

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0001-05

氢键协同效应对 MOFs 修饰 功能纸热性能的影响

张美云¹, 杨 强¹, 宋顺喜^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 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. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要:通过原位生长法制备出了金属有机骨架化合物修饰(MOFs)的功能纸,采用 FTIR、XRD、SEM、BET、TGA 分别表征了金属有机骨架化合物与纸张之间的结合方式、表面形貌、比表面积、吸附性和热性能,并对其热机理进行了分析.结果表明,MOFs 与纸张纤维以氢键的方式相互结合,分子内氢键和分子间氢键协同作用增强了 MOFs 修饰功能纸(Paper@MOFs)的热性能;其次,经 MOFs 修饰后,功能纸的比表面积和吸附性能均获得了显著提高,这说明 MOFs 修饰功能纸是一种潜在的具有优异热稳定性能的气体吸附材料.

关键词:金属有机骨架化合物;纸张;热性能;氢键;协同效应

中图分类号:TS756 **文献标志码:**A

Effect of hydrogen bond cooperativity on Metal-Organic Frameworks modified paper

ZHANG Mei-yun¹, YANG Qiang¹, SONG Shun-xi^{1,2}

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract:In this work, we prepared Metal-Organic Frameworks (MOFs) modified paper via In-Situ Growth method. Then, the binding mode between MOFs and traditional paper, surface morphology, specific surface area, gas-adsorption and thermal properties of Paper@MOFs were characterized by FTIR, XRD, SEM, BET, TGA. The results showed MOFs and paper fiber were bonded of hydrogen bonds, the synergistic effect of inter-molecular hydrogen bonds and intra-molecular hydrogen bonds enhanced thermal property of MOFs modified paper. Also, specific surface area and gas-adsorption of MOFs modified paper was increased significantly. It also shows that MOFs modified paper is a potential gas adsorptive functional material with thermal performance.

Key words:Metal-Organic Frameworks; paper; thermal performance; hydrogen bonds; synergistic effect

* 收稿日期:2016-02-19

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1091); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201506)

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:高性能纸基功能材料

0 引言

金属有机骨架化合物(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是一种新型的多孔配位聚合物,具有与传统沸石相类似的结构.因其具有来源丰富、制备简单、比表面积大、孔洞尺寸可调以及骨架规模可修饰等优点,而被广泛应用于气体吸附分离^[1,2]、催化剂^[3,4]、传感^[5]、药物输送^[6]、非线性光学^[7,8]等领域.鉴于 MOFs 尺寸和结构的可调控性,MOFs 已经引起了研究者的广泛关注^[9-11].

在目前的研究中,一般是将 MOFs 生长在经酸碱修饰后,裸露出羟基等活性基团的硅片^[12]、玻璃^[13]、多孔氧化铝^[14]、TiO₂^[15]、陶瓷^[16]等基板上.虽然这对 MOFs 的器件化生产有利,但是固定于上述硬质基板上的 MOFs 材料具有质量重、生产工艺复杂、成本高等缺点.而纸张是由植物纤维构成的具有可再生特点的环境友好型材料^[17].与硅片、玻璃等硬质基板相比,纸张的表面含有大量裸露出的活性基团(羟基等),且质轻性柔、无需修饰,这些优点使其成为了 MOFs 应用的最佳选择.

原位生长法(In-Situ Synthesis)是制备 MOFs 修饰材料的有效方法^[18].原位生长法,也称为直接法,是指将纸张、金属中心和有机配体溶液放置于水热或溶剂热条件下,在合适的加热温度下,MOFs 晶体直接生长在纸张纤维上. MOFs 容易在溶液中生长,因此采用原位生长法制备 MOFs 修饰材料时,MOFs 晶体更容易生长在表面含有活性基团的材料上^[19,20].原位生长法具有不破坏纸张强度,对纤维结构不影响的特点.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

(1)原料:六水合硝酸锌(天津市光复科技发展有限公司,分析纯);对苯二甲酸(H₂BDC,上海国药集团化学试剂有限公司,分析纯);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,天津市光复科技发展有限公司,分析纯);无水乙醇(天津市光复科技发展有限公司,分析纯);沉淀碳酸钙(PCC)、加填纸(PCCP)、纯纤维纸(PFP),实验室自抄造.

(2)仪器:S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本日立公司);Victor-22 型傅里叶红外光谱分析仪(德国 Bruker 公司);D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(日本理学公司);Q-800 型热重分析仪(美国 TA 公司);Gemini-VII-2390 型全自动快速比表面积与孔隙率分析仪(上海麦克默瑞提克仪器

有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 MOFs 的制备

分别称取 2 mM (0.34 g) 对苯二甲酸(H₂BDC)和 4 mM (1.21 g)六水合硝酸锌,溶解在 40 mL DMF 中,待其完全溶解后,快速移入装有 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中,在 120 °C 下反应 24 h.将获得的白色粉末状结晶分别用 DMF、无水乙醇洗涤 5 次,室温下放置在干燥器中自然晾干.

1.2.2 MOFs 修饰功能纸(Paper@MOFs)的制备

采用原位生长法制备 Paper@MOFs.在室温下,将 2 mM (0.34 g)对苯二甲酸溶解在 20 mL DMF 中,待其完全溶解后与剪裁成圆片状、直径为 3 cm 的绝干纸张(0.07 g)混合过夜;将溶解了 4 mM (1.21 g)六水合硝酸锌的 20 mL DMF 与上述过夜溶液混合,迅速移入 100 mL 水热反应釜中,在 120 °C 下反应 24 h;将获得的 Paper@MOFs (PCCP@MOFs、PFP@MOFs)分别用 DMF、无水乙醇洗涤 5 次,在 105 °C 下活化 5 h.

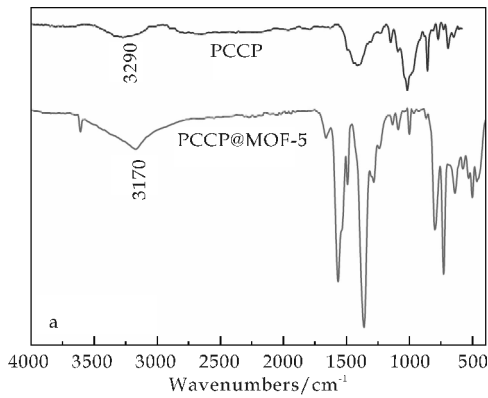
2 结果与讨论

2.1 结构分析

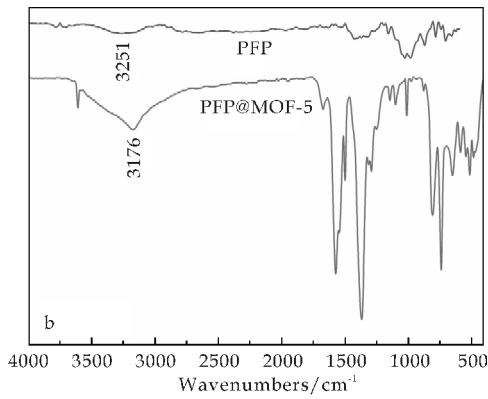
为了考察金属有机骨架化合物与纸张之间的结合方式,采用傅里叶红外光谱分析仪检测两者的特征官能团的变化,其结果如图 1 所示.从图 1(a)、(b)中可以看出,1 550~1 650 cm⁻¹和 1 330~1 420 cm⁻¹为 BDC 强的对称和非对称振动吸收峰,500~900 cm⁻¹为 C-H 键面外弯曲振动峰,1 100~1 300 cm⁻¹为 C-H 键面内弯曲振动峰.同时,在 3 290 cm⁻¹附近归属于纸张纤维羟基的特征峰位,其吸收强度增强,并迁移到了低波数 3 180 cm⁻¹附近,这是因为 MOFs-纤维氢键的形成使得质子的给予基团和接受基团的振动频率发生了变化,其伸缩振动向低频移动,而弯曲振动则向高频发生位移,使得谱带变得更宽、更为尖锐,强度增大.这表明纸张纤维与 MOFs 之间是以氢键的方式相链接;图 1(c)是制备的 MOFs 的红外光谱图,其 3 610 cm⁻¹特征吸收峰位与文献[21]的报道相一致,表明成功制备了 MOFs.

2.2 晶型分析

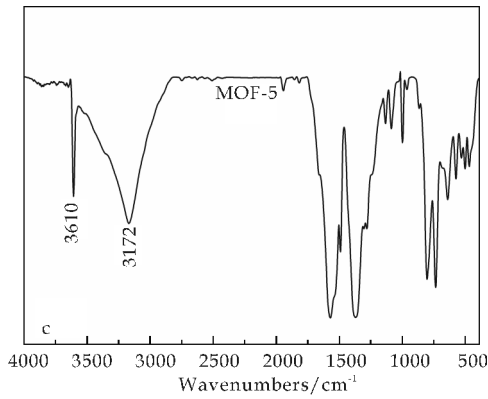
图 2 是制备的 MOFs 及其修饰功能纸的 X 射线衍射图.其中,2 θ =14.9°、2 θ =16.4°、2 θ =22.7°



(a)PCCP@MOFs vs PCCP



(b)PFP@MOFs vs PFP



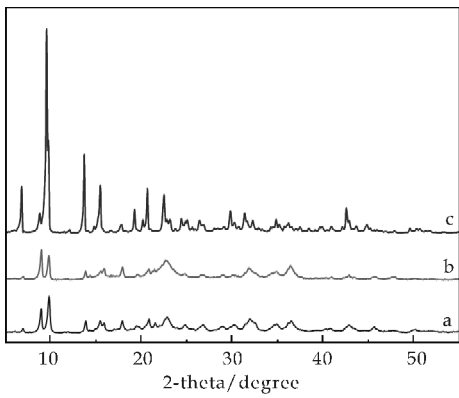
(c)MOFs

图 1 Paper@MOFs、MOFs 的红外光谱图

°、 $2\theta=34.5^\circ$ 是纤维的特征吸收峰; $2\theta=6.7^\circ$ 、 $2\theta=8.2^\circ$ 、 $2\theta=10.5^\circ$ 、 $2\theta=15.2^\circ$ 、 $2\theta=21.3^\circ$ 是 MOFs 的特征吸收峰.经拟合后,其相对结晶度接近于 100%,说明制备的 MOFs 是纯相的,不含任何杂质.从图 2 还可以发现,与纸张复合后,归属于 MOFs 的特征峰($2\theta=6.7^\circ$)减弱, Paper@MOFs 的晶相较单一 MOFs 的晶相发生了变化,表明 MOFs 与纸张之间发生了结合,这与红外光谱分析的结果一致.

2.3 形貌分析

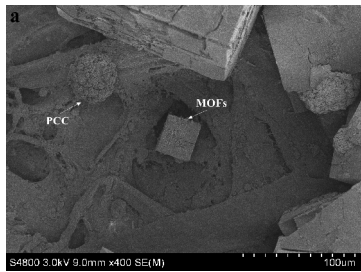
图 3 是所制备样品的扫描电镜图.从图 3(a)



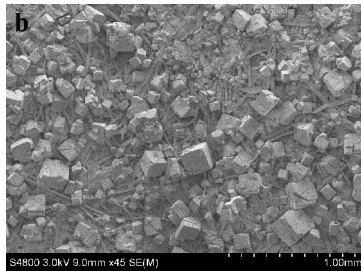
a:PCCP@MOFs ;b:PFP@MOFs; c:MOFs

图 2 Paper@MOFs、MOFs 的 XRD 谱图

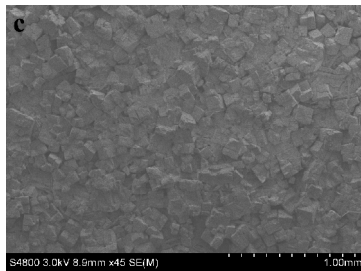
可以看出,制备的 MOFs 具有立方体结构;图 3 (b)、(c)是 MOFs 分别生长在 PCC 加填纸和纯纤维纸上的扫描电镜图.



(a)MOFs



(b)PCCP@MOFs



(c)PFP@MOFs

图 3 Paper@MOFs、MOFs 的 SEM 图

从图 3(b)~(c)可以看出,当 MOFs 生长在纯纤维纸上时,其晶体排列密集,堆积生长,存在坍塌现象,这是因为纯纤维纸中存在大量的氢键,增强了对水的吸附作用,从而发生坍塌.而当其生长在 PCC 加填纸上时,其晶体颗粒直径较大,分散排列生长,这说明 PCC 对 MOFs 的生长具有诱导作

用.引起上述差异的原因在于:沉淀碳酸钙加填在纤维-纤维之间,破坏了纤维与纤维的结合方式,减少了已有的部分氢键,增加了 MOFs 与纤维之间的结合机会,使得 MOFs 能够更容易生长在纸张表面,从而对 MOFs 在纸张表面的生长产生了诱导作用.

2.4 比表面积及吸附行为分析

Paper@MOFs、纸张和 MOFs 的吸附行为的表征结果如图 4 所示.由图 4 可知,制备的 Paper@MOFs 等温吸附线符合 I 型曲线特征.其中,两种原纸的吸附量很小,但经 MOFs 修饰后,Paper@MOFs 对氮气的吸附量急剧增大,PCCP@MOFs 在 $P/P^0=0.09$ 时达到了 $180\text{ cm}^3/\text{g}$,这表明 MOFs 与原纸的结合,极大地增强了纸张吸附气体的能力.同时,这也说明 Paper@MOFs 在吸附、储存气体如 H_2 、 CO_2 、 CH_4 等方面具有潜在的应用.

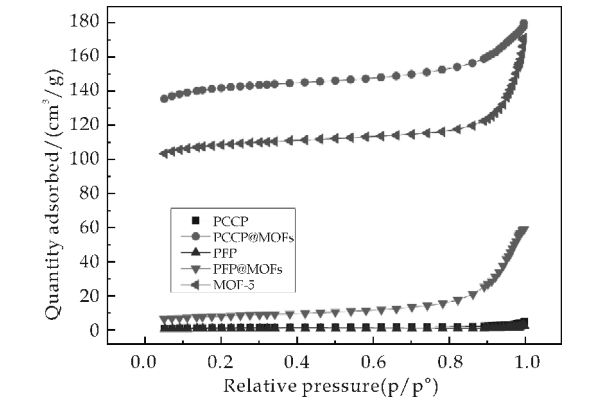


图 4 样品的吸附行为表征

Paper@MOFs、MOFs 和原纸的比表面积结果如表 1 所示.由表 1 可以看出,MOFs 能够极大地增大纸张的比表面积.两种 Paper@MOFs(PC-CP@MOFs、PFP@MOFs)相比,PFP@MOFs 的比表面积增大幅度较小,可能是因为纯纤维纸形成了大量的氢键,能够与 MOFs 结合的羟基数目较 PCC 加填纸少,故其表面负载的 MOFs 较少,因而具有较低的吸附量和比表面积,这与 SEM 的分析结果相吻合.

表 1 制备样品的比表面积数据

样品	S_{BET} /(m^2/g)	S_{Micro} /(m^2/g)	S_{External} /(m^2/g)	V_{micro} volume /(cm^3/g)
PCCP@MOFs	431.223 8	370.100 4	61.123 4	0.192 3
PFP@MOFs	25.877 6	5.585 8	20.291 9	0.002 9
MOFs	330.269 6	280.520 3	49.749 4	0.145 8
PCCP	2.672 3	0.830 9	1.841 3	0.000 4
PFP	0.768 0	0.628 2	0.139 8	0.000 3

2.5 热性能分析

图 5 是氮气气氛下样品的热重图.从图 5 能够清晰地看出,制备的 Paper@MOFs 具有明显优异的热性能.原纸具有两个阶段热失重效果,分别是水在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近的失去,以及在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作用的灼烧热失重.而 Paper@MOFs 具有三个阶段热失重效果:第一阶段,在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,受热失去水分;第二阶段,在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,纤维的灼烧失重;第三阶段,在 $420\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 475\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,MOFs 的部分热分解.表 2 是样品在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的残留量对比.分析表 2 可以发现, Paper@MOFs 在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的残留量提高了五个百分点.显然, Paper@MOFs 具有更优异的热性能.

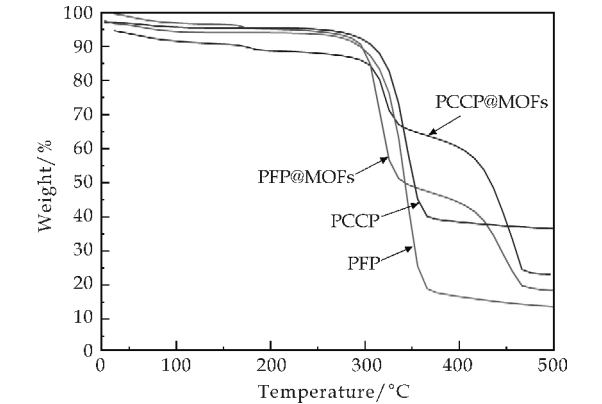


图 5 样品的 TGA 谱图

表 2 样品在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的残留量对比

样品	残留量/%
PCCP@MOFs	40
PCCP	35
PFP@MOFs	18
PFP	15

2.6 热机理

MOFs 与纸张之间以分子内氢键或分子间氢键结合.当两者之间以分子内氢键相结合时,形成的新的氢键具有限制分子内某些单键自由旋转的能力;而当两者以分子间氢键相结合时,结合后分子的平动熵和转动熵会减小;当两者同时同在时,分子内氢键和分子间氢键存在协同效应,它们产生的协同效应会增大结合能.

首先,单独考虑发生分子内氢键作用 α 和分子间氢键作用 β 的效果,当只有 α 发生作用时,其结合自由能由式(1)表示:

$$\Delta G_{\alpha} = \Delta H_{\alpha} - T\Delta S_{\alpha} \tag{1}$$

式(1)中: ΔG_{α} 、 ΔH_{α} 和 ΔS_{α} 分别表示分子内氢键的结合自由能、结合焓和结合熵的变化; T 为温度(K).

当只有 β 作用结合时,其结合自由能由式(2)表示:

$$\Delta G_{\beta} = \Delta H_{\beta} - T\Delta S_{\beta} \quad (2)$$

式(2)中: ΔG_{β} 、 ΔH_{β} 和 ΔS_{β} 分别表示分子间氢键的结合自由能、结合焓和结合熵的变化; T 为温度(K)。

当 α 和 β 同时发生时,其结合自由能由式(3)表示:

$$\Delta G_{\alpha+\beta} = \Delta H_{\alpha+\beta} - T\Delta S_{\alpha+\beta} \quad (3)$$

式(3)中: $\Delta G_{\alpha+\beta}$ 、 $\Delta H_{\alpha+\beta}$ 和 $\Delta S_{\alpha+\beta}$ 分别表示同时作用发生时的结合自由能、结合焓和结合熵的变化。如果认为 α 和 β 在空间匹配得很好,则有式(4):

$$\Delta H_{\alpha+\beta} = \Delta H_{\alpha} + \Delta H_{\beta} \quad (4)$$

由式(3)~(4)可推出:

$$\Delta G_{\alpha+\beta} = \Delta H_{\alpha} + \Delta H_{\beta} - T\Delta S_{\alpha+\beta} \quad (5)$$

在理想状况下,认为 α 和 β 同时发生时不考虑其限制分子内的某些单键自由旋转的能量变化,则有式(6):

$$\Delta S_{\alpha} = \Delta S_{\beta} = \Delta S_{\alpha+\beta} = \Delta S \quad (6)$$

不论是通过分子内氢键、分子间氢键或两者同时发生使 MOFs 与纤维之间结合,这种结合使 MOFs 由于分子的自由运动受限而造成的熵变是相同的,根据式(1)、(2)、(5)、(6)可以推导出式(7):

$$\Delta G_{\alpha+\beta} = \Delta G_{\alpha} + \Delta G_{\beta} + T\Delta S \quad (7)$$

式(7)表明,当 α 和 β 同时发生时,其结合自由能是这两种作用单独结合自由能之和再加上 $T\Delta S$ 。因为结合的平动熵和转动熵会减小, ΔS 是负值,所以式(7)中的 $\Delta G_{\alpha+\beta}$ 更负,这说明该协同效应是由熵变引起的, $T\Delta S$ 是作为协同效应的贡献。

由于上述 $T\Delta S$ 引起的协同效应使 MOFs 与纤维的结合力增大,结合力增大后结合分子间的距离会缩短,距离的缩短可能会进一步增大这些化学键的作用力。

3 结论

本文采用原位生长法制备出了 MOFs 修饰功能纸,并对 MOFs 与纸张纤维的结合方式、吸附性和热稳定性进行了表征。

(1)XRD、FTIR 表明 MOFs 与纸张之间以氢键的方式相互结合;吸附行为表征表明 Paper@MOFs 具有气体吸附能力,对氢气、甲烷、二氧化碳等气体的吸附和储存在特种纸领域具有潜在应用;

TGA 表明 Paper@MOFs 较 PCC 加填纸具有更优异的热性能。

(2)从热力学理论出发,当 MOFs 与纸张纤维以分子内氢键和分子间氢键同时结合时,其结合的平动熵变和转动熵变会减小,熵变引起协同效应,协同效应的存在又使得 MOFs 与纤维间的结合力增大,从而提高了热性能。

参考文献

[1] S Xiang, Y He, Z Zhang, et al. Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions[J]. Nature Communications, 2012, 3: 954-956.

[2] Y Zhao, H Ding, Q Zhong. Synthesis and characterization of MOF-aminated graphite oxide composites for CO₂ capture[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 138-144.

[3] K Na, M K Choi, M O Yaghi, et al. Metal nanocrystals embedded in single nanocrystals of MOFs give unusual selectivity as heterogeneous catalysts[J]. Nano Letters, 2014, 14(10): 5 979-5 983.

[4] P Valvekens, M Vandichel, M Waroquier, et al. Metal-dioxidoterephthalate MOFs of the MOF-74 type: Microporous basic catalysts with well-defined active sites[J]. Journal of Catalysis, 2014, 317: 1-10.

[5] W J Zhang, T H Zhang, Y Z Du, et al. Water-stable metal-organic frameworks with intrinsic peroxidase-like catalytic activity as a colorimetric biosensing platform[J]. Chemical Communications, 2014, 50(9): 1 092-1 094.

[6] L N Torad, Y Li, S Ishihara, et al. MOF-derived nanoporous carbon as intracellular drug delivery carriers[J]. Chemistry Letters, 2014, 43(5): 717-719.

[7] X Liang, F Zhang, H Zhao, et al. A proton-conducting lanthanide metal-organic framework integrated with a dielectric anomaly and second-order nonlinear optical effect[J]. Chemical Communications, 2014, 50(49): 6 513-6 516.

[8] T Cheng, K Asano, Z Duan, et al. Design and optimization of tellurite hybrid microstructured optical fiber with high nonlinearity and low flattened chromatic dispersion for optical parametric amplification[J]. Optics Communications, 2014, 318: 105-111.

[9] R T Cook, R Y Zheng, J P Stang. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials [J]. Chemical Reviews, 2012, 113(1): 734-777.

[10] J Zhao, B Gong, T W Nunn, et al. Conformal and highly adsorptive metal-organic framework thin films via layer-by-layer growth on ALD-coated fiber mats[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(4): 1 458-1 464.

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0006-06

碱/酶处理对载银纤维素纤维 复合材料制备的影响

徐永建, 徐 洋, 刘 真, 左磊刚

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 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:纸浆的主要组分为纤维素与半纤维素,二者都具有还原性基团,使用浆料原位还原 Ag^+ 为纳米银并附着在纤维表面,确定载纳米银纤维素制备的条件,并探究碱/酶预处理对载纳米银纤维素制备中银负载率的影响;用抑菌圈法测定载纳米银纤维素材料的抗菌性能,并用扫描电镜观察了其表面形貌.结果表明:纤维素纤维表面较光滑,而载纳米银纤维素表面出现颗粒状的纳米银,且其抗菌效果随银负载量的增加而增加;碱预处理存在一个最佳碱浓,且最佳碱浓与浆料种类有关;在 5 % 碱浓条件下预处理浆料,其银离子利用率均得到有效的提升,且随着碱处理时间的延长,其银离子利用率呈现增高的趋势;而使用酶预处理后,不同浆料有不同的变化规律.

关键词:碱/酶预处理; 原位还原; 银负载率; 抗菌效果

中图分类号:TS721 **文献标志码:** A

Alkaline and xylanase pretreatment in the preparation of cellulose-silver composites

XU Yong-jian, XU Yang, LIU Zhen, ZUO Lei-gang

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

Abstract:As the main component of chemical pulp,cellulose and hemicellulose had reductive groups which can be used to reduce Ag^+ . Silver nanoparticles,which were obtained by in situ reduction,were adsorbed on cellulose. The preparation condition of cellulose-silver composites and the effect of alkaline and xylanase pretreatment on silver content in cellulose-silver composites was investigated by atom absorption spectroscopy. The morphology of cellulose-silver composites was investigated by scanning electron microscopy (SEM),and the antibacterial activity of the composites was determined by inhibitory zone test. The surface of cellulose fiber is smooth,while silver nanoparticles were loaded on the surface of cellulose-silver composites. The inhibitory zone was increased with the increase of silver content. The optimum alkaline concentration was related to the kind of pulp in alkaline pretreatment. Silver

* 收稿日期:2016-02-11
基金项目:国家自然科学基金项目(31170559); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(200514077); 陕西科技大学学术带头人培养计划项目(XKD201002)
作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用、清洁生产及碱回收除硅技术

content in cellulose-silver composite could be increased after alkaline pretreatment. As time of pretreatment goes on, silver content also could be increased. Different kinds of pulp had had different changes after xylanase pretreatment.

Key words: alkaline/xylanase pretreatment; in situ reduction; silver content; antibacterial activity

0 引言

环境净化抗菌功能材料中,银及其化合物为抗菌活性主体的无机环境净化功能材料,由于其具有良好的使用安全性、持久高效抗菌性、耐热性、耐腐蚀性等优点^[1],已在陶瓷、塑料、涂料、纤维等领域得到应用^[2].纤维素是一种可再生的天然高分子材料,具有储量大、价格低、可生物降解等优点,而且分子链中存在大量的羟基,许多的小分子化合物能与之发生反应^[3],大量用作复合材料的载体^[4-8].

在已有的关于制备载纳米银纤维素的报道中,通常需加入各种还原剂,如羟胺、抗坏血酸及硼氢化钠等^[9-12],将银离子还原成银纳米颗粒并附着在纤维表面,从而得到载纳米银纤维素.纤维素中含有大量还原性羟基及半缩醛羟基,可利用这些还原性基团原位还原银离子,并附着在纤维表面,从而得到具有抗菌性的载纳米银纤维素纤维^[13].纤维素由结晶区和无定形区构成,可及度往往较低,且纸浆中含有一定量的半纤维素^[14],这势必会对载银纤维素纤维抗菌材料的制备产生一定影响.

本文以纤维素为还原剂原位还原硝酸银,并附着在纤维表面,探究了碱/酶预处理对纤维表面银负载率的影响.以及载银纤维素纤维抗菌材料对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性能.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1)实验材料:硝酸银(AgNO_3 , AR),购自上海化学试剂有限公司;氢氧化钠(NaOH , AR),碳酸钠(Na_2CO_3 , AR),浓硝酸(65 wt%),磷酸二氢钠(NaH_2PO_4 , AR),购自天津市天力化学试剂有限公司;磷酸氢二钠:(Na_2HPO_4 , AR),购自天津市双船化学试剂厂;氯化钠(NaCl , AR),牛肉膏,蛋白胨及琼脂粉;大肠杆菌(ATCC 8099)、金黄色葡萄球菌(ATCC 25923):冻干粉,购自南京便诊生物科技有限公司.

(2)实验仪器:NO. SE003 型标准纤维疏解机,瑞典 L&W 仪器有限公司;HH-2 型电热恒温水浴

锅,北京科伟永兴仪器有限公司;SHB-3 型真空水泵,郑州杜甫仪器厂;ZQJ1-B-II 型纸样抄取器;陕西科技大学造纸机械厂;83 型上光机,上海贤华仪器有限公司;Z-2000 型偏振塞曼原子吸收光谱仪,日本日立仪器有限公司;SNE-3000M 型扫描电子显微镜,韩国赛可仪器有限公司;DL-1 型万用电炉,长沙市秋龙仪器设备有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 纤维的碱预处理

取 20 g 绝干浆料置于自封袋中,向体系中加入一定量的 NaOH ,用去离子水将浆液稀释至 10%后置于 60 °C 水浴锅中反应一定时间,反应结束后,洗涤,用真空抽滤机抽滤,得到碱预处理纤维素纤维.

1.2.2 纤维的酶预处理

取 20 g 绝干浆料,用去离子水将浆液稀释至 2%后置于 50 °C 水浴锅中,待体系温度升至 50 °C 后向体系中加入 10 mL,0.1 g/L 的木聚糖酶,并反应一定时间,反应结束后,将纤维滤水并加入 100 °C 的去离子水使木聚糖酶失活,完成后洗涤并用真空抽滤机抽滤,得到酶预处理纤维素纤维.

1.2.3 载纳米银纤维素纤维的制备

取 2 g 绝干纤维素纤维(未预处理,碱/酶预处理)置于自封袋中,向自封袋中加入一定量的去离子水并使浆料分散均匀,然后向体系中加入一定体积的 0.01 g/L 硝酸银溶液,并置于 90 °C 水浴锅中反应一定时间,反应完成后用去离子水洗涤,并在真空抽滤机上抽滤,最后通过造纸法抄片,得到载纳米银纤维素纸张.

1.2.4 载纳米银纤维素纤维中银负载量检测^[15]

采用偏振塞曼原子吸收光谱仪检测纤维素纤维中的银负载量,具体操作如下:

(1)银标准溶液的制备

取 0.133 9 g 硝酸银于烧杯中,加入适量去离子水将其溶解,移入至 1 000 mL 容量瓶中定容,得到银负载量为 100 mg/mL 的硝酸银溶液;用移液管分别移取 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL 此溶液于 4 个 100 mL 容量瓶中,定容至 100 mL,得到银负载量分别为 1 mg/mL、2 mg/mL、3 mg/mL、4

mg/mL 的银标准溶液, 纯蒸馏水作为空白样。

(2) 样品的处理及检测

取 0.10 g 载纳米银纤维素纤维于烧杯中, 加入 50~100 mL 50% 硝酸, 将烧杯置于电炉上, 使样品完全溶解。待其冷却后, 移入 100 mL 容量瓶中并定容。最后通过 AAS 绘制银标准曲线, 并检测待测样品中的银负载量, 进一步计算银离子的利用率 η 。

$$\eta = B/A \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: η —银离子利用率; A—硝酸银用量; B—纤维素中的银负载量。

1.2.5 抗菌效力的检测

参照 GB/T 20944-2007《纺织品抗菌性能的评价》中琼脂平皿扩散法和振荡法检测样品的抗菌性能。本实验采用琼脂平皿扩散法, 具体操作如下^[16]:

(1) 培养基

①营养肉汤培养基: 牛肉膏, 5 g; 氯化钠, 5 g; 蛋白胨, 10 g; 蒸馏水, 最终定容至 1 000 mL。灭菌后, pH 值为 7.2 ± 0.2 。

②营养琼脂培养基: 牛肉膏, 5 g; 氯化钠, 5 g; 蛋白胨, 10 g; 琼脂粉, 15 g; 蒸馏水, 最终定容至 1 000 mL。灭菌后, pH 值为 7.2 ± 0.2 。

(2) 实验菌液的制备

取营养肉汤 100 mL, 放入 250 mL 三角烧瓶中, 用接种环取目标菌种接种在营养肉汤培养液中, 然后将培养液放入振荡培养箱内, 振荡频率为 110 r/min, 在 37 °C 下培养 18~24 h。将营养肉汤用蒸馏水稀释 20 倍, 然后用其调节培养后的细菌浓度为 1×10^8 CFU/mL 至 5×10^8 CFU/mL, 作为实验菌液备用。

(3) 试样的制备

将载纳米银纤维素制成直径为 14 mm 的圆形试样; 对照样材质与试样材质相同, 但未经抗菌处理, 尺寸与试样相同。

(4) 测试操作步骤

向培养皿中注入 20 mL, 45 °C \pm 2 °C 的琼脂培养基, 待其冷却凝固后, 在培养基表面滴入 100 μ L 试验菌液, 用涂布器使菌液在培养基表面分布均匀。细菌涂布均匀后, 用无菌镊子将试样和对照样放于培养皿中, 均匀按压使样品与营养琼脂培养基贴合良好。将试样放入培养基后, 培养皿倒置放入 37 °C 的培养箱中培养 18 h 至 24 h, 培养结束后, 观察抑菌圈大小。

2 结果与讨论

2.1 载纳米银纤维素纤维制备条件的确定

调节浆浓为 10%, 加热反应时间 1 h, 硝酸银用量分别为 2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 时, 银负载量和银离子利用率的变化情况如图 1 所示。

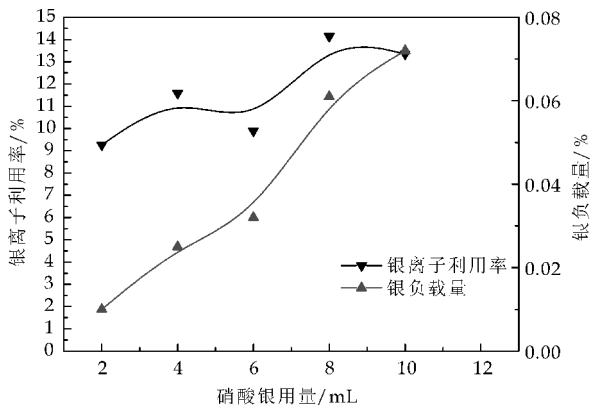
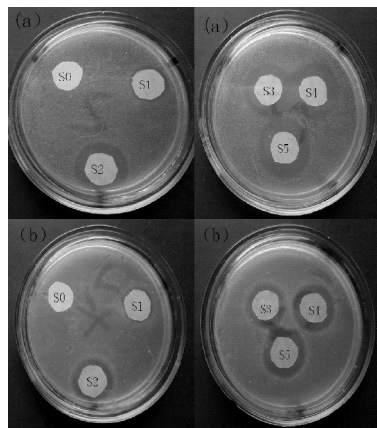


图 1 硝酸银用量对银负载量和银离子利用率的影响

由图 1 可知, 随着硝酸银用量的增加, 硝酸银负载量呈持续上升趋势, 其中硝酸银用量由 6.00 mL 升至 8.00 mL 时, 硝酸银负载量有一个更为明显的增加; 银离子利用率总体上升, 但是在硝酸银用量为 6.00 mL 和 10.00 mL 时, 利用率有一定程度的下降, 这可能是由于硝酸银用量增加以后, 使硝酸银难以在体系中分散, 也可能是由于负载在纤维上的纳米银分散不均匀, 而产生一定程度的误差。



(a) 大肠杆菌 (b) 金黄色葡萄球菌

图 2 不同硝酸银用量抗菌效果(S0 为未载银纤维素纤维; S1~S5 硝酸银用量分别为 2.00~10.00 mL)

抗菌纤维素产品往往对产品颜色有一定的要求, 比较图 2 中造纸法制备的纸张颜色以及抗菌效

果,在后续的实验中选用的硝酸银用量为 4.00 mL.

