{\min} + \frac{c_{\max} - c_{\min}}{T_{\max}} t$$

(2)文献[11]中的函数:

$$c_{21}(t) = 2 \sin^2 \left[\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{t}{T_{\max}} \right) \right]$$

$$c_{22}(t) = 2 \sin^2 \left(\frac{\pi t}{2 T_{\max}} \right)$$

(3)文献[16]中的函数:

$$c_{31}(t) = 1.3 + 1.2 \cos \frac{\pi t}{T_{\max}}$$

$$c_{32}(t) = 2.0 - 1.2 \cos \frac{\pi t}{T_{\max}}$$

(4)抛物线型函数:

$$c_{41}(t) = -(c_{\max} - c_{\min}) \left(\frac{t}{T_{\max}} \right)^2 + c_{\max}$$

$$c_{42}(t) = (c_{\max} - c_{\min}) \left(\frac{t}{T_{\max}} \right)^2 + c_{\min}$$

上述四组函数的图像如图 1 所示：

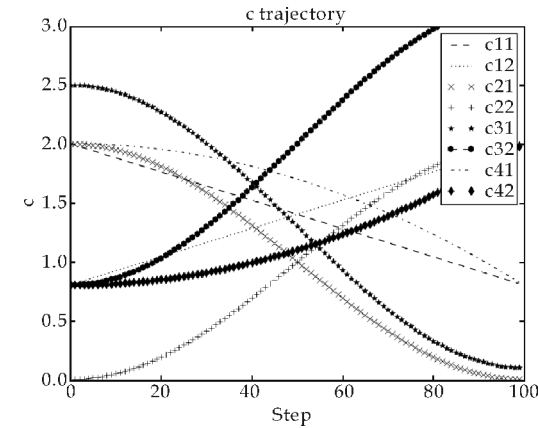


图 1 在上述几种设置方式下 c_1 和 c_2 的变化趋势

四组函数的特点如表 1 所示(本文涉及函数的凹凸性定义均为国际通用定义,与我国高等数学中的定义相反):

表 1 $c_{ij}(i=1,2,3,4;j=1,2)$ 函数特点

函数	数值变化范围	增减性	凹凸性
c_{11}	$c_{\max}(2) \rightarrow c_{\min}(0.8)$	递减	线性
c_{12}	$c_{\min}(0.8) \rightarrow c_{\max}(2)$	递增	线性
c_{21}	$2 \rightarrow 0$	递减	先凹后凸
c_{22}	$0 \rightarrow 2$	递增	先凸后凹
c_{31}	$2.5 \rightarrow 0.1$	递减	先凹后凸
c_{32}	$0.8 \rightarrow 3.2$	递增	先凸后凹
c_{41}	$2 \rightarrow 0.8$	递减	凹函数
c_{42}	$0.8 \rightarrow 2$	递增	凸函数

5 上述学习因子分别对应的 PSO 算法

将上述 $c_{ij}(i=1,2,3,4;j=1,2)$ 分别代入粒子群算法中,粒子群算法依此可以改写为:

$$V_i(t+1) = \bar{\omega} V_i(t) + c_1 r_1 () (P_{best} - P_i(t)) + c_2 r_2 () (g_{best} - P_i(t)) \tag{3}$$

$$P_i(t+1) = P_i(t) + V_i^{(t+1)}, t=0,1,2,\cdots \tag{4}$$

其中,惯性因子 $\bar{\omega}$ 都取固定值 0.8; c_{i1} 、 c_{i2} 代入上式分别得到的粒子群算法记为 $i12PSO(i=1,2,3,4)$,若只是代入 c_{i1} 、 c_{i2} 中的一个,对应的 PSO 记为 $ijPSO(i=1,2,3,4;j=1,2)$.

算法步骤为:

- (1)初始化. 确定种群数量,随机生成粒子种群和初始速度,初始化位置,确定最大迭代次数.
- (2)把对应的 $\bar{\omega}$ 、 $c_{ij}(i=1,2,3,4;j=1,2)$,根据式(3)和式(4)进行速度更新和位置更新.
- 这里分三种情况:① $\bar{\omega}$ 、 c_2 都固定,此时 $\bar{\omega}=0.8, c_2=2, c_1$ 分别用 $c_{i1}(i=1,2,3,4)$ 替换;② $\bar{\omega}$ 、 c_1 都固定,此时 $\bar{\omega}=0.8, c_1=2, c_2$ 分别用 $c_{i2}(i=1,2,$

3,4)替换;③ $\bar{\omega}=0.8, c_1、c_2$ 分别用 $c_{i1}、c_{i2}(i=1,2,3,4)$ 替换.

(3) 每一步计算最新位置的适应度值,确定 $g_{best} = (g_{i1}, g_{i2}, \cdots, g_{iD})$ 和 $P_{best} = (P_{i1}, P_{i2}, \cdots, P_{iD})$.

(4) 如果迭代次数达到算法结束的条件,则结束;否则回到第二步.

(5) 输出 g_{best} , 并计算 g_{best} 的适应度值,算法运行结束.

6 数值仿真及分析

基于上文所述之算法,采用 Python 语言及其科学计算扩展包 Numpy、Scipy 编写了仿真测试程序,并针对下述典型的函数进行了实际测试.

这里的评价是综合评价,因为算法的目的是求极值,所以以求得的最小值情况为首要评价目标,若最小值在同一个数量级或相差不大,其次考虑平均值,在这两者都相差不大时,最后考虑方差,因为方差是以均值作为参考目标的.

6.1 对函数 1 的测试

函数 1: Rosenbrock 函数,非凸,病态函数,在 $x_i=1$ 时达到极小值 0.

$$f_1(x) = \sum_{i=1}^n 100 \times (x_{i+1}^2 - x_i) + (1 - x_i)^2$$

参数设置:粒子总数 50, 搜索空间 $[-30, 30]$,自变量维度 30,迭代次数 100 次,经过 50 次运行后,测试数据如表 2~4 所示:

表 2 Rosenbrock 函数极值测试结果 (C1、C2 同时调整)

调整方式	平均值	方差	最小值
C11、C12	4.355328946 007924e-09	1.347053392 2185008e-16	0.0
C21、C22	9.958341357 052934e-06	1.138017457 7294213e-09	7.886178706 628075e-11
C31、C32	2.279499833 962168e-09	5.802516596 875027e-17	0.0
C41、C42	6.986648997 310965e-10	1.720197888 9478805e-18	0.0

表 3 Rosenbrock 函数极值测试结果 (只调整 C1)

调整方式	平均值	方差	最小值
C11	6.568393086 249301e-10	5.630391990 484417e-18	6.836677108 27083e-14
C21	0.331531793 7576966	2.083790441 8975897	1.497101543 1772195e-10
C31	1.373318042 657764e-07	2.915360752 804146e-13	0
C41	1.380107148 9570476e-07	2.370283424 95073e-13	9.115807648 960392e-13

表 4 Rosenbrock 函数极值测试结果
(只调整 C2)

调整方式	平均值	方差	最小值
C12	5.270687074	3.533162721	3.642531527
	121012e-11	3560495e-20	988297e-15
C22	7.682764094	9.140046277	1.170883902
	107615e-10	875129e-18	9166763e-14
C32	2.085966397	2.145606823	1.380598228
	9736636e-09	516234e-17	7950285e-11
C42	6.289912792	3.503889882	2.231165803
	100774e-11	6129665e-20	3619466e-14

由表 3 可以发现,在求解 Rosenbrock 函数极值问题时,只调整学习因子 c_1 时, c_{31} (先凹后凸)的表现是最好的,其次是 c_{11} (线性递减),但是 50 次运行结果,只有 c_{31} (先凹后凸)对应的 PSO 算法找到了局部极小值 0.

由表 4 可以看到,只调整学习因子 c_2 时, c_{12} (线性递增)的表现是最好的,其次是 c_{42} (凸递增).

而由表 2 可以看到,两者综合运行的结果 c_{41} (先凹后凸)和 c_{42} (先凸后凹)的组合对应的 PSO 的性能达到了最好,其次是 C_{31} 和 C_{32} 对应的 PSO.

由表 2~4 对比可知,不管哪种组合,两个学习因子综合起来运行的效果都比只调节单个学习因子的效果要好.

6.2 对函数 2 的测试

函数 2:Rastrigin 函数,多峰函数,在 $x_i=0(i=1,\cdots,n)$ 时达到全局极小点,在 $S=\{x_i\in(-5.12,5.12),i=1,2,\cdots,n\}$ 范围内大概存在约 $10n$ 个局部极小点.

$$f_2(x)=\sum_{i=1}^n(x_i^2-A\cos(2\pi x_i))+A)$$

参数设置:粒子总数 50,搜索空间 $[-5.12,5.12]$,自变量维度 30,常数 A 取 10,迭代次数 100 次,经过 50 次运行后,其测试数据如表 5~7 所示:

表 5 Rastrigin 函数极值测试结果
(C1、C2 同时调整)

调整方式	平均值	方差	最小值
C11、C12	95.55	1280.0475	37.0
C21、C22	94.05	1790.7475	14.0
C31、C32	45.85	930.9275	10.0
C41、C42	79.20	1553.56	26.0

表 6 Rastrigin 函数极值测试结果
(只调整 C1)

调整方式	平均值	方差	最小值
C11	164.65	3930.227499 9999995	74.0
C21	177.50	4096.75	77.0
C31	118.20	1595.459999 9999998	51.0
C41	157.60	2305.64	66.0

表 7 Rastrigin 函数极值测试结果
(只调整 C2)

调整方式	平均值	方差	最小值
C12	73.85	945.3275000 000001	15.0
C22	68.85	1491.1275	26.0
C32	68.70	765.01	38.0
C42	90.75	2111.2875	29.0

由表 6 可以看出,针对多峰函数 Rastrigin 函数,只调整学习因子 c_1 时, c_{31} (先凹后凸)的表现是最好的,其次是 c_{41} (凹递减),但是 50 次运行结果,每次运行的迭代次数都是 100 次时,只调整 c_1 能够找到的最小值为 51,是 c_{31} 对应的 PSO 找到的.