从抗菌效率测试结果可以看出:未处理纸张无抑菌圈,即无抗菌效果;载纳米银纤维素纤维纸张周围出现了抑菌圈,这表明其具有抗菌效果;且随着纤维中银离子负载量的增加,抑菌圈的直径逐渐增大,即抗菌效力逐渐增加.

调节浆浓为 10%,水浴加热温度为 90 ℃,硝酸银用量 4.00 mL 时,反应时间分别为 1 h、3 h 和 5 h 时银负载量和银离子利用率变化趋势如图 3 所示.

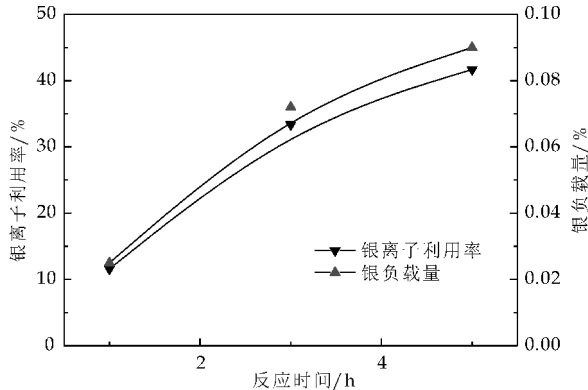


图 3 反应时间对银负载量和银离子利用率的影响

由图 3 可知,随着反应时间延长,银离子利用率和银负载量均得到有效提升.这是由于随着反应的进行,体系中 Ag^+ 不断被还原并沉积在纤维表面,虽然 Ag^+ 浓度不断降低,但即使经过 5 h,反应体系中仍存在一定量的 Ag^+ ,仍能够使银负载量上升.由于反应时间较容易延长,且该反应能耗较低,故在后续实验中反应时间选用 5 h.

不同浆浓条件下,加热温度 90 ℃和加热时间为 1 h,硝酸银用量为 4.00 mL 时,银负载量和银离子利用率的变化如图 4 所示.

由图 4 可知,随着浆浓的增加,银负载量和银离子利用率均持续上升.可能的原因是:提升浆浓不仅提高了还原性基团的浓度,而且也提高了银离子浓度,使得 Ag^+ 与还原性基团接触并发生反应的可能增加.但浆浓达到 20%,实验中发现浆料与硝酸银难以均匀混合.在后续实验中,浆浓选择 15%.

2.2 碱处理对载纳米银纤维素制备的影响

2.2.1 碱处理浓度对载纳米银纤维素制备的影响

NaOH 用量分别为 10 g、20 g、30 g、40 g,即碱浓分别为 5%、10%、15%、20%时,碱预处理纤维的银负载率如图 5 所示.

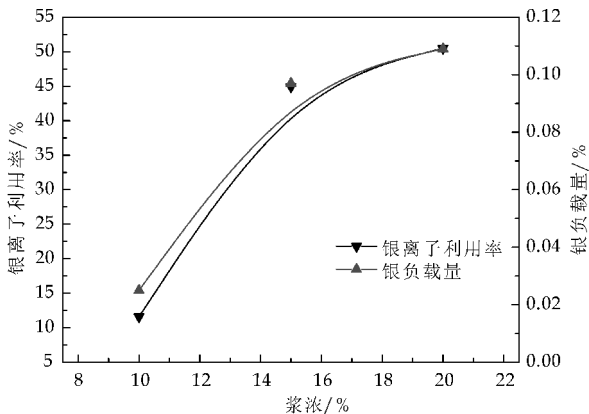


图 4 浆浓对银负载量和银离子利用率的影响

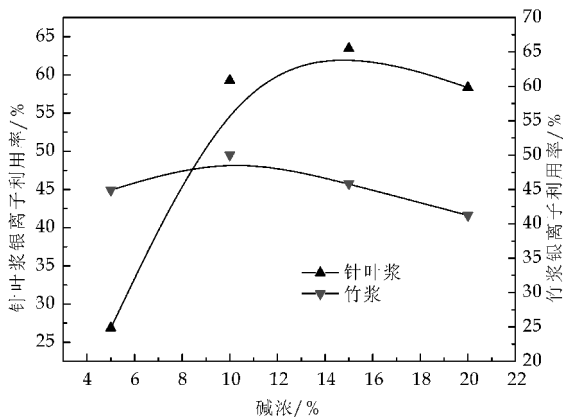


图 5 碱处理浓度对竹浆/针叶木浆银离子利用率的影响

由图 5 可知,随着碱处理浓度的提高,两种浆料的银负载率均有升高再降低的趋势.原因在于:碱处理浆料有两个作用,一是降低浆料中的半纤维素含量,由于半纤维素中存在支链,且均为无定型结构,游离羟基的含量高于纤维素中的,这会使浆料的银离子利用率降低;二是碱处理可以使纤维发生润胀,晶格改变,甚至氢键破坏,使纤维的可及度提高,即参与反应的纤维素羟基增加.碱液对纤维的润胀作用存在最佳浓度^[14,17],对于 NaOH 其在 15%~20%之间,且与纤维来源有关.碱浓较低时,润胀作用较明显;随着碱浓的升高,润胀作用增加量逐渐降低直至达到最佳润胀效果,而半纤维素的降解随着碱浓的升高而增多,造成了其银负载率先升高后降低的趋势.又由于不同浆料间的组分、纤维形态等的差异,最高点出现的位置也不相同.

2.2.2 碱处理时间对载纳米银纤维素制备的影响

碱处理浓度为 5%,碱处理时间分别为 10 min、20 min、30 min、40 min 时,碱预处理纤维的银负载率如图 6 所示.

由图 6 可知,在碱浓为 5%时,随着碱处理时

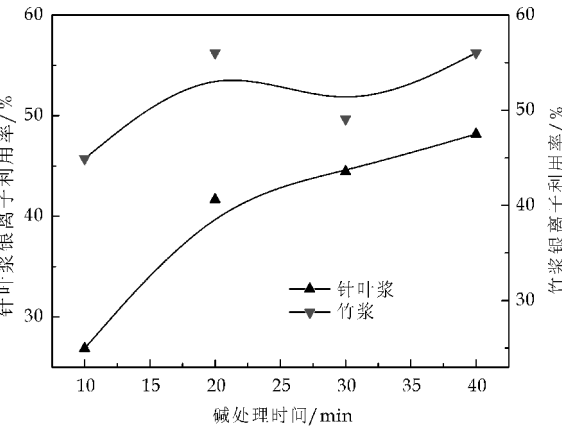


图 6 碱处理时间对竹浆/针叶木浆银离子利用率的影响

间增加,预处理纤维素的银负载率呈现逐渐增加的趋势,但增幅在逐渐降低.原因可能在于:碱预处理对纤维素结晶区的润胀通常在数分钟内就完成,但随着时间的延长,预处理体系中纤维素与 NaOH 经过相互作用而形成氢键链接增多,即纤维素吸附的 NaOH 增多,而吸附的 NaOH 能够与 Ag^+ 作用最终生成黑色 AgO 附着在纤维素大分子表面,使银负载率逐渐增加.

2.3 酶预处理对载纳米银纤维素制备的影响

由图 7 可知,随着酶处理时间的延长,竹浆的银负载率呈现出先增后减的趋势,而针叶浆中则呈现出逐渐增加的趋势.可能的原因在于:本次实验采用木聚糖酶处理,而不同种原料中半纤维素的种类、含量存在差异,使得酶处理效果有所不同.而随着酶处理时间,甚至酶活的不同对载纳米银纤维素制备的影响效果有待进一步研究.

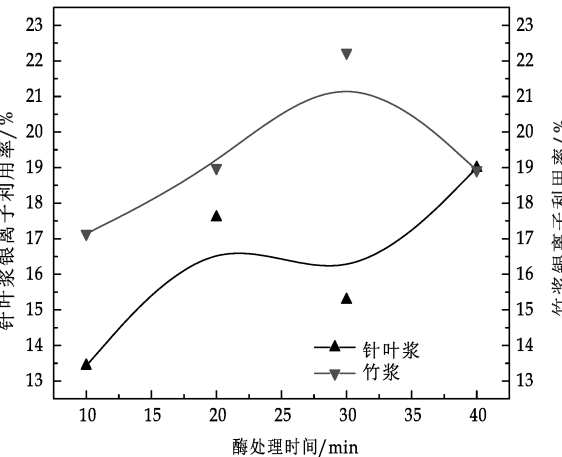


图 7 酶处理时间对竹浆/针叶浆银离子利用率的影响

2.4 载纳米银纤维素的 SEM 观察

使用韩国赛可 SNE-3000M 型扫描电子显微

镜观察纤维素和载纳米银纤维素,结果如图 8~11 所示.由图可知,空白样纤维素纤维表面较光滑,无颗粒状物质,元素分析中也未检测到 Ag;而在载纳米银纤维素元素分析中出现了 Ag,且其表面出现了白色颗粒状的银粒子,粒径较小,在纳米范围内,这表明银被还原,且附着在纤维表面.

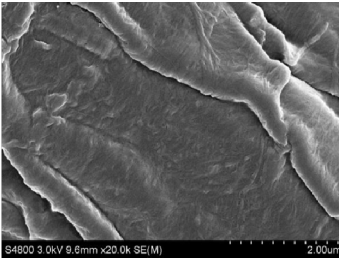


图 8 纤维素纤维的 SEM 图像

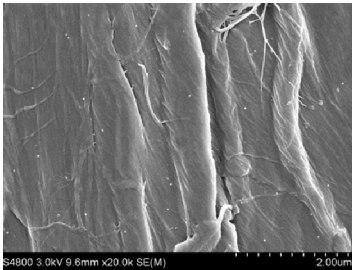
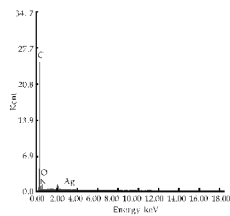
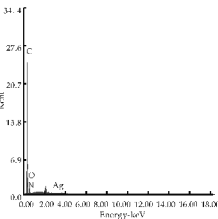


图 9 载纳米银的纤维素纤维图像



Element	Wt%	At%
CK	80.24	84.40
NK	00.26	00.21
OK	19.50	15.39
AgL	00.00	00.00

图 10 纤维素纤维的元素分析



Element	Wt%	At%
CK	79.99	84.05
NK	00.22	00.20
OK	19.75	15.73
AgL	00.04	00.02

图 11 载纳米银纤维素纤维的元素分析

3 结论

(1)利用纤维素自身的还原性原位还原纳米银.考虑到抗菌效力以及后续产品的颜色需求,将后续实验条件定为 AgNO_3 用量为 4.00 mL,浆浓 15%,反应时间 5 h.

(2)SEM 的图像表明,制备的载纳米银纤维素上附有纳米银颗粒.

(3)碱处理对纤维素的处理存在一个最佳碱浓,而随着碱处理时间增加,在低碱浓(5%)下,浆料的银负载率得到有效提升。

(4)木聚糖酶作用的效果因浆料中半纤维素种类、含量不同而存在差异。酶预处理的效果影响有待进一步研究。

参考文献

- [1] Kawahara K, Tsuruda K, Morishita M, et al. Antibacterial effect of silver-zeolite on oral bacteria under anaerobic conditions[J]. Dental Materials, 2000, 16(6): 452-455.
- [2] O'Neill M A A, Vine G J, Beezer A E, et al. Antimicrobial properties of silver-containing wound dressings: A microcalorimetric study[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2003, 263(2): 61-68.
- [3] 叶萌, 乔秀颖, 孙康. 可降解的热塑性纤维素材料的主要改性方法[J]. 纤维素科学与技术, 2007, 15(1): 64-69.
- [4] 黄金阳, 刘明华, 黄统琳, 等. 一种新型纤维素螯合吸附剂的制备[J]. 中国造纸学报, 2008, 23(4): 44-47.
- [5] 余成华, 裴继诚, 张方东, 等. 漆酶催化香草醛接枝壳聚糖及其在抗菌纸中的应用[J]. 中国造纸, 2014, 33(5): 1-7.
- [6] 赵耀明, 李艳明, 高洸, 等. 季铵阳离子纤维素醚的合成[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2007, 35(8): 83-88.
- [7] 张美云, 郭惠萍. 季铵盐壳聚糖的制备及其在抗菌纸中的应用[J]. 中国造纸, 2008, 27(2): 14-17.

- [8] 卢滇楠, 周轩榕, 邢晓东, 等. 表面接枝季铵盐型聚合物的纤维素纤维——灭菌机理研究[J]. 高分子学报, 2004(1): 107-113.
- [9] 敬玲梅, 马尾松. ECF漂白浆制备绒毛浆工艺及机理的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2011.
- [10] De Santa Maria L C, Santos A L C, Oliveira P C, et al. Synthesis and characterization of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose[J]. Materials Letters, 2009, 63(9): 797-799.
- [11] Li S M, Jia N, Zhu J F, et al. Rapid microwave-assisted preparation and characterization of cellulose-silver nanocomposite[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 422-429.
- [12] 王海英, 孟围, 刘志明. 纳米纤维素/银纳米粒子的制备和表征[J]. 功能材料, 2013, 44(5): 677-681.
- [13] 左磊刚. 绒毛浆抗菌改性工艺及机理研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- [14] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [15] Doris Breitwieser, Mojtaba Mirhosseini Moghaddam, Stefan Spirk, et al. Insitu preparation of silver nanocomposites on cellulosic fibers-microwave vs conventional heating[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 677-686.
- [16] GB/T 20944.1-2007, 纺织品抗菌性能的评价第1部分: 琼脂平皿扩散法[S].
- [17] 蔡杰, 吕昂, 周金平, 等. 纤维素材料与科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第5页)

- [11] S Yang, J A Ramirez Cuesta, R Newby, et al. Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal-organic framework[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(2): 121-129.
- [12] Y Dai, R J Johnson, O Karvan, et al. Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/N₂ separations[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 401: 76-82.
- [13] J Nan, X Dong, W Wang, et al. Step-by-step seeding procedure for preparing HKUST-1 membrane on porous α -alumina support[J]. Langmuir, 2011, 27(8): 4309-4312.
- [14] H Bux, C Chmelik, M Jasper, et al. Novel MOF-membrane for molecular sieving predicted by IR-diffusion studies and molecular modeling[J]. Advanced Materials, 2010, 22(42): 4741-4743.
- [15] S Aguado, J Canivet, D Farrusseng. Facile shaping of an imidazolate-based MOF on ceramic beads for adsorption and catalytic applications[J]. Chemical Communications, 2010, 46(42): 7999-8001.
- [16] N Bakhtiari, S Azizian. Adsorption of copper ion from aqueous solution by nanoporous MOF-5: A kinetic and equilibrium study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015,

206: 114-118.

- [17] 宋顺喜, 张美云, 王健. 开发高填料纸的有关认识与思考[J]. 中国造纸, 2014, 33(7): 56-60.
- [18] Zacher D, Baunemann A, Hermes S, et al. Deposition of microcrystalline [Cu₃(btc)₂] and [Zn₂(bdc)₂(dabco)] at alumina and silica surfaces modified with patterned self assembled organic monolayers: Evidence of surface selective and oriented growth[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(27): 2785-2792.
- [19] Huang A, Liu Q, Wang N, et al. Organosilica functionalized zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for CO₂/CH₄ separation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 192: 18-22.
- [20] Huang A, Bux H, Steinbach F, et al. Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker[J]. Angewandte Chemie, 2010, 122(29): 5078-5081.
- [21] 徐娜, 李菁, 冯占恒, 等. 金属-有机框架 MOF-5 的制备与表征[J]. 实验技术与管理, 2012, 29(1): 49-50.

【责任编辑: 晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0012-04

三聚氰胺甲醛树脂对醋酸酯淀粉的增强性能研究

王 建, 陈 伟, 屈迹霜, 王 敏

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为实现高电导率下的纸张增强,利用三聚氰胺甲醛树脂改性醋酸酯淀粉,制备出了改性的淀粉增强剂,并对改性工艺及增强性能进行了研究.结果表明,利用三聚氰胺甲醛树脂对醋酸酯淀粉进行改性,可以有效地提高醋酸酯淀粉对纸张的增强性能;当湿部体系电导率较低时,改性醋酸酯淀粉对纸张的增强性能略低于阳离子淀粉,而高电导率条件下改性醋酸酯淀粉的增强性能则优于阳离子淀粉.

关键词:三聚氰胺甲醛树脂;醋酸酯淀粉;电导率;纸张强度

中图分类号:TS727⁺.3 **文献标志码:** A

Study on the strengthening performance of modified starch acetate with melamine formaldehyde resin

WANG Jian, CHEN Wei, QU Ji-shuang, WANG Min

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

Abstract:In order to improve the strength of paper under the condition of high electrical conductivity,the modified starch acetate with melamine formaldehyde resin was prepared. The effect of modifying methods, temperature,time and dosage of melamine formaldehyde resin were studied. The application property of modified starch acetate was researched too. The result was shown that the application property of starch acetate can be effectively improved by the melamine formaldehyde resin. When the electrical conductivity of wet end system was lower,the strength properties of paper enhanced by modified starch acetate were slightly inferior to that of cationic starch. But the strength properties of paper enhanced by modified starch acetate were superior to that of cationic starch when the wet end system was higher.

Key words:MF resin; starch acetate; electrical conductivity; paper strength

* 收稿日期:2016-01-24

基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(15JS015);国家级大学生创新创业训练计划项目(201510708146)

作者简介:王 建(1975—),男,四川彭山人,教授,博士,研究方向:制浆造纸新技术及造纸化学品

0 引言

阳离子淀粉是造纸行业中最常用的改性淀粉,有助于提高细小纤维和填料的留着,加速纸料的滤水及提高纸页强度^[1-3].然而,随着白水循环次数的提高,白水中的溶解物和胶体浓度越来越大,阴离子垃圾也逐步积累,电导率也越来越高.现有研究已经证明,若浆料电导率越大,淀粉的留着率则越低^[4,5].因此,如何提高高电导率下淀粉的应用效果,已经成为造纸湿部化学的一个热点研究问题^[6-8].

本文利用三聚氰胺甲醛树脂(Melamine Formaldehyde Resin, MF Resin)对醋酸酯淀粉进行了改性,从而使非离子型的醋酸酯淀粉变性为一种复合阳离子淀粉,并对其在高的湿部电导率下对纸张的增强性能进行了初步探讨,以期对造纸行业高电导率下的纸张增强提供参考^[9].

1 实验部分

1.1 主要原料

醋酸酯淀粉(取代度 0.2, 2% 糊液黏度 7.3 mPa·S, 市售);MF 树脂(质量分数 4%, 自制);阳离子淀粉(取代度 0.034, 2% 糊液黏度 264.7 mPa·S, 取自造纸厂);自来水(电导率 317 μs/cm);氯化钠(分析纯).

1.2 仪器与设备

纸样抄取器,型号 ZQJ1-B,陕西科技大学机械厂;抗张强度测定仪,型号 SE-062, L&W 公司;标准纤维疏解机,型号 ZQS4, L&W 公司.

1.3 实验方法

1.3.1 手抄片的制备

将针叶木与阔叶木按照 1:4 的配比混合打浆至 45 °SR 备用.取一定量的上述浆料,稀释至 3%,加入 1%(相对于绝干浆质量)的淀粉,制备手抄片(抄片定量 60 g/m²).手抄片在 0.5 MPa 下压榨 3 min, 95 °C 干燥 10 min, 平衡水分后待测.

1.3.2 改性醋酸酯淀粉的制备

配制质量浓度为 20% 的醋酸酯淀粉,于 95 °C 糊化 30 min,降温至一定温度后,加入一定量 MF 树脂改性(绝干树脂相对于绝干淀粉用量,下同),保温一定时间后,即可得到改性的醋酸酯淀粉.

2 结果与讨论

2.1 改性方式研究

加入 MF 树脂改性时,醋酸酯淀粉颗粒的状态对其与 MF 树脂的胶粒具有显著影响.本文研究了醋酸酯淀粉糊化前后的改性方式对其增强性能的影响,其结果如图 1 所示.由图 1 可知,醋酸酯淀粉的改性方式对其增强性能具有明显的影响.醋酸酯淀粉糊化后加入 MF 树脂改性所制备淀粉具有明显的较高的增强性能.

三聚氰胺甲醛树脂是一种阳离子密度高的合成树脂,当其直接加入糊化前的醋酸酯淀粉悬浮液时,较容易吸附在淀粉颗粒表面.而交联反应又常常发生在醋酸酯淀粉表面,故使得交联并不能均匀发生;在醋酸酯淀粉糊化后,其分子链充分伸展,加入 MF 树脂后,可以与淀粉分子进行均匀接触,从而达到了均匀的交联,提高了增强效果.因此,糊化后利用 MF 树脂对醋酸酯淀粉进行改性较为有利^[10,11].

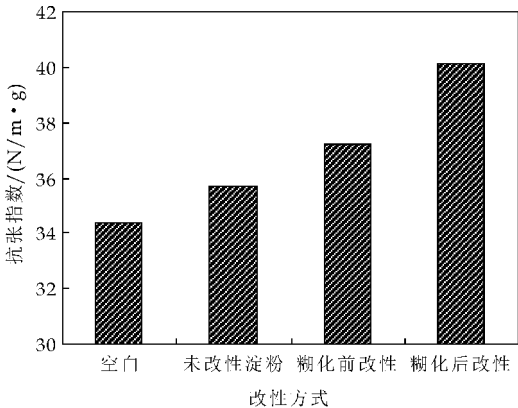


图 1 改性方式对改性淀粉增强性能的影响

2.2 醋酸酯淀粉改性工艺研究

2.2.1 反应温度的影响

在 MF 树脂用量 2%、反应时间 30 min 的条件下,探讨了反应温度对醋酸酯淀粉增强性能的影响,其结果如图 2 所示.由图 2 可知,随着反应温度的升高,改性淀粉的增强性能亦增强,在改性温度达到 40 °C 左右时实现了最高的增强性能,若再进一步增加改性温度,其增强性能反而下降.

当改性温度过低时, MF 树脂并未能实现对醋酸酯淀粉的改性,其在淀粉分子上仅是一种吸附,所以不能有效地提高淀粉的增强性能; MF 树脂是一种反应活性高的有机物,其在高温下容易发生自交联.因此,当改性温度过高后,可能发生 MF 树脂的自交联,交联改性未能发生在 MF 树脂与醋酸酯淀粉间,从而降低了淀粉的改性效果.

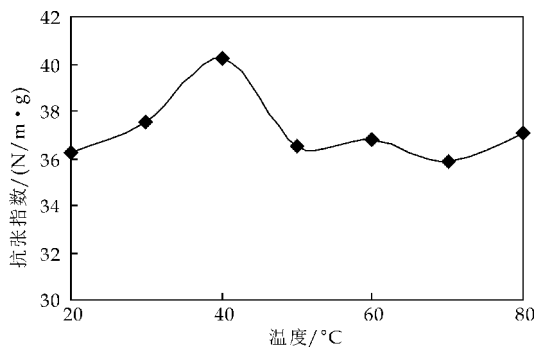


图 2 温度对改性醋酸酯淀粉增强性能的影响

2.2.2 反应时间的影响

在 MF 树脂用量 2%、温度 40 °C 的条件下,考察了反应时间对醋酸酯淀粉增强性能的影响,其结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着反应时间的延长,纸张的抗张指数呈缓慢增加的趋势,在反应时间 30 min 时达到最高增强性能,若再继续延长反应时间,其增强性能有所降低。

随着反应时间的延长,MF 树脂对醋酸酯淀粉的改性交联逐渐增大,在 30 min 左右达到最高的交联改性,从而提高了改性淀粉的增强性能;但随着反应时间的进一步延长,可能是 MF 树脂与醋酸酯淀粉的交联程度进一步增加,降低了改性淀粉中活性羟甲基的含量,从而使得增强性能有所降低。

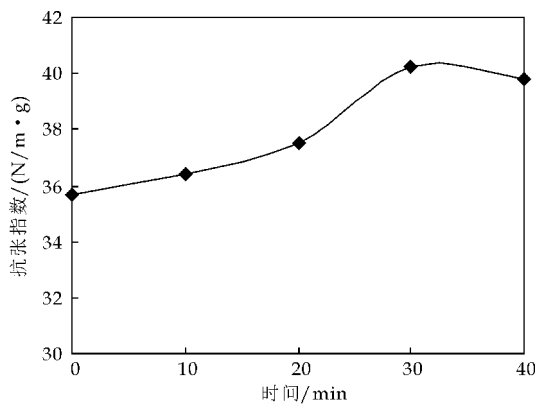


图 3 时间对改性醋酸酯淀粉增强性能的影响

2.2.3 MF 树脂用量的影响

在反应温度 40 °C、时间 30 min 的条件下,考察了 MF 树脂用量对醋酸酯淀粉增强性能的影响,其结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着 MF 树脂用量的增加,改性淀粉的增强性能提高,但当 MF 树脂用量超过 4% 时,改性淀粉增强的增加幅度变化较缓。这是因为 MF 树脂含有游离甲醛,当用量过高时会给改性淀粉引入更多的游离甲醛。因此,MF 树脂用量为 4% 较为有利。

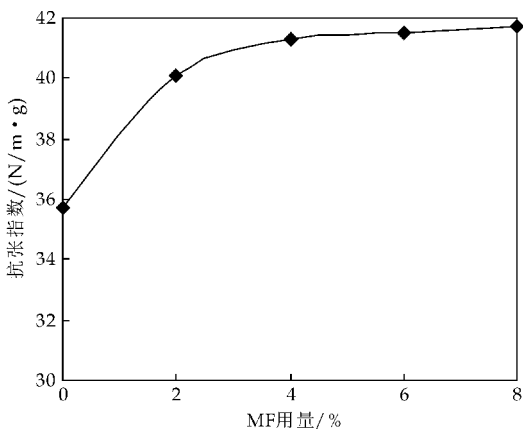


图 4 MF 树脂用量对改性醋酸酯淀粉增强性能的影响

综上所述,MF 树脂改性醋酸酯淀粉的较优改性工艺为:醋酸酯淀粉糊化后与 MF 树脂进行改性,反应温度 40 °C、时间 30 min、MF 树脂用量 4%。其最终制得的改性产物为乳白色液体,固含量 17%,稳定性室温 ≥ 3 个月。

2.3 改性醋酸酯淀粉和阳离子淀粉增强性能的对比研究

2.3.1 低电导率下的增强性能研究

在 MF 树脂改性醋酸酯淀粉与阳离子淀粉用量均为 1% 情况下,其对纸张的增强性能如图 5 所示。由图 5 可知,经 MF 树脂改性的醋酸酯淀粉的增强性能有了明显提高,然而与阳离子淀粉相比,其增强性能略有所下降。

淀粉糊液具有明显的回生性能,改性产物作为一种淀粉的糊化液,为保障其稳定性及提高固含量,需要使用低粘度醋酸酯淀粉来制备改性淀粉;而作为对比的阳离子淀粉黏度高、分子量大,这是导致改性淀粉在低电导率下,其增强性能低于阳离子淀粉的主要原因^[12,13]。

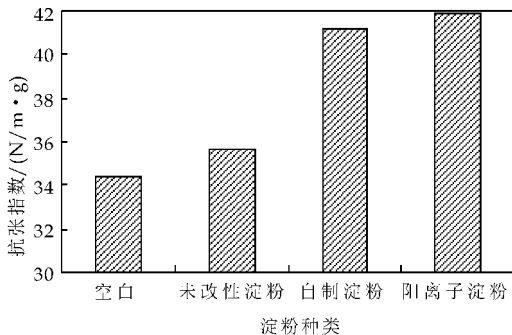


图 5 低电导率下改性醋酸酯淀粉与阳离子淀粉的增强性能对比

2.3.2 高电导率下的增强性能研究

利用氯化钠改变配浆及抄纸成型器用水的电

导率.在不同电导率下,改性醋酸酯淀粉与阳离子淀粉的增强性能比较如图 6 所示.由图 6 可知,随着抄纸体系电导率的增加,两种淀粉的增强效果均有所下降,但醋酸酯淀粉增强性能降低幅度较小,而阳离子淀粉增强效果呈现显著下降.

现有文献显示^[2,8],当抄纸电导率大于 2 000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 后,阳离子淀粉留着受限,将降低对纸张的增强作用;当抄纸体系电导率大于 5 000 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 后,阳离子淀粉基本难以留着在纸张纤维上,从而丧失了对纸张的增强性能.这是因为电解质的存在将对阳离子淀粉分子结构的扩散双电层进行挤压,从而使其分子链难以展开;醋酸酯淀粉是一种非离子淀粉,电解质对其分子链扩展的影响较小,改性后的醋酸酯淀粉虽然具有一定的阳电荷,但由于改性 MF 树脂用量较小,改性后产物的主体仍体现为非离子性的醋酸酯淀粉.同时,改性醋酸酯淀粉的留着将使 MF 树脂中含有部分活性羟甲基被保留在纸页当中,从而使得改性醋酸酯淀粉在高电导率下的增强性能优于阳离子淀粉^[14-16].

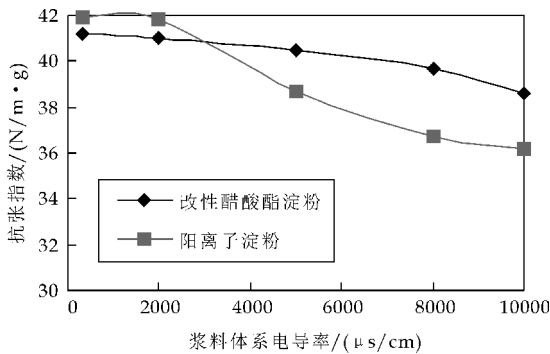


图 6 高电导率下改性醋酸酯淀粉与阳离子淀粉的增强性能对比

3 结论

(1)利用 MF 树脂对醋酸酯淀粉进行改性,可以有效地提高醋酸酯淀粉对纸张的增强性能.

(2)较优改性工艺为:醋酸酯淀粉糊化后与 MF 树脂进行改性,反应温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、时间 30 min、MF 树脂用量 4%.

(3)当湿部体系电导率较低时,改性醋酸酯淀粉对纸张的增强性能略低于阳离子淀粉;在高电导率时,改性醋酸酯淀粉的增强性能则优于阳离子淀粉.

参考文献

- [1] 刘 萍.阳离子淀粉在造纸工业中的应用[J].黑龙江造纸,2008,36(3):42-44.
- [2] 胡惠仁,徐立新,董荣业.造纸化学品[M].2 版.北京:化学工业出版社,2008.
- [3] 邢明霞.淀粉在造纸过程中的留着及其留着率检测[J].造纸化学品,2011,23(3):34-35.
- [4] Malton S, Kuys K, Paker I, et al. Adsorption of cationic starch on eucalyptus pulp fibers and fines[J]. Appita, 1998,51(4):292-298.
- [5] 孟庆松.高电导率抄造体系中固着剂的作用效果分析[D].天津:天津科技大学,2011.
- [6] 张安平,任 涛,刘书钊,等.阳离子淀粉-丙烯酰胺接枝共聚物的制备条件对纸张增强性能的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2002,20(6):47-51.
- [7] Xu Y, Deng Y. The buildup of dissolved solids in closed white water systems[J]. Tappi Journal, 2004, 3(8): 17-21.
- [8] 戴红旗,钱敏程,叶春洪,等.造纸系统中的无机盐和阴离子干扰物控制[J].江苏造纸,2007(2):18-22.
- [9] 钟广泉.电导率和取代度对阳离子淀粉增强作用的影响[J].造纸科学与技术,2009,28(2):42-44.
- [10] 杨中兴,齐 鲁,狄海燕.三聚氰胺甲醛树脂改性及其纤维的性能[J].高分子材料科学与工程,2008,24(1):147-150.
- [11] 杨 惊,李小瑞.改性三聚氰胺甲醛树脂提高纸张湿强度的研究[J].中国造纸,2005,24(9):10-13.
- [12] 黄智奇,梁祝贺,张雷娜,等.三聚氰胺甲醛树脂(MF)改性淀粉胶粘剂的研究与应用[J].包装工程,2011,32(1):29-32.
- [13] 胡 强,孟岳成.淀粉糊化和回生的研究[J].食品研究与开发,2004,25(5):63-66.
- [14] 唐风华,杨汝男,龚亚熊.几种改性淀粉对提高纸张干强度的效果比较[J].纸和造纸,2003(S1):34-36.
- [15] 马 静.高电导率环境中湿部化学助剂吸附特性的研究[D].天津:天津科技大学,2012.
- [16] 王旭青.物理化学方法改性淀粉在造纸中的应用[D].南京:南京林业大学,2011.

【责任编辑:晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0016-06

酶预处理结合高压均质机制备 纤维素微纤丝的初步研究

王志杰¹, 康 艳¹, 王 转¹, 李新平¹, 陈立红²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021;

2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用三种纤维素酶(复合纤维素酶、外切纤维素酶、内切纤维素酶)分别预处理漂白马尾松纤维,处理后的纤维通过高压均质机来制备纤维素微纤丝(CMF)。对 CMF 的形态、直径、晶型结构、结晶度、热性能等进行了研究。结果表明,制备出的 CMF 悬浮液呈半透明的凝胶状,具有良好的稳定性,阳离子需求量大约为对照样的 10 倍;CMF 直径分布在 20~60 nm 间;CMF 薄膜具有良好的透光性;CMF 中纤维素的分子结构和晶型结构都未发生变化,与天然纤维素基本相同;CMF 的热稳定性没有发生明显的变化。

关键词:酶预处理; 纤维素微纤丝; 高压均质机

中图分类号:TQ353

文献标志码:A

A preliminary study on cellulose microfibril preparation by high pressure homogenizer with enzymatic pretreatment

WANG Zhi-jie¹, KANG Yan¹, WANG Zhuan¹, LI Xin-ping¹, CHEN Li-hong²

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Bleached masson pine fibers were respectively pretreated by three kinds of cellulase (complex cellulase, exo-cellulase, endo-cellulase) and then cellulose microfibril (CMF) was prepared using high pressure homogenizer. Morphology, diameter, crystal structure, crystallinity and thermal properties etc. of CMF was investigated. The results showed that CMF suspension is translucent, like gel, has good stability, and has about 10 times of cationic demand to the control sample; the diameter distribution of CMF is 20 nm to 60 nm; CMF film has good transparency; molecular structure and crystal structure of cellulose in CMF has not changed, basically the same with natural cellulose; and the thermal stability did not changed significantly.

Key words: enzymatic pretreatment; CMF; high pressure homogenizer

* 收稿日期:2016-03-20

基金项目:国家自然科学基金项目(31370578); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JZ013)

作者简介:王志杰(1959—),男,陕西榆林人,教授,硕士,研究方向:纤维科学及造纸技术

0 引言

纤维素微纤丝 (cellulose microfibril, 简称 CMF), 是一种在高速高压剪切与冲击力作用下将植物纤维剥离成直径小于 100 nm, 长度为几百个纳米甚至达到微米级别的微细纤维, 是一种新型的纳米纤维材料. 由于其具有许多优异的性能, 被广泛应用于食品、医药、包装、造纸和复合材料等领域, 市场前景十分广阔^[1].

CMF 的制备可分为机械法和预处理结合机械法. 机械解离制备 CMF, 即不对纤维做任何化学处理, 主要借助摩擦力和剪切力使纤维解离成微纤丝. 1983 年, Herrick 等^[2]和 Turbak 等^[3]以亚硫酸盐铁杉浆为原料, 通过高压均质化制备出了 CMF. 但机械法制备 CMF 最突出的缺点就是能耗极高, 为 20~40 kWh/kg^[4]. 所以, 一般在机械处理前对纤维进行预处理来减小纤维尺寸, 降低解离能耗. 常用的预处理方法有酸碱预处理、有机溶剂预处理、氧化剂预处理和酶预处理. 酸、碱和有机溶剂处理会产生大量的杂质, 而且要分离得到纯的 CMF 需消耗大量的水资源及动力资源, 不利于环保^[1]. TEMPO 氧化预处理容易引起纤维素的剥皮反应, 导致纤维素的降解不均匀和过度降解等问题^[1]. 而采用生物酶预处理相对来说更加环保. Henriksson 和 Pääkkö 等采用内切葡聚糖酶预处理, 酶预处理后的纤维结构更加疏松, 成功制备出 CMF, 且发现用酶预处理得到的 CMF 比用酸预处理得到的 CMF 具有更有利的结构^[5,6]. 有研究发现, 酶预处理制得的纳米纤维素比其他化学预处理方法制得的纳米纤维素在物理强度方面效果更好^[7-9].

本文采用三种纤维素酶 (复合纤维素酶、外切纤维素酶、内切纤维素酶) 对漂白马尾松纤维进行预处理, 处理后的纤维通过高压均质机制备 CMF, 并对 CMF 的形态、直径、结晶结构、热性能等进行了初步研究.

1 实验部分

1.1 原料

浆料: 漂白马尾松纤维 (未干燥过的纸浆), 取自国内某造纸企业; 复合纤维素酶 (Celluclast 1.5 L, 购自 sigma 公司); 滤纸酶活 90.67 FPU/mL; 内切纤维素酶 (LPK-RZ011-SX, 购自绿维康生物工程有限公司); CMC 酶活 2.65 CMCU/mL; 外切纤维素酶 (LPK-RZ012-SX, 购自绿维康生物工程有限公司); 滤纸酶活 0.965 FPU/mL; 柠檬酸

($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), 固体 NaOH, 3,5-二硝基水杨酸, 酒石酸钾钠 ($C_4H_4KNaO_6 \cdot 4H_2O$), 苯酚 (C_6H_5OH), 无水亚硫酸钠 (Na_2SO_3), 试剂均为分析纯.

1.2 主要仪器

高压均质机 (型号: HP-4L, 喜高精密流体机械有限公司); 扫描电子显微镜 (型号: S4800, 日本日立公司); 胶体电荷测定仪 (型号: PCD-03, 德国 Mutek 公司); 傅里叶变换红外光谱仪 (型号: VECTOR-22, 德国 Bruker 公司); X 射线衍射仪 (型号: D/max 2200DC, 日本理学株式会社); 同步热分析仪 (型号: STA449 F3, 德国耐驰).

1.3 实验方法

1.3.1 酶预处理

将称好的浆料置于锥形瓶中, 加入一定量经稀释的酶液和 pH 为 4.8 的柠檬酸钠缓冲液, 调节浆液浓度为 3%, 然后置于恒温水浴振荡器中, 设定温度为 50 °C, 反应 2 h. 反应结束后立即用沸水浴灭活 10 min, 用蒸馏水反复洗涤, 布氏漏斗抽滤, 收集酶预处理后的纤维, 平衡水分, 备用. 三种纤维素酶预处理, 纤维得率为 80% 时, 复合纤维素酶、内切纤维素酶和外切纤维素酶的酶用量分别为 10 FPU/g、50 CMCU/g 和 8 FPU/g.

1.3.2 CMF 的制备

称取少量酶预处理过的纤维 (纤维得率 80%), 稀释至 1.5% 的浓度. 只有内切纤维素酶预处理过的纤维能通过均质机, 所以, 对复合纤维素酶和外切纤维素酶预处理过的纤维用美的搅拌机在 18 000 r/min 的转速下搅拌 60 s, 使纤维长度减小以缓减均质机的堵塞, 搅拌结束后, 用高压均质机对纤维悬浮液进行均质处理, 循环次数 30 次, 压力 < 150 MPa.

1.3.3 CMF 薄膜的制备

取一定量的 CMF 悬浮液, 将微孔纤维素滤膜置于砂芯漏斗中, 抽滤, 得到湿的 CMF 薄膜. 上下各放置一张微孔纤维素滤膜和 2 张滤纸, 在 200 kPa 压力下挤压 3 min, 更换滤纸, 将 CMF 薄膜及滤纸一同夹于表面平滑的玻璃板之间, 在真空干燥箱中干燥 24 h, 干燥条件: 60 °C, -760 mmHg.

1.4 分析检测

1.4.1 形态及悬浮液稳定性分析

将对照样 (未经处理的漂白马尾松纤维)、酶预处理后纤维及 CMF 悬浮液静置一定时间, 观察沉降程度.

将制备好的 CMF 稀释 100 倍,取少量经冷冻干燥机干燥后,用日立 S4800 扫描电镜进行拍照观察,电压 3.0 kV.

1.4.2 阳离子需求量的测定

采用胶体滴定法测定对照样及 CMF 悬浮液的阳离子需求量.取 10 mL 稀释至 0.01%浓度的对照样或 CMF 悬浮液,用阳离子标准液进行反滴,用胶体电荷测定仪测定其阳离子需求量的大小,计算公式见式(1),重复 3 次取平均值.

$$q = V \cdot c / W_i \quad (1)$$

式(1)中: q —阳离子需求量($\mu\text{mol/g}$); V —消耗的标准液的体积(mL); c —标准液的电荷密度(mol/L),本实验中为 0.001 mol/L; W_i —被测样品的质量(g).

1.4.3 CMF 薄膜光学性能分析

将制备好的 CMF 薄膜平铺在彩色纸板上,观察其透光性,并用相机拍照.

1.4.4 红外光谱分析

称取 3.5~4.0 mg 经冷冻干燥后的对照样及 CMF 和 350 mg 过 200 目筛的光谱纯 KBr,在玛瑙钵中研磨混合.将 300 mg 混合均匀的样品在真空干燥箱中干燥,干燥条件为:60 °C, -760 mmHg, 4 h.干燥结束后直接将样品倒入红外压片模中,在 10 MPa 压力下压 3 min,将得到的透明片基用于 FTIR 分析测试.检测条件:波数分辨率 1 cm^{-1} ,波数 500~4 000 cm^{-1} .

1.4.5 X-射线衍射分析

取少量冷冻干燥后的对照样及 CMF 样品,倒入红外压片模中,在 10 MPa 压力下压 5 min,用制成的片剂在 D/max2200PC X-射线衍射仪上作结晶衍射图.检测条件:Cu 靶 Ka 射线,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度 4 °/min.

1.4.6 热重分析

将对照样及 CMF 样品风干后,取少量置于铂坩埚中,用同步热分析仪进行测定,选择氮气氛围,温度范围 35 °C~500 °C,升温速度为 10 °C/min.

2 结果与讨论

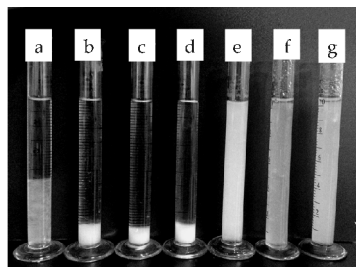
2.1 悬浮液外观形貌及沉降稳定性观察

将水解得率为 80%的 3 种酶预处理后纤维直接配置成 1.5%的纤维悬浮液,未经过任何处理的漂白马尾松纤维作为对照样,各纤维悬浮液的外观形貌如图 1 所示.

由图 1 可知,未经过任何处理的漂白马尾松纤维悬浮液静置 72 h 后,产生了一定的沉降(a).经 3

种纤维素酶预处理和搅拌后的纤维均沉积在量筒底部,其沉降程度比对照样的大,产生明显的分层(b,c,d).因为对照样纤维较长,表面含有细小纤维,纤维之间容易缠绕在一起.而纤维经 3 种纤维素酶预处理后,长度都有所减小,加上机械处理,搅拌机刀头较锋利,转速较大,刀头高速旋转对纤维产生的剪切力较大,对纤维有一定的切断作用,使纤维的长度进一步减小.纤维长度减小后,纤维卷曲率和扭结纤维含量均减小,纤维间不易形成缠绕.所以,经酶预处理和机械处理后的纤维悬浮液沉降增强.

对纤维进行酶预处理和机械搅拌后,均质化 30 次,纤维已经解离出 CMF,在水中均匀分散,形成了均一的凝胶状悬浮液,稳定性良好,未产生明显的固液两相分层现象(e,f,g).这是因为纤维被解离成 CMF 后,比表面积较大,与水的接触面积增加,CMF 表面含有丰富的游离羟基,亲水性较强,与水分子产生氢键作用能稳定的分散在水中,形成均匀的悬浮液,外观呈凝胶状.这与 Chen 等^[10]采用化学预处理后再用超声波处理制备出的 CMF 具有相似的性质,均表现出一定的胶体性质.



a:对照样;b,c,d:分别为复合、内切、外切纤维素酶处理+(搅拌 60s);e,f,g:分别为复合、内切、外切纤维素酶处理+(搅拌 60s)+均质化 30 次,浓度均为 1.5%

图 1 不同纤维素酶预处理后的纤维及 CMF 悬浮液的外观形貌(静置 72 h)

2.2 CMF 的阳离子需求量

胶体滴定法是用反电荷的标准液去滴定,测得的是浆料中溶解电荷的总量^[11,12].表 1 是纤维解离成 CMF 后的阳离子需求量,对照样为未经纤维素酶预处理和均质化的漂白马尾松纤维.

由表 1 可知,纤维在解离成 CMF 后,阳离子需求量迅速增加,约为对照样纤维的 10 倍,经不同纤维素酶预处理后得到的 CMF,其阳离子需求量差别不大.因为纤维被解离成具有纳米尺寸的 CMF 后,比表面积增大,微纤丝之间的氢键断裂,表面所含的游离羟基大量的暴露出来.所以,CMF 的阳离子需求量明显高于未解离的漂白马尾松纤

维.

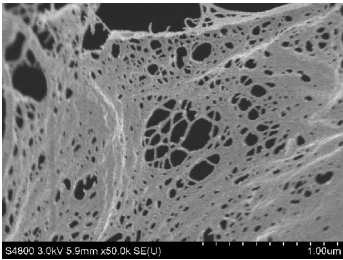
表 1 CMF 的阳离子需求量

样品	阳离子需求量/($\mu\text{mol/g}$)
对照样	6.7
CMF-A	65.3
CMF-B	63.3
CMF-C	64.3

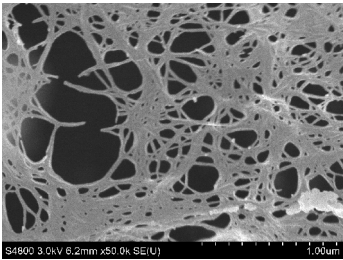
注:A-复合纤维素酶处理;B-内切纤维素酶处理;C-外切纤维素酶处理.

2.3 CMF 微观形貌观察

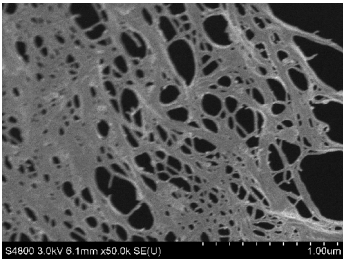
采用不同纤维素酶预处理得到 CMF 的 SEM 图如图 2 所示.由图 2 可以看出,CMF 表面光滑,三种纤维素酶预处理制备的 CMF 直径差异不大,基本分布在 20~60 nm 间,长度在图片视野中至少达几个微米.由于其直径较小,长度较长,在扫描电镜下较难确定其长度分布.因为纤维已经被解离成具有纳米尺寸的 CMF,微纤丝从纤维中分离出来后,微纤丝之间的氢键断裂,在干燥过程中,微纤丝表面暴露出的羟基互相吸引,使微纤丝和微纤丝之间重新连接成网状结构.



(a) 复合纤维素酶处理



(b) 内切纤维素酶处理

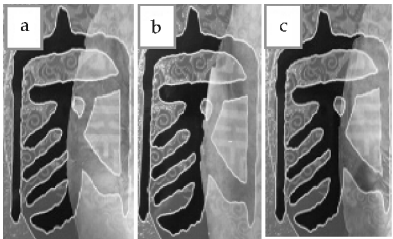


(c) 外切纤维素酶处理

图 2 不同纤维素酶预处理制备的 CMF 的 SEM 图($\times 50\,000$)

2.4 CMF 薄膜光学性能分析

漂白马尾松纤维经过不同的纤维素酶处理和机械搅拌,均质化 30 次制备出的 CMF 薄膜如图 3 所示.由图 3 可知,CMF 薄膜呈半透明状,具有较好的透光性,且表面平整,没有明显的褶皱.纳米纤维素的直径小于可见光波长的十分之一时光的散射非常小,因此,纳米纤维素的透光度较高^[13].CMF 的尺寸与薄膜的透光性密切相关,有研究发现增加机械处理程度会使制备的纳米纤维素膜的不透明度下降^[13,14].

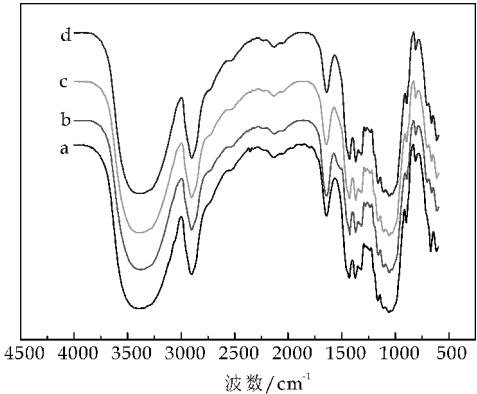


(a) 复合纤维素酶处理 (b) 内切纤维素酶处理
(c) 外切纤维素酶处理

图 3 CMF 薄膜的透光性能

2.5 红外光谱分析

采用 3 种酶预处理纤维,制备的 CMF 的红外光谱分析结果如图 4 所示.由图 4 可知,CMF 和对照样纤维的红外光谱图曲线趋势大致相同,出峰位置基本一致,化学官能团未发生明显的改变.这说明纤维经酶预处理后,再对其进行均质化的机械处理过程中没有新的官能团产生,CMF 仍然保持天然纤维素的分子结构,并未发生变化.



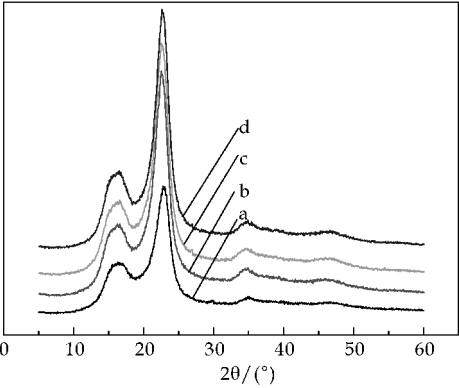
a:对照样;b、c、d:分别为复合、内切、外切纤维素酶预处理得到的 CMF

图 4 CMF 的 FTIR 图

2.6 XRD 分析

分别采用 3 种纤维素酶对漂白马尾松纤维进行预处理,制备的 CMF 的 X-射线衍射分析结果如图 5 所示.由图 5 可知,CMF 的衍射峰的强度虽有

改变,但衍射角都在 16.0 °和 22.5 °附近出现特征吸收峰,仍属于纤维素 I 的晶态结构,这说明 CMF 仍然保持纤维素 I 的晶型结构,纤维经过纤维素酶预处理后,均质化只是将纤维解离成 CMF,并不会引起纤维素晶型结构的改变。



a: 对照样; b、c、d: 分别为复合、内切、外切纤维素酶预处理得到的 CMF

图 5 CMF 的 XRD 图

2.7 CMF 的结晶度分析

分别采用 3 种纤维素酶对漂白马尾松纤维进行预处理,制备的 CMF 的结晶度变化情况见表 2 所示。按照公式(2)计算 CMF 的结晶度^[15]。

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\%$$
 (2)

式(2)中: I_{002} —(002)衍射角的极大强度,代表结晶区的衍射强度; I_{am} — $2\theta=18^\circ$ 时的衍射强度,即非结晶背景的衍射强度。

由表 2 可见,CMF 的结晶度要高于漂白马尾松纤维的结晶度,是因为纤维素酶预处理纤维时,由于纤维是一种多孔的天然高分子材料^[16],无定形区分子呈无序排列,结构疏松,酶首先作用于纤维素的无定形区^[17],使无定形区发生降解,导致 CMF 的结晶度增大^[18]。

表 2 CMF 的结晶度

样品	CrI/%
对照样	70.33
CMF-A	74.19
CMF-B	75.96
CMF-C	74.84

注: A-复合纤维素酶处理; B-内切纤维素酶处理; C-外切纤维素酶处理。

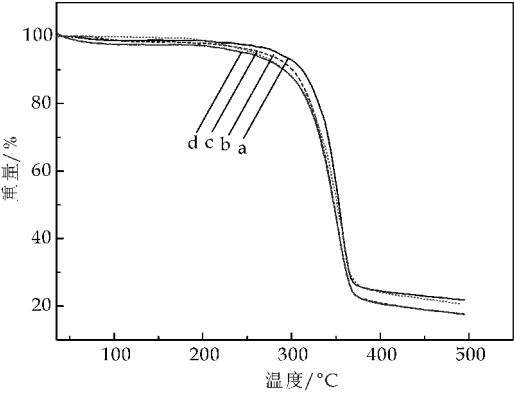
2.8 热性能分析

图 6 和图 7 分别是采用 3 种纤维素酶预处理结合机械处理,制备的 CMF 的 TGA 和 DTG 图,对照样为未经过任何处理的漂白马尾松纤维。

由图 6 可知,经纤维素酶预处理和机械处理

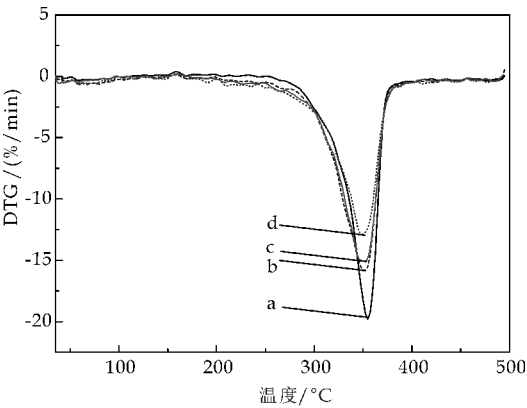
后,CMF 的热重曲线与对照样纤维的热重曲线趋势大致相同,降解温度也没有明显的改变。所以,纤维素酶预处理和机械处理对 CMF 的热性能没有明显的影响。第一次质量损失为纤维中游离水分的蒸发,发生在温度为 35 °C~180 °C 的范围内,但质量下降幅度较小。第二次质量损失是 CMF 的热降解,发生在 200 °C~370 °C,CMF 的开始降解温度在 220 °C 左右,在 300 °C~370 °C 时,CMF 快速降解,在 355 °C 左右降解速率达到最大,与天然纤维素的降解温度基本相同。第三次质量损失是 CMF 的热降解产物,碳的热分解,在 370 °C~500 °C 范围内,有少量的质量损失。最后 CMF 的残留率在 20% 左右。

CMF 的 DTG 曲线显示只有一个失重峰,说明 CMF 的热裂解也是一步完成的。CMF 的热裂解速率略低于对照样,这可能是因为 CMF 的结晶度较高。



a: 对照样; b、c、d: 分别为复合、内切、外切纤维素酶预处理得到的 CMF

图 6 CMF 的 TGA 曲线



a: 对照样; b、c、d: 分别为复合、内切、外切纤维素酶预处理得到的 CMF

图 7 CMF 的 DTG 曲线

3 结论

(1)用三种纤维素酶(复合纤维素酶、外切纤维素酶、内切纤维素酶)预处理过的漂白马尾松纤维以1.5%的浓度通过高压均质机循环30次,可以制备出CMF。制备出的CMF悬浮液呈半透明的凝胶状,具有良好的稳定性,阳离子需求量约为对对照样纤维的10倍。CMF直径分布在20~60 nm之间,长度较长。CMF薄膜具有良好的透光性。

(2)FTIR和XRD分析结果显示,CMF中纤维素的分子结构和晶型结构都未发生变化,与天然纤维素基本相同。与未经过任何处理的对照样纤维相比,CMF的结晶度增加。

(3)CMF的热稳定性没有发生明显的变化,开始分解温度为220℃,最大降解温度仍在355℃左右,与天然纤维素的保持相同。

参考文献

- [1] 江泽慧,王汉坤,余雁,等.植物源微纤化纤维素的制备及性能研究进展[J].世界林业研究,2012,25(2):46-50.
- [2] F. W. Herrick, R. L. Casebier, J. K. Hamilton, et al. Microfibrillated cellulose; Morphology and accessibility [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 37(2): 797-813.
- [3] A. Turbak, F. W. Snyder, K. R. Sandberg. Microfibrillated cellulose new cellulose product; Properties, uses and commercial potential[J]. Journal of Applied Polymer Science; Applied Polymer Symposium, 1983, 37(2): 815-827.
- [4] Spence K L, Venditti R A, Rojas O J, et al. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods[J]. Cellulose, 2011, 18(4): 1 097-1 111.
- [5] Henriksson M, Henriksson G, Berglund L, et al. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (CMF) nanofibers[J]. European Polymer Journal, 2007, 43: 3 434-3 441.
- [6] M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and

strong gels[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(6): 1 934-1 941.

- [7] Hassan M L, Mathew A P, Hassan E A, et al. Effect of pretreatment of bagasse pulp on properties of isolated nanofibers and nanopaper sheet[J]. Wood and Fiber Science, 2010, 42(3): 362-376.
- [8] Janardhnan S, Sain M. Bio-treatment of natural fibers in isolation of cellulose nanofibres; Impact of pre-refining of fibers on bio-treatment efficiency and nanofiber yield[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(3): 615-621.
- [9] Janardhnan S, Sain M M. Targeted disruption of hydroxyl chemistry and crystallinity in natural fibers for the isolation of cellulose nano-fibers via enzymatic treatment[J]. BioResources, 2011, 6(2): 1 242-1 250.
- [10] Chen W S, Yu H P, Liu Y X, et al. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4): 1 804-1 811.
- [11] 房孝涛. 纸浆纤维表面电荷检测方法的研究[D]. 济南: 山东轻工业学院, 2007.
- [12] 魏海峰, 常易康, 张志秀. 造纸湿部电荷检测技术与设备[J]. 湖南造纸, 2004(2): 31-33.
- [13] 王钱钱. 木质纤维素底物对纤维素酶吸附脱附规律及预处理同步制备纳米纤维素的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [14] Siro' I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials; A review[J]. Cellulose, 2010(17): 459-494.
- [15] Segal L, Creely L, Martin A E. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer[J]. Textiles Research Journal, 1959, 29(10): 786-794.
- [16] Berthold J, Salmen L. Inverse size exclusion chromatography(ISEC) for determining the relative pore size distribution of wood pulps[J]. Holzforschung, 1997, 51(4): 361-368.
- [17] 肖领平, 唐勇, 邓立红. 废瓦楞纸纤维素酶解条件及酶解时纤维结构的变化[J]. 林产化学与工业, 2010, 30(2): 83-88.
- [18] 鲁杰, 石淑兰, 杨汝男, 等. 纤维素酶酶解苇浆纤维微观结构和结晶结构的变化[J]. 中国造纸学报, 2005, 20(2): 85-90.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0022-06

助剂强化碱预处理对玉米秸秆酶解糖化的影响

迟聪聪^{1,2}, 柳 咪¹, 来 贤¹, 陈思拓³

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术与特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021;
2. 齐鲁工业大学 制浆造纸科学与技术教育部重点实验室, 山东 济南 250353; 3. 北京印钞有限公司, 北京 100054)

摘 要:在前期研究的基础上,探讨了不同助剂强化碱预处理对玉米秸秆酶解糖化效果的影响. 研究表明,玉米秸秆经过氧化氢(H_2O_2)或吐温(Tween)-80 强化碱预处理后,其提取液的固形物含量均随助剂用量的增加而增加,木糖得率也基本呈上升趋势,且预处理后底物的酶水解糖得率(对原料总糖)也有不同程度的上升. 在一定条件下,助剂用量或碱浓越高,预处理及酶水解转化过程的总糖得率越高,对应原料失重也越高. 综合考虑助剂用量、成本及效果等因素,吐温-80 强化碱预处理效果相对较好.

关键词:玉米秸秆; 碱预处理; 酶解糖化; 过氧化氢; 吐温-80

中图分类号:TQ353

文献标志码:A

Effects of alkaline pretreatment enhanced by additives on the enzymatic saccharification of corn straw

CHI Cong-cong^{1,2}, LIU Mi¹, LAI Xian¹, CHEN Si-tuo³

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China; 3. Beijing Banknote Printing Co., Ltd., Beijing 100054, China)

Abstract: The effects of alkaline pretreatment enhanced by additives on the enzymatic saccharification of corn straw were analyzed based on previous study. Results show that the solid content in the extract is higher for higher additive dosage, while the variation trend of xylose yield is increased for the alkaline pretreatment enhanced by two additives, H_2O_2 or Tween-80. The sugars yield (based on the total carbohydrates in raw materials) of pretreated substrate shows different degree of rise after enzymatic hydrolysis. Under certain conditions, the total reducing sugar yield and weight loss are higher for higher additive dosage or alkali concentration. Finally considering all factors, including the additive dosage, the cost, the efficiency of enzyme hydrolysis and so on, the pretreatment of $NaOH + Tween-80$ exhibits a relatively better effect.