由表 7 可以看出,只调整学习因子 c_2 时,从 50 次平均和方差(稳定性)来看找到的最小值 c_{32} (先凸后凹)的综合表现最好.

而由表 5 可以看到,两个参数综合运行的结果 c_{31} (先凹后凸)和 c_{32} (先凸后凹)的组合对应的 PSO 的性能达到了最好.

由表 5~7 对比可知,不管哪种组合,两个学习因子综合起来运行的效果都比只调节单个的学习因子要好.

6.3 对函数 3 的测试

函数 3: Schewelfel 函数,单峰,在 $x_i=0$ 时达到极小值 0.

$$f_3(x)=\sum_{i=1}^n|x_i|+\prod_{i=1}^n|x_i|$$

参数设置:粒子总数 50,搜索空间 $[-30,30]$,自变量维度 30,迭代次数 100 次,经过 50 次运行后,其测试数据如表 8~10 所示:

表 8 Schewelfel 函数极值测试结果
(C1、C2 同时调整)

调整方式	平均值	方差	最小值
C11、C12	34.3573271	79.26568737	27.63054373
	86696796	912469	393597
C21、C22	35.4210934	55.16426269	30.3218680
	0292792	087373	58558437
C31、C32	34.9728102	109.7149206	27.7282055
	7629994	25308	2599885
C41、C42	35.05	59.525	30.60

表 9 Schewelfel 函数极值测试结果
(只调整 C1)

调整方式	平均值	方差	最小值
C11	33.878	65.29475999 999994	29.5
C21	34.0420989	76.96728016 11860484	25.9
C31	33.6830000	81.78730999 00000004	27.2
C41	34.5926081	106.3742033 7937681	25.434181 793607294

表 10 Schewelfel 函数极值测试结果
(只调整 C2)

调整方式	平均值	方差	最小值
C12	34.4644329	88.78540611	25.540658
	01294526	941626	02589057
C22	35.1850394	24.50047375	32.0
	54764694	584611	
C32	34.4889621	65.99924744	30.0
	5369499	860772	
C42	35.3556	106.3282864	26.9
		0000002	

由表 9 可以发现,在求解 Schewelfel 函数极值问题时,只调整学习因子 c_1, c_{31}, c_{21} (先凹后凸)表现最好.

由表 10 可以看到,综合看平均表现和稳定性,只调整学习因子 c_2, c_{32}, c_{22} 表现最好,而它们都是先凸后凹的.

而由表 8 可以看到,两者综合运行的结果 c_{11} (线性递减)和 c_{12} (线性递增)的组合对应的 PSO 的性能达到了最好.

在这个案例里,两个因子组合的情况较之调整单个因子的情况,效果未见更好.这说明这个案例中两个因子一起调整时在寻优中产生了打架.由此案例也可看出,学习因子的调整应该与要求解问题的拓扑结构有关,这是今后继续研究的方向.

6.4 对函数 4 的测试

函数 4: Sphere 函数,单峰,在 $x_i=0$ 时达到极小值 0.

$$f_4(x) = \sum_{i=1}^n x_i^2$$

参数设置:粒子总数 50,搜索空间 $[-100, 100]$,自变量维度 30,经过 50 次运行后,其测试数据如表 11~13 所示:

表 11 Sphere 函数极值测试结果
(C1、C2 同时调整)

调整方式	平均值	方差	最小值
C11、C12	71.4711428	658.4291174	36.514574
	8977983	817342	75023398
C21、C22	67.9526374	682.8198146	20.622980
	4930256	54433	13897431
C31、C32	36.0176326	259.6662796	16.092535
	966669	1140495	315523357
C41、C42	49.6824207	408.7921189	24.842932
	5370107	2072055	45097559

由表 12 可以发现,在求解 Sphere 函数极值问题时,只调整学习因子 c_1, c_{31} (先凹后凸),其次是 c_{41} (凹递减),但是 50 次运行结果,每次迭代次数为 100 次,能够找到的最好的极值是33.25377634261893.

由表 13 可以看到,只调整学习因子 c_2, c_{32} (先

凸后凹)的表现是最好的,其次是 c_{12} (线性).

而由表 11 可以看到,两者综合运行的结果 c_{31} (先凹后凸)和 c_{32} (先凸后凹)的组合对应的 PSO 的性能达到了最好.

由表 11~13 对比可知,不管哪种组合,两个学习因子综合起来运行的效果都比只调节单个的学习因子要好.

表 12 Sphere 函数极值测试结果
(只调整 C1)

调整方式	平均值	方差	最小值
C11	128.562599	3548.552064	41.840306
	64714462	602479	77003003
C21	148.680649	3133.299974	66.172188
	51608613	228855	76377645
C31	76.3467546	1320.620931	34.386475
	2710089	2263288	93510707
C41	110.508834	1647.256351	33.253776
	69261494	8393267	34261893

表 13 Sphere 函数极值测试结果
(只调整 C2)

调整方式	平均值	方差	最小值
C12	60.2472033	608.2755774	41.840306
	59461686	095717	77003003
C22	73.1053252	1427.624150	38.820344
	2769539	8751402	278617824
C32	52.3295193	749.9771413	17.844970
	5547352	343483	972461436
C42	69.0399506	1773.443025	32.279744
	3562523	2043294	37819258

7 结论

通过以上分析,可以得出如下五个结论(其中,结论(1)和(2)与之前我们对粒子群算法的这两个因子的分析结果是保持一致的):

(1)在求解四个函数极值的过程中,如果只调节学习因子 c_1 时,四个案例都是 c_{31} (先凹后凸)对应的 PSO 的整体表现是最好的,即可以这样认为,学习因子 c_1 的函数图像最好是先凹后凸的.

(2)只调节学习因子 c_2 时,四个案例中三个都是在 c_{32} (先凸后凹)对应的 PSO 效果最好,即可以这样认为,学习因子 c_2 的函数图像最好是先凸后凹的.

(3)当两个因子一起调节时,四个案例中三个案例, c_{31} (先凹后凸)和 c_{32} (先凸后凹)的组合对应的 PSO 的性能都达到了最好,并且在这三个案例中此组合的优势非常明显.

(4)在求解四个函数极值过程中,四种情况中的三种情况,两个学习因子综合起来运行的效果都比只调节单个的学习因子要好.只有一个组合的优

势不明显,甚至稍劣于单个因子调整的情形,说明偶然的情形,两个因子一起调整会产生“内耗”。

(5) c_{21} (先凹后凸)和 c_{22} (先凸后凹)与 c_{31} (先凹后凸)和 c_{32} (先凸后凹)的情况相同,但是结果差异却很大,这源于 c_{21} (先凹后凸)和 c_{22} (先凸后凹)是对称性调整(即一个的开始值对应另外一个的结束值,反过来也一样)^[10],而 c_{31} (先凹后凸)和 c_{32} (先凸后凹)属于非对称性调整。显然,学习因子的非对称性调整优于对称性调整的情形,这与文献[10]的结论是高度一致的。

参考文献

[1] Van Den Bergh F. An analysis of particle swarm Optimizers[D]. Pretoria; Department of Computer Science, University of Pretoria, 2006.

[2] 张震,潘再平,潘晓弘. 基于剪枝策略的骨干粒子群算法[DB/OL] <http://www.cnki.net/kcms/detail/21.1124.TP.20150325.1335.001.html>, 2015-03-25.

[3] Shi Y, Eberhart R C. Empirical study of particle swarm optimization[C]//Proceeding of Congress on the Evolutionary Computation. Washington D C; IEEE, 1999; 1 945-1 950.

[4] 周敏,李太勇. 粒子群优化算法中惯性权值非线性调整策略[J]. 计算机工程, 2011, 37(5): 204-206.

[5] 陈贵敏,贾建援,韩琪. 粒子群优化算法的惯性权值递减策略研究[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(1): 53-56.

[6] 田东平,赵天绪. 基于 sigmoid 惯性权值的自适应粒子群

优化算法[J]. 计算机应用, 2008, 28(12): 3 058-3 061.

[7] Yang Tang, Wang Zidong, Fang Jianan. Feedback learning particle swarm optimization [J]. Appl. Soft Comput, 2011, 11: 4 713-4 725.

[8] Geng H T, Huang H, Gao J, et al. A self-guided particle swarm optimization with independent dynamic inertia weights setting on each particle[J]. Applied Mathematics and Information Sciences, 2013, 7(3): 545-552.