Key words: corn straw; alkaline pretreatment; enzymatic saccharification; H_2O_2 ; Tween-80

* 收稿日期:2016-02-03

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划青年人才项目(2015JQ3077); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20126125120002); 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部重点实验室开放基金项目(KF201401); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-18)

作者简介:迟聪聪(1981—),女,山东青岛人,讲师,博士,研究方向:木质纤维资源综合利用及功能材料转化

0 引言

农作物秸秆作为世界上仅次于煤、石油、天然气的第四大能源,其合理利用直接关系到农业和社会经济的可持续发展。近些年来,随着能源供给矛盾的日益突出以及传统石化燃料对环境污染的加剧,寻找并开发一种可再生的清洁替代能源已是势在必行。燃料乙醇以其环境友好、原料可再生及可持续利用等特性,正越来越受到该领域研究者的广泛关注^[1-4]。其中,利用木质纤维资源(主要是农林废弃物秸秆)制取燃料乙醇,已成为世界各国的研究热点^[5]。

秸秆向燃料乙醇转化主要包括以下步骤:原料预处理、酶解、戊糖己糖发酵及分离纯化等^[6,7]。但由于原料中纤维素、半纤维素和木质素以致密的超分子复合体结构存在,使得纤维素及半纤维素直接酶水解较困难。天然秸秆原料(未经预处理直接进行酶解)的纤维素酶水解糖得率一般低于 20%。因此,要提高木质纤维素的酶解效率,在酶解前必须先破坏木素保护层并改变纤维素的结晶结构^[8,9]。

而常见的预处理方法有物理法、化学法和生物法等,其方法和强度直接影响后续酶解和发酵过程。目前,对秸秆常用的预处理方法是化学法,如氨化(尿素、无水氨、碳酸氢氨、硫酸铵等)、碱化(氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化钾)等^[10-12]。秦伟军等^[13]的研究结果表明,碱预处理玉米芯可除去部分木质素及半纤维素,保留纤维素。木素去除越多,纤维素酶越易与底物接触,酶解效率越高。但在去除大量木素的同时,有相当一部分半纤维素也被碱液溶解,造成碳源损失;赵志刚^[14]研究发现, H_2O_2 预处理只能溶解少量木素,而纤维素和半纤维素得率均较高。但当 NaOH 与 H_2O_2 两者配合使用时,溶解木素的能力可以得到很大提升,半纤维素得率比单独使用 NaOH 时略高,但低于单独用 H_2O_2 时的得率,纤维素损失也很少。这可能因为混合溶液中的部分 NaOH 被 H_2O_2 中和,减弱了其对半纤维素的降解溶出能力;黄涛等^[15]利用吐温-80 强化碱预处理稻草秸秆,发现添加 0.1% 吐温-80,可进一步降低底物中木质素及灰分含量,提高纤维素得率,增强酶解糖化效果。

本研究探讨了 H_2O_2 及吐温-80 强化碱预处理对玉米秸秆预处理提取液中固形物含量与木糖得率、酶解糖得率及原料失重等的影响。其研究结果对于木质纤维素转化燃料乙醇具有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 实验原料

玉米秸秆取自西安市马王镇。风干后去除外层叶片、切段、磨粉、筛选,取未通过 40 目网筛的玉米秸秆粉作为研究对象。

1.2 仪器及试剂

(1)主要仪器:FZ102 型植物粉碎机,北京中兴伟业仪器有限公司;THZ-82 型数显水浴恒温振荡器,常州博远实验分析仪器厂;飞鸽牌系列 KA-1000 型离心机,上海安亭科学仪器厂;UV752 型紫外可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;PHS-3C 型 PH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

(2)主要试剂:研究所用氢氧化钠、过氧化氢、吐温-80、硫酸、乙酸、乙酸钠、盐酸、间苯三酚及葡萄糖等均为分析纯试剂,实验所用木糖、纤维素酶 Cellic CTec2 均为生化试剂。前者购自上海伯奥生物科技有限公司,后者由诺维信公司提供,采用 3,5-二硝基水杨酸(DNS)法^[16]测其酶活为 185 FPU/mL。

1.3 实验方法

1.3.1 碱预处理

预处理在恒温振荡水浴锅中进行。反应条件为:绝干玉米秸秆粉 5 g,振荡转速 140 rpm,固液比 1:10(g:mL),氢氧化钠浓度为 2%、10%,过氧化氢用量为 0%、1%、2%、3%(或吐温-80 用量为 0%、0.1%、0.2%、0.3%),温度 70 °C,预处理反应时间 3 h(或 6 h)。

反应结束后,利用 G3 砂芯坩埚通过真空过滤进行固液分离,玉米秸秆粉用去离子水充分洗涤至中性,风干备酶水解用,预处理提取液用于分析还原糖得率及固形物含量(重量法^[17])。

1.3.2 酶解糖化

将章节 1.3.1 所得风干底物在恒温振荡水浴锅中进行酶水解。酶解条件为:温度 50 °C,转速 180 rpm,反应时间 48 h,底物浓度 5%,酶用量 10 FPU/g 绝干底物,乙酸/乙酸钠缓冲溶液 pH 为 4.8。

酶解完成后,用 G3 玻璃滤器进行固液分离,然后对酶解液中的生物酶进行灭活处理(置于沸水浴中 5 min 后,在 3 500 rpm 转速下离心分离 5 min),取上清液待还原糖分析用;酶解残渣充分洗涤后,经电热鼓风干燥箱烘干,计算预处理及酶解过程玉米秸秆粉失重,其具体计算方法如式(1):

$$\text{失重} = \left(1 - \frac{\text{酶解残渣重}}{\text{原料绝干重}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3 还原糖分析

利用紫外-可见分光光度计分析酶解液及预处理提取液中的五碳糖(主要是木糖)及六碳糖(主要为葡萄糖),具体方法见参考文献[18]. 提取液的还原糖得率 y_1 及酶解还原糖得率 y_2 的计算方法如式(2)~(3):

$$y_1 = \frac{\text{预处理提取液总还原糖量}}{\text{原料总糖量}} \times 100\% \quad (2)$$

$$y_2 = \frac{\text{酶解液总还原糖量}}{\text{原料总糖量}} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.4 原料中还原糖分析

将经苯醇抽提后的玉米秸秆粉试样进行两步酸水解. 先用 72% H_2SO_4 在常温下处理 2.5 h, 然后用去离子水稀释至 3% H_2SO_4 , 连续煮沸 4 h (期间适时补充去离子水)[17]. 反应结束后, 固液分离, 按照章节 1.3.3 分析滤液中五碳糖与六碳糖, 两者之和即为原料中总还原糖含量.

2 结果与讨论

2.1 助剂对碱预处理提取液的影响

2.1.1 H_2O_2

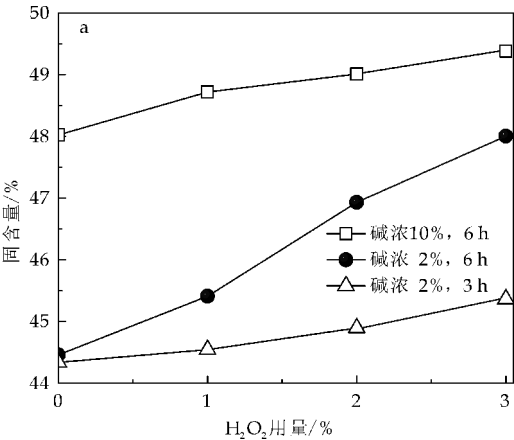
玉米秸秆粉在不同条件下经 H_2O_2 强化碱预处理后, 其提取液中溶出大量半纤维素及降解产物、木质素与抽出物等, 这些溶出物直接影响提取液中的固形物含量. 一般来说, 草类原料中的半纤维素种类主要是聚木糖, 试样经进一步水解, 其主要产物为木糖[17].

图 1 为玉米秸秆粉在不同条件下进行 H_2O_2 强化碱预处理的结果. 由图 1 可知, 预处理提取液的固含量及木糖得率均随过氧化氢用量的增加呈现递增趋势. 这是因为在碱性条件下, H_2O_2 可以更有效地氧化降解木质素, 并且半纤维素也会发生一定程度的水解并溶出小分子碎片. 已有文献报道, H_2O_2 在碱性环境中会电离产生过氧根离子. 虽然过氧根离子的氧化能力远不如 H_2O_2 , 但它对亲电中心具有更高的反应活性, 可以更有效地氧化降解木质素. 确切地说, H_2O_2 只会与木质素降解产生的酚类化合物发生作用使其降解, 而对纤维素几乎无影响[14].

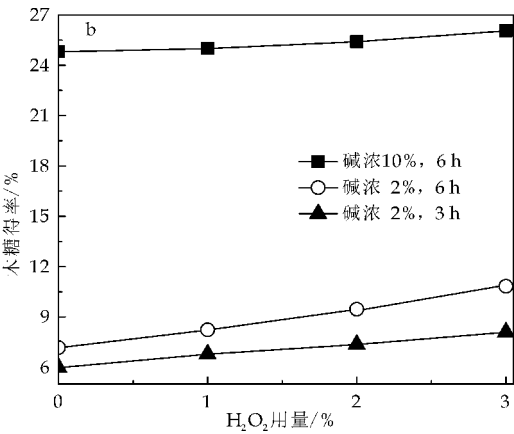
在预处理过程中, NaOH 也会使纤维素产生明显润胀, 降低纤维素结晶度, 且通过脱除木质素及降解半纤维素来提高酶解的有效接触面积, 从而提高酶的可及度[19]. 提取液的糖类组分分析结果表明, 其主要成分为木糖, 几乎不含葡萄糖, 这是因为碱可以有效脱除玉米秸秆结构中的乙酰基, 从而有利于半纤维素的降解. 由图 1(b)可以看出, 在本

研究的 H_2O_2 用量范围内, 当其用量为 3% 时, 木糖得率最高为 26.05%.

进一步分析图 1 中的曲线还可以得知, 当碱浓度为 2% 时, 预处理时间 6 h 与 3 h 相比, 其提取液中固含量及木糖得率均较高, 并且增长幅度随 H_2O_2 用量的增加越来越明显. 这一现象表明, 在 70 °C 下预处理 3 h, H_2O_2 并未分解完全, 继续延长反应时间可进一步强化碱预处理促进木素等降解溶出. 当反应时间为 6 h 时, 碱浓度 10% 的固含量及木糖得率要远远大于碱浓度 2%, 这一现象说明碱浓度的影响较显著.



(a) 提取液固含量



(b) 提取液中总还原糖

木糖得率 = 预处理提取液中木糖 / 原料中总糖; 固含量 = 预处理提取液中固形物 / 原料绝干重. 下同.

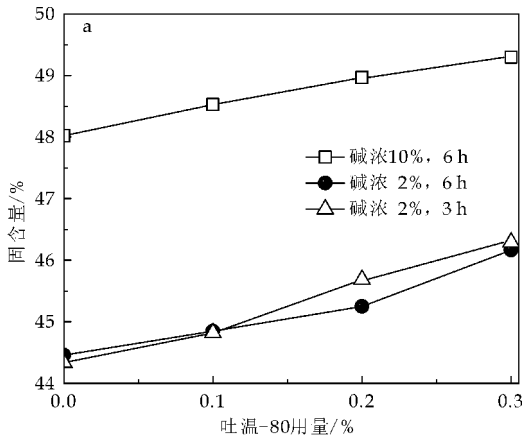
图 1 H_2O_2 强化碱预处理对提取液的影响

2.1.2 吐温-80

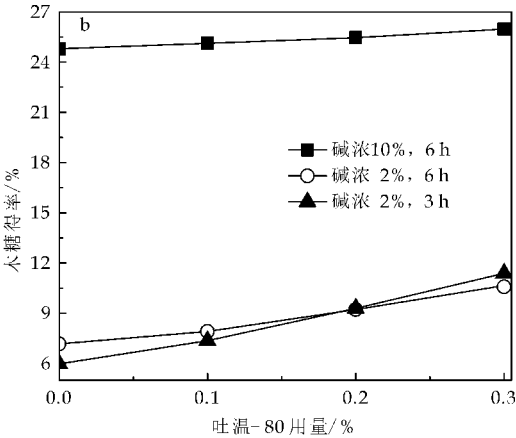
作为非离子表面活性剂, 吐温-80 可用于酶水解过程, 通过降低木质素对纤维素酶的无效吸附, 从而增加纤维素酶与底物的接触, 进而达到提高酶解效率的目的. 本研究将吐温-80 作为助剂应用到碱预处理过程, 主要是因为它能够增强玉米秸秆粉的润湿性, 使碱液更容易渗透其中, 从而进一步促进了木质素的降解[20]. 吐温-80 强化碱预处理促进

酶解糖化的结果见图 2 所示。

由图 2 可知,提取液固含量与木糖得率随吐温用量的变化趋势与图 1 中加入过氧化氢相类似,但当碱浓为 2% 时,反应时间由 3 h 延长至 6 h,其固含量与木糖得率无显著、规律性差异. 图 2(a)表明,在一定范围内,当碱浓、温度及预处理时间一定时,预处理提取液中的固含量(不包含碱)随吐温用量的增加而增加,这是因为非离子表面活性剂吐温-80 同时具有亲水和疏水特性,预处理过程能够有效降低溶液的表面张力,润湿玉米秸秆表面,使得碱液更容易渗透,且表面活性剂还可以有效地从木质素表面分离疏水性降解产物,对木质素降解产生增溶作用^[21,22],从而达到提高木聚糖反应活性的目的;由图 2(b)可以得出,当吐温用量为 0.3% 时,预处理提取液中的木糖得率最高为 25.98%. 与过氧化氢类似,当反应时间为 6 h 时,碱浓 2% 的木糖得率要远远低于碱浓 10%.



(a)提取液固含量



(b)提取液中总还原糖

图 2 吐温-80 强化碱预处理对提取液的影响

2.2 助剂用量对还原糖得率的影响

2.2.1 H₂O₂

图 3 与图 4 分别显示 H₂O₂ 用量对原料失重及还原糖得率的影响. 通过比较图 3 与图 4(b)得

知,两者变化趋势大体一致. 由图 3 可知,原料失重随 H₂O₂ 用量的增加而增加,最高达 99.44%. 碱浓的影响较显著,在其它条件相同时,碱浓 10% 较 2% 其失重增加了 6 个百分点左右. 从图 3 还可发现,当碱浓 2% 时,总体呈现预处理时间 6 h 较 3 h 的原料失重高,但 H₂O₂ 用量为 3% 时除外. 这一方面可能与实验误差有关,另一方面可能由于反应时间的延长导致降解溶出物重新沉积到固形物表面,后者有待进一步研究验证.

图 4(a)结果表明,在一定条件下,酶解总糖得率随 H₂O₂ 用量的增加而增加,这是因为预处理过程中较高的过氧化氢用量更有利于木质素的脱除及半纤维素的降解,使酶解底物的总表面积增加,从而更有利于纤维素酶可及度的提高;由图 4(b)可知,预处理及酶水解过程所得总糖得率之和也随 H₂O₂ 用量的增加而增加,最高得率达 80.64%. 此外,当碱浓 10% 时,过氧化氢用量较低(1%~2%)或 H₂O₂/NaOH 比较低时对总糖得率的影响相对不显著,但当 H₂O₂ 用量增至 3% 时,总糖得率有明显提高. 这表明在过氧化氢强化碱预处理过程中,需要适当提高 H₂O₂ 与 NaOH 的比例,这与碱性过氧化氢漂白相类似.

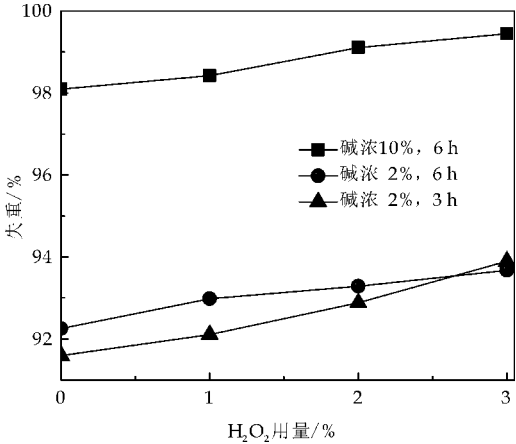
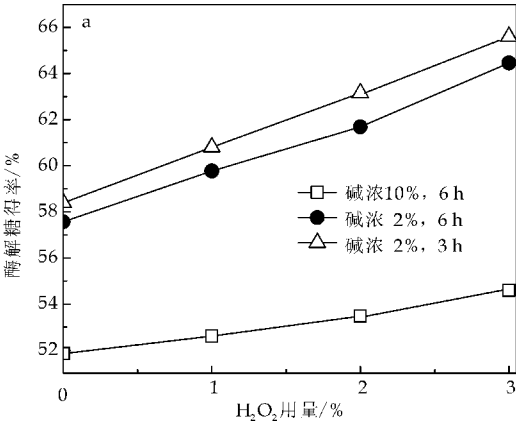
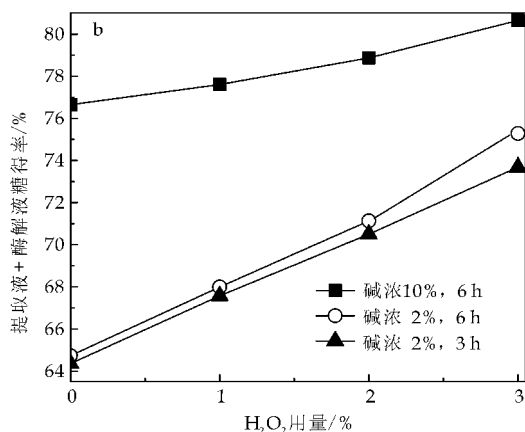


图 3 H₂O₂ 用量对原料失重的影响



(a)酶解总糖



(b) 预处理提取液及酶解液总糖

图 4 H₂O₂ 用量对总糖得率的影响

2.2.2 吐温-80

吐温-80 用量对原料失重及提取液与酶解液中总还原糖得率的影响分别如图 5、图 6 所示。对比分析图 5 与图 6(b) 得知, 与章节 2.2.1 所述类似, 两者变化趋势基本一致。图 5 中的曲线显示, 吐温用量对原料失重具有较显著影响, 原料失重随吐温-80 用量的增加而增加, 最高可达 98.91%。同时, 碱浓的影响也较显著, 碱浓 10% 较 2% 其失重增加了 6 个百分点左右。

由图 6 可知, 与章节 2.2.1 所述 H₂O₂ 的强化效果类似, 酶解总糖得率随吐温-80 用量的增加基本呈上升趋势; 预处理及酶水解过程总糖得率之和随着吐温用量的增加呈上升趋势, 其值可高达 80.89%。图 6(b) 显示, 当碱浓为 10% 时, 添加吐温用量 (0.1%~0.2%) 较低时对总糖得率无显著影响; 而碱浓为 2% 时, 总糖得率随吐温用量的增加明显提高。这说明在吐温-80 强化碱预处理过程中, 适当降低 NaOH 与吐温-80 的比例有利于总糖得率的提高。此外, 当碱浓为 2% 时, 反应时间 3 h 与 6 h 条件下所对应的预处理及酶水解总糖得率之和较为接近。

2.3 两种助剂效果的比较

为比较两种不同助剂强化碱预处理的效果及其对酶水解的影响, 在一定预处理条件下 (碱浓 10%、液比 1:10、温度 70℃、时间 6 h) 以不添加任何助剂作为对照, 与相同条件下添加过氧化氢 (用量 3%) 或吐温-80 (用量 0.3%) 的结果进行对比, 其结果如表 1 所示。

由表 1 数据可知, 添加助剂过氧化氢或吐温-80 后, 预处理提取液与酶解液总糖得率之和提高了 4 个百分点左右 (由 76.65% 提高至 80.64%/80.89%), 其中预处理总糖得率提高了 1 个百分点, 而酶解总糖得率提高了 3 个百分点。

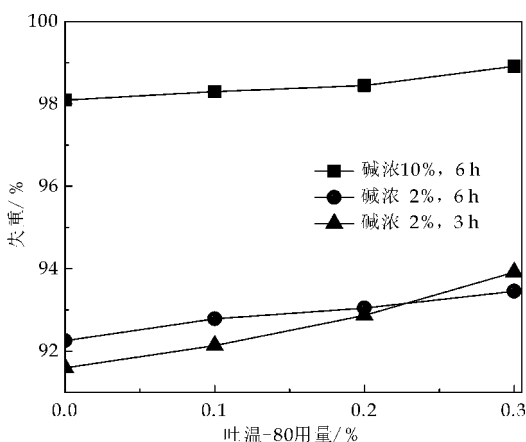
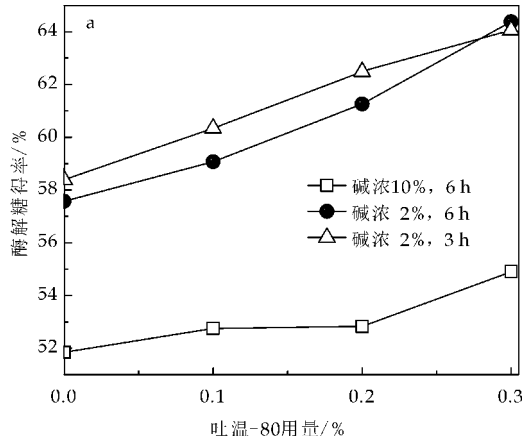
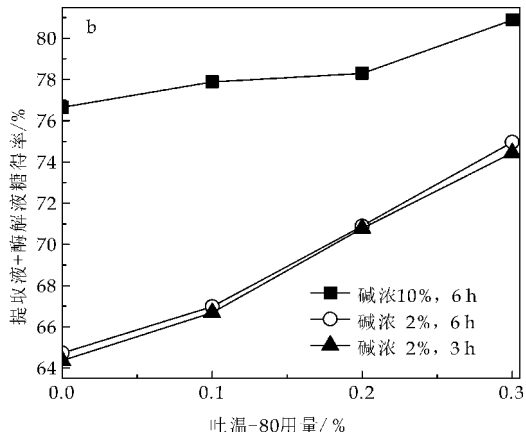


图 5 吐温-80 用量对原料失重的影响



(a) 酶解总糖



(b) 预处理提取液及酶解液总糖

图 6 吐温-80 用量对总糖得率的影响

比较两种不同助剂的实验结果, 可发现 H₂O₂ 用量 3% 与吐温-80 用量 0.3% 强化碱预处理并酶水解后的总糖得率相近, 两者均为 80% 左右。其中, 后者比前者仅高出 0.25 个百分点。综合总糖得率及两种助剂的用量与成本 (按实验室所购买试剂价格折算: H₂O₂ 约 40 元/kg, 吐温-80 约 36 元/kg) 进行分析, 可得出: 吐温-80 强化碱预处理效果相对较好。

表 1 总糖得率对比分析

预处理方式	H ₂ O ₂ 或吐温-80 用量/%	预处理总糖得率/%	酶解总糖得率/%	预处理+酶解总糖得率/%
NaOH	0	24.80	51.85	76.65
NaOH+H ₂ O ₂	3%	26.05	54.59	80.64
NaOH+吐温-80	0.3%	25.98	54.91	80.89

注:其它相同条件为温度 70 ℃、时间 6 h、碱浓 10%、液比 1:10

3 结论

(1)玉米秸秆粉经 H₂O₂ 强化碱预处理过程中,当碱浓、温度及反应时间一定时,预处理提取液的固含量及木糖得率均随 H₂O₂ 用量(0%~3%)的增加而增加,木糖得率最高达 26.05%。在一定范围内,相对较高碱浓有助于固含量及木糖得率的提高。同时,预处理底物的酶解糖得率也随 H₂O₂ 用量(0%~3%)的增加而增加,其最高可达 65.60%(对原料总糖)。

(2)吐温-80 强化碱预处理玉米秸秆粉时,在一定范围内,其提取液固含量及木糖得率均随吐温用量(0%~0.3%)的增加而增加。当预处理条件为碱浓 10%、液比 1:10、吐温-80 用量 0.3%、温度 70 ℃、反应时间 6 h 时,木糖得率最高达 25.98%,此时提取液固含量最高为 49.30%,酶解糖得率最高为 64.38%(对原料总糖),较未添加吐温时提高了 10 个百分点左右。

(3)在一定范围内,H₂O₂ 或吐温-80 用量越高,总糖得率越高,其对应失重也越高,最高总糖得率均在 80%左右,较未添加任何助剂时提高了 4 个百分点左右。此外,碱浓对总糖得率的影响也较显著。综合不同助剂的用量、成本及酶解效果,吐温-80 强化碱预处理效果相对较好。

参考文献

[1] Gray K,Zhao L,Emptage M. Bioethanol[J]. Current Opinion in Chemical Biology,2006,10(2):141-146.

[2] Zaldivar J,Nielsen J,Olsson L. Fuel ethanol production from lignocellulose:A challenge for metabolic engineering and process integration[J]. Applied and Microbiology biotechnology,2001,56(1-2):17-34.

[3] 赵晓玲. 生物质精练技术和生物质能源创新[J]. 中国造纸,2012,31(12):51-53.

[4] 柳 咪,迟聪聪,龚亚辉,等. 木质纤维素酶水解分动力学的研究进展[J]. 中国造纸,2015,34(8):62-67.

[5] Kadam K L,Mcmillan J D. Availability of corn stover as a sustainable feedstock for bioethanol production[J]. Biore-

source Technology,2003,88(1):17-25.

[6] Lee J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol[J]. Journal of Biotechnology,1997,56(1):1-24.

[7] 迟聪聪,柳 咪,龚亚辉,等. 碱预处理对玉米秸秆酶解效果的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(5):13-18.

[8] Yang Xuexia,Chen Hongzhang,Gao Hongliang,et al. Bio-conversion of corn straw by coupling ensiling and solid state fermentation[J]. Bioresource Technology,2001,78(3):277-280.

[9] Pedersen M,Nielsen A V,Meyer A S. Monosaccharide yields and lignin removal from wheat straw in response to catalyst type and PH during mild thermal pretreatment [J]. Process Biochemistry,2010,45(7):1181-1186.

[10] Alvira P,Tomas P E,Ballesteros M,et al. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review [J]. Bioresource Technology,2010,101(13):4851-4861.

[11] Lissens G,Thomsen A B,Baere L D,et al. Thermal wet oxidation improves anaerobic biodegradability of raw and digested biowaste[J]. Environmental Science and Technology,2004,38(12):3418-3424.

[12] 任广跃,毛志怀,李 栋. 秸秆饲用处理及其有效利用的研究进展[J]. 粮食与饲料工业,2004(7):29-30.

[13] 秦伟军,陈叶福,赵焕英,等. 玉米芯碱液预处理条件优化 [J]. 农业工程学报,2010,26(4):248-253.

[14] 赵志刚. 木质纤维素原料预处理及酶解的研究[D]. 山西:太原理工大学,2007.

[15] 黄 涛,程康华,王传槐. 吐温-80 及碱预处理对饲用稻草木质素含量和纤维素酶解产糖的影响[J]. 纤维素科学与技术,2011,19(2):52-58.

[16] Ghose T. Measurement of cellulase activities[J]. Pure and Applied Chemistry,1987,58(2):257-268.

[17] 石淑兰,何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:中国轻工业出版社,2008.

[18] Congcong Chi,Houming Chang,Zhijian Li,et al. A method for rapid determination of sugars from lignocellulose prehydrolyzate[J]. Bioresources,2013,8(1):172-181.

[19] 王金霞,刘温霞. 纤维素的化学改性[J]. 纸和造纸,2011,30(8):31-37.

[20] 王 东,黄 涛,程康华,等. 稻草秸秆碱预处理及酶解糖化研究[J]. 饲料研究,2011(4):38-41.

[21] Qing Q,Yang B,Wyman C E. Impact of surfactants on pretreatment of corn stover[J]. Bioresource Technology,2010,101(15):5941-5951.

[22] Escalante M,Malaver A J R,Araujo E,et al. Effect of surfactants on fenton's reagentmediated degradation of kraft black liquor[J]. Journal of Environmental Biology,2005,26(4):709-718.

【责任编辑:晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0028-04

稀酸预处理对毛竹微结构及其反应特性的影响

娄 瑞, 张安龙, 孙旺生, 李志健, 赵红霞, 王 印

(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: 为了对生物质毛竹的热化学转化特性进行优化, 采用稀酸预处理技术对毛竹进行热降解前期的预处理. 通过 TG 热分析技术和 Coats-Redfern 法对毛竹稀酸预处理前后的热降解特性和热解反应动力学模型进行分析, 并运用 SEM 和 XRD 技术对毛竹的化学微结构进行表征. 研究表明: 经稀酸预处理后, 毛竹的形貌特征和纤维素结晶度发生了变化, 热化学反应活性大大地提高, 热降解反应更加地完全. 此外, 稀酸的加入使毛竹热解反应的活化能明显增大, 且频率因子显著升高.

关键词: 生物质; 毛竹; 预处理; 微结构; 热解动力学

中图分类号: TQ353 **文献标志码:** A

Study on microstructure and reactivity of moso bamboo with dilute acid pretreatment

LOU Rui, ZHANG An-long, SUN Wang-sheng, LI Zhi-jian,
ZHAO Hong-xia, Wang Yin

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

Abstract: To optimize the pyrolysis characteristics of biomass in the proceeding of thermochemical conversion, moao bamboo was subject to the hydrothermal pretreatment with the dilute hydrochloric acid. The pyrolysis behaviors and kinetic model were expressed by TG and Coats-Redfern methods for moso bamboo with acid pretreatment, and its microstructural characteristics was analyzed by SEM and XRD. The results showed that after dilute acid pretreatment moso bamboo took place microstructural revolution, and cellulose crystallinity and thermal chemical reactivity were greatly improved. Moreover, the pyrolysis reaction of moso bamboo with pretreatment carried through completely, and the activation energy for bamboo pyrolysis reaction and frequency factor increased greatly along with the dilute acid was added.

Key words: biomass; bamboo; pretreatment; microstructure; pyrolysis dynamics

* 收稿日期: 2016-02-26
基金项目: 教育部博士学科点科研基金项目 (20136125120003); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目 (14JS011); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目 (201332); 陕西科技大学博士科研启动基金项目 (BJ11-24)
作者简介: 娄 瑞 (1983—), 女, 河南开封人, 讲师, 博士, 研究方向: 木质纤维生物质热化学转化

0 引言

目前,生物质精炼一般要做三大产品,分别为生物质能源、化学品和生物质基材料.其中,生物质能源包括生物乙醇和生物油两个方面.木质纤维生物质一般由纤维素、半纤维素和木质素三大部分组成,三者结构复杂,相互交织,使生物质形成较强的“抗降解屏障”.因此,木质纤维生物质中三大组分的含量组成和物化特性成为生物质能转化过程中主要影响因素.

生物质精炼的关键在于预处理^[1].一方面,在纤维素酶解制取生物乙醇过程中,木质素的存在会降低纤维素酶转化率^[2],纤维素酶通过疏水作用、电荷吸附作用、氢键作用造成对木质素的吸附^[3-5].所以,为更好地将木质纤维生物质转化为生物燃料,预处理工艺是十分必要的.预处理可以改变木质纤维生物质原料的孔隙率和比表面积,此外原料中纤维素的结晶度、木质素的含量与存在形式、半纤维素的含量及预处理过程产生的糖类及其降解产物的种类和浓度等都对酶解效率有着较大影响,这也充分说明选择合适的预处理方法对植物木质纤维素原料酶解至关重要.相关研究表明^[6,7],酸预处理后的生物质原料,其纤维的酶解效果比较好.在稀酸预处理过程中,固体渣和纤维素的得率、半纤维素的降解率和木质素的脱除率是衡量预处理好坏的主要因素^[8].

另一方面,生物质通过生物化学和热化学技术将其转化成为有用的生物燃料和高附加值化学品,其中热化学方法更有效,转化率更高^[9,10].预处理是生物质热化学转化前的加工环节,对生物质的特性产生影响^[11,12],热化学转化之前对生物质进行适当的预处理可以提高和改善产品的收率和品质,从而改变生物质热降解过程及其产物的分布与性质^[13,14].

1 实验部分

1.1 原料的稀酸预处理

毛竹,取自湖南株洲地区,风干,劈成小棒粉碎,筛分留取 40~60 目粒径部分为原料.采用 3 因素 3 水平(L3-3)正交分析法,选取水热温度(30℃、50℃、80℃),反应时间(1 h、3 h、5 h)和预处理溶液浓度(HCl:1%、5%、10%、v/v)为重要影响因素进行预处理正交试验,如表 1 所示.

在固液比为 2 g:100 mL,以固含量减少率为最优评价指标,所得到的毛竹稀酸预处理最优设计条件为:80℃、1 h、5% HCl.此条件下毛竹经稀酸预处理后的固减量 25.12 wt%,即预处理后的

原料得率为 74.88 wt%.

表 1 毛竹稀酸预处理正交设计和分析结果

实验	温度 /℃	时间 /min	酸用量 /%	固减量 /wt%
1	1	1	1	15.75
2	1	2	2	18.90
3	1	3	3	16.92
4	2	1	2	20.20
5	2	2	3	19.78
6	2	3	1	16.08
7	3	1	3	35.99
8	3	2	1	27.97
9	3	3	2	40.15
均值 1	17.19	23.98	19.93	
均值 2	18.69	22.22	26.42	
均值 3	34.70	24.38	24.23	
极差	17.51	2.17	6.48	

1.2 热重分析(TGA)

采用热重分析(Thermogravimetric analysis, 耐驰公司 STA449 F31,德国)技术对毛竹稀酸预处理前后的热降解特性进行表征.试验每次装样约 8~10 mg 至氧化铝坩埚,以升温速率 20 K/min 从初始温度室温 25℃开始,热解至终温 800℃;载气氮气的流量为 40 mL/min,吹扫气氮气的流量为 30 mL/min;真空度保持 10~2 mbar.

1.3 扫描电镜(SEM)分析

样品经压片、喷金处理后,在日本理学公司 S-4800 型场发射扫描电镜仪上采用二次电子分辨率进行毛竹微结构观察.

1.4 X-射线衍射(XRD)分析

XRD 测试使用日本理学公司 D/max2200PC 衍射仪,以步宽为 0.02°进行 3°~40°范围内扫描,采用衍射曲线拟合分峰计算来表征纤维素的结晶度变化.并采用美国 Jade5 分析软件进行自动峰形拟合、多峰分离、峰位标定、半高宽测量、积分强度计算等分析.

2 结果与讨论

2.1 稀酸预处理对毛竹化学组成的影响

预处理前后毛竹原料的成分分析及 C、H 元素分析结果如表 2 所示.从表 2 中可以看出,稀酸预处理改变了毛竹中三大组分的比例,综纤维素和碳元素的含量明显提高,木质素含量下降,H/C 摩尔比值略有减小,氢元素含量几乎无变化,灰分经稀酸预处理后亦有减少.有关研究表明,稀酸预处理在高温下可以将半纤维素降解而溶出,从而提高纤维素酶对原料中纤维素的可及度^[14].

与此同时,稀酸预处理会降低纤维素的结晶度,木质素也会发生聚合作用而形成改性的木质素^[14-16].然而,毛竹的稀酸预处理虽降低了木质素

的含量,却使半纤维素的含量稍有所提高,与文献报道实验结果稍有所差异.

推测原因有以下两个方面,一方面是在于生物质原料的种类,不同种类的原料具有不同的化学结构,这使得其降解机理有差异;另一方面是水热处理温度,本实验的水热处理温度为 80 ℃,稍低于文献采用温度 100 ℃~150 ℃. 基于生物质炭化材料的目标研究,本课题设计了稀酸预处理环节,稀酸预处理改变了生物质中主要组分的含量,势必会对生物质的热解炭化特性有着显著影响.

表 2 预处理前后毛竹的化学组成

	综纤维 素 /wt%	纤维素 /wt%	半纤维 素 /wt%	Klason 木素 /wt%	灰分 /wt%	水分 /wt%	C/%	H/%	H/C 摩尔比
未处理	63.37	44.56	21.28	35.32	3.82	7.88	43.17	6.06	1.68
稀酸预 处理	70.60	48.43	23.15	27.37	2.05	2.56	45.79	6.08	1.59

2.2 稀酸预处理对毛竹热降解行为的影响

稀酸预处理前后毛竹的热失重曲线 TG 和热重微分曲线 DTG 如下图 1 所示. 从 TG 曲线上可知,热解温度在 100 ℃ 以下主要是生物质失水过程,260 ℃~400 ℃ 为生物质发生热降解反应的主阶段,600 ℃ 以上为生物质炭化阶段.

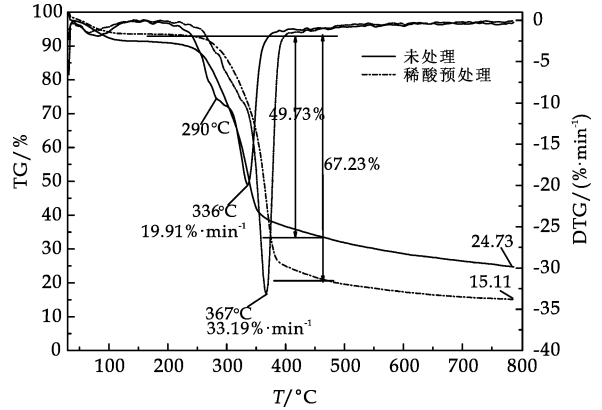


图 1 毛竹的热失重 TG 和 DTG 曲线

稀酸预处理对毛竹热降解过程有着重要影响. 经稀酸预处理后,在毛竹的 DTG 曲线上约 290 ℃ 处的肩峰失重峰消失,在主反应温区内失重量从 49.73% 增加至 67.23%,原料热降解更完全彻底. 此外,最大失重速率从 19.91%·min⁻¹ 提高至 33.19%·min⁻¹,缩短了毛竹热降解时间,加速了热降解过程. 但是,稀酸预处理使毛竹热解反应出现滞后现象,最大失重峰温度从 336 ℃ 推移至 367 ℃,致使主反应温度提高约 30 ℃.

毛竹热解转化率随反应温度的变化趋势如图 2 所示,从图 2 可以看出,经稀酸预处理后毛竹热解反应转化率(即热解反应动力学计算式(1)中的 α 值)得到显著提高,尤其在中低温区(270 ℃~280 ℃)热解反应速率明显提高,大大缩短了主反应区

内的热解时间.

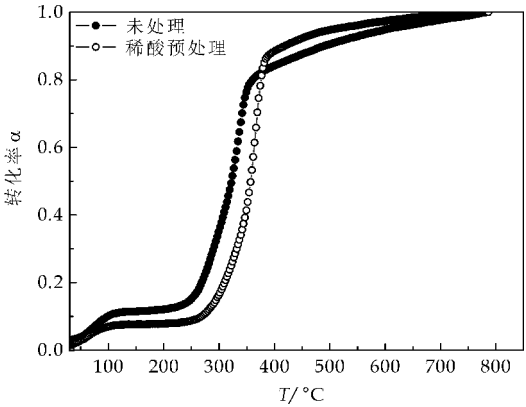


图 2 毛竹热解转化率 α 随反应温度的变化趋势

2.3 稀酸预处理对毛竹热解反应动力学的影响

采用 Coats-Redfern 积分法对生物质热解过程的反应动力学方程进行拟合^[9,17].

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{-E/RT} f(\alpha) \tag{1}$$

式(1)中:反应转化率 $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_\infty)$; m_0, m_∞ 分别为原料初始、最终质量, m 为 t 时刻原料质量; k 为速率常数, $k = A\exp(-E/RT)$; E 为反应活化能, J/mol; A 为频率因子, s⁻¹; R 为气体通用常数, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; $f(\alpha)$ 为分解的固体反应物与反应速率的函数关系.

将升温速率 $\beta = dT/dt$ 带入式(1)中,可得

$$\lg \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \lg \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{2.303RT} \tag{2}$$

将 $\lg \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,求出相应 E 和 A 值.

在升温速率为 20 K/min 时,采用反应级数 $n = 1$ 对毛竹热解的主反应温区(260 ℃~380 ℃)进行表观反应动力学模型的构建,并求解主要的动力学参数. 稀酸预处理前后的毛竹热解反应动力学拟合结果如图 3 所示.

从计算得到的毛竹热解的动力学参数可以看出,毛竹经酸预处理之后,其热解反应的活化能升高,频率因子急剧增大,这正是稀酸预处理后毛竹热解反应出现滞后和热降解速率显著提高的原因. 稀酸预处理后,毛竹在热解反应过程中有了酸的加入,增加了反应活性位,提高了分子间的反应几率,进而使热解速率增大,热降解反应进行地更加完全.

2.4 稀酸预处理对毛竹微结构的影响

由图 4 中毛竹稀酸预处理前后的 XRD 对照谱峰可以看出,二者在 $2\theta: 16^\circ, 22^\circ$ 处均有两个衍射

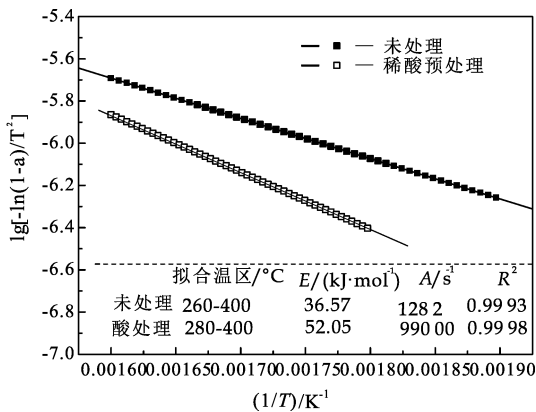


图 3 20 K/min 时毛竹热解反应动力学拟合曲线

峰.但是,经稀酸预处理后,毛竹纤维素的 XRD 衍射峰有一定的变化,在 2θ : 24.7° , 26.5° 和 29.3° 处产生了 3 个较小的明显衍射峰,说明稀酸处理过程有少量结晶生成或结晶重定向. 2θ : 22° 为 002 晶面衍射峰,经稀酸预处理后的 002 晶峰比未经处理的晶峰要高、窄,这说明毛竹经稀酸预处理后的结晶区的层片定向程度较好.

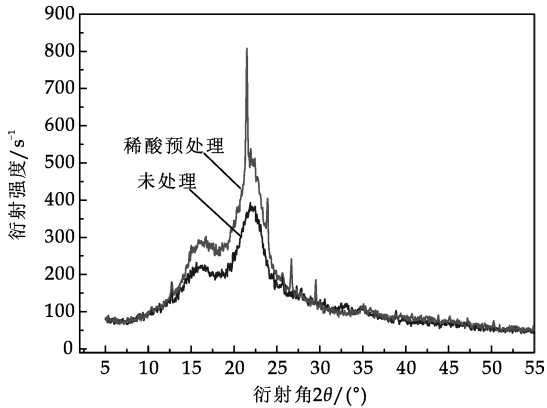


图 4 毛竹化学预处理前后的 X-ray 衍射图

根据 segal 公式计算结晶度^[14,18],经稀酸预处理后毛竹的相对结晶度由原来的 41.21% 提高至 62.35%.稀酸预处理对木质纤维素结晶度的影响具有双重效应,其一是稀酸处理后将无定形区的木质素和半纤维素组分除去,提高了木质纤维素的结晶度;其二是稀酸处理能通过润胀作用解开一些高度结合在一起的结晶结构,使结晶度下降.因而,稀酸预处理过程中本质纤维素结晶度的变化依赖于这两重效应的作用强弱.

毛竹稀酸预处理前后的扫描电镜 SEM 图如图 5 所示.从图 5(a)、(c) 可以看出,未经预处理的毛竹纤维表面相对光滑、平整,且较为致密;图 5(b)、(d) 经稀酸预处理后毛竹的纤维表面结构发生了比较明显的变化,纤维表面发生剥皮现象,出现了较多的裂痕和孔洞,质地疏松,孔隙度和比表面积相对增大.这主要是由稀酸预处理过程中抽出

物的溶出和木质素、少量半纤维素的酸水解等原因引起的.

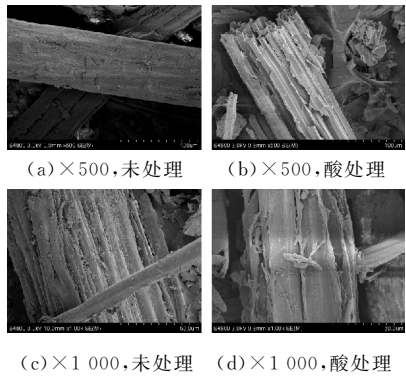


图 5 毛竹化学预处理前后的 SEM 图

3 结论

(1)在水热条件(80°C 、1 h、5% HCl、v/v)下对毛竹生物质进行稀酸预处理.稀酸预处理改变了毛竹生物质的主要化学组成,降低了灰分和水分含量,使其纤维素和半纤维的含量稍有增加,木质素含量明显减少.

(2)稀酸预处理对毛竹的热降解特性具有显著的影响.毛竹经稀酸预处理后,热解反应速率大大地提高,缩短了热解反应时间,且主反应温区范围变窄,热解反应进行地更加完全,热解残余固体量由原来的 24.73% 降低至 15.11%.但是,稀酸预处理使得毛竹热解反应的发生产生滞后效应.

(3)稀酸预处理对毛竹热解反应动力学具有重要影响.通过一级反应模型计算可知,经稀酸预处理后毛竹热解反应的表现活化能升高,频率因子急剧增大.这从分子反应水平上解释了热解反应发生滞后的原因,且反应速率提高与 TG 结果相一致.

(4)稀酸预处理改变了毛竹微观形貌特征,使得毛竹纤维素结晶度提高,纤维表层质地疏松,提高了毛竹热化学反应的反应位点.

参考文献

[1] 孙润仓. 生物质精炼基础研究进展及其重点[C]// 生物质精炼技术与传统制浆造纸工业. 北京: 中国科学技术出版社, 2013: 2-8.

[2] Pan X J. Role of functional groups in lignin inhibition of enzymatic hydrolysis of cellulose to glucose[J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2008, 2(1): 25-32.

[3] Chao Zhang, Xinshu Zhuang, Zhaojiang Wang, et al. Xylanase supplementation on enzymatic saccharification of dilute acid pretreated poplars at different severities[J]. Cellulose, 2013, 20(5): 1 937-1 946.

(下转第 36 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0032-05

羽绒染色工艺技术研究

强涛涛¹, 赵 静¹, 李 娟¹, 王学川¹, 郑书杰², 李梦函¹

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 天津中石油昆仑燃气有限公司, 天津 300000)

摘 要:借鉴毛皮染色工艺制定羽绒染色工艺. 在高温条件下采用红、黄、蓝三种希力 F 系列毛皮染料对羽绒进行染色, 染色后的羽绒经过漂洗、烘干、除尘等工序后, 对其进行水洗, 之后检测水洗废液中的染料含量, 从而确定染料上染率. 分别考察染色温度、染料用量、染色时间、pH、固色剂用量、固色时间等因素对羽绒染色效果的影响, 从而确定出最佳羽绒染色工艺.
关键词:羽绒; 染料; 上染率; 染色工艺
中图分类号:TS959.16 **文献标志码:**A

Study on the down dyeing process

QIANG Tao-tao¹, ZHAO Jing¹, LI Juan¹, WANG Xue-chuan¹,
ZHENG Shu-jie², LI Meng-han¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Petro China Kunlun Gas Co., Ltd., Tianjin 300000, China)

Abstract: The down dyeing process was designed according to the fur dyeing process. The down was dyed with red, yellow and blue dyes from Xi-Li brand at high temperature, respectively. Firstly, the dyed down was treated by rinsing, drying, dusting and other processes, then washed by water, at last, in order to measure the dye-uptake, the dye content in the washing waste was tested. To obtain the optimum process of the down dyeing, the impact of dyeing temperature, dosage of the dyes, staining time, pH, dosage of the fixing agent, fixing time and other factors were investigated.
Key words: down; dyes; dye-uptake; dyeing process

0 引言

羽绒是指禽类生长在表皮上被毛片所覆盖的柔软而纤细的绒毛, 日常生活中所提到的羽绒, 是指在雏鸭、鹅的体表或成鸭、鹅的正羽基部生长的绒毛^[1]. 由多种氨基酸缩合而成的大分子组成, 而这种大分子链间存在着多种键, 如盐式键, 二硫键, 氢键等, 从而形成网状结构, 化学性质较稳定. 羽朊是组成羽绒纤维主要成分的蛋白质, 由多种氨基酸缩合而形成. 组成羽朊的 α -螺旋有 20 多种, 主要存

* 收稿日期:2016-01-11
基金项目:陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08); 陕西科技大学研究生创新基金项目; 无为东隆羽绒制品有限公司羽绒加工工艺项目
作者简介:强涛涛(1980—), 男, 陕西西安人, 副教授, 博士, 研究方向:绿色轻纺助剂

在的 α -氨基酸为谷氨酸、天冬氨酸、胱氨酸等^[2]。

从结构上来看,毛有鳞片层、皮质层、髓质层3个组成部分^[3],它吸收染料的主要部位在皮质层和髓质层中。鳞片层最外层是二十碳脂肪酸和毛发的蛋白质相互结合而形成的二十碳脂肪酸硫代酯,按矩形竖直排列,有疏水的特点,同时鳞片层也是阻碍化料向纤维内渗透的天然“屏障”,有效的减缓了化料渗进^[4]。羽绒纤维的最表面一层是细胞膜,它由甾醇与三磷酸酯双分子层膜组成^[5],薄膜的里层是组成羽绒纤维主要成分的蛋白质,这一层是吸收染料的主要区域,因而可以看出羽绒染色需要的条件比毛皮简单。染料更易进入薄膜中,并且与蛋白质进行反应。

染料是能够使一定颜色附着在纤维上,且不易脱落、变色的物质。染料根据其特点又分为酸性染料、直接染料、活性染料、金属络合染料以及氧化染料。其中直接染料可以直接染棉、丝、麻、毛等各种纤维,因而又叫棉染染料。直接性染料主要是大分子的芳香族磺酸钠盐,还有一些是羧酸钠盐,可以溶于水^[6]。

染料与羽绒纤维结合牢度的检测^[7],主要是探讨被染色的羽绒在使用或加工过程中,经受水洗之后,染料的褪色程度。因而,可以根据染色后的羽绒经水洗后水洗液中染料含量多少来评定染料上染率^[8]。本文研究彩色羽绒工艺技术,将水洗过后的白鸭绒在高温下采用红、黄、蓝三种希力F系列毛皮染料^[9,10]进行染色,再经过漂洗、烘干、除尘等工序后进行耐水洗色牢度检测,使用单因素法通过大量的平行试验讨论染色温度、染料用量、染色时间、pH、固色剂用量、固色时间等因素对染色效果的影响,从而确定羽绒染色的最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

(1)主要试剂:90 纯白鸭绒,无为东隆羽绒制品有限公司;毛皮匀染剂 DL,希力[®]毛皮红 F-2R,希力[®]毛皮黄 F-GY,希力[®]毛皮蓝 F-TB,迪力[®]固色剂 SLO,北京泛博科技有限责任公司;甲酸,AR,上海中试化工总公司。

(2)主要仪器:紫外可见分光光度计,UV1000,莱伯泰科仪器有限公司;水浴恒温振荡器,SHY-2,金坛市金城国胜实验仪器厂;水洗机,烘干机,打包机,小型,杭州良机羽绒设备有限公司;离心甩干机,SS 三足式,张家港市通江机械厂;水浴恒温锅,HH-S,金坛市金南仪器制造有限公司;分析天平,C2001V,奥豪斯仪器(上海)有限公司;电子天平,AWH-SK,凯托称重设备有限公司;标准检验筛,200

目,浙江省上虞市大亨桥化验仪器厂。

1.2 样品准备

为了防止羽绒上的粉尘、脏污等杂质对实验结果的影响,在进行染色实验前应先对所用的羽绒进行清洗。清洗过程由无为东隆羽绒制品有限公司完成,具体操作工艺为:将原毛放入水洗机中加入洗涤剂 and 55 ℃ 的温水,水量直到可以完全浸湿羽绒为止,洗涤 25 min,然后漂洗 10 次,每次大约 6 min,最后加入除臭剂,除臭 5 min 后出毛。羽绒经过甩干,烘干除尘、打包后取绒分为 90% 的白鸭绒作为实验所用样品原料。

1.3 羽绒染色

使用红、黄、蓝三种颜色在不同条件下对羽绒进行染色,染色工艺为:

(1)取经过洗涤操作后的羽绒 35 g,将其装入 3 500 mL 的锥形烧瓶中,加入 1 g 的毛皮匀染剂 DL,将 1.5 L 温度为 75 ℃ (或 70 ℃) 的水加入锥形瓶中,摇晃使得羽绒全部浸湿在液体中,再加入 0.2 g (或 0.25 g) 的希力-F 染料,使得羽绒与染料充分接触后放入数显恒温水浴振荡器中进行染色。染色时间为 30 min (或 40 min),然后用甲酸调节 pH^[11] 至 3.0,再加入 1 g 迪力固色剂 SLO 继续固色 30 min。

(2)将染过色的羽绒经过 200 目的标准筛过滤,然后漂洗 5 次,一次 3 min,洗去浮色之后将羽绒用纱布包好放入三足式离心机中甩干 10 min。

(3)将甩干后的羽绒加入烘干机中烘干 10 min,再转入除尘机中除尘 10 min,然后打包装样以待后续检测。

1.4 染料与羽绒纤维结合牢度测定

取染色后的羽绒 2.5 g,加入 500 mL 蒸馏水,摇晃使其完全浸湿,在水浴振荡器中常温震荡 20 min,用 200 目的筛子过滤,取其过滤出的废水 50 mL 置于比色皿中,将原料羽绒洗过的废水作为空白样,在一定波长下用紫外可见分光光度计检测样品吸光度^[12]。

利用紫外可见分光光度计,在不同染料吸光度最大波长处分别测其吸光度以确定该染料浓度的依据是朗伯-比尔吸收定律^[13,14]。在紫外可见分光光度计下希力[®]毛皮红 F-2R 最大吸收波长为 520 nm,希力[®]毛皮黄 F-GY 最大吸收波长为 400 nm,希力[®]毛皮蓝 F-TB 最大吸收波长为 590 nm。因此,用紫外可见分光光度计测量羽绒水洗液中染料吸光度时,红色染料在波长 520 nm 处测其吸光度,黄色染料在 400 nm 波长处测其吸光度,蓝色染料在 590 nm 波长处测其吸光度。

1.5 优化染色工艺条件

通过单因素试验,分别考察染色温度、染料用量、染色时间、pH、固色剂用量、固色时间对染色效果的影响,优化出最佳染色工艺条件.

2 结果与讨论

2.1 温度对染料与羽绒纤维结合牢度的影响

图 1 为经希力®毛皮红 F-2R、希力®毛皮黄 F-GY、希力®毛皮蓝 F-TB 三种染料染色后羽绒水洗液中染料吸光度随温度变化图.从图 1 可以看出,随着染色温度的升高,经红、黄、蓝三种染料染色的羽绒水洗后水洗液中染料的吸光度降低,也就是说,随着染色温度的升高,染料上染率增大.原因是:温度升高,染料分子运动加快,染料与羽绒混合越均匀,越有利于染料的渗透吸收,使得染料与羽绒纤维的结合更加牢固,因而上染率增大.

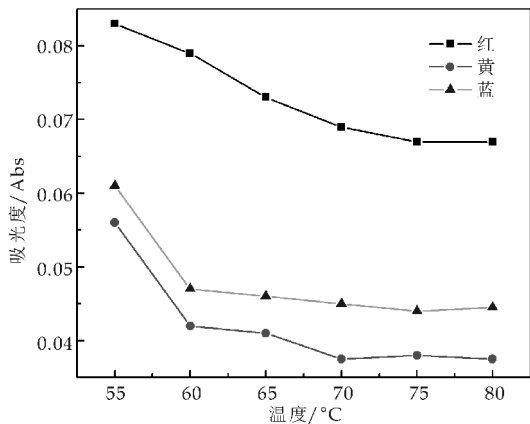


图 1 染色羽绒水洗液中染料吸光度随温度变化图

由 1 图可以看出,红色染料与羽绒纤维的结合牢度随着温度的升高逐渐升高,升高至 75 °C 时趋于平缓,因此选择 75 °C 作为红色染料的最适染色温度.同理,选择 70 °C 作为黄色染料的最适染色温度,选择 75 °C 作为蓝色染料的最适染色温度.

2.2 染料用量对染料与羽绒纤维结合牢度的影响

图 2 为红、黄、蓝三种染料染色后羽绒水洗液中染料吸光度随染料用量变化图.由图 2 可以看出,随着染料用量的增大,红、黄、蓝三种染料染色的羽绒经过水洗后水洗液中染料吸光度逐渐增大.原因是:染料分子与羽绒纤维的结合方式是阴离子的染料分子和羽绒纤维上的氨基结合,当染料增加到一定程度时与羽绒纤维上氨基可作用的点已经被全部占据,剩余的染料分子只能吸附在羽绒表面,没有形成一定的结合,从而未结合的染料易被洗掉^[15].综合羽绒染色后的样品所需的鲜艳程度以及节约染料等因素,确定红色染料的最适染料

用量为 0.25 g/L,黄色染料的最佳染料用量为 0.2 g/L,蓝色染料的最佳染料用量为 0.25 g/L.

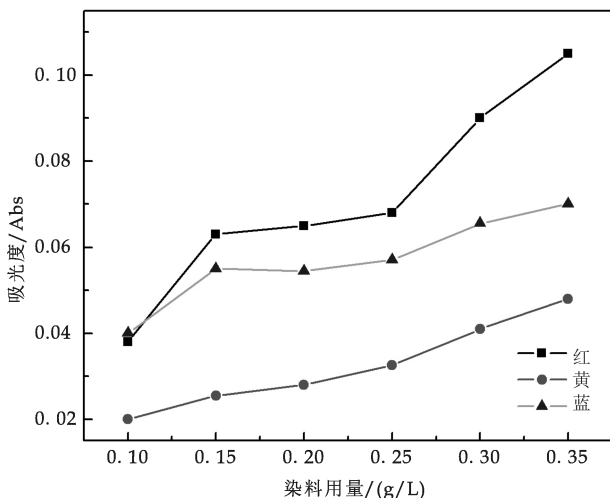


图 2 染色羽绒水洗液中染料吸光度随染料用量变化图

2.3 pH 对染料与羽绒纤维结合牢度的影响

图 3 为红、黄、蓝三种染料染色后羽绒水洗液中染料吸光度随 pH 变化图.由图 3 可以看出,随着 pH 的增大,红、黄、蓝三种染料染色的羽绒经过水洗后水洗液中染料的吸光度逐渐增大,也就是说这三种染料的上染率都是随着 pH 的增大而减小.这是由于染料分子和羽绒纤维的氨基结合,加甲酸降低 pH,可以使得羽绒纤维分子的羧基封闭,从而染料分子与氨基结合更加牢固,且 pH 越低这个作用越明显.图中三条曲线在 pH2.5~3.0 之间变化已经趋于平缓,为节约能源,确定 pH 3.0 作为红、黄、蓝三种染料染色时所需 pH 的最佳操作条件^[16].

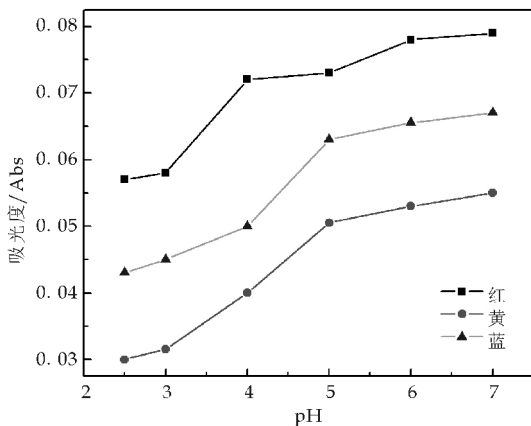


图 3 染色羽绒水洗液中染料吸光度随 pH 变化图

2.4 固色剂用量对染料上染率的影响

图 4 为红、黄、蓝三种染料染色后羽绒水洗液中染料吸光度随固色剂用量变化图.从图 4 可知,

随着固色剂用量的增加,红、黄、蓝三种染料染色的羽绒经过水洗脱色后水洗液中染料的吸光度呈现出先降低后增大的趋势,也就是说这三种染料的上染率都是随着固色剂用量的增大呈先增大后减小的趋势. 原因是:在染色初期,随着固色剂用量的增加,固色剂与染料接触越充分,越有利于固色效果的增强. 固色剂用量继续增加,则固色剂分子一部分与染料分子结合,一部分与蛋白质的羧基结合,继续增加固色剂的量,则它与蛋白质结合的速度大于与染料分子的结合,这样会使得部分染料分子不能被结合而只是依附在羽绒表面,从而造成水洗液中染料分子增加.

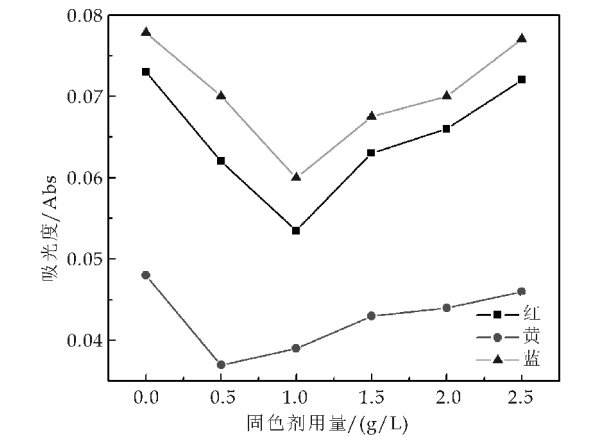


图 4 染色羽绒水洗液中染料吸光度随固色剂用量变化图

由图 4 可以确定出红色染料染色时最佳固色剂用量为 1.0 g/L,黄色染料染色时最佳固色剂用量为 0.5 g/L,蓝色染料染色时最佳固色剂用量为 1.0 g/L.

2.5 染色时间对染料与羽绒纤维结合牢度的影响

图 5 为红、黄、蓝三种染料染色后羽绒水洗液中染料吸光度随染色时间变化图. 由图 5 可知,随着染色时间的延长,红、黄、蓝三种染料染色的羽绒经过水洗脱色后水洗液中染料的吸光度呈先降低后升高的趋势,也就是说这三种染料的上染率都是随着染色时间的延长呈先增大后减小的趋势. 原因是:在染色初期,随着染色时间的延长,染料与羽绒混合的越均匀,羽绒吸附的染料也就越多,越有利于染料与纤维的结合. 继续延长时间,结合不牢固的染料又重新溶解到水里,因此水洗液中的染料浓度又变大了.

由图 5 可以确定红色染料的最佳染色时间是 40 min,黄色和蓝色染料的最佳染色时间均为 30 min.

2.6 固色时间对染料与羽绒纤维结合牢度的影响

图 6 为红、黄、蓝三种染料染色后羽绒水洗液中染料吸光度随固色时间变化图.

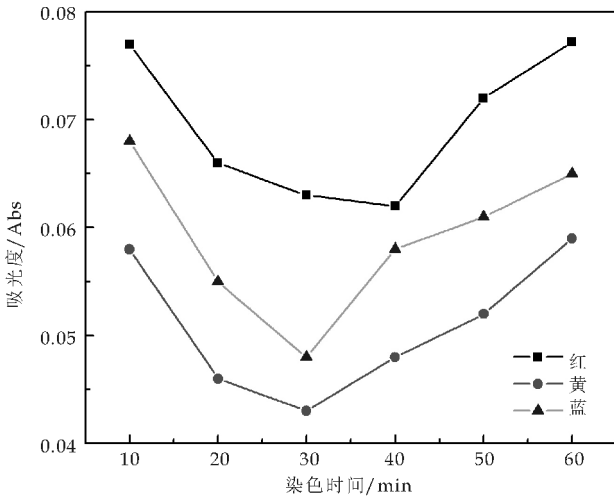


图 5 染色羽绒水洗液中染料吸光度随染色时间变化图

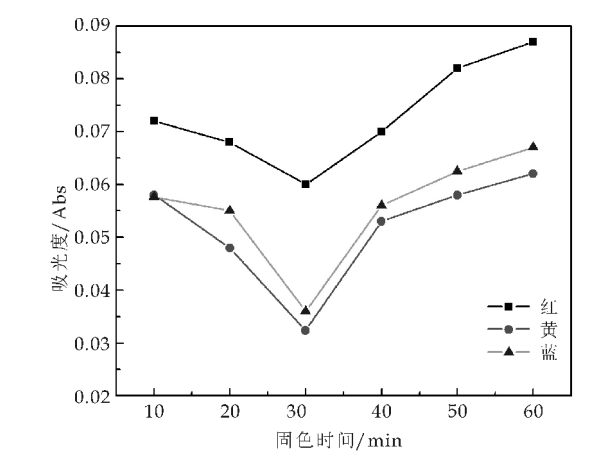


图 6 染色羽绒水洗液中染料吸光度随固色时间变化图

由图 6 可以看出,随着固色时间的延长,红、黄、蓝三种染料染色的羽绒经过水洗后水洗液中染料的吸光度变化呈先降低后升高趋势,也就是说随着固色时间的延长,这三种染料的上染率呈先增大后减小的趋势. 原因是:在染色初期,随着时间的延长,固色剂分散的越均匀,固色剂与染料接触得越充分,越有利于固色效果的增强. 当时间延长至一定程度时,继续延长时间,则结合不牢固的染料又重新溶解到水里,因此水洗液中的染料浓度又变大了.

由图 6 可以确定出红、黄、蓝三种染料的最佳固色时间均为 30 min.

3 结论

希力®毛皮红 F-2R、毛皮黄 F-GY、毛皮蓝 F-TB 三种染料对羽绒染色最佳工艺条件为:

(1)毛皮红 F-2R: 染色温度 75 ℃,染料用量 0.25 g/L,pH3.0,固色剂用量 1.0 g/L,染色时间

40 min, 固色时间 30 min;

(2) 毛皮黄 F-GY: 染色温度 70 ℃, 染料用量 0.20 g/L, pH3.0, 固色剂用量 0.5 g/L, 染色时间 30 min, 固色时间 30 min;

(3) 毛皮蓝 F-TB: 染色温度 75 ℃, 染料用量 0.25 g/L, pH3.0, 固色剂用量 1.0 g/L, 染色时间 30 min, 固色时间 30 min.