[9] Chatterjee A, Siarry P. Nonlinear inertia variation for dynamic adaption in particle swarm optimization[J]. Computers & Operation Research, 2006, 33(3): 859-871.

[10] 毛开富,包广清,徐驰. 基于非对称学习因子调节的粒子群优化算法[J]. 计算机工程, 2010, 36(19): 182-184.

[11] 任伟建,武璇. 一种动态改变学习因子的简化粒子群算法[J]. 控制理论与应用, 2012, 31(10): 9-12.

[12] 马国庆,李瑞峰. 学习因子和时间因子随权重调整的粒子群算法[J]. 计算机应用研究, 2014, 31(11): 3 291-3 294.

[13] 赵远东,方正华. 带有权重函数学习因子的粒子群算法[J]. 计算机应用, 2013, 33(8): 2 265-2 268.

[14] Ratnaweera A, Halgamuge S. Self-organization hierarchical particle swarm optimizer with varying acceleration coefficients[J]. Evolutionary Computation, 2004, 8(3): 240-255.

[15] Suganthan P N. Particle swarm optimizer with neighborhood operator[C]//Proceedings of the 1999 Congress on Evolutionary Computation. Piscataway: IEEE, 1999; 1 958-1 962.

[16] 徐生兵,夏文杰,代安定. 一种改进学习因子的粒子群算法[J]. 信息安全与技术, 2012(7): 17-19.

(上接第 171 页)

[2] 赵早早. 全口径预算管理: 理论探讨与实践评估[J]. 地方财政研究, 2014(8): 17-22.

[3] 崔惠玉,王冰. 论全口径预算的精细化管理和监督[J]. 财政监督, 2013(15): 7-10.

[4] 王金秀. 基于全口径预算重构分税制财政体制[J]. 财政研究, 2014(1): 16-19.

[5] 王淑杰. 加强我国全口径预算管理的思考[J]. 财政研究, 2013(1): 66-68.

[6] 董晓燕. 基于财务一体化的高校工资管理平台建设[J]. 财会月刊, 2014(2): 92-95.

[7] 丁海萍. 浅谈高校工资核算软件的总体设计[J]. 宜春学院学报(自然科学版), 2002, 24(6): 60-62.

[8] 代琦,苏佑佳. 高校工资管理自动化的研究与实现——以北京林业大学人事处工资管理系统为例[J]. 经济师, 2012(4): 98-99.

[9] 姜吉婷,韩勇,张小垒,等. 基于 B/S 与 C/S 协同服务的高校资产与实验室综合管理平台的设计实现[J]. 计算机

应用与软件, 2014, 31(3): 47-50, 63.

[10] 陆美玲,于俊乐. 基于 B/S 模式的学生管理系统的设计[J]. 软件, 2013, 34(11): 55-56.

[11] 李章兵,刘建勋,赵肄江,等. 基于 B/S 模式的毕业设计全过程质量监控系统[J]. 计算机系统应用, 2012, 21(12): 47-51.

[12] 任广震,侯进,王献. MVC 模式在 B/S 结构政务系统的应用研究[J]. 计算机应用与软件, 2014, 31(8): 54-58, 74.

[13] 张原,张昭,刘蕊. 基于 MVC 设计模式的虚拟实验平台模块化设计[J]. 计算机工程与科学, 2013, 35(8): 125-129.

[14] 葛管库. MVC 模式下程序设计[J]. 软件, 2013, 34(2): 49-51.

[15] 钟建平. 高校财务信息化建设中 VPN 技术的应用[J]. 会计之友, 2007(5): 45-47.

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0178-04

用动量定理和衰变理论研究股票价格的自回归过程

张 昂

(中国政法大学 商学院, 北京 102200)

摘 要:股票市场上价格变化有延续原来运动方向的趋势,存在自回归过程的特性.用经典物理学上的动量定理及其非线性累计特性研究价格序列的自回归过程,并用衰变理论刻画历史价格对后期价格作用的衰减变化,进而构建动量形式的自回归过程.动量自回归过程以分阶段的累计特性精确模拟了经济系统的非线性特征.最后,对恒生指数价格序列建模的实证结果表明,动量自回归过程的预测精度显著高于传统自回归过程,说明动量自回归过程很好地适应了价格序列的演变规律.

关键词:动量定理;衰变理论;自回归;非线性

中图分类号:F224.7; O301; O123.6 **文献标志码:**A

AR process in stock price on the basis of momentum theorem and decay theory

ZHANG Mao

(School of Business, China University of Political Science and Law, Beijing 102200, China)

Abstract: The change of price in stock market has the trend of going on the original direction of movement, which can be expressed as autoregressive characteristics in statistics. This paper studies the autoregressive progress of price series using the nonlinear cumulative characteristics of momentum theorem. Then, we describe the attenuation force from historical price on later price using the decay theory and build momental autoregressive process. The momental autoregressive process could accurately simulate the complex features of economic system in two-dimensional form employing sectionalized cumulative method. Finally, the empirical results show that the momental AR process forecasts more accuracy than the traditional AR process, indicating the proposed momental AR process is consistent with the evolution law of price series.

Key words: momentum theorem; decay theory; autoregressive process; nonlinear

0 引言

经济系统中经济现象因其发展的继承性在时间维度上表现出惯性效应,惯性在统计学上就是序列值之间的自相关关系.二十世纪以来统计学家们构建了一系列关于自相关的理论.其发展历程如下:G. U. Yule^[1]首先提出自回归模型;继而 G. T. Walker^[2]提出自回归移动平均模型;Box 和 Jen-

* 收稿日期:2015-04-15
作者简介:张 昂(1994—),女,河南南阳人,在读本科生,研究方向:数理金融

kins^[3] 提出齐次非平稳模型, 给出模型的识别、参数输出方案, 这标志着单变量和同方差的线性自回归理论基本形成。

随着人们对时间序列研究的不断深入, 发现经济现象呈现出一些非线性特性。Granger 和 Andersen^[4] 提出的双线性模型迈出了非线性自回归的重要一步; Robert F. Engle^[5] 在研究英国通货膨胀率的建模问题时提出了自回归条件异方差模型, 更准确地刻画了时间序列的波动特性; Chen 和 Tsay^[6] 提出变系数自回归模型, 建模结果表明模型泛化能力较强, 很好地刻画了序列的演变规律。

继概率统计模型后, Jegadeesh 和 Titman^[7] 发现股市存在动量效应, 股票价格的变化有延续原来运动方向的趋势; Hong 和 Stein^[8] 基于投资者交互作用机制对动量效应进行解释; Mona Al-Mwala^[9] 研究美国股票交易所中动量的成因时发现 Fama 提出的三因子模型对投资组合股票市场价格变化提供了更好的解释。

这些有关动量效应的文献指明了价格序列自相关的动力学机制是价格受到缓慢变化的延续性因素作用的结果。在物理学中, 动量的积累是分阶段的, 动量的变化具有连续性和延续性的特点, 在数值上呈现相似性。另一方面, 历史价格对后期价格的影响会随着时间逐级衰减, 而现有的自回归过程理论在建模时没有对数据进行衰减预处理。

本文以经典物理学上的动量定理及多阶段的非线性累计特性为依托来研究价格序列的自回归过程。下面第 1 部分介绍物理学中动量定理的非线性累计特性, 用衰变理论来刻画动量过程中历史价格对后期价格序列作用的衰减变化, 模拟了经济系统的复杂性和非线性特征, 进而构建价格序列动量形式的自回归方程, 简称动量自回归过程。

第 2 部分给出经济指标在平面直角坐标系中的正交化分解, 进而给出动量自回归过程在平面直角坐标系中的运算方法。

第 3 部分选取恒生指数价格序列(2011 年 05 月 3 日至 2014 年 12 月 16 日)进行预测研究。结果表明, 动量自回归过程的静态预测精度在各检验时点均高于传统自回归过程, 有力地证明了动量自回归过程可以较好地适应价格序列的演变规律。

1 价格序列的动量方程及其经济学解释

为了阐释价格序列的动量方程, 先介绍物理学上的动量定理及其非线性累计特性, 再构建动量形式的价格序列自回归方程。

1.1 经典物理学中的动量定理

经典物理学中的动量定理可以表述如下, 一个

阶段内质点动量的变化 $m\Delta v$ 等于它所受的冲量 $I = F\Delta t$, 即 $m\Delta v = F\Delta t$ 。如果一个质点受到几个阶段冲量的作用, 则其积累的速度为 $m\Delta v_{i \rightarrow j} = F_{i \rightarrow j}\Delta t$ 。对于单位质量 $m = 1$ 的质点, 就有 $v = F_1\Delta t_1 + \cdots + F_p\Delta t_p$ ^[10]。

1.2 构建价格序列的动量方程

自回归方程 $Y_t = \varphi_1 Y_{t-1} + \cdots + \varphi_p Y_{t-p} + e_t$, 它给出 Y_t 的当前值决定于自身最近 p 阶滞后项和噪声信息项的组合。类似的, 我们从动量角度出发给出动量形式的自回归方程:

$$v_t = \Delta t_1 F_{t-1}(Y_{t-1}) + \cdots + \Delta t_p F_p(Y_{t-p}) + 1 * f(e_t).$$