参考文献

- [1] 曾 蓉, 赵瑞方, 孙 红. 羽绒分类检测方法探讨[J]. 标准科学, 2009(7): 36-40.
- [2] 金 阳, 李薇雅. 羽绒纤维结构与性能的研究[J]. 毛纺科技, 2000(2): 14-18.
- [3] 程凤侠, 张岱民, 王学川. 毛皮加工原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [4] 刘瑾文, 高希青. 最近染发剂的新进展[C]//2004 年中国化妆品学术研讨会论文集. 广州: 中国香料香精化妆品工业协会, 2004: 41-45.
- [5] 金 阳, 李薇雅. 羽绒等几种天然蛋白质纤维结构和性能的研究[J]. 毛纺科技, 2000(1): 23-26.
- [6] J Carla Boga, Camilla Delpivo, Barbara Ballarin. Investigation on the dyeing power of some organic natural compounds for a green approach to hair dyeing[J]. Dyes and

Pigments, 2013, 97: 9-18.

- [7] GB/T 10288-2003, 羽绒羽毛检验方法[S].
- [8] 陈春侠, 樊理山. 羽绒羽毛检测方法分析[J]. 化纤与纺织技术, 2011, 40(1): 24-26.
- [9] 张 辉, 洪新球, 强西怀. “希力-F”毛皮染料染色性能的研究[J]. 皮革化学与工程, 2007, 17(1): 45-47.
- [10] 王学川, 袁学森, 张铭让. 新型“希力”系列毛皮染料染色性能的研究[J]. 中国皮革, 2000, 29(15): 21-23.
- [11] Justin R. Barone, Walter F. Schmidt. Effect of formic acid exposure on keratin fiber derived from poultry feather biomass[J]. Bioresource Technology, 2006, 97: 233-242.
- [12] 何 华, 倪坤仪. 现代色谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [13] 张晓薇, 王雪岩. 紫外分光光度法测水中染料浓度[EB/OL]. <http://www.docin.com/p-144935177.html>, 2011-03-11.
- [14] 刘约权. 现代仪器分析[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [15] 陈永方, 田 美, 朱 晔. 耐水洗猪服装革的研究[J]. 中国皮革, 1997, 26(2): 13-15.
- [16] 吴少辉, 罗廷顺, 张成桂, 等. pH、无机盐和有机溶剂对美洲大蠊醇提取物中蛋白质稳定性的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(21): 22-24.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 31 页)

- [4] Berlin A, Balakshin M, Gilkes N, et al. Inhibition of cellulase, xylanase and beta-glucosidase activities by softwood lignin preparations[J]. Journal of Biotechnology, 2006, 125(2): 198-209.
- [5] Eriksson T, Borjesson J, Tjerneld F. Mechanism of surfactant effect in enzymatic hydrolysis of lignocellulose[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2002, 31(3): 353-364.
- [6] 付时雨. 棕榈叶鞘细胞酶解糖化性能的研究[C]//生物质精炼技术与传统制浆造纸工业. 北京: 中国科学技术出版社, 2013: 28-34.
- [7] 张 超. SPORL 法与稀酸法对木质生物质预处理效果的研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [8] 王修胜. 木质纤维生物质预处理与水解过程的关键技术研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [9] 辛 芬. 预处理对生物质热解特性影响的试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
- [10] Tan Hong, Wang Shurong, Luo Zhongyang, et al. Pyrolysis behavior of cellulose, xylan and ligin[J]. Journal of Funel Chemistry and Technology, 2006, 34(1): 61-65.
- [11] 谭 洪, 王树荣. 酸预处理对生物质热解规律影响的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(6): 668-672.

- [12] 刘华敏, 马明国, 刘玉兰. 预处理技术在在生物质热化学转化中的应用[J]. 化学进展, 2014, 26(1): 203-213.
- [13] 常景玲, 李 慧. 预处理对作物秸秆纤维素降解的影响[J]. 江苏农业科学, 2006(4): 177-179.
- [14] 陈尚铎, 勇 强, 徐 勇, 等. 稀酸预处理对玉米秸秆纤维组分及结构的影响[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(6): 13-19.
- [15] 方 宏. 生物质稀酸预处理酶水解的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2004.
- [16] 迟聪聪, 柳 咪, 龚亚辉, 等. 碱预处理对玉米秸秆酶解效果的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(5): 13-18.
- [17] 欧阳赣, 单胜道, 罗锡平, 等. 毛竹催化热解动力学研究[J]. 浙江农林大学学报, 2012, 29(5): 680-685.
- [18] Segal L, Greely J J, Martin J R, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer[J]. Textile Research Journal, 1959(29): 786-794.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0037-05

BiFeO₃/CoFe₂O₄ 薄膜的制备及多铁电性能研究

谈国强, 乐忠威, 夏 傲, 任慧君

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:用溶胶-凝胶法在 FTO 衬底上制备了 BiFeO₃/CoFe₂O₄ 复合薄膜,对复合薄膜的微观结构和电学性能进行了表征和测试. 结果表明:复合薄膜中 BiFeO₃ 层中的晶体结构发生畸变,由三方 R3c:H 空间群转变为三方 R3m:R 空间群结构;在 BiFeO₃ 和 CoFe₂O₄ 之间存在明显的界面,两者未发生固相反应;在室温下,BiFeO₃/CoFe₂O₄ 薄膜的饱和磁化值 M_s 为 76.4 emu/cm³,剩余磁化值 M_r 为 40.3 emu/cm³,矫顽场强 H_c 为 1 350 Oe,薄膜表现出宏观磁性. BiFeO₃/CoFe₂O₄ 复合薄膜的强磁性来源于磁性薄膜 CoFe₂O₄.
关键词:BiFeO₃; CoFe₂O₄; 薄膜; 溶胶-凝胶法; 铁磁性能
中图分类号:TB34 **文献标志码:** A

Preparation and multiferroic properties research
of BiFeO₃/CoFe₂O₄ thin films

TAN Guo-qiang, YUE Zhong-wei, XIA Ao, REN Hui-jun

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

Abstract:BiFeO₃/CoFe₂O₄ thin film was prepared by gel-gol on FTO substrates. The micro-structure and electrical properties of thin films were measured and analyzed. Results showed that the structure of BiFeO₃ phase of BiFeO₃/CoFe₂O₄ film was distorted,the space group was changed from R3c:H to R3m:R. There was an obvious interface between BiFeO₃ layer and CoFe₂O₄ layer,and solid phase reaction did not happen between them. At room temperature, $M_s \sim 76.4$ emu/cm³, $M_r \sim 40.3$ emu/cm³, $H_c \sim 1\,350$ Oe of BiFeO₃/CoFe₂O₄ film were measured,which showed the macroscopic magnetism of films. And the ferromagnetic properties were mainly originated from the CoFe₂O₄ layer.
Key words:BiFeO₃; CoFe₂O₄; thin film; ge-gol; multiferroic

0 引言

多铁材料是一种在一定温度范围内同时具有(反-)铁电性、(反-)铁磁性或铁弹性中两种或两种以上性能的多功能材料^[1]. 它对于开发新磁性存储设备、智能传感器和自旋电子技术等具有很好的促进作用,使智能设备对数据具有更快感测、处理和反应能力. 目前,被研究的多铁材料有很多,如 BiFeO₃ (BFO)、BaTiO₃ (BTO)、Pt (ZrTi) O₃ (PZT)、YMnO₃ (YMO)、BiMnO₃ (BMO)、SrTiO₃

* 收稿日期:2016-03-15
基金项目:国家自然科学基金项目(51372145); 陕西科技大学学术带头人团队计划项目(2013xXSD06); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-13); 陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:谈国强(1964—),男,上海人,教授,研究方向:光催化材料、多铁材料

(STO)等。BFO 作为一种典型的单相多铁材料,它的居里温度为 830 ℃,尼尔温度为 370 ℃,由于它们远在室温之上,因此,在室温下 BFO 既具有铁电性,又具有反铁磁性,同时 BFO 的自发极化可以达到 $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。另外它也是一种无铅材料,不会对环境造成污染。BFO 的磁化强度(M)和电极化强度(P)能够发生电磁耦合,可由电场诱导产生磁场,同时磁场又可以诱导电极化,即磁电效应。磁电效应最具有诱惑力的应用是在信息存储方面:由于它把磁化强度和电极化强度等可以表征信息的极化矢量紧密联系起来,这就提供了用不同手段在信息存储介质上读取或写入信息的途径;而进一步结合各种调控手段的优势,就有可能开发出全新概念的新一代信息功能器件,如铁电随机存储器(Fe-RAM)、铁电场效应晶体管(FFET)等^[2],这些功能器件在信息产业上具有巨大的潜在应用价值。这就使得 BFO 材料成为当前多铁材料研究的热点之一。

但是,BFO 中存在严重的漏电现象、较大的矫顽场和存在弱铁磁性,使其难以满足新一代存储器件和其它多功能器件所需要的强磁电耦合。因此,控制漏电流、降低矫顽场以及提高材料的铁磁性能成为了改善 BFO 性能的决定性因素和 BFO 能否大范围使用的关键性问题^[3]。近年来,基于研究人员的研究,开发出了多种方法改善 BFO 薄膜的漏电及弱磁问题。其中离子掺杂是目前提高 BFO 性能最简单和最常用的方法之一,其中包括 A 位掺杂、B 位掺杂以及 AB 位共掺。对于 ABO_3 钙钛矿结构的化合物,影响化合物磁性最重要的参数是 B 位阳离子的 d 轨道状态和由 A 位和 B 位阳离子半径决定的金属-氧-金属键角^[4]。A 离子的半径大小决定晶格的扭曲程度影响材料的铁电极化和磁性结构,B 位离子的 d 轨道状填充状态也直接影响该结构材料的磁性能。另外,BFO 还可以与磁性薄膜进行复合,如 FeFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 等^[5-8]。M Tyagi 等^[9]制备的 $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的饱和磁化强度 M_s 为 $40 \text{ emu}/\text{cm}^3$,剩余磁化强度 M_r 为 $12.8 \text{ emu}/\text{cm}^3$ 。Xian-Ming Liu 等^[10]制备的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-BiFeO}_3$ 的纳米粉体的饱和磁化强度 M_s 为 $20.77 \text{ emu}/\text{cm}^3$,矫顽场为 229 Oe。都使 BFO 薄膜的铁磁性能得到了一定的提高,但是提高幅度仍然不大。

本文采用溶胶-凝胶法在 FTO/glass 基板上制备 $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜,研究复合薄膜中 CoFe_2O_4 层对薄膜物相结构、微观形貌、铁电及铁磁性能的影响。

1 实验部分

1.1 前驱体溶液的制备

用电子天平按照摩尔比为 1 : 2 称取 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,将称量好的原料通过磁力搅拌 2 h,使原料充分溶于乙酸酐和乙二醇甲醚的混合溶剂中,最后室温下静置 12 h 得到 CoFe_2O_4 (CFO)的前驱体溶液。

用电子天平按照摩尔比为 1.05 : 1 (Bi 挥发 5%)称取 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,将称量好的原料通过磁力搅拌 2 h,使原料充分溶于乙酸酐和乙二醇甲醚的混合溶剂中,最后室温下静置 12 h 得到 BiFeO_3 的前驱体溶液。

1.2 薄膜的制备

将 FTO 玻璃分别用洗洁精水、丙酮、乙醇超声震荡清洗 10 min,然后用去离子水清洗。再用 N_2 将 FTO 基片上的水吹干,并放入烘箱内烘干。将 CFO 的前驱体溶液以 4 000 r/min 的转速匀胶 20 s,再在 200 ℃下烤胶 10 min 制得干膜。干膜在 200 ℃的条件下升温至 620 ℃,保温 30 min 后自然冷却。重复此步骤数次得到一定厚度的 CFO 底膜。

在 CFO 底膜上旋涂 BFO 的前驱体溶液,从 200 ℃升温至 550 ℃,保温 10 min 后冷却。重复数次得到一定厚度的 BFO/CFO 复合薄膜。在制得的薄膜表面溅射 Au 电极,285 ℃下退火后随炉冷却。最后进行性能的测试。

1.3 薄膜的性能测试

采用 D/max-2200X 型射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD)鉴定薄膜的物相, 2θ 的测量范围为 $15^\circ \sim 70^\circ$;采用 Raman 光谱仪研究薄膜化学键的震动;采用 S4800 扫描电子显微镜(SEM)对薄膜样品的表面和横截面的结构进行表征;采用 TF-Analyzer 2000 铁电测试仪测试薄膜的电滞回线;采用 MPMS-XL-7 型超导量子干涉磁强计来测试室温下薄膜样品的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 CFO、BFO、BFO/CFO 薄膜的物相分析

图 1 为 CFO 薄膜、BFO 薄膜和 BFO/CFO 薄膜的 XRD 图。可看出 CFO 薄膜在 2θ 为 30.1° 、 35.4° 、 43.4° 、 57.1° 和 62.8° 出现了明显的衍射峰,对应 CFO (JCDPS No. 22-1086) (220)、 (311) 、 (400) 、 (511) 和 (440) 晶面的特征峰,表明制得的 CFO 薄膜为立方尖晶石结构,属于 $\text{Fd-}3m$ (227)空间点群;BFO 薄膜在 2θ 为 22° 、 32° 、 39° 、 46° 和 57° 的衍射峰与 BFO 标准卡片(JCDPS No. 86-1518)符合,且在 32° 可以看到 (104) 和 (110) 晶面所对应的双衍射峰,而在 39° 和 57° 由于 (006) 和 (202) 晶面、 (018) 和 (300) 晶面对应的分裂衍射

峰存在一定程度上的合并,看不到(006)晶面、(018)晶面对应的衍射峰,BFO薄膜具有三方结构,属于R3c:H空间群.对于BFO/CFO复合薄膜,其在 2θ 为 30.1° 、 35.4° 、 43.4° 、 57.1° 和 62.8° 处衍射峰归属于CFO(JCDPS No. 22-1086)特征峰,说明CFO的结构保持不变;在 2θ 为 32° 、 39° 和 57° 衍射峰归属于BFO(JCDPS No. 72-2112)特征峰,并且在 32° 处的(104)和(110)晶面所对应的衍射峰发生了合并,而在 39° 和 57° 附近的(006)和(202)晶面、(018)和(300)晶面对应的衍射峰则发生了分离,表明BFO属于R-3m(166)空间群三方结构,它的结构发生了畸变,并且在 2θ 为 28° 出现归属于立方结构Bi₂O₃(JCDPS No. 52-1007)的特征峰,说明BFO/CFO复合薄膜中BFO的结构发生畸变与立方结构Bi₂O₃生成有关.

上述结果说明:在FTO衬底制备结晶度良好的尖晶石结构的CFO薄膜后,再旋涂在BFO薄膜,BFO薄膜的晶体结构由R3c:H空间群的三方结构畸变为R-3m(166)空间群三方结构.

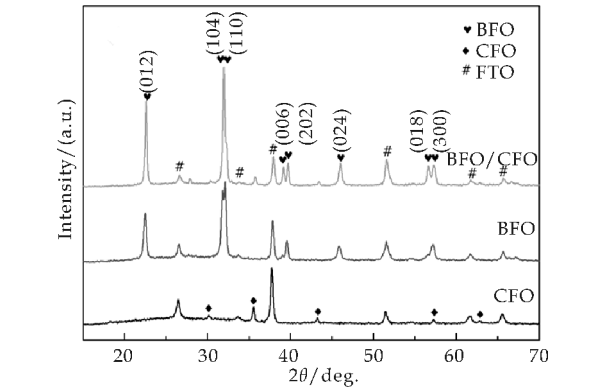


图 1 CoFe₂O₄、BiFeO₃ 和 BiFeO₃/CoFe₂O₄ 复合薄膜的 XRD 图

图 2 为 CFO、BFO、BFO/CFO 薄膜的 Raman 光谱图.从图 2 中可知,CFO 薄膜在 312 cm^{-1} 、 477 cm^{-1} 、 574 cm^{-1} 、 628 cm^{-1} 、 696 cm^{-1} 振动模对应为 E_g 、 T_{2g} 、 T_{2g} 、 T_{2g} 、 A_{1g} 的 5 个特征振动模,这种

特征振动模式与 Y Y Luo 等^[11]报道的 Raman 光谱分析是一致的,说明制备的 CFO 为立方尖晶石结构.

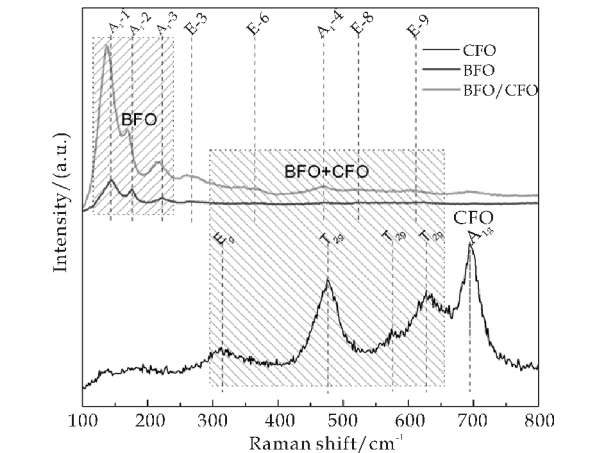


图 2 CoFe₂O₄、BiFeO₃ 和 BiFeO₃/CoFe₂O₄ 复合薄膜的 Raman 光谱

BFO 薄膜在 143 cm^{-1} 、 176 cm^{-1} 、 222 cm^{-1} 、 265 cm^{-1} 、 366 cm^{-1} 、 469 cm^{-1} 、 525 cm^{-1} 、 609 cm^{-1} 振动模分别对应为 A_1-1 、 A_1-2 、 A_1-3 、 $E-3$ 、 $E-6$ 、 A_1-4 、 $E-8$ 和 $E-9$ 振动模,其特征峰位置与文献报导的三方相块体和薄膜态 BiFeO₃ 非常接近^[12,13],也表明 BFO 薄膜为三方相结构.

对于 BFO/CFO 薄膜,在低频下,可以观察到 BFO 薄膜在 138 cm^{-1} 、 169 cm^{-1} 、 217 cm^{-1} 处有三个明显且强度较大的 A_1 振动模式,它们对应于 BFO 中的 Bi—O 键^[14].而 BFO/CFO 中的三个 A_1 振动模式相对于 BFO 而言发生偏移,且强度增加较多,说明了复合薄膜中的 BFO 中 Bi—O 键发生了变化,而在 250 cm^{-1} 到 800 cm^{-1} 区域内,BFO/CFO 的振动模式峰的强度很小,即使是 695 cm^{-1} 下 CFO 的最强振动模式也是如此.这主要是因为一方面 BFO 的厚度大约是 CFO 厚度的 3 倍,导致测量中获得 CFO 的信号较弱,强度远低于 BFO 的信号.另一方面就是 BFO 和 CFO 的晶格失配^[9].

表 1 CFO、BFO 和 BFO/CFO 薄膜的 XRD 数据 Rietveld 精修结果

样品	晶体结构	空间群	晶格参数	R-因子/%
CFO	立方结构	Fd-3m	$a=b=c=8.388\ 21\ \text{\AA}$	$R_w=10.21$
			Volume= $590.21\ \text{\AA}^3$	$R_{nb}=15.64$
BFO	三方结构	R3c:H	$a=5.576\ 14\ \text{\AA}$	$R_w=11.47$
			$c=13.864\ 97\ \text{\AA}$	$R_{nb}=14.20$
BFO/CFO	三方结构(BFO)	R3m;R(39.7%)	Volume= $373.35\ \text{\AA}^3$	$R_b=8.55$
	立方结构(CFO)	Fd-3m(53.8%)	$a=b=c=3.956\ 02\ \text{\AA}$	$R_w=11.89$
	立方结构(Bi ₂ O ₃)	Fm;3m(6.5%)	Volume= $61.91\ \text{\AA}^3$	$R_{nb}=15.10$
			$a=b=c=8.356\ 50\ \text{\AA}$	$R_b=8.86$
			Volume= $583.54\ \text{\AA}^3$	
			$a=b=c=5.554\ 17\ \text{\AA}$	
			Volume= $117.34\ \text{\AA}^3$	

为了进一步确定薄膜的结构发生了转变,对薄膜的 XRD 进行 Rietveld 精修,结果如图 3 和表 1 所示.通过精修发现 CFO 薄膜是立方结构,属于 $Fd-3m$ 空间点群;BFO 薄膜是三方结构,属于 $R3c:H$ 空间点群;BFO/CFO 复合薄膜中的 CFO 仍然为立方结构,属于 $Fd-3m$ 空间点群,而 BFO 仍然为三方结构,但属于 $R3m:R$ 空间点群.从表 1 可以看出,BFO/CFO 复合薄膜中 BFO 的晶胞参数发生大幅度的减小,这也验证了 Raman 光谱中 Bi—O 键的变化,表明 BFO 在与 CFO 复合后,CFO 的结构并未发生变化,BFO 的结构发生了明显的畸变,很好的印证了 XRD 和 Raman 分析中得到的结论.

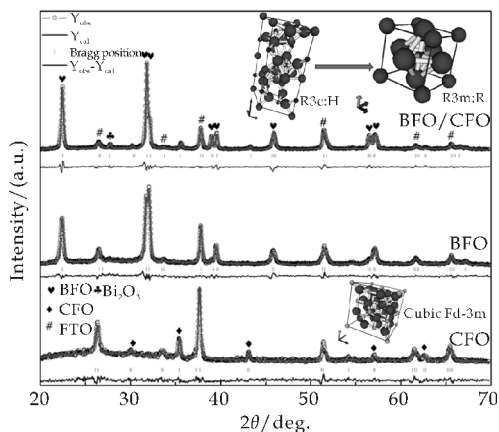
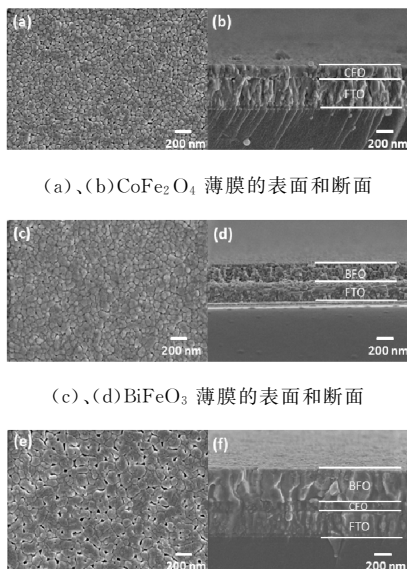


图 3 CoFe_2O_4 、 BiFeO_3 和 $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的 XRD 精修图
(插图为薄膜的晶胞结构)

2.2 CFO、BFO、BFO/CFO 薄膜的微观形貌分析

图 4 为 CoFe_2O_4 、 BiFeO_3 和 $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 薄膜的表面和断面 SEM 图. CFO 的表面孔隙较少较小,晶粒间结合的较为致密,晶粒尺寸非常均匀,直径在 $50\sim 80\text{ nm}$ (如图 4(a)所示). CFO 层与 FTO/glass 基板有明显的界面,CFO 层的厚度大约为 170 nm (如图 4(b)所示). BFO 薄膜的晶粒尺寸均匀,晶粒间的孔隙较少,没有明显的大气孔(如图 4(c)所示),薄膜的厚度在 400 nm 左右(如图 4(d)所示). BFO/CFO 薄膜中有较大的晶粒尺寸以及较多气孔(如图 4(e)所示).相对于 BFO 薄膜,BFO/CFO 薄膜中的 BFO 层的致密度较差,晶粒尺寸不均匀,造成这一现象是因为 BiFeO_3 与 CoFe_2O_4 失配产生应力,影响上层 BiFeO_3 薄膜的发育. BFO 的厚度为 500 nm , BFO/CFO 复合薄膜的总厚度为 670 nm (图 4(d)). 并且 BFO、CFO、FTO/glass 之间存在明显的界面,说明 BFO 与 CFO、CFO 与 FTO/glass 之间并没有因为 BFO 的结构畸变而发生反应,它们的晶粒在各自的区域内良好的生

长.



(a)、(b) CoFe_2O_4 薄膜的表面和断面
(c)、(d) BiFeO_3 薄膜的表面和断面
(e)、(f) $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的表面和断面
图 4 薄膜的表面和断面的 SEM 图

2.3 BFO/CFO 复合薄膜的多铁性能分析

$\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 薄膜室温下的电滞回线如图 5(a)所示.可以看出,当电场大于 220 kV/cm 时,BFO/CFO 薄膜就被击穿,说明表面的 BFO 薄膜的抗击穿能力很弱.随着外加电场的增加,BFO/CFO 薄膜没有出现饱和的电滞回线.造成这种现象有两点原因:一是因为 BFO 薄膜的抗击穿能力较差,它存在较大漏电流,在外加电场不断增大的情况下,薄膜发生电流泄漏,造成薄膜两侧真实的电场强度小于所加的电场强度,从而使得薄膜不能得到充分的极化,也就不能测到 BFO 薄膜的真实极化和得到饱和的电滞回线.二是由于 Bi_2O_3 相的产生,使上层薄膜中的缺陷增多,导致漏电流增加.从图 5(a)插图中可以知道在 460 kV/cm 的电场下 BFO 的剩余极化值只有 $1.0\text{ }\mu\text{C/cm}^2$,和 CFO 复合后,薄膜的剩余极化值仍小于 $2.0\text{ }\mu\text{C/cm}^2$,可见 CFO 薄膜层对 BFO 薄膜的铁电性的提高并不大.

室温下测得 BFO/CFO 薄膜的磁滞回线如图 5(b)所示.从图中可以看出,BFO/CFO 薄膜的饱和磁化强度为 76.4 emu/cm^3 ,剩余磁化强度为 40.3 emu/cm^3 ,矫顽场强为 $1\text{ }350\text{ Oe}$.而相同条件下得到的 BFO 的饱和磁化强度为 0.7 emu/cm^3 ,剩余磁化强度小于 0.2 emu/cm^3 .可以知道,BFO 和磁性薄膜 CFO 复合后,薄膜的铁磁性得到了极大的提高,磁性是 BFO 的 100 多倍.图 5(c)是在相同条件下测得 CFO 的磁滞回线.可以清楚的知道 CFO 的饱和磁化强度为 288.9 emu/cm^3 ,剩余

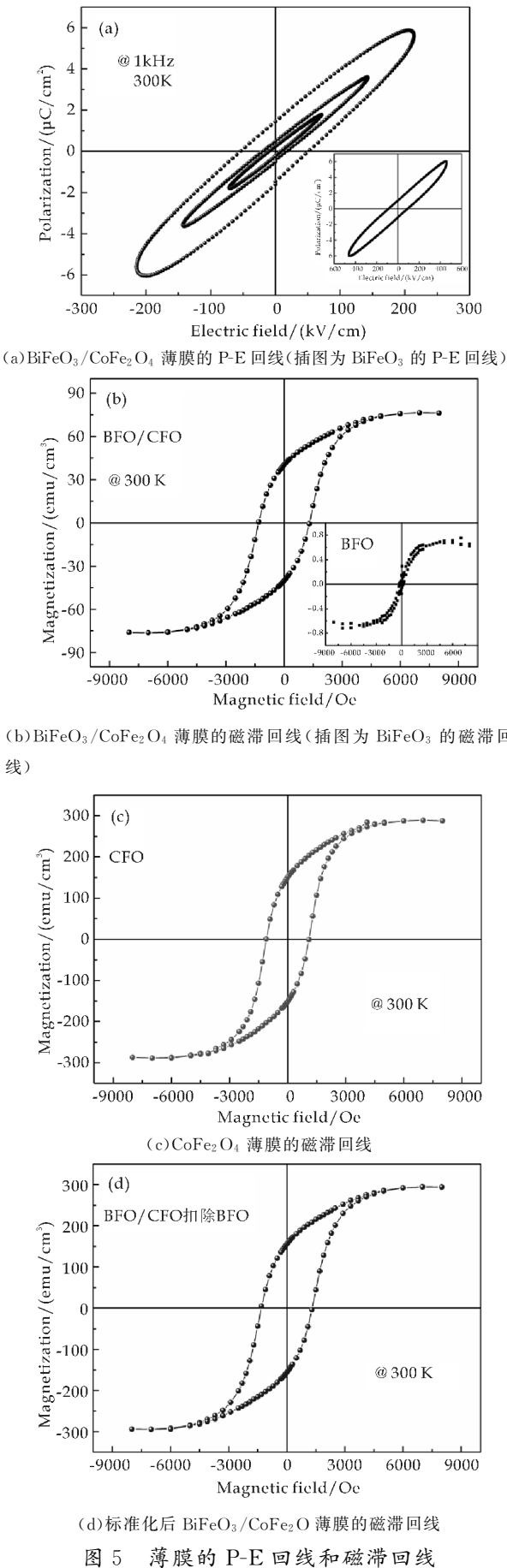


图 5 薄膜的 P-E 回线和磁滞回线

磁化强度为 151.4 emu/cm³, 矫顽场强为 1150 Oe. 通过对比可以发现, CFO 薄膜的饱和磁化值和剩余磁化值大约是 BFO/CFO 薄膜的三倍, 而 CFO 层的厚度只是 BFO/CFO 薄膜厚度的三分之一. 因此为了确定 BFO/CFO 薄膜的磁性是否来源于磁性层的 CFO 薄膜, 对 BFO/CFO 薄膜的磁性做标准化的处理, 即在进行计算时将 BFO 所对应的部分去掉, 只计算 CFO 所占的部分. 图 5(d) 为扣除 BFO 部分所得的标准化后的磁滞回线. 图中显示: 饱和磁化强度为 294.6 emu/cm³, 剩余磁化强度为 156.0 emu/cm³, 矫顽场强为 1 350 Oe. 这一结果与 CFO 薄膜的磁性相近, 也就说明 BFO/CFO 薄膜较好的磁性来源于 CFO 薄膜.

3 结论

(1) 引入 CoFe₂O₄ 层后, 上层 BiFeO₃ 薄膜的晶体结构发生畸变, 由三方结构 R3c:H 空间点群转变为三方结构 R3m:R 空间点群;

(2) BiFeO₃/CoFe₂O₄ 复合薄膜表面的 BiFeO₃ 层的晶粒尺寸较大且气孔较多. 在 BiFeO₃ 和 CoFe₂O₄ 之间存在明显的界面, 两者并未发生固相反应;

(3) BiFeO₃/CoFe₂O₄ 薄膜的饱和磁化值为 76.4 emu/cm³, 剩余磁化值为 40.3 emu/cm³, 矫顽场强为 1 350 Oe; BiFeO₃/CoFe₂O₄ 复合薄膜的强磁性来源于磁性薄膜 CoFe₂O₄.

参考文献

[1] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures[J]. Science, 2003, 299: 1 719-1 722.

[2] 李金桂, 肖定全, 朱建国, 等. 现代表面工程设计手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.

[3] 满秋娟. 铜系元素掺杂 BiFeO₃ 薄膜的生长模式与性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2014.

[4] 罗丽荣. 离子掺杂铁酸铋的结构和性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.

[5] 刘晓芬. 多铁性 BiFeO₃ 薄膜和 Fe₃O₄/BiFeO₃ 复合薄膜的结构、磁性和铁电性[D]. 天津: 天津大学, 2012.

[6] Y Lin, P Kang, H B Yang, et al. Preparation and characterization of La_{0.1} Bi_{0.9} FeO₃/CoFe₂O₄ nanocomposite powders[J]. Ceram. Int., 2015, 41: 6 079-6 083.

(下转第 50 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0042-04

Ba₃Y(BO₃)₃:Eu³⁺ 的水热合成及发光性能

史永胜, 姜佳敏, 周翠翠

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用水热法通过控制水热温度、保温时间和 Eu³⁺ 掺杂浓度, 合成了 Ba₃Y(BO₃)₃:Eu³⁺ 荧光粉. 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和荧光光谱分析(PL), 对所
得样品的结构、形貌和发光性能进行表征. 结果表明:在 399 nm 近紫外光的激发下, Eu³⁺ 的特
征峰位于 595 nm, 615 nm, 695 nm 和 710 nm, 对应于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀→⁷F_J (J=1, 2, 3, 4) 之间的
电子跃迁, 其中 615 nm 发射峰明显强于 595 nm 发射峰, 说明 Eu³⁺ 是处在无反演对称中心的
格位. 在水热温度 180 ℃、煅烧保温时间 4 h、掺杂浓度 3 mol% 时, 荧光粉的发射峰强度比
I_{615 nm}/I_{595 nm} 的值为 4, 说明获得的荧光粉发光性能较好.