在价格序列中把 Y_t 看作当前的速度 v_t , 以往各期指标 Y_i 和当期噪声 e_t 的某种效用函数 $F(Y_{t-p})$ 看作作用力, 指标系数 φ_i 看作力作用的时间 Δt_i , 这样价格序列的动量解释为每一期质点受到以往各期质点的作用, 对时间的积累产生了当期的速度。即:

$$v_t = F_{t-1}(Y_{t-1})\Delta t_1 + \cdots + F_p(Y_{t-p})\Delta t_p + f(e_t) * 1.$$

1.3 历史价格对后期价格影响的效用函数

注意到股票市场上历史价格对后期价格序列的有效影响随时间是衰减的, 对应于物理上, 历史某期价格对后期价格序列产生的作用力随时间是衰减的, 孟杰等^[11] 在讨论衰变规律时, 给出了指数衰减、反比例函数衰减等衰变规则。那么力的效用衰减函数可以表示为 $F_t = P \frac{\lambda}{t}$ 、 $F_t = P e^{-\lambda t}$ 、 $F_t = P(1 - \lambda t)$ 等等。虽然这些衰减函数形式不同, 但是由于各自的 λ 不同使得动量方程的拟合结果很接近。本文选取反比例衰减函数作为效用函数, 第 i 期价格对后期价格产生的有效作用力衰减时变化如图 1 所示。

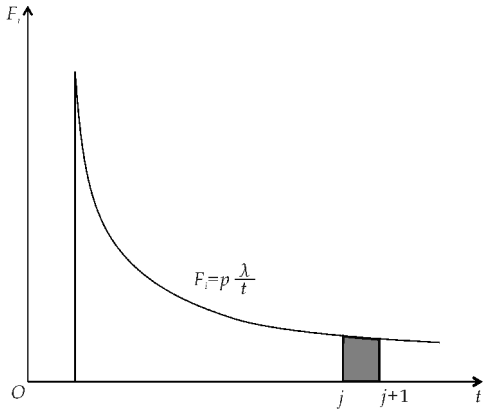


图 1 价格产生的作用的衰减变化

第 i 期价格对第 j 期价格产生的有效作用力 $F_{i \rightarrow j}$ 对时间段 Δt 的积分(曲边梯形的面积)是冲量 $F_{i \rightarrow j}\Delta t$, 由动量定理, 质点动量的变化 $m\Delta v_{i \rightarrow j}$ 等于它所受合外力的冲量 $F_{i \rightarrow j}\Delta t$, 于是第 j 期价格获得

的动量为 $m\Delta v_{i \rightarrow j} = F_{i \rightarrow j} \Delta t$. 类似的第 $i+1$ 期价格对第 j 期价格产生的冲量为 $F_{i+1 \rightarrow j} \Delta t$, 获得的动量 $m\Delta v_{i+1 \rightarrow j}$.

第 j 期受历史各期价格作用获得的累计动量可表示为 $m\mathbf{v} = m\Delta v_{i \rightarrow j} + m\Delta v_{i+1 \rightarrow j} + \cdots + m\Delta v_{j-1 \rightarrow j}$, 取质点为单位质量 $m=1$, 就有 $\mathbf{v}_j = \mathbf{F}(\mathbf{Y}_i) \Delta t_i + \cdots + \mathbf{F}(\mathbf{Y}_{j-1}) \Delta t_{j-1} + \mathbf{f}(e_j) * 1$, 注意到 $\mathbf{f}(e_j)$ 是当期的噪声作用, 因此未曾衰减, 即是其本身 e_j . 于是动量自回归方程的一般形式表示为: $\mathbf{v}_t = \Delta t_1 \mathbf{F}(\mathbf{Y}_{t-1}) + \cdots + \Delta t_T \mathbf{F}(\mathbf{Y}_{t-T}) + e_t$. 它表明第 t 期价格受到各历史时期价格作用的积累. 其中 T 为作用周期, 认为时间差在 $T+1$ 及其以上价格间作用为 0.

在物理上动量定理是一个矢量方程, 同样动量形式的自回归过程也是平面上的矢量方程. 在物理学中矢量运算可以使用正交分解法, 它可以将任意方向和大小的多种作用力分解到两个方向的分量进行运算. 下面对动量形式的自回归过程在平面直角坐标中做正交分解运算.

2 动量方程的坐标运算

2.1 动量形式自回归过程的坐标方程

为了矢量价格分解运算方便, 首先把价格 P_t 按照大小沿矢量 OP_t 画在直径 d 为 1 的圆里面. 价格序列中的最大数据 x_{\max} 应该映射为 $\sqrt{2}d/2$, 即 $\sqrt{2}/2$, 对应的数据标准化公式 $x' = \sqrt{2}x/2x_{\max}$. 这是因为只有在 45° 的情况下, 作用力的水平分量才和竖直分量相等, 两个正交分量受力作用的效果最大.

在直径 $OO'=1$ 的圆中, 线段 OP 的弦切角(与水平线的夹角)为 α , 如图 2 所示.

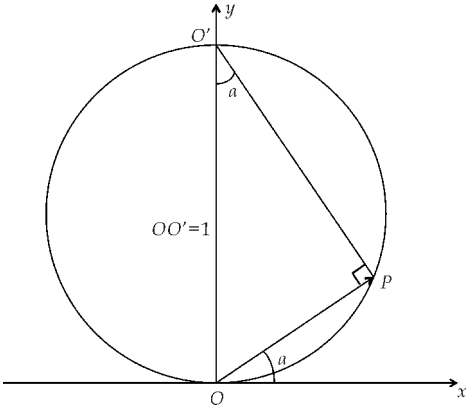


图 2 矢量价格指标的正交分解

由弦切角定理: 在圆上弦所对的圆周角等于弦切角, 则有 $\angle OO'P = \alpha$. 进一步在直角 $\triangle OO'P$ 中, $OO'=1$, 则 $|OP| = \sin\alpha$. 即有 P 点坐标可以表示为 $(\sin\alpha\cos\alpha, \sin\alpha\sin\alpha)$, 基于 P 点的任意性, 我们得

出矢量价格序列 $P_t = \sin\alpha_t$ 的二维坐标形式是 $(\sin\alpha_t\cos\alpha_t, \sin\alpha_t\sin\alpha_t)^{[12]}$.

在平面直角坐标系中, 动量自回归过程 $\mathbf{v}_t = \Delta t_1 \mathbf{F}(\mathbf{Y}_{t-1}) + \cdots + \Delta t_T \mathbf{F}(\mathbf{Y}_{t-T}) + e_t$ 的坐标方程表示为:

$$(x_t, y_t) = \Delta t_1 \left(x_{t-1} \frac{\lambda}{1}, y_{t-1} \frac{\lambda}{1} \right) + \cdots + \Delta t_T \left(x_{t-T} \frac{\lambda}{T}, y_{t-T} \frac{\lambda}{T} \right).$$

2.2 动量形式自回归过程的系数估计

本文用最小二乘法做参数 $\lambda, \Delta t_i$ 的估计, 残差平方和

$$Q = \sum_{t=1}^N \left[\left(x_t - \Delta t_1 x_{t-1} \frac{\lambda}{1} - \cdots - \Delta t_T x_{t-T} \frac{\lambda}{T} \right)^2 + \left(y_t - \Delta t_1 y_{t-1} \frac{\lambda}{1} - \cdots - \Delta t_T y_{t-T} \frac{\lambda}{T} \right)^2 \right].$$

由于 Q 是关于 $\lambda, \Delta t_i$ 的二次函数, 所以它的极小值总是存在的, 以下分别对 $\lambda, \Delta t_i$ 求偏导数.

对 λ 求偏导得:

$$\frac{\partial Q}{\partial \lambda} = \sum_{t=1}^N \left[2 \left(x_t - \sum_{i=1}^T \Delta t_i x_{t-i} \frac{\lambda}{i} \right) \left(- \sum_{i=1}^T \Delta t_i x_{t-i} \frac{\lambda}{i} \right) + 2 \left(y_t - \sum_{i=1}^T \Delta t_i y_{t-i} \frac{\lambda}{i} \right) \left(- \sum_{i=1}^T \Delta t_i y_{t-i} \frac{\lambda}{i} \right) \right].$$

对 Δt_i 求偏导得:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial \Delta t_1} &= \sum_{t=1}^N \left[-2x_{t-1} \left(x_t - \sum_{i=1}^T \Delta t_i x_{t-i} \frac{\lambda}{i} \right) - 2y_{t-1} \left(y_t - \sum_{i=1}^T \Delta t_i y_{t-i} \frac{\lambda}{i} \right) \right] \\ &\quad \cdots \\ \frac{\partial Q}{\partial \Delta t_T} &= \sum_{t=1}^N \left[-2x_{t-T} \frac{\lambda}{T} \left(x_t - \sum_{i=1}^T \Delta t_i x_{t-i} \frac{\lambda}{i} \right) - 2y_{t-T} \frac{\lambda}{T} \left(y_t - \sum_{i=1}^T \Delta t_i y_{t-i} \frac{\lambda}{i} \right) \right] \end{aligned} \right.$$

让偏导数等于 0, 解方程组得出 $\lambda, \Delta t_i$. 由于噪声的存在和影响, 解出的时间系数 Δt_i 有可能为负, 对其处理的办法是, 令其为 0, 这样就保证了时间 Δt_i 有物理意义.