关键词:白光 LED; 红色荧光粉; 硼酸盐; 发光性能

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

Hydrothermal synthesis and luminescence properties
of Ba₃Y(BO₃)₃:Eu³⁺

SHI Yong-sheng, JIANG Jia-min, ZHOU Cui-cui

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

Abstract: Eu³⁺ doped Ba₃Y(BO₃)₃ phosphors were synthesized via hydrothermal process by
adjusting the hydrothermal temperature, holding time and the doped concentration of Eu³⁺.
The structures, morphology and luminescence properties of the as-prepared samples were
characterized by the X-ray powder diffraction(XRD), scanning electron microscopy (SEM)
and photoluminescence (PL). The results demonstrated that the obtained Ba₃Y(BO₃)₃ phos-
phors can be effectively excited by 399 nm. The emission peaks of the phosphor are centered
at 595 nm, 615 nm, 695 nm and 710 nm originating from characteristic of the transitions ⁵D₀
→⁷F_J (J= 1, 2, 3, 4) of Eu³⁺ ions, respectively. The peak around 615 nm is stronger than that
of 594 nm and the ratio of I_{615 nm}/I_{595 nm} is 4, showing that Eu³⁺ ions site at lattice without the
center of inversion symmetry. The optimum hydrothermal temperature, calcination holding
time and Eu³⁺ doping concentrations required for maximum PL emission are 180 ℃, 4 h and
3%, respectively.

Key words: white-light LED; red phosphor; borate; luminescence properties

* 收稿日期:2016-02-21
基金项目:国家自然科学基金青年项目(51302161)
作者简介:史永胜(1964—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:LED显示技术、新材料开发

0 引言

白光 LED 是新一代固体发光系统, 具有体积小、发光效率高、节能环保等优点^[1]. 目前, LED 实现白色发射主要有以下 3 种方案: (1) 将红、绿、蓝 3 种芯片组装在一起来实现白光发射; (2) 蓝色 LED 芯片和可被蓝光有效激发的黄光荧光粉结合组成的白光 LED; (3) 近紫外光 LED 芯片和可被近紫外光有效激发而发射红、绿、蓝三基色荧光粉结合得到白光 LED^[2-4]. 但是因为在 LED 的制备和应用中影响因素复杂, 发射光谱里红光成分相对较少, 相关色温 (CCT) 高, 显色指数 (CRI) 较低, 发光性能不理想^[5,6]. 为此, 寻找一种能被近紫外光有效激发、发光效率高、成本较低的红色荧光粉是很有必要的.

目前, 可用于白光 LED 的三基色荧光粉主要有: 铝酸盐, 硫化物, 硅酸盐和氮化物. 但是因为硅酸盐、铝酸盐以及氮化物, 需要高温 (通常大于 1 500 °C)、高压条件合成, 对于红色硫化物, 则易潮解. 硼酸盐基质荧光粉因具有烧结温度低、合成简便、发光强度高优点, 被认为是很有价值的发光基质^[7,8]. 近年来, 以 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 为基质, 通过掺杂稀土离子的荧光粉体因其发光性能卓越而受到研究者的高度关注^[9-11]. 杨志平等^[12] 研究发现, 当 Eu^{3+} 掺杂摩尔分数为 2% 时, $\text{Ba}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光亮度最高. Li P L 等^[13] 发现, 随着 Eu^{3+} 的增加, $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉发光强度有先增加后减小的趋势. Meng X L 等^[14] 利用固相法合成 $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3:\text{Nd}$ 粉末发现荧光粉在约 273 nm 处都有一个很强的激发峰, 是由于 O^{2-} -稀土离子电荷跃迁正好与 BO_3^{3-} 基团低能级重叠, 增加了其激发强度. 但是, 传统的高温固相法合成的荧光粉会产生团聚, 在研磨过程中会破坏荧光粉表面, 导致发光强度下降^[15], 水热法可制备高纯度、小粒径、分布均匀的荧光粉^[16]. 目前已经有关于用水热法合成 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 材料, 而关于水热法合成 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉及其发光性质的研究至今鲜有报道.

本文采用水热法制备出了 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉, 研究了其不同水热温度、水热时间、保温时间下的激发光谱和荧光发射特性, 测定材料的物相结构并揭示了 Eu^{3+} 掺杂浓度对材料发光性能的影响.

1 实验部分

1.1 样品制备

(1) 试剂: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_3BO_3 , 分析纯, 西安市雁塔化学试剂厂; NaOH , 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 天津市登峰化学试剂厂; Y_2O_3 , Eu_2O_3 (99.99%), 国药集团化学试剂有限公司.

(2) 制备: 按照化学计量比称取原料, 将称量好的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaOH 和 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别用去离子水配成 100 mL 溶液. 将 NaOH 溶液和 BaCl_2 溶液依次倒入硼砂溶液中, 不断搅拌使其均匀反应, 随着时间的延长出现白色沉淀, 经洗涤、离心、干燥得到偏硼酸钡. 称量 Y_2O_3 置于烧杯中, 再逐滴加入硝酸溶解, 得到 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 Y_2O_3 的混合溶液. 将制备得到的 BaB_2O_4 和 H_3BO_3 及 Eu_2O_3 放到水热釜内衬中, 依次加入 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 Y_2O_3 混合液到水热釜内衬, 加入少量去离子水进行搅拌. 其中 Eu_2O_3 的含量控制在 0~4% 之间. 最后利用 NaOH 溶液进行 pH 调试, 使溶液 pH 成中性. 水热时间 6 h, 水热温度在 160 °C~200 °C, 煅烧保温时间在 4~12 h 范围内反应. 经研磨后得到粉末状产物.

1.2 样品表征

采用日本理学公司 D/max-2200pc 型 X 射线粉末衍射仪, 测试荧光粉的结构, X 源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 工作管压 40 kV, 扫描范围 15°~70°, 扫描步长 0.02°, 扫描速度 4°/min.

采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM), 测试荧光粉的形貌和尺寸, 加速电压为 1 kV, 二次电子图像的分辨率为 2 nm.

采用日立 F-4600 型荧光光谱仪测量固体荧光粉的激发光谱和发射光谱. 所有测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 物相分析

图 1 为不同水热温度下所得样品 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 X 射线 (XRD) 谱. 从图 1 可以看出, 水热温度为 160 °C 时, 所得产物的 XRD 谱线与 $\text{Ba}(\text{B}_2\text{O}_4)$ 标准卡片 (JCPDS NO. 70-4884) 吻合, 表明水热反应温度过低, 未生成目标产物. 水热温度为 180 °C 时, 所得样品粉末的 XRD 衍射峰值的数据与标准卡 (JCPDS NO. 51-1849) 的数据一致. 当水热温度为 200 °C 时, 主峰位置有所偏移.

3% Eu^{3+} 掺入 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 时,X 射线衍射结果表明,没有出现新的衍射峰,说明少量 Eu^{3+} 的掺入并未影响 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 物相的形成,所以选择 180 $^{\circ}\text{C}$ 作为水热温度.

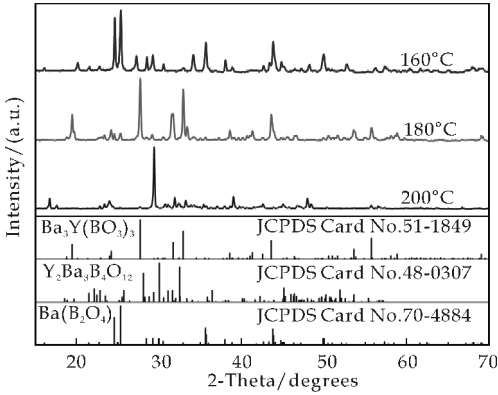
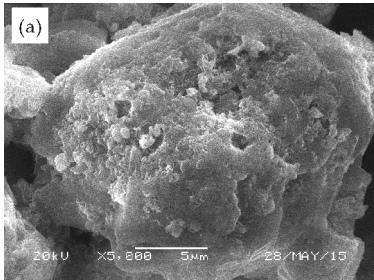


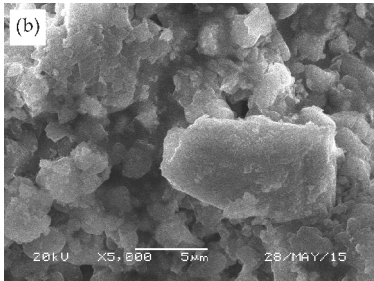
图 1 不同水热温度下制备的 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Eu^{3+} 粉体的 XRD 谱图

2.2 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Eu^{3+} 形貌分析

图 2 给出了分别在水热温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ (a) 和 180 $^{\circ}\text{C}$ (b),反应 6 h,煅烧温度 700 $^{\circ}\text{C}$,保温 4 h 下制备的粉体样品的 SEM 照片.从图 2(a)可以看出,样品有团聚现象.当水热温度偏低,为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时,样品的分散性较好,层状结构明显.进一步说明 180 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳水热温度.



(a)水热温度为 200 $^{\circ}\text{C}$



(b)水热温度为 180 $^{\circ}\text{C}$

图 2 不同水热温度下制备的 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Eu^{3+} 粉体的 SEM 图

2.3 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Eu^{3+} 的发光性能

图 3 为 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$:0.03 Eu^{3+} 在水热温度 180 $^{\circ}\text{C}$,反应 6 h,煅烧温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 下不同煅烧保温

时间的激发(图 3(a), $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$)与发射光谱(图 3(b), $\lambda_{\text{ex}} = 399 \text{ nm}$).用 615 nm 作为监测波长,在 350~500 nm 激发波长范围内,材料具有若干吸收峰,强吸收峰出现在 399 nm 和 466 nm 处,属于 Eu^{3+} 的 4f 组态内的跃迁,分别对应于 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 和 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 跃迁,在 399 nm 处吸收较强,比较适于用近紫外 LED 芯片激发产生白光.

另外由图 3(b)可知,在 399 nm 紫外光激发发射光谱主峰位于 615 nm,属于 $\text{Eu}^{3+} ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的能级跃迁,595 nm,651 nm 和 695 nm 处的发射峰分别来自于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 的能级跃迁.根据 $^7\text{F}_j$ 的能级劈裂数和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ 的跃迁数等光谱结构数据,可以判断 Eu^{3+} 所处环境的点群对称性,当 Eu^{3+} 处于非对称反演中心位置时以 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 禁阻的电偶极跃迁发射为主.从激发光谱和发射光谱得知 Eu^{3+} 在六方晶系的 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ 中处于非对称反演中心的格位, $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Eu^{3+} 荧光粉是一种有潜在价值的白光 LED 用红色荧光粉.

从图 3(c)可以看出,随着煅烧保温时间的延长, $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 的比值逐渐减小,即次发射峰 595 nm(磁偶极跃迁)发射强度相对增大,说明 Eu^{3+} 从基体晶格中的不对称位置到对称位置的浓度增加,导致整个发光的色纯度降低.从图 3(b)中还可以看出,保温 4 h 和 8 h 制备的荧光粉其主发射峰强度分别约为次发射峰强度的 4 倍和 2 倍,保温 12 h 制备的荧光粉其主发射峰强度与次发射峰强度相近.综上所述,过高的煅烧保温时间不能得到相对较纯的红色发光,因此,判断最佳的煅烧保温时间是 4 h.

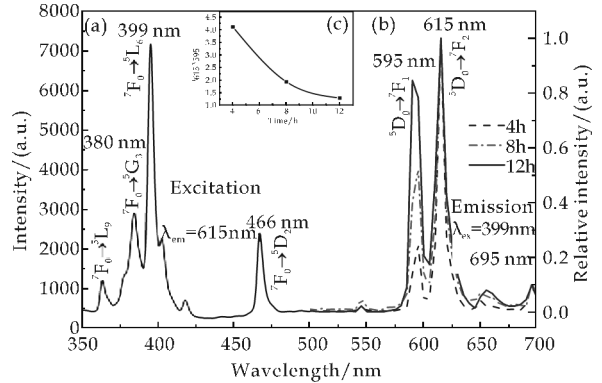


图 3 不同煅烧保温时间下制备的 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$: Eu^{3+} 粉体的激发光谱和发射光谱图

图 4 为在水热温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 、反应 6 h、煅烧温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 4 h 条件下,制备不同 Eu^{3+} 掺杂

浓度 Ba₃Y(BO₃)₃:Eu³⁺ 荧光粉的发射光谱图。从图 4 可以看出,各样品发射峰的位置基本一致,均表现出了 Eu³⁺ 的特征发射峰。其中,以 615 nm (⁵D₀→⁷F₂) 处的电偶极跃迁强度最大,595 nm (⁵D₀→⁷F₁) 处的磁偶极跃迁和其他跃迁的强度均较弱。随着 Eu³⁺ 掺杂浓度从 2% 增加到 4%,可以看出,当 Eu³⁺ 含量增加到 3% 时,发射强度最大;当继续增加 Eu³⁺ 含量时,发射强度减弱。这种浓度猝灭效应是由于 Eu³⁺ 之间的非辐射能量传递。随着 Eu³⁺ 含量的增加,Eu³⁺ 之间的距离越来越小,从而导致 Eu³⁺ 之间非辐射方式进行能量传递的几率增加,就会导致发光强度的减弱。所以,Eu³⁺ 的猝灭浓度为 0.03 mol。

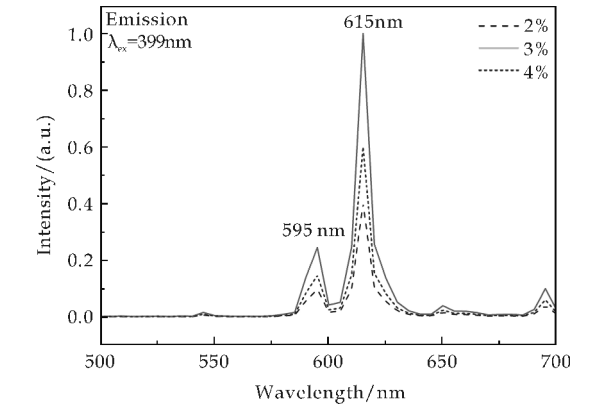


图 4 不同 Eu³⁺ 掺杂浓度下制备的 Ba₃Y(BO₃)₃:Eu³⁺ 粉体的发射光谱图

2.4 色坐标

表 1 为不同 Eu³⁺ 掺杂浓度 Ba₃Y(BO₃)₃:xEu³⁺ (x=0.02,0.03,0.04) 荧光粉色坐标的计算值。图 5 为不同 Eu³⁺ 掺杂浓度样品的色坐标位置。从图 5 可以得出,Eu³⁺ 的掺杂使样品色坐标位置趋近红橙光区域。随着稀土 Eu³⁺ 掺杂量的增加,色坐标发生了微量移动,其中,在掺杂浓度为 3% 时,荧光粉的色纯度较好。

表 1 样品 Ba ₃ Y(BO ₃) ₃ :xEu ³⁺ 的色坐标		
x(Eu ³⁺)/%	色坐标值	
	a	b
2	0.600 9	0.365 7
3	0.610 1	0.363 1
4	0.599 4	0.373 0

3 结论

采用简单水热法制备了 Ba₃Y(BO₃)₃:Eu³⁺ 荧光粉。研究表明:Eu³⁺ 是以替位方式取代 Y³⁺ 存在于 Ba₃Y(BO₃)₃ 中的,并没有改变基质的结构。水

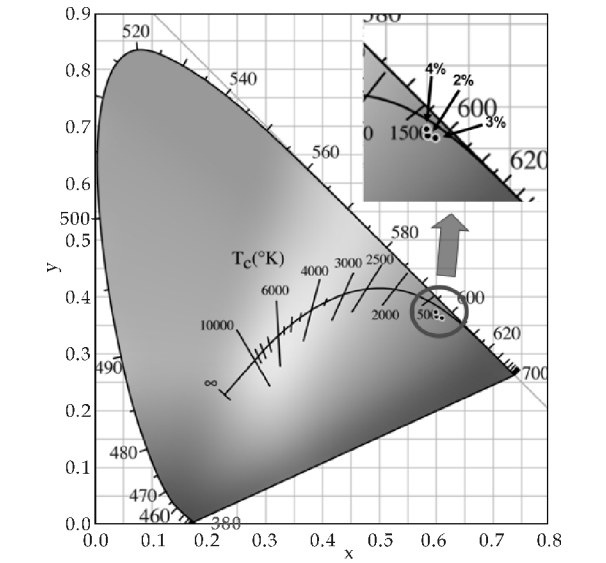


图 5 Ba₃Y(BO₃)₃:xEu³⁺ 的色坐标

热 180 °C 合成的荧光粉显示红色,最佳的煅烧保温时间是 4 h,猝灭浓度为 0.03 mol。硼酸盐基质有很好的紫外吸收特性,稀土离子掺杂后具有很强的红和橙光发射,适用于白光 LED 用红色荧光粉。

参考文献

[1] 张 凯,刘河洲,胡文彬. 白光 LED 用荧光粉的研究进展[J]. 材料导报,2005,19(9):50-53.

[2] 张国春,傅佩珍,王国富. Na₃La₂(BO₃)₂:Tm³⁺ 的合成及其光谱特性[J]. 中国科学技术大学学报,2001,31(1):112-116.

[3] 刘树杰,关荣锋. 用于白光掺杂 Ce-YAG 荧光玻璃的研制[J]. 电子元件与材料,2007,26(12):8-9.

[4] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

[5] 方志烈. 半导体发光材料和器件[M]. 上海:复旦大学出版社,1992.

[6] 印 琰,杨宝东,朱月华,等. 白光 LED 用荧光粉的发展现状[J]. 中国照明电器,2009,31(4):6-9.

[7] 李 琰,张志华,赵宏伟,等. Er³⁺ 及 Er³⁺/Yb³⁺ 掺杂 YBa₃B₉O₁₈ 材料的发光性能[J]. 大连交通大学学报,2015,36(5):86-90.

[8] Zhang Y, Li Y. Photo-luminescent properties of Eu³⁺ ion-doped Ca₄REO(BO₃)₃ (RE = La, Y, Gd) [J]. Journal of Luminescence,2005,113(1):45-49.

[9] Dirksen G,Blasse G. Tetra calcium gadolinium oxo borate (Ca₄GdO(BO₃)₃) as a new host lattice for luminescent materials[J]. Journal of Alloys and Compounds,1993,191(1):121-126.

[10] Qiao X, Hyo J. Phase transition, structural and spectroscopic properties of Ba₃Y(BO₃)₃ phosphor[J]. Journal of Alloys and Compounds,2015,63(7):504-505.

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0046-05

溶液 pH 值对锰酸镧粉体光催化性能的影响

李军奇, 李伟杰, 何选盟, 贾鑫蕊

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以柠檬酸为络合剂,采用溶胶-凝胶法合成了锰酸镧钙钛矿型光催化剂,研究了锰酸镧光催化剂在不同 pH 值溶液中对甲基橙有机污染物的降解效果.利用 XRD、SEM、差热分析和紫外可见光谱分析等测试手段对样品的结构和性能进行了表征.结果表明:所制备的锰酸镧粉体在酸性条件下对甲基橙有较强的吸附,达到了 45.64%,而碱性条件下基本不吸附,从而导致锰酸镧粉体在酸性条件下对甲基橙有优异的光降解效果(40 min,甲基橙脱除率达到了 85.71%),但在 pH 值小于 1 时,由于甲基橙分子结构变为醌型,降低了锰酸镧粉体对甲基橙的降解效果.

关键词:锰酸镧; pH; 光催化
中图分类号:O64 **文献标志码:** A

Effect of pH value on photocatalytic property of LaMnO₃ powder

LI Jun-qi, LI Wei-jie, HE Xuan-meng, JIA Xin-rui

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

Abstract: The perovskite LaMnO₃ (lanthanum manganate) photocatalysts were successfully fabricated via sol-gel method using citric acid as complexing agent. It was also discussed that the degradation rate of methyl orange(MO) under different pH of LaMnO₃ photocatalysts. The final structure and properties of the products were characterized by XRD, SEM, TG-DTA and UV-vis spectrum. The results showed that the LaMnO₃ photocatalysts exhibited excellent photocatalytic activity for the degradation of MO and the degradation rate for MO was up to 85.71% (40 min) under the acidic environment because of the great absorption of MO which was up to 45.64%. While the MO could not be degraded by the LaMnO₃ photocatalysts under alkaline conditions. But the effect of degradation was reduced when the pH value was less than 1 for that the molecular structure of MO turned into quinoid under this condition.

Key words: LaMnO₃; pH; photocatalytic

* 收稿日期:2016-01-18
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM5213); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201202)
作者简介:李军奇(1978—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:环境催化材料

0 引言

近年来,伴随着工业进程的加快,环境问题日益严重. 半导体光催化剂在常温下能使难于生物降解的有机污染物彻底氧化降解,且无二次污染,易于重复利用,已经引起世界各国的关注. 钙钛矿作为地球上最多的矿物,具有良好的导电性、气敏性、透氧性以及光催化性. 研究者们很早就开始对其在压电、超导、铁电等方面的应用展开了研究^[1-5].

由于钙钛矿型化合物结构稳定、禁带宽度窄、光吸收波长范围宽等优点,逐渐成为了光催化领域的研究热点之一^[6-8]. 钙钛矿型锰酸镧粉体的禁带宽度较窄,能响应较宽波长范围的光谱,对太阳光的吸收利用有一定的优势. 但是,对于光催化剂来说,其光催化性能不仅与材料本身的禁带宽度等本质特性有关,也由催化剂对染料吸附性能所决定^[9-14].

采用溶胶-凝胶法合成了锰酸镧(LaMnO_3)钙钛矿型光催化剂,研究了锰酸镧在不同 pH 值溶液中对甲基橙有机污染物的降解效果.

1 实验部分

1.1 实验药品

硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98.0\%$),天津市福晨化学试剂厂;硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, AR, 50 wt% in H_2O), Aladdin-阿拉丁试剂(上海)有限公司;柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.5\%$),天津市福晨化学试剂厂;氢氧化钠(NaOH, AR);天津市福晨化学试剂厂;盐酸(HCl, AR),北京化工厂;实验中所用水均为去离子水.

1.2 锰酸镧的制备

按照阳离子摩尔比为 1 : 1 分别称取硝酸镧、硝酸锰溶于 40 mL 去离子水中. 待原料完全溶解后,加入与金属阳离子摩尔比为 1 : 2 的络合剂柠檬酸进行络合反应. 然后将溶液移至 60 °C 水浴锅中进行搅拌,溶液逐渐变成粘稠状凝胶. 将凝胶置入 95 °C 恒温干燥箱中干燥 12 h,得到蓬松状干凝胶. 将干凝胶用玛瑙研钵研磨成粉末后,放入马弗炉以 1 °C/min 升温速度升至 250 °C 保温 2 h,然后升温至 900 °C 保温 4 h.

1.3 样品的分析与表征

(1)样品的表征

采用日本 Rigaku 的 D/Max-2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)对样品晶体结

构进行分析,测试条件:Cu K α 辐射, $\lambda=0.15418$ nm,管压 40 kV,管流 40 mA,狭缝 DS,RS 和 SS 分别为 1°,0.3 mm 和 1°. 采用 S-4800 日立扫描电子显微镜(Scanning Electronic Microscopy & Hiroba EDX electron microscopy)对所制备的样品的形貌进行表征;采用德国耐驰 STA449C 型差热分析对干凝胶的热处理过程进行了分析;采用紫外可见吸收光谱仪 UV-vis (Lambda 950, PerkinElmer)对样品的吸附和催化降解性能进行分析.

(2)光催化性能的研究

将 1 mg 锰酸镧光催化剂加入 10 mL 不同 pH 值(1.4、2.4、3.4、4.4、5.4、6.4、9.0)的甲基橙(MO)溶液(10 mg/L),置于 70 mL 的石英管中. 在黑暗条件下搅拌暗反应 15 min,使悬浮液达到吸附-脱附平衡. 使用 500 W 的氙灯($\lambda>400$ nm)作为模拟可见光光源. 光源使用循环冷却水冷却,在整个实验过程中保持温度不变. 以相等的时间间隔从混合液中取部分样品并将其立刻离心分离. 将所分离的样品使用紫外-可见分光光度计分析其在 464 nm 和 506 nm 处的吸光度的变化.

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

图 1 为溶胶-凝胶法合成的锰酸镧粉体的 XRD 图谱. 从图 1 可知,合成的锰酸镧粉体为六方相钙钛矿型结构,在 $2\theta=22.8^\circ$ 、 32.0° 、 32.6° 、 44.0° 、 46.7° 和 58.0° 出现的衍射峰分别对应锰酸镧的(110)、(110)、(121)、(120)、(220)、(130)晶面,对应的 JCPDS 卡片号为 54-1275. 其衍射峰强度高、峰宽较窄,说明样品有良好的结晶度. 图谱中没有氧化锰和氧化镧的杂质衍射峰出现,说明采用溶胶-凝胶法合成了纯相锰酸镧晶体. 根据 Scherrer 公式计算样品的近似平均晶粒尺寸为 9.9 nm.

2.2 TG-DTA 测试

图 2 为溶胶-凝胶法制备 LaMnO_3 粉体干凝胶的 TG-DTA 曲线. 从 TG 曲线可以看出,干凝胶在 150 °C ~ 525 °C 有严重的失重现象. 相应的 DTA 曲线在 150 °C ~ 250 °C 有一些小的吸热峰,这些吸热峰分别由凝胶熔融、柠檬酸盐形成乌头酸盐失水引起的. 250 °C ~ 575 °C 柠檬酸盐逐渐开始分解,生成氧基碳酸盐,并伴随有 CO_2 和 H_2O 的产生,之后氧基碳酸盐和 NO_3 一开始分解伴随着金属氧化物的生成. 因此,DTA 曲线在 300 °C ~ 400 °C 之

间出现一个放热峰,这就是由于柠檬酸分解产生的热量引起的. 550 ℃ 以后 TG-DTA 曲线明显变得平缓,柠檬酸分解完全.

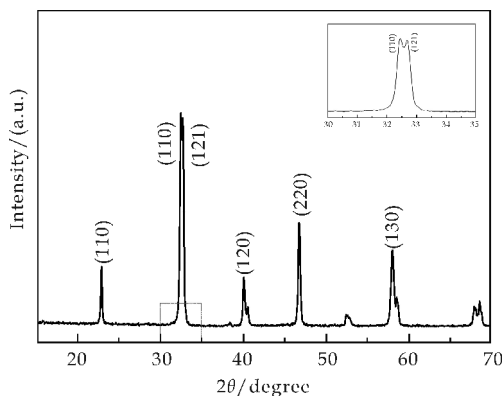


图 1 溶胶-凝胶法合成的 LaMnO_3 粉体的 XRD 图谱

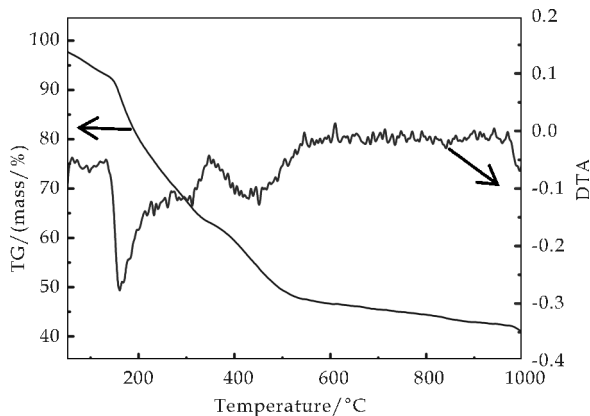


图 2 LaMnO_3 干凝胶的 TG-DTA 曲线

2.3 SEM 测试

图 3 为采用溶胶-凝胶法制备的 LaMnO_3 样品的 SEM 照片. 从图 3 中可以看出,样品颗粒粒径较小,粉体粒径在 $0.3\ \mu\text{m}$ 左右,分布均匀,由于煅烧温度较高,粉体颗粒之间出现了烧结粘结现象. 同时,粉体之间的粘结,降低了锰酸镧光催化剂的比表面积,不利于对甲基橙分子的吸附,在一定范围内降低了催化剂的光催化效果.

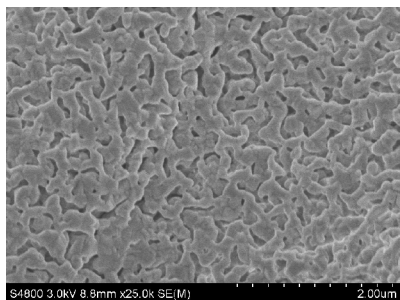


图 3 LaMnO_3 样品的 SEM 照片

2.4 光催化性能研究

为了研究钙钛矿型锰酸镧在不同 pH 溶液中的光催化性能,实验采用稀盐酸和氢氧化钠溶液调节甲基橙溶液的 pH 值. 图 4 为锰酸镧光催化剂在不同 pH 值溶液中对甲基橙的吸附图. 从图 4 可以看出,锰酸镧光催化在原始($\text{pH}=6.4$)和碱性($\text{pH}=9.0$)甲基橙溶液中的吸附量较小,而在酸性条件下($\text{pH}=0.4\sim 4.4$)对甲基橙吸附较强. 这是因为在酸性条件下,溶液中的 H^+ 较多,使得催化剂表面富集 H^+ ,从而锰酸镧颗粒表面带正电荷,并且随着 pH 的减小呈升高趋势. 因此,在酸性溶液中,有助于锰酸镧粉体吸引阴离子构型的甲基橙分子. 而在碱性或中性条件下,催化剂表面因富集 OH^- 而带负电荷,从而排斥甲基橙分子. 但是,当甲基橙溶液的 pH 小于 1 时,甲基橙分子的结构变成醌型(如图 5(b)所示),这种结构比偶氮形式的甲基橙更稳定,所以当甲基橙溶液的 $\text{pH}=0.4$ 时的吸附量比 $\text{pH}=1.4$ 时的吸附量少.

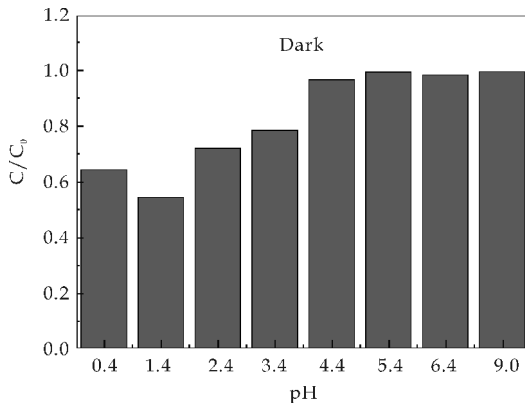


图 4 溶液不同 pH 值的甲基橙吸附图(暗反应 15 min)

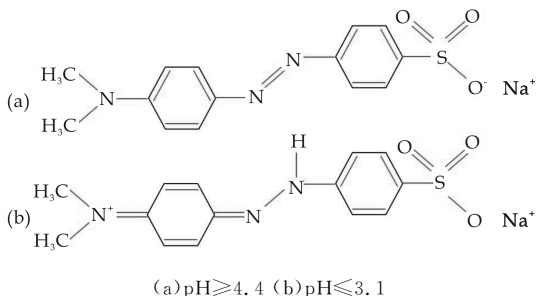
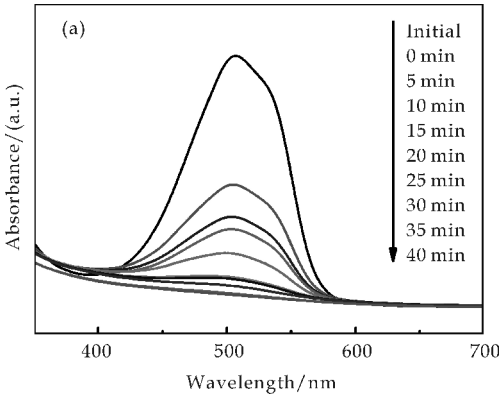


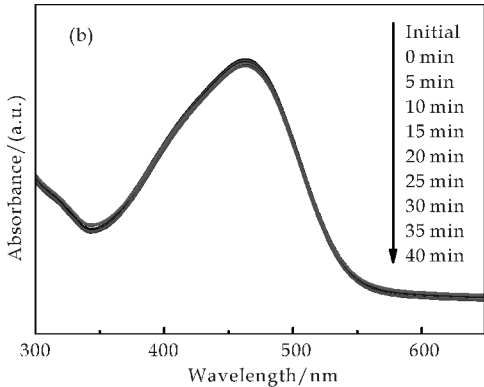
图 5 甲基橙在不同 pH 值下的结构图

图 6 为 LaMnO_3 粉体在 500 W 氙灯下光降解甲基橙的紫外-可见吸收光谱. 从图 6 可以看出,在酸性条件下,锰酸镧粉体对甲基橙具有优异的光催化降解能力,仅光照 40 min 后,锰酸镧粉体对溶液中甲基橙的脱除率达到了 85.71%. 根据王宇峰等^[15]研究的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 降解机理, $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$

MnO₃ 光降解甲基红主要是通过光生空穴直接氧化甲基红. 锰酸铜的催化机理应该与 La_{0.7} Sr_{0.3} MnO₃ 类似,也是由光生空穴直接氧化甲基橙分子. 而在碱性条件下,锰酸铜粉体对甲基橙基本不降解. 这与锰酸铜与甲基橙的吸附有关,进一步证实了光催化过程是由两部分构成:首先是催化剂对有机污染物的吸附,其次是催化剂的光生电子与空穴与有机污染物反应.