3 实证研究

3.1 数据的选取与处理

本文选取香港恒生指数每交易日收盘价格序列 $\{P_n\}$ 进行分析(2011 年 05 月 3 日至 2014 年 12 月 16 日), 共 910 个数据. 选用前 900 个数据作为训练集, 后 10 个数据作为验证集. 数据来源于 Yahoo Finance, 利用 Eviews8.0 和 Matlab2014a 进行检验和分析.

3.2 价格序列的平稳性检验

首先采用带截距项和趋势项的 ADF 检验对

恒生指数日收盘价格进行平稳性检验,检验结果如表 1 所示.

表 1 恒生指数日收盘价序列的平稳性检验			
ADF 检验	t 统计量值	5%临界值	P 值
P	-2.199 427	-2.864 507	0.206 8

从表 1 可以看出,ADF 检验的 5%临界值落到了拒绝域内,此时应拒绝原假设,认为恒生指数日收盘价格序列是不平稳的^[13].

3.3 传统自回归过程定阶及系数输出

为了使序列平稳,对其进行差分,差分后的数据表示为 $\{dP_n\}$.根据 Box 和 Jenkins 所提出的自回归模型建立方案,观察价格序列 $\{dP_n\}$ 的偏自相关函数值.发现序列在 AR(6),AR(7)显著,即要建立长记忆模型.孙友彬^[14]、张咏梅^[15]对恒生指数建模,实证研究表明恒生指数股票价格具有“长久的记忆”的特性.这和前人的结论是一致的.传统自回归模型的参数输出如表 2 所示.

表 2 序列 AR(6)、AR(7)系数的显著性 t 检验			
Variable	Coefficient	Std. Error	t -Statistic
AR(6)	-0.070 153	0.033 495	-2.094 457
AR(7)	0.081 953	0.033 495	2.446 748

3.4 动量自回归过程定阶及系数计算

首先把价格序列 $\{P_n\}$ 按照归一化公式 $p' = \sqrt{2} P / 2 P_{\max}$ 映射到 $[0, \sqrt{2} / 2]$ 区间内.对 $\{p'_n\}$ 正交分解得到矢量价格的两个分量序列 $\{P_x\}$ 、 $\{P_y\}$,然后差分处理得到 $\{\Delta P_x\}$ 、 $\{\Delta P_y\}$.下面对 $\{\Delta P_x\}$ 、 $\{\Delta P_y\}$ 建立动量自回归过程进行分析预测.

由于传统自回归过程构建的是 7 阶滞后模型,因此动量自回归 $v_t = \Delta t_1 \mathbf{F}(\mathbf{Y}_{t-1}) + \cdots + \Delta t_7 \mathbf{F}(\mathbf{Y}_{t-7}) + e_t$ 的滞后周期为 7,此时坐标方程可以表示为:

$$(x_t, y_t) = \Delta t_1 \left(x_{t-1} \frac{\lambda}{1}, y_{t-1} \frac{\lambda}{1} \right) + \cdots + \Delta t_7 \left(x_{t-7} \frac{\lambda}{7}, y_{t-7} \frac{\lambda}{7} \right).$$

下面用最小二乘法求出模型参数,残差平方和

$$Q = \sum_8^N \left[\left(x_t - \Delta t_1 x_{t-1} \frac{\lambda}{1} - \cdots - \Delta t_7 x_{t-7} \frac{\lambda}{7} \right)^2 + \left(y_t - \Delta t_1 y_{t-1} \frac{\lambda}{1} - \cdots - \Delta t_7 y_{t-7} \frac{\lambda}{7} \right)^2 \right].$$

然后用 Matlab2014a 求解系数.

3.5 预测与评价

10 步静态预测进而还原价格序列,传统自回归过程预测序列和动量自回归过程预测序列与原始价格序列相比的误差如图 3 所示.

由图 3 可以看出,对香港恒生指数进行 10 步

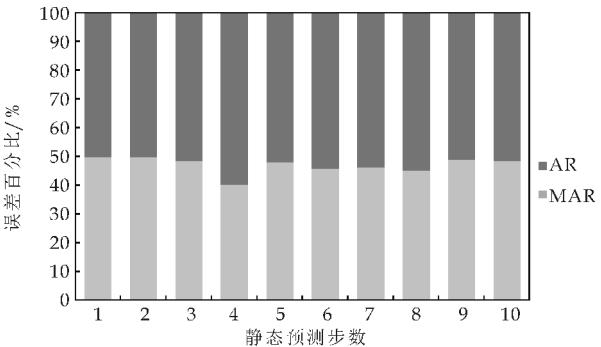


图 3 10 步预测每步误差

预测时,动量自回归的每步预测误差均低于自回归过程.且动量自回归过程的百分比误差为 0.099 8,自回归的百分比误差为 0.106 0,说明动量自回归过程预测效果比传统自回归过程更好.

3.6 分析与评价

传统自回归过程构建的是带有两期滞后项的 AR(6)、AR(7)模型,动量自回归过程构建的是力衰减项前 7 阶模型,在各检验时点动量自回归过程静态预测精度均高于传统自回归过程.在经济学层面上,动量自回归过程把各期价格的影响和作用都充分地调动起来,而传统自回归过程只是对差分后序列的 AR(6)、AR(7)两期滞后项建立回归方程,未能充分利用价格序列信息.在动力学层面,一方面动量自回归过程把各期价格对后期价格的作用转化为有衰减的力,精确模拟了历史价格对后期价格影响的衰减效应,而传统自回归过程对价格序列建模时没有考虑价格影响的衰减效应,将各期价格置于等同地位,是不符合实际的.另一方面动量自回归过程用动量理论的矢量特性来刻画经济指标的非线性累计特征,更加吻合经济系统的非线性特征.数学层面上,差分时动量自回归过程在价格序列的两个正交维度分别进行差分,是非线性的差分方式,而传统的自回归过程只有一个维度,采用的是线性差分方式.动量自回归过程的这些优势使得其预测精度较高,反映了动量自回归过程更能适应经济系统的非线性特征和价格序列的变化规律.

4 结束语

股票市场中的价格序列变化有延续原来运动方向趋势的动量效应.本文用经典物理学上动量定理的非线性累计特性来研究价格的自回归过程,结合衰变理论来刻画股票市场上历史价格对后期价

(下转第 186 页)

* 文章编号:1000-5811(2015)04-0182-05

一类具有扩散的捕食-食饵模型正解的存在性

李海侠

(宝鸡文理学院 数学与信息科学学院, 陕西 宝鸡 721013)

摘 要:在齐次 Dirichlet 边界条件下讨论了一类扩散的两食饵和一个捕食者的捕食-食饵模型正平衡态解的惟一存在性. 运用隐函数定理研究了系统的二重分歧, 给出了系统共存解惟一存在的充分条件. 最后通过数值模拟对所得理论结果进行了验证和补充. 结果表明, 在一定条件下三物种能共存.

关键词:捕食-食饵模型; 分歧; 隐函数定理; 数值模拟

中图分类号:O175.26 **文献标志码:**A

Existence of positive solutions for a predator-prey model with diffusion

LI Hai-xia

(Institute of Mathematics and Information Science, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, China)

Abstract: The uniqueness and existence of positive steady-state solutions for a diffusive two-preys and one-predator predator-prey model are discussed under homogeneous Dirichlet boundary conditions. The bifurcation from a double eigenvalue for the system is investigated by virtue of the implicit function theorem and the sufficient conditions for the uniqueness and existence of coexistence states are obtained. Finally, some numerical simulations are presented to verify and complement the theoretical results. The results show that the three species will coexist under certain conditions.

Key words: predator-prey model; bifurcation; the implicit functional theorem; numerical simulations

0 引言

文献[1]提出了如下具有两个食饵和一个捕食者的捕食-食饵模型:

$$\begin{cases} u_t = u(r - u) - \frac{cuw}{a + \alpha\eta v + u}, \\ v_t = \beta v - \delta v w, \\ w_t = \frac{buw}{a + \alpha\eta v + u} + \gamma v w - mw, \end{cases} \tag{1}$$

其中 u, v 和 w 分别是第一个食饵、第二个食饵和捕食者的浓度. 我们假设第二个食饵 v 是指数增长的, 于是在没有捕食者的情况下第二个食饵有很大的供应量. 因此, 捕食者没有时间寻找第二个食饵. r 代表第一个食饵 u 的增长率和容纳量. c 和 a 代表了第一个食饵的最大捕食率和捕食者的半饱和常数. $\alpha = h_2/h_1$ 和 $\eta = e_2/e_1$, 其中 h_1 和 h_2 分别表示捕食者对第一个食饵的每单位捕食量的消化时

* 收稿日期:2015-04-05

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1035); 宝鸡文理学院重点科研计划项目(ZK12042, ZK15039)

作者简介:李海侠(1977—), 女, 陕西宝鸡人, 讲师, 博士, 研究方向:偏微分方程计算及其可视化

间和捕食者对第二个食饵的每单位捕食量的消化时间, e_1 和 e_2 分别表示捕食者对第一个食饵的捕获率和捕食者对第二个食饵的捕获率. b 代表了第一个食饵 u 被捕食者 w 消耗的转化率. β 和 δ 分别代表第二个食饵 v 的增长率和捕食率. γ 是第二个食饵 v 被捕食者 w 消耗的转化率. m 是捕食者 w 的死亡率. (1) 中的所有参数都是正常数. 在文献 [1] 中, 作者讨论了系统平衡点的存在性以及在这些平衡点处解的稳定性.

考虑到捕食者和食饵在不同空间的不均匀分布以及物种有向低浓度物种扩散的自然倾向, 则系统 (1) 成为如下带有扩散的捕食-食饵模型:

$$\begin{cases} u_t - \Delta u = u(r - u) - \frac{cuw}{a + \alpha\eta v + u}, x \in \Omega, t > 0, \\ v_t - \Delta v = \beta v - \delta vw, x \in \Omega, t > 0, \\ w_t - \Delta w = \frac{buw}{a + \alpha\eta v + u} + \gamma vw - mw, x \in \Omega, t > 0, \\ u(x, t) = v(x, t) = w(x, t) = 0, x \in \partial\Omega, t > 0, \\ u(x, 0) = u_0(x) \geq 0, \neq 0, x \in \Omega, \\ v(x, 0) = v_0(x) \geq 0, \neq 0, x \in \Omega, \\ w(x, 0) = w_0(x) \geq 0, \neq 0, x \in \Omega, \end{cases} \quad (2)$$

这里 Ω 是 R^N 中带有光滑边界 $\partial\Omega$ 的有界区域. 初值 $u_0(x)$, $v_0(x)$ 和 $w_0(x)$ 都是连续函数. 系统 (2) 是一个三物种的捕食-食饵模型. 第一个食饵和捕食者之间以 Holling-II 反应函数相互作用, 并且包含了捕食者对第二个食饵的消化时间. 第二个食饵和捕食者之间以 Lotka-Volterra 反应函数相互作用. 假设第一个食饵和第二个食饵之间没有相互作用.

目前, 两物种捕食-食饵模型的研究比较多, 比如文献 [2-4]. 但三物种的捕食-食饵模型研究并不多见, 尤其是具有扩散的齐次 Dirichlet 边界条件下的捕食-食饵模型研究甚少, 如文献 [5-7], 其中文献 [5, 6] 研究了三物种的捕食-食饵模型的正解的若干性质.

本文主要研究系统 (2) 的平衡态系统

$$\begin{cases} -\Delta u = u(r - u) - \frac{cuw}{a + \alpha\eta v + u}, x \in \Omega, \\ -\Delta v = \beta v - \delta vw, x \in \Omega, \\ -\Delta w = \frac{buw}{a + \alpha\eta v + u} + \gamma vw - mw, x \in \Omega, \\ u = v = w = 0, x \in \partial\Omega \end{cases} \quad (3)$$

共存解的存在条件. 讨论具有扩散的捕食-食饵模型共存解的存在性常见的方法有不动点指标理论

和单重分歧理论. 然而, 寻找系统 (3) 共存解的先验估计具有很大的难度, 因此本文采用不常见的方法空间分解法和隐函数定理来研究系统 (3) 共存解的存在性.

当系统 (3) 没有食饵时, (3) 成为典型的带有 Holling-II 反应函数的具有扩散的两物种捕食-食饵模型. 文献 [8] 利用不动点指数和分歧理论得到了共存解存在的充分和必要条件. 文献 [9, 10] 在齐次 Neumann 边界条件下也研究了此类模型.

为给出重要的结果, 首先给出一些预备知识.

引理 1^[11] 令 $p(x) \in C(\bar{\Omega})$, $\lambda_1(p)$ 是如下特征值问题 $-\Delta \phi + p(x)\phi = \lambda\phi, x \in \Omega, \phi = 0, x \in \partial\Omega$ 的主特征值, 则 $\lambda_1(p)$ 连续依赖 p , $\lambda_1(p)$ 是简单的.

$\lambda_1(p) = \inf_{\phi} \frac{\int_{\Omega} (|\nabla \phi|^2 + p(x)\phi^2) dx}{\int_{\Omega} \phi^2 dx}$. 而且, 如果 $p_1 \leq p_2, p_1 \not\equiv p_2$, 则 $\lambda_1(p_1) < \lambda_1(p_2)$. 为了简单起见, 我们定义 $\lambda_1(0)$ 为 λ_1 , 相应于 λ_1 的主特征函数记为 ϕ_1 且 $\|\phi_1\|_2 = 1$.

考虑如下的非线性问题

$$-\Delta u = u(r - u), x \in \Omega, u = 0, x \in \partial\Omega \quad (4)$$

如果 $r > \lambda_1$, 则 (4) 有惟一正解. 记惟一正解为 Θ_r , 则 Θ_r 关于 r 严格递增且连续可微. 而且 $\Theta_r \leq r$. 因此, 系统 (3) 当 $r > \lambda_1$ 时有弱半平凡解 $(\Theta_r, 0, 0)$.

1 正解的存在性和不存在性

1.1 正解的存在性

在本小节, 利用隐函数定理和空间分解讨论系统 (3) 的正解的存在性. 我们同时以 β 和 m 为分歧参数, 研究系统 (3) 从半平凡解 $(\Theta_r, 0, 0)$ 分歧出来的二重分歧.

选择 $p > N$, 令 $E = \{W^{2,p}(\Omega) \cap W_0^{1,p}(\Omega)\}^3, F = \{L^p(\Omega)\}^3$, 其中

$$W_0^{1,p}(\Omega) = \{u \in W^{1,p}(\Omega) : u = 0, x \in \partial\Omega\}.$$

令 $\tilde{u} = u - \Theta_r$. 定义映射 $G: E \times R \times R \rightarrow F$ 为

$$G(\tilde{U}; \beta, m) = \begin{pmatrix} -\Delta \tilde{u} - \tilde{u}(r - 2\Theta_r) + f_1(\tilde{u}, v, w) \\ -\Delta v - \beta v + v f_2(\tilde{u}, v, w) \\ -\Delta w + mw - w f_3(\tilde{u}, v, w) \end{pmatrix}$$

其中

$$\tilde{U} = (\tilde{u}, v, w)^T \in E, f_1(\tilde{u}, v, w) = \tilde{u}^2 + \frac{c(\tilde{u} + \Theta_r)w}{a + \alpha\eta v + (\tilde{u} + \Theta_r)},$$
$$f_2(\tilde{u}, v, w) = \delta v, f_3(\tilde{u}, v, w) = \left(\frac{b(\tilde{u} + \Theta_r)}{a + \alpha\eta v + (\tilde{u} + \Theta_r)} + \gamma v \right)$$

则对所有的 β 和 $m, G(0; \beta, m) = 0$.

令 $L(\beta, m)$ 是 (3) 在 $(\Theta_r, 0, 0)$ 的线性化算子, 则

$$L(\beta, m) = \begin{pmatrix} -\Delta - (r - 2\Theta_r) & 0 & \frac{c\Theta_r}{a + \Theta_r} \\ 0 & -\Delta - \beta & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta + m - \frac{b\Theta_r}{a + \Theta_r} \end{pmatrix}$$

由 Θ_r 的单调性可知 $\lambda_1\left(-\frac{b\Theta_r}{a+\Theta_r}\right)$ 关于 r 是连续的严格递减函数. 当 $r=\lambda_1$ 时, $\lambda_1\left(-\frac{b\Theta_r}{a+\Theta_r}\right)=\lambda_1$, 当 $r\rightarrow\infty$ 时, $\lambda_1\left(-\frac{b\Theta_r}{a+\Theta_r}\right)$ 趋于 λ_1-b . 因此, 如果 $b>\lambda_1$, 则存在 $r^*>\lambda_1$, 使得 $\lambda_1\left(-\frac{b\Theta_{r^*}}{a+\Theta_{r^*}}\right)=0$. 这说明, 如果 $-m>\lambda_1-b$, 则对任意的 $r>r^*$, 都存在 m^* 使得 $-m^*=\lambda_1\left(-\frac{b\Theta_r}{a+\Theta_r}\right)$.

注: 本节假设 $b>\lambda_1$ 恒成立.

简单起见, 记 $L(\lambda_1, m^*)$ 为 L . 而且, 直接计算可知 $G_{\tilde{U}}(0; \lambda_1, m^*) = L$. 不难算出 L 的核空间 $\ker(L) = span\{Y_1, Y_2\}$, 其中 $Y_1 = (0, \phi_1, 0)^T, Y_2 = (\phi_1, 0, \varphi_1)^T$, 这里 φ_1 是如下问题的惟一正解: $-\Delta\varphi - \frac{b\Theta_r}{a+\Theta_r}\varphi = -m^*\varphi, x \in \Omega, \varphi = 0, x \in \partial\Omega$ 且 $\|\varphi_1\|_2 = 1, \phi_1 = (-\Delta - (r - 2\Theta_r))^{-1}\left(-\frac{c\Theta_r}{a+\Theta_r}\varphi_1\right)$, 则 $dim(\ker(L)) = 2$. 再令 L^* 是 L 的伴随算子, 则 $\ker(L^*) = span\{Y_1^*, Y_2^*\}$, 这里 $Y_1^* = (0, \phi_1, 0)^T, Y_2^* = (0, 0, \varphi_1)$, 则由 Fredholm 选择公理 L 值域为 $R(L) = \{(\omega_1, \omega_2, \omega_3) \in F: (\omega_2, \phi_1)_2 = (\omega_3, \varphi_1)_2 = 0\}$, 则 $codim(R(L)) = 2$. 于是 Crandall-Rabinowitz 分歧定理^[12]失效, 因此我们用隐函数定理和空间分解的方法来研究系统 (3) 的正解的存在性.

对于 $\tilde{U} \in F$, 定义投影 P 为

$$P\tilde{U} = \frac{\langle \tilde{U}, Y_1^* \rangle}{\langle Y_1, Y_1^* \rangle} Y_1 + \frac{\langle \tilde{U}, Y_2^* \rangle}{\langle Y_2, Y_2^* \rangle} Y_2 = (v, \phi_1) Y_1 + (w, \varphi_1) Y_2$$

分解空间 $E = E_1 + E_2$, 这里 $E_1 = PE$,

$$E_2 = \{(q_1, q_2, q_3) \in E: \int_{\Omega} q_2 \phi_1 dx = \int_{\Omega} (q_1 \phi_1 + q_3 \varphi_1) dx = 0\}$$

且分解空间 $F = F_1 + F_2$, 其中 $F_1 = \ker(L^*), F_2 = (I - P)F$. 则由投影的定义知 $E_1 = \ker(L), F_2 = R(L)$.

下面, 我们寻找 $G(\tilde{U}; \beta, m) = 0$ 形如

$$\tilde{U} = s\{\cos\sigma Y_1 + \sin\sigma Y_2 + \chi\},$$

$$\chi = (\chi_1, \chi_2, \chi_3)^T \in E_2$$

的解, 其中 s, σ 是参数. 设 $\beta = \lambda_1 + \tau_1, m = m^* + \tau_2$. 为了寻求系统 (3) 的正解, 我们将参数 σ 限制在

$\left(0, \frac{\pi}{2}\right)$ 内. 将 σ 固定, 定义新的映射

$$\begin{aligned} A(\chi, \tau_1, \tau_2; s) : E_2 \times R \times R \times R &\rightarrow F \text{ 为} \\ A(\chi, \tau_1, \tau_2; s) &= s^{-1}G(s(\cos\sigma Y_1 + \sin\sigma Y_2 + \chi); \lambda_1 + \tau_1, m^* + \tau_2). \\ \text{则} \\ A(\chi, \tau_1, \tau_2; s) &= \begin{pmatrix} -\Delta(\phi_1 \sin\sigma + \chi_1) - (\phi_1 \sin\sigma + \chi_1)(r - 2\Theta_r) + \tilde{f}_1(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) \\ -\Delta(\phi_1 \cos\sigma + \chi_2) - (\lambda_1 + \tau_1)(\phi_1 \cos\sigma + \chi_2) + (\phi_1 \cos\sigma + \chi_2)f_2(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) \\ -\Delta(\varphi_1 \sin\sigma + \chi_3) + (m^* + \tau_2)(\varphi_1 \sin\sigma + \chi_3) \\ -(\varphi_1 \sin\sigma + \chi_3)f_3(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{5}$$

这里

$$\begin{aligned} \bar{u} &= s(\phi_1 \sin\sigma + \chi_1), \bar{v} = s(\phi_1 \cos\sigma + \chi_2), \\ \bar{w} &= s(\varphi_1 \sin\sigma + \chi_3), \end{aligned}$$

并且

$$\begin{aligned} \tilde{f}_1(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) &= s(\phi_1 \sin\sigma + \chi_1)^2 + \frac{c(s(\phi_1 \sin\sigma + \chi_1) + \Theta_r)(\varphi_1 \sin\sigma + \chi_3)}{a + \alpha\eta s(\phi_1 \cos\sigma + \chi_2) + s(\phi_1 \sin\sigma + \chi_1) + \Theta_r}, \\ f_2(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) &= \delta s(\varphi_1 \sin\sigma + \chi_3), \\ f_3(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) &= \gamma s(\phi_1 \cos\sigma + \chi_2) + \frac{b(s(\phi_1 \sin\sigma + \chi_1) + \Theta_r)}{a + \alpha\eta s(\phi_1 \cos\sigma + \chi_2) + (s(\phi_1 \sin\sigma + \chi_1) + \Theta_r)}. \end{aligned}$$

由 ϕ_1, ϕ_1 和 φ_1 表达式及 (5) 式有 $A(0, 0, 0; 0) = 0$. 直接计算可知

$$\begin{aligned} D_{(\chi, \tau_1, \tau_2)} A(0, 0, 0; 0) (\tilde{\chi}, \tilde{\tau}_1, \tilde{\tau}_2)^T &= \\ \tilde{L}\tilde{\chi} - \tilde{\tau}_1 \cos\sigma Y_1^* + \tilde{\tau}_2 \sin\sigma Y_2^* \end{aligned} \tag{6}$$

方便起见, 记 $L_1 = D_{(\chi, \tau_1, \tau_2)} A(0, 0, 0; 0)$. 最后, 我们证明连续线性映射 $L_1 : E_2 \times R \times R \rightarrow F$ 是同构映射. 设 $L_1(\tilde{\chi}, \tilde{\tau}_1, \tilde{\tau}_2) = 0$, 因为 $F = F_1 + F_2$, 所以 $-\tilde{\tau}_1 \cos\sigma Y_1^* + \tilde{\tau}_2 \sin\sigma Y_2^* = 0$ 和 $\tilde{L}\tilde{\chi} = 0$. 而 Y_1^* 和 Y_2^* 是线性无关的且 $\sigma \in \left(0, \frac{\pi}{2}\right)$, 所以 $\tilde{\tau}_1 = \tilde{\tau}_2 = 0$. 又从 $\tilde{L}\tilde{\chi} \in R(L)$ 可知 $\tilde{\chi} = 0$. 因此, L_1 是单射. 又因为 $F = F_1 + F_2 = \ker(L^*) + R(L)$, 并且 $L_1 : E_2 \times R \times R \rightarrow F$, 所以由 (6) 式和 $\ker(L^*) = span\{Y_1^*, Y_2^*\}$ 可知 L_1 是满射, 这说明连续线性映射 L_1 是双射, 即同构. 因此可用隐函数定理解方程 $A(\chi, \tau_1, \tau_2; s) = 0$.

也就是说,由隐函数定理可知存在一个连续可微函数 $(\bar{\chi}(s), \bar{\tau}_1(s), \bar{\tau}_2(s))$,定义在 s 的一个小邻域内使得 $\bar{\chi}(0) = 0, \bar{\tau}_1(0) = 0, \bar{\tau}_2(0) = 0$,并且 $A(\bar{\chi}(s), \bar{\tau}_1(s), \bar{\tau}_2(s); s) = 0$. 设

$$\begin{aligned}\bar{u}(s) &= s(\phi_1 \sin \sigma + \bar{\chi}_1(s)), \\ \bar{v}(s) &= s(\psi_1 \cos \sigma + \bar{\chi}_2(s)), \\ \bar{w}(s) &= s(\varphi_1 \sin \sigma + \bar{\chi}_3(s)), \\ \bar{\beta}(s) &= \lambda_1 + \bar{\tau}_1(s), \bar{m}(s) = m^* + \bar{\tau}_2(s)\end{aligned}$$

则满足 $\bar{U}(s) = (\bar{u}(s), \bar{v}(s), \bar{w}(s))$ 的 $(\bar{U}(s), \bar{\beta}(s), \bar{m}(s))$ 是 $G(\bar{U}; \beta, m) = 0$ 的解. 因为 $\phi_1 < 0$,所以由正解 u 的先验估计可知满足 $\bar{U}(s) = (\bar{u}(s) + \Theta_r, \bar{v}(s), \bar{w}(s))$ ($\epsilon > s > 0$)的 $(\bar{U}(s), \bar{\beta}(s), \bar{m}(s))$ 是系统(3)的正分歧解.

上面的讨论表明了系统(3)的正分歧解的存在性. 下面给出系统(3)的正分歧解惟一存在的充分条件.

定理 1 若 $r > r^* > \lambda_1, -m > \lambda_1 - b$,则 $(\lambda_1, m^*, \Theta_r, 0, 0)$ 是系统(3)的分歧点, 而且在点 $(\lambda_1, m^*, \Theta_r, 0, 0)$ 的邻域内系统(3)有惟一正解.

1.2 正解的不存在性

本小节给出系统(3)正解不存在的充分条件.

定理 2 如果 $r \leq \lambda_1$ 或 $\beta \leq \lambda_1$,那么系统(3)没有正解.

证明: 假设系统(3)有正解 (u, v, w) ,则由系统(3)的第一个方程和引理 1 可得

$$0 = \lambda_1 \left(-r + u + \frac{cw}{a + \alpha\eta v + u} \right) > \lambda_1(-r),$$

这说明 $r > \lambda_1$,与已知 $r \leq \lambda_1$ 矛盾. 同理,由系统(3)的第二个方程和引理 1 得 $0 = \lambda_1(\delta v - \beta) > \lambda_1(-\beta)$,这说明 $\beta > \lambda_1$,与已知 $\beta \leq \lambda_1$ 矛盾. 因此,如果 $r \leq \lambda_1$ 或 $\beta \leq \lambda_1$,那么系统(3)没有正解.

2 数值模拟

这一节做一些数值模拟来验证和补充第一节理论分析. 在一维空间 $\Omega = (0, l)$ 上利用 Matlab 和有限差分格式来模拟系统(2),选择用二阶有限差分格式刻画空间变量,用 Crank-Nicholson 方法近似时间变量. 取 $l = 10$,此时 $\lambda_1 \approx 0.0987$.

(1)参数 c 的影响. 取 $a = 5, \alpha = 0.1, \eta = 0.5, b = 2, \gamma = 0.5, \beta = 0.1, r = 2, m = 0.3, \delta = 0.5$. 从大量的数值模拟可以观察出当 c 增大时, u 和 w 的浓度减少,而 v 的浓度增加,如图 1 所示.

(2)参数 δ 的影响. 取 $c = 2$,除 δ 外其余参数值与(1)相同. 从大量的数值模拟可以观察出 δ 当增

大时, u 和 v 的浓度减少,而 w 的浓度增加,如图 2 所示.

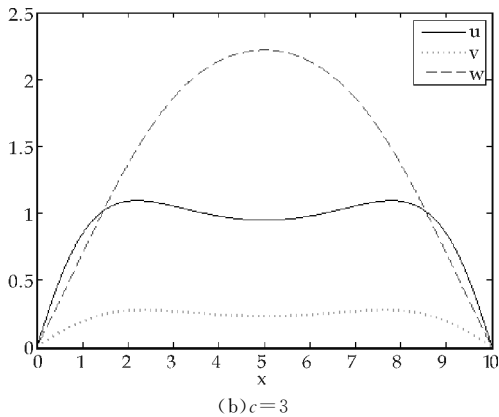
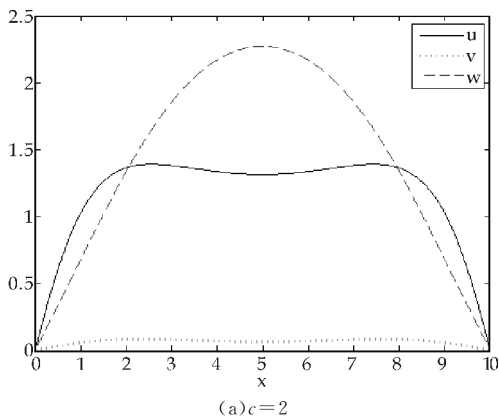


图 1 参数 c 的影响

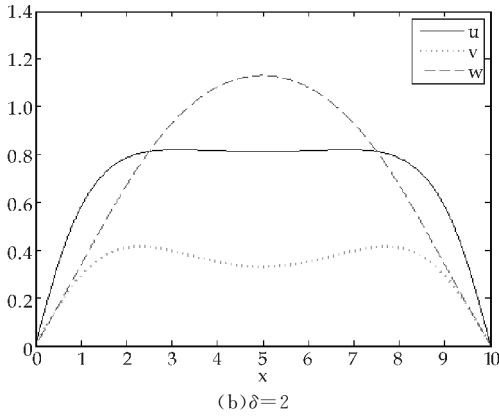
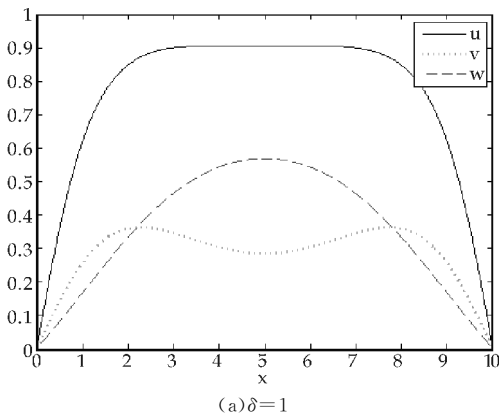


图 2 参数 δ 的影响

参考文献

[1] Sharma S, Samanta G P. Dynamical behaviour of a two preys and one predator system[J]. Differ Equ Dyn Syst, 2014, 22(2): 125-145.

[2] Ko W, Ryu K. Non-constant positive steady-states of a predator-prey system in homogeneous environment[J]. J Math Anal Appl, 2007, 327: 539-549.

[3] Li Yanling, Li Haixia, Wu Jianhua. Coexistence states of the unstirred chemostat model[J]. Acta Mathematica Sinica, 2009, 52(1): 141-152.

[4] Guo Gaihui, Wu Jianhua. Multiplicity and uniqueness of positive solutions for a predator-prey model with B-D functional response[J]. Nonlinear Anal, 2010, 72: 1 632-1 646.

[5] Zhou Jun, Mu Chunlai. Positive solutions for a three-trophic food chain model with diffusion and Beddington-Deangelis functional response[J]. Nonlinear Anal: Real World Appl, 2011, 12: 902-917.

[6] Zhang Guohong, Wang Wendi, Wang Xiaoli. Coexistence states for a diffusive one-orey and two-predators model with B-D functional response[J]. J Math Anal Appl,

2012, 387: 931-948.

[7] 李海侠, 李艳玲. 一类带有 C-M 反应函数的捕食-食饵模型正解的存在性和惟一性[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2014, 42(2): 7-12.

[8] Ko W, Ryu K. Qualitative analysis of a predator-prey model with Holling type-II functional response incorporating a prey refuge[J]. J Differential Equations, 2006, 231: 534-550.

[9] Yi Fengqi, Wei Junjie, Shi Jun-ping. Bifurcation and spatiotemporal patterns in a homogeneous diffusive predator-prey system[J]. J Differential Equations, 2009, 246: 1 944-1 977.

[10] Peng Rui, Shi Jun-ping. Non-existence of non-constant positive steady-state of two Holling type-II predator-prey systems: strong interaction case[J]. J Differential Equations, 2009, 247(3): 866-886.

[11] Figueiredo D G, Gossez J P. Strict monotonicity of eigenvalues and unique continuation[J]. Commun Part Diff Eq, 1992, 17: 339-346.

[12] Crandall M G, Rabinowitz P H. Bifurcation from simple eigenvalue[J]. J Funct Anal, 1971, 8: 321-340.

(上接第 181 页)

格序列的有效作用力随时间的衰减变化, 创建价格序列的动量自回归方程. 在平面直角坐标系中对矢量价格序列进行分解得到两个正交化序列, 进而给出动量自回归过程的坐标方程及其系数估计办法. 动量自回归过程以其分阶段非线性累计方法精确模拟了经济系统的复杂性和非线性特征, 在平面上进行非线性差分很好地适应了价格序列的演变规律; 以其力学相似性挖掘到了股市动量效应的根源, 由于相邻价格受到的作用力相似, 其动量就会相似. 于是股票的价格有延续原来的运动方向的趋势, 在一定程度上对股市动量效应做出了解读. 对恒生指数价格序列建模的实证结果表明, 构建相同滞后周期的动量自回归过程在各时间点的预测精度均显著高于传统自回归过程. 说明考虑价格衰变的情况下分阶段累计的动量自回归过程能够更好地适应价格序列的变化规律.

参考文献

[1] Yule G U. On a method of investigating periodicities in disturbed series, with special reference to Wolfer's sun-spot numbers[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, 1927, 226: 267-298.

[2] Walker G. On periodicity in series of related terms[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1931, 131(818): 518-532.

[3] Box G E. P, Jenkins, GM. Time series analysis: Forecasting and control[M]. San Francisco: Holden-Day, 1976.

[4] Granger C W J, Andersen A P. An introduction to bilinear

time series models[M]. Gottingen: Vandenhoeck & Ruprecht, 1978.

[5] Engle R F. Autoregressive conditional heteroscedasticity with estimates of the variance of United Kingdom inflation[J]. Journal of the Econometric Society, 1982, 50(4): 987-1 007.

[6] Chen R, Tsay R S. Functional-coefficient autoregressive models[J]. Journal of the American Statistical Association, 1993, 88(421): 298-308.

[7] Jegadeesh N, Titman S. Returns to buying winners and selling losers: Implications for stock market efficiency[J]. The Journal of Finance, 1993, 48(1): 65-91.

[8] Hong H, Stein J C. A unified theory of underreaction, momentum trading, and overreaction in asset markets[J]. The Journal of Finance, 1999, 54(6): 2 143-2 184.

[9] Al Mwalla M. Can book-to-market, size and momentum be extra risk factors that explain the stocks rate of return: Evidence from emerging market[J]. Journal of Finance, Accounting and Management, 2012, 3(2): 42-57.

[10] 叶伟国, 余国祥. 大学物理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2012.

[11] 孟杰, 郭建友, 李剑, 等. 原子核物理中的协变密度泛函理论[J]. 物理学进展, 2011, 31(4): 199-336.

[12] 张昂, 郭琨. 基于等时圆矢量差分的 ARVMA 模型及其实证研究[J]. 系统科学与数学, 2015, 35(2): 193-205.

[13] Tsay R S. Analysis of financial time series[M]. New York: John Wiley & Sons, 2005.

[14] 孙友彬, 柳向东, 管总平. 基于稳定分布的香港恒生指数期货分析[J]. 商场现代化, 2009, 38(14): 359-361.

[15] 张咏梅. 一种基于 Eviews 的 Garch 模型的恒生指数研究[J]. 统计与决策, 2015, 31(2): 159-161.