(a) 样品降解 pH=1.4 的甲基橙溶液,在 500 W 氙灯下照射 40 min



(b) 样品降解 pH=9.0 的甲基橙溶液,在 500 W 氙灯下照射 40 min

图 6 锰酸铜粉体在不同 pH 值溶液中光降解甲基橙的紫外-可见吸收光谱

图 7 为锰酸铜粉体在不同 pH 值溶液中降解甲基橙的降解曲线. 从图 7 中可以看出,在酸性条件下,随着溶液 pH 值的下降,锰酸铜粉体对甲基橙的降解逐渐增强. 在 pH=1.4 时,降解率达到了最大(85.71%). 这是由于在酸性条件下,锰酸铜粉体对甲基橙有较好的吸附,有光照时,锰酸铜产生的光生空穴直接氧化甲基橙所致. 而在 pH 小于 1 时,甲基橙分子结构式变成醌型,这种结构比偶氮形式的甲基橙更稳定,因此,pH=0.4 时甲基橙的降解率小于 pH=1.4 时的. 在碱性或中性条件下,锰酸铜粉体对甲基橙基本不降解. 这是由于碱性条件下,锰酸铜产生的光生空穴容易与溶液中 OH⁻

发生复合,从而很难与甲基橙分子发生反应.

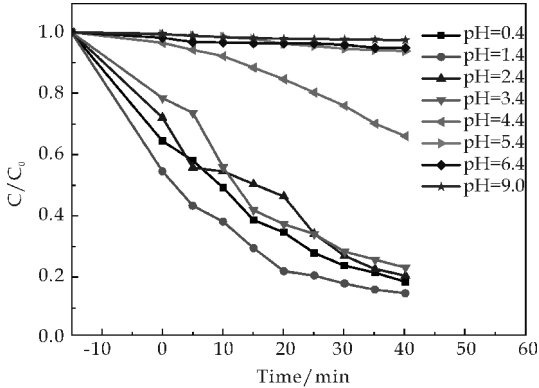


图 7 锰酸铜样品在氙灯激发下光降解不同 pH 值的甲基橙溶液的降解曲线

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了锰酸铜钙钛矿型光催化剂. 锰酸铜粉体在酸性条件下对甲基橙的吸附量达到了 45.64%,而碱性条件下基本不吸附,这是由于酸性或碱性条件下,锰酸铜粉体表面带电荷不同所致. 锰酸铜降解甲基橙是通过光生空穴直接氧化的形式进行. 在酸性条件下,锰酸铜粉体表面吸附的甲基橙分子较多,促进了光生空穴氧化甲基橙分子,从而使光催化效率在 40 min 达到了 85.71%.

参考文献

[1] 牛新书,楚慧慧,李素娟,等. Zn 掺杂的 LaFeO₃ 纳米晶的制备及其光催化活性研究[J]. 中国稀土学报,2010,28(5):549-552.

[2] Carotta M C, Martlinelli G, Sadaoka Y, et al. Gas-sensitive electrical properties of perovskite-type SmFeO₃ thick films[J]. Sensors and Actuators B-chemical, 1998(48): 270-276.

[3] Wu X H, Wang Y D, Li Y F. Electrical and gas-sensing properties of perovskite-type CdSnO₃ semiconductor material[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 77(2): 588-593.

[4] Wang Yude, Sun Xiaodan, Li Yanfeng, et al. Perovskite-type NiSnO₃ used as the ethanol sensitive material[J]. Solid-State Electronics, 2000, 44(11): 2 009-2 014.

[5] Burton J J, Garten R L, 林西平. 新型催化材料[M]. 北京: 石油工业出版社, 1984.

[6] 牛新书,茹祥莉,陈晓丽,等. 钙钛矿型 La_(1-x)Pb_xCoO₃ 的制备及其光催化性能[J]. 稀土, 2009, 30(1): 40-43.

[7] 王晓燕,冀志江,王 静,等. 光催化剂新技术及研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(10): 40-44.

[8] Wang J, Yin S, Komatsu M, et al. Lanthanum and nitrogen

co-doped SrTiO₃ powders as visible light sensitive photo-catalyst[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25(13): 3 207-3 212.

[9] 傅希贤, 桑丽霞, 王俊珍, 等. 钙钛矿型(ABO₃)化合物的光催化活性及其影响因素[J]. 天津大学学报, 2001, 34(2): 229-231.

[10] 许永权. 钙钛矿型复合氧化物降解染料废水的性能研究[J]. 河北科技大学学报, 2005, 26(4): 281-285.

[11] 康振晋, 姚艳红, 郑 兴. 钙钛矿型 A 位掺杂复合氧化物 La_(1-x)Sr_xCoO_(3-δ) 的光催化活性研究[J]. 分子催化, 2005, 19(6): 473-476.

[12] 林生岭, 徐绍芬, 王俊德, 等. 钙钛矿型 La_xSr_(1-x)Ni_(1-y)CoyO₃ 光电催化活性研究[J]. 化学学报, 2005, 63(5):

385-390.

[13] 桑丽霞, 傅希贤, 白树林, 等. 制备方法对 LaFeO₃ 及掺杂 LaFeO₃ 光催化活性的影响[J]. 化学工业与工程, 2000, 17(6): 336-340.

[14] 李 江, 卫芝贤, 陈志敏. LaCoO₃ 光催化降解孔雀绿染料的研究[J]. 应用化工, 2007, 36(10): 986-988.

[15] 王宇峰, 杨 华, 县 涛, 等. La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 纳米颗粒的制备和光催化性能[J]. 材料研究学报, 2012, 26(5): 476-482.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 41 页)

[7] G Q Tan, Y Y Luo, G H Dong, et al. A comparative study on the magnetic and electrical properties of Bi_{0.89}Tb_{0.11}FeO₃ and Bi_{0.89}Tb_{0.11}FeO₃/CoFe₂O₄ multiferroic thin films[J]. J. Alloys Compd. , 2015, 623: 243-247.

[8] H Singh, K L Yadav. Synthesis and study of structural, dielectric, magnetic and magnetoelectric characterization of BiFeO₃-NiFe₂O₄ nanocomposites prepared by chemical solution method[J]. J. Alloys Compd. , 2014, 585: 805-810.

[9] M Tyagi, M Kumari, R Chatterjee, et al. Raman scattering spectra, magnetic and ferroelectric properties of BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanocomposite thin films structure[J]. Physica B, 2014, 448: 128-131.

[10] Xian Ming Liu, Shao Yun Fu, Chuan Jun Huang. Synthesis and magnetic characterization of novel CoFe₂O₄-BiFeO₃ nanocomposites[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 121: 255-260.

[11] Y Y Luo, G Q Tan, G H Dong, et al. Effect of CoFe₂O₄ layer and (Gd, Mn) co-substitution on multiferroic properties of BiFeO₃ films[J]. J. Alloys Compd. , 2015, 638: 320-323.

[12] D Kothari, V R Reddy, V G Sathe, et al. Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO₃[J]. J. Magn. Magn. Mater. , 2008, 320: 548-552.

[13] M K Singh, H M Jang, S Ryu, et al. Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO₃ epitaxial films with rhombohedral R3c symmetry[J]. Appl. Phys. Lett. , 2006, 88: 1-3.

[14] G L Yuan, S W Or, H L W Chan. Raman scattering spectra and ferroelectric properties of Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ (x = 0 ~ 0.2) multiferroic ceramics[J]. J. Appl. Phys. , 2007, 101: 1-5.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 45 页)

[11] 孙晓园, 张家骅, 张 霞, 等. 新一代白光 LED 照明用一种适于近紫外光激发的单一白光荧光粉[J]. 发光学报, 2005, 26(3): 6-10.

[12] 杨志平, 李立虎, 路亚娟. Ba₃Tb(BO₃)₃:Eu³⁺ 的制备与发光[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(9): 1 511-1 512.

[13] Li P L, Yang Z. P. Luminescent characteristics of Ba₃Y₂(BO₃)₄:Eu³⁺ phosphor for white LED[J]. Journal of Rare Earths, 2008, 26(1): 44-47.

[14] Meng X L, Chen B. J. Excitation wavelength-sensitive multi-colour fluorescence in Eu/Tb ions doped yttrium

aluminium garnet glass ceramics[J]. Journal of Luminescence, 2012, 13(4): 622-628.

[15] 刘 运, 高伟萍, 史晓磊. 柠檬酸辅助合成 NaLa(MoO₄)₂:Eu³⁺ 及其发光性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(5): 40-45.

[16] 樊国栋, 王 钰, 韩翌晨. Pr³⁺ 掺杂 Sr₂CeO₄:Eu³⁺ 发光材料的制备与性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(6): 56-60.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0051-04

Ti₂AlN 陶瓷粉体在酸性溶液中的水热腐蚀行为

刘 毅, 张梨梨, 李莹欣, 张利锋, 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:基于 MAX 相陶瓷粉体的选择性腐蚀制备一类具有几个原子厚度的二维纳米材料,在近年来受到了广泛的关注.以 MAX 相陶瓷中的 Ti₂AlN 陶瓷粉体为腐蚀对象,研究了其在盐酸、硫酸和硝酸等酸性介质中的水热腐蚀行为.利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪对腐蚀产物的表面形貌及物相结构进行了分析,提出了腐蚀过程中的反应机制.研究发现:在水热腐蚀过程中,Ti₂AlN 陶瓷晶格中的 Ti 层原子和 Al 层原子同时与腐蚀介质发生反应,在 HCl₂、H₂SO₄ 和 HNO₃ 溶液中,其腐蚀的最终产物分别为金红石型、锐钛矿型和板钛矿型 TiO₂.这一结果表明通过酸性溶液的水热腐蚀不能实现 Ti₂AlN 陶瓷粉体晶格中 Al 层原子的选择性腐蚀.

关键词:钛铝氮陶瓷; 水热腐蚀; 酸性溶液
中图分类号: TB321 **文献标志码:** A

Corrosion behavior of Ti₂AlN powders under hydrothermal conditions in acid solutions

LIU Yi, ZHANG Li-li, LI Ying-xin, ZHANG Li-feng, GUO Shou-wu

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

Abstract: The preparation of two-dimentional materials with a thickness of several atoms through the selective etching of the MAX phases have attracted tremendous interests in recent years. This work is focused on the exfoliation of Ti₂AlN which is a typical member in the family of MAX phases. The Ti₂AlN powders were used as raw materials and their corrosion behaviors in HCl, H₂SO₄, HNO₃ under hydrothermal conditions were investigated. The microstructure and phase composition of the samples before and after treatment were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) and the mechanism of the corrosion process was proposed. It was revealed that both Ti and Al atom layers in Ti₂AlN lattice reacted with acid solutions simultaneously during hydrothermal process. As a result, Ti₂AlN powders were finally transformed into TiO₂ particles with lattice types as Rutile, Anatase or Brookite at high temperatures in the HCl, H₂SO₄ and HNO₃ solutions respectively. These results indicate that the selective etching of Al atom layers from Ti₂AlN

* 收稿日期:2016-03-08
基金项目:教育部高等学校博士学科点专项科研基金新教师类资助项目(20136125120003); 陕西省教育厅专项科研计划项目(2013JK0936); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-10)
作者简介:刘 毅(1982—),男,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:MAX 相陶瓷及其在储能领域的应用

lattice cannot be achieved by hydrothermal treatment in acid solutions.

Key words: Ti_2AlN ; hydrothermal corrosion; acid solution

0 引言

利用 HF 酸对 MAX 相陶瓷粉体晶格中的 A 层原子进行选择性的腐蚀可以制备一类结构相似的二维纳米材料(统称为 MXene 材料)^[1],这类材料具有多样的电学、磁学、热电性能^[2,3]以及优异的电化学、金属离子吸附、气体吸附等特性^[4],在电、磁、热功能转化、离子电池(锂离子二次电池、非锂离子二次电池)^[5]、超级电容器^[6]、污水处理^[7]、储氢^[8]等领域存在十分广阔的应用前景。

目前,成功实现选择性腐蚀的均为 MAX 相碳化物陶瓷粉体^[9-11],而对于 MAX 相氮化物陶瓷粉体,当以 HF 酸为腐蚀介质进行常温静态腐蚀时,一直未能实现其选择性腐蚀。此外,对于不同 MAX 相碳化物陶瓷粉体,一般需要特定的 HF 酸浓度和较长的腐蚀时间。因此开发新的腐蚀介质并缩短剥离时间是当前亟待解决的问题。

在本研究中,选取 MAX 相氮化物陶瓷中的典型代表 Ti_2AlN 陶瓷为腐蚀剥离对象,以盐酸、硫酸和硝酸为腐蚀介质,研究了 Ti_2AlN 陶瓷粉体在水热条件下的腐蚀剥离过程,探索其在酸性介质中水热腐蚀的共性规律,为新型腐蚀介质的设计和剥离工艺的选取提供思路,从而为 Ti_2AlN 陶瓷粉体的成功液相剥离奠定基础。

1 实验部分

以 Ti 粉和 AlN 粉为起始反应原料,利用放电等离子体烧结制备 Ti_2AlN 块体材料,具体过程参见文献[12]。得到块体材料后对其进行破碎,筛分后得到平均粒径为 $25\ \mu\text{m}$ 的 Ti_2AlN 陶瓷粉体。然后将 $0.5\ \text{g}$ Ti_2AlN 粉体加入到 $20\ \text{mL}$ 盐酸、硫酸或硝酸溶液中,酸溶液中的 H^+ 浓度为 $1\ \text{mol/L}$,在数控超声波清洗器中超声 $10\ \text{min}$,使其混合均匀。将配置好的混合溶液移入聚四氟反应衬套内放入水热釜中,在 $120\ ^\circ\text{C}\sim 180\ ^\circ\text{C}$ 下水热腐蚀 $2\sim 10\ \text{h}$ 。待反应结束后,利用离心机在 $4\ 000\ \text{rpm}$ 下进行离心分离,并用去离子水洗涤 3 次。最后弃去水相,将沉淀物在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中进行干燥,得到腐蚀反应产物。

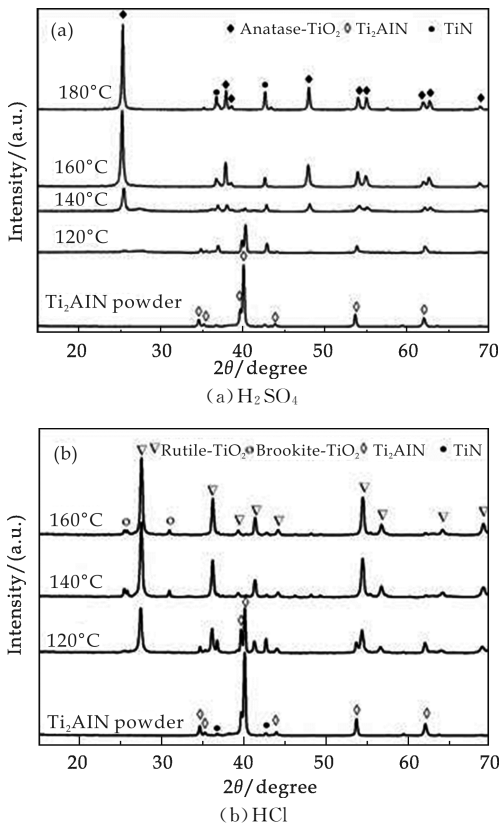
采用日本理学公司(Rigaku)生产的 D/max-2200PC 型自动 X 射线衍射仪(XRD)进行腐蚀产物的晶相组成、物相定性分析(Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, $\lambda =$

$1.540\ 56\ \text{\AA}$,扫描范围 $2\theta = 15^\circ \sim 70^\circ$);采用日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观测产物的晶粒尺寸和微观形貌并确定产物的粒径大小及分布。

2 结果与讨论

图 1 为不同水热温度下 Ti_2AlN 陶瓷粉体在 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 溶液中水热腐蚀反应 $10\ \text{h}$ 后产物的 XRD 图谱。从图 1(a)可以看出,以 H_2SO_4 为腐蚀介质,在水热温度为 $120\ ^\circ\text{C}$ 时, Ti_2AlN 陶瓷粉体几乎未被腐蚀;而当水热温度升至 $140\ ^\circ\text{C}$ 时, Ti_2AlN 陶瓷粉体完全被腐蚀,反应生成锐钛矿型 TiO_2 ;而当温度继续升高,其腐蚀产物仍为锐钛矿型 TiO_2 ,且其衍射峰更加尖锐,结果表明生成的 TiO_2 结晶性更加良好。

当以 HCl 为腐蚀介质时,如图 1(b)所示,可以看出当水热温度为 $120\ ^\circ\text{C}$ 时, Ti_2AlN 陶瓷粉体已部分发生了腐蚀,其产物为金红石型 TiO_2 ;随着水热温度进一步升高,其粉体完全发生腐蚀,产物中仍以金红石型 TiO_2 为主,并伴有少量板钛矿型 TiO_2 。



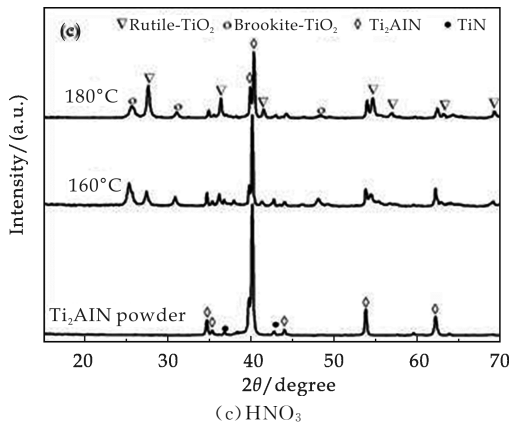


图 1 Ti₂AlN 陶瓷粉体在不同酸溶液中水热温度处理 10 h 后的 XRD 图谱

而当以 HNO₃ 为腐蚀介质时,如图 1(c)可以看出,当水热温度升至 180 °C 时,仅有部分 Ti₂AlN 陶瓷粉体发生腐蚀,从而生成金红石型和板钛矿型 TiO₂。以上结果说明:在 H⁺ 浓度相同的水热条件下,Ti₂AlN 陶瓷粉体在 HCl 中最易发生腐蚀,而在 HNO₃ 溶液中较难发生腐蚀。

图 2 为 Ti₂AlN 陶瓷粉体在不同酸溶液中 160 °C 水热腐蚀 10 h 后产物的 XRD 图谱对比图。从图 2 中可以明显看出,虽然水热腐蚀产物均为 TiO₂,但随着酸种类的不同,所生成的 TiO₂ 晶型各异。从结晶化学角度看,虽然 TiO₂ 有金红石、锐钛矿和板钛矿 3 种同质异构晶体,但其晶体的结构单元都是[TiO₆]八面体,由于连接方式不同,导致它们的生长形态和物理性能存在明显的差异。

根据晶体生长理论,TiO₂ 同质异构晶体的水热形成过程包括:晶体生长基元、生长基元连接成核和晶粒长大三个主要阶段^[13]。而晶体生长基元受晶体内部结构、环境相状态及生长条件直接影响。因此,当 H⁺ 浓度相同时,由于不同酸溶液中阴离子的差异,Ti₂AlN 陶瓷粉体在不同酸溶液中水热处理过程会形成不同的晶体生长基元,产生不同结构叠合的多聚体相互结合形成晶核,从而形成不同晶型的 TiO₂。

图 3 为 Ti₂AlN 陶瓷粉体在不同酸溶液中 160 °C 水热处理前后的微观结构图,可以看出经过水热腐蚀后,反应前微米级的 Ti₂AlN 陶瓷粉体均变为纳米级的 TiO₂。不同之处在于:经过 H₂SO₄ 腐蚀生成的 TiO₂ 为双锥状,HCl 腐蚀生成的 TiO₂ 为团簇的棒状,而经过 HNO₃ 腐蚀生成的 TiO₂ 则为疏松的短棒状。这些不同形态的 TiO₂ 不仅反映了 Ti₂AlN 陶瓷粉体在三种酸中的腐蚀

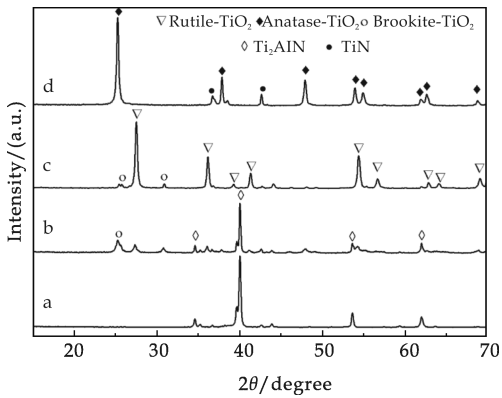


图 2 Ti₂AlN 陶瓷粉体在不同酸溶液中 160 °C 水热处理 10 h 的 XRD 图谱
a: Ti₂AlN 粉末;b: HNO₃;c: HCl;d: H₂SO₄

反应具有共性的规律,同时也表明 Cl⁻,SO₄²⁻ 和 NO₃⁻ 离子在腐蚀过程中具有不同的作用。

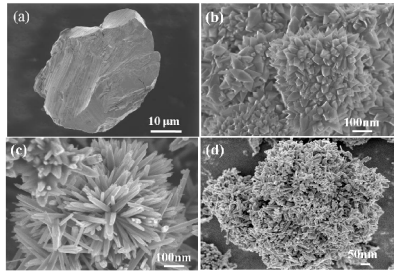


图 3 Ti₂AlN 陶瓷粉体在不同酸溶液中腐蚀后的微观结构图(水热温度 160 °C,时间 10 h)

由 Ti₂AlN 陶瓷的结构可知,其晶格是由紧密堆积的 Ti 原子八面体层和 Al 原子层沿 c 轴交替排列形成,N 原子位于 Ti 原子八面体的中心,二者之间的结合为强共价键,Ti 原子和 Al 原子层之间则为较弱的金属键。因此,可以设想在酸性介质中,Ti—Al 键首先断裂,Al 层原子氧化成 Al³⁺ 离子溶解在水中,使得 Ti—N 片层被暴露,导致与 Al 成键的 Ti 原子变成不饱和的悬键状态。而悬键不稳定、活性高,在高温水热环境中进一步被 H⁺ 氧化,从而使 Ti 原子层溶解于水中形成 Ti⁴⁺,配位形成[Ti(OH)₂(H₂O)₄]²⁺ 类[TiO₆]八面体单体。

类[TiO₆]八面体基元通过羟聚,脱去 H₂O 分子,在 HCl、HNO₃ 溶液中,以共棱的方式连接成八面体链,八面体链之间以共顶点的方式连接成三维网状结构,形成金红石型或板钛矿型 TiO₂。在 H₂SO₄ 溶液中,则以共棱的方式连接成一个二维八面体层,同时不同八面体层之间则通过共顶点的方式连接构成螺旋状的三维的网状结构,形成锐钛矿型 TiO₂,其腐蚀过程如图 4 所示。这是因为在酸

溶液中 SO_4^{2-} 离子阻止类 $[\text{TiO}_6]$ 八面体基元形成金红石型 TiO_2 晶核,有利于形成锐钛矿型 TiO_2 晶核;而 Cl^- 、 NO_3^- 离子却反之^[14].

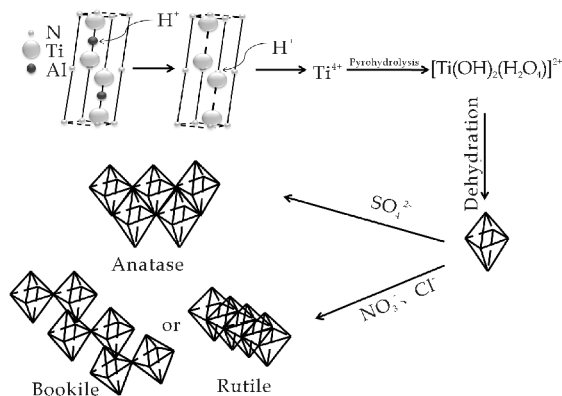


图 4 Ti_2AlN 腐蚀过程及不同晶型 TiO_2 形成示意图

3 结论

本研究的目的在于通过对 Ti_2AlN 陶瓷粉体中 Al 层原子进行选择性腐蚀,从而制得 Ti_2N 二维纳米材料. 但实验结果发现:在水热条件下 Ti_2AlN 晶格中的 Al 层原子和 Ti 层原子均与三种酸中的 H^+ 发生了反应,进而破坏了其层状晶格结构. 在 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 离子的作用下,最终生成了锐钛矿型、金红石型和板钛矿型 TiO_2 .

这一结果表明:保持 Ti-N 原子层在腐蚀过程中的稳定性是实现其选择性腐蚀的关键. 因此,可以考虑利用有机酸进行溶剂热腐蚀,并在腐蚀介质中引入能使 Ti 层原子发生钝化的离子或官能团,以期提高 Ti 层原子的稳定性. 另一方面,也可在腐蚀过程中引入剪切力场,以增加 Al 层原子的反应活性,从而在较为温和的腐蚀介质中实现其选择性腐蚀.

参考文献

[1] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. 25th anniversary article: MXenes: A new family of two-dimensional materials[J]. Adv. Mater., 2014, 26(7): 992-1 005.
[2] Xie Y, Kent P C. Hybrid density functional study of structural and electronic properties of functionalized $\text{Ti}_{n+1}\text{X}_n$

($\text{X}=\text{C}, \text{N}$) monolayers[J]. Phys. Rev. B, 2013, 87(26): 235-441.

[3] Khazaei M, Arai M, Sasaki T, et al. Novel electronic and magnetic properties of two-dimensional transition metal carbides and nitrides[J]. Adv. Func. Mater., 2013, 23(17): 2 185-2 192.
[4] Peng Q M, Guo J X, Zhang Q R, et al. Unique lead adsorption behavior of activated hydroxyl group in two-dimensional titanium carbide[J]. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(11): 4 113-4 116.
[5] Tang Q, Zhou Z, Shen P W. Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{OH}$) monolayer[J]. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134(40): 16 909-16 916.
[6] Ghidui M, Lukatskaya M R, Zhao M Q, et al. Conductive two-dimensional titanium carbide clay with high volumetric capacitance[J]. Nature, 2014, 516(7 529): 78-81.
[7] Ying Y L, Liu Y, Wang W Y, et al. Two-dimensional titanium carbide for efficiently reductive removal of highly toxic chromium (VI) from water[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7(3): 1 795-1 803.
[8] Hu Q K, Sun D D, Wu Q H, et al. MXene: A new family of promising hydrogen storage medium[J]. J. Phys. Chem. A, 2013, 117(51): 14 253-14 260.
[9] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. Adv. Mater., 2011, 23(37): 4 248-4 253.
[10] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, et al. Two-dimensional transition metal carbides[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1 322-1 331.
[11] Mashtalir O, Naguib M, Mochalin V N, et al. Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides[J]. Nat. Comm., 2013, 4: 1 716-1 723.
[12] Liu Y, Shi Z, Wang J, et al. Reactive consolidation of layered-ternary Ti_2AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture[J]. J. Euro. Ceram. Soc., 2011, 31(5): 863-868.
[13] 郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 晶体生长理论研究现状与发展[J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 321-333.
[14] Lin Yi Shiue, Shieh Dong Lin, Chen Pei Yu, et al. Phase and morphology changes induced by acid treatment following alkaline reaction of mesoporous anatase: Effect of anions[J]. Mater. Chem. Phys., 2012, 134(2-3): 1 020-1 029.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0055-05

还原氧化石墨烯/过氧化聚吡咯膜负载 氢氧化钴修饰电极检测过氧化氢

乔金丽, 高小玲, 徐娜, 于浩*

(延安大学 化学与化工学院 陕西省化学反应工程重点实验室, 陕西 延安 716000)

摘要:采用两步电化学方法制备了还原氧化石墨烯(ERGO)/过氧化聚吡咯(OPpy)复合膜负载氢氧化钴($\text{Co}(\text{OH})_2$)修饰电极($\text{Co}(\text{OH})_2$ -ERGO-OPpy/CCE). 通过电化学方法及EDS能谱技术对该修饰电极进行了表征. 在pH 9.0的 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B-R缓冲溶液中研究了该修饰电极对过氧化氢(H_2O_2)的电催化氧化活性. 结果表明, RGO/OPpy复合膜增大了电极的有效面积, 有利于得到催化活性更高、分散性好的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子, 同时过氧化聚吡咯提高了电极的选择性. 在优化条件下, 安培法检测过氧化氢的线性范围为 $2.0 \times 10^{-7} \sim 4.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 检出限为 $7.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($3s_b$, $n=11$), 灵敏度为 $163 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$. 该电极用于检测过氧化氢时具有检出限低、线性范围宽和选择性好等特点.

关键词:还原氧化石墨烯; 过氧化聚吡咯; 氢氧化钴; 过氧化氢

中图分类号:O657.1

文献标志码:A

Determination of hydrogen peroxide using a modified electrode composed of $\text{Co}(\text{OH})_2$ loaded on the reduced graphene and overoxidized polypyrrole film

QIAO Jin-li, GAO Xiao-ling, XU Na, YU Hao*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: A chemically modified electrode composed of $\text{Co}(\text{OH})_2$ loaded on reduced graphene and overoxidized polypyrrole composite film ($\text{Co}(\text{OH})_2$ -ERGO-OPpy/CCE) was fabricated by two steps electrochemical method. The electrochemical behavior and element composition of this modified electrode was studied carefully by using electrochemical and EDS techniques. Furthermore, the electrocatalytic activity of this modified electrode for the oxidation of hydrogen peroxide was also investigated in $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B-R buffer (pH 9.0). The results showed that a strong electrocatalytic activity and good selectivity was obtained under the synergic action of $\text{Co}(\text{OH})_2$, ERGO and OPpy. Under the optimum conditions, the linear range for the determination of hydrogen peroxide by amperometry was in the range of $2.0 \times$

* 收稿日期:2016-03-14

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1832); 延安市科技局工业攻关项目(2014KG-01)

作者简介:乔金丽(1990—),女,陕西靖边人,在读硕士研究生,研究方向:化学修饰电极

通讯作者:于浩(1971—),男,陕西岐山人,副教授,研究方向:化学修饰电极, yananyh2013@163.com

$10^{-7} \sim 4.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The detection limit and sensitivity was $7.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($3s_b, n=11$) and $163 \mu\text{A} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}$, respectively. This modified had some attractive analytical features such as low detection limit, wide linear range, as well as good selectivity.

Key words: reduced graphene oxide; overoxidized polypyrrole; $\text{Co}(\text{OH})_2$; hydrogen peroxide

0 引言

过氧化氢(H_2O_2)的检测在工业生产、食品安全、环境科学、生物分析及临床诊断等领域均具有重要的意义。目前, H_2O_2 的检测方法主要有容量法、光谱法、电化学方法等。其中电化学方法以其操作简单、灵敏度高、选择性好而被认为是较为理想的检测 H_2O_2 的方法之一^[1]。 H_2O_2 的电化学检测方法可分为酶法检测和非酶检测两大类。其中, 酶传感器最突出的特点是选择性好, 但也存在酶价格昂贵、活性受环境干扰大、稳定性较差及使用寿命短等问题^[2]。非酶电化学检测 H_2O_2 时最传统的电极是铂电极, 但 H_2O_2 在铂电极表面氧化还原时过电位高, 易受共存物质的干扰。为此, 人们设计了各种化学修饰电极来检测 H_2O_2 。如过渡金属铁氧化物^[3]、过渡金属(如银、铜、镍、钴和锰等)及其氧化物等修饰电极已用于 H_2O_2 的电化学检测^[4-9]。尤其是过渡金属及其氧化物修饰电极以其价格低廉、修饰程序简单及催化活性高等特点在非酶电化学检测 H_2O_2 中受到了广泛的重视。一般情况下, 过渡金属及其氧化物修饰电极对 H_2O_2 的电还原和电氧化都具有催化活性, 但利用电催化还原原理来检测 H_2O_2 时易受溶液中溶解氧的影响, 检出限高。相反, 利用电催化氧化原理来检测 H_2O_2 时又存在过电位较高, 易受共存物质干扰等不足。

本文以复合陶瓷碳电极为基础电极, 采用两步电化学方法制备了氧化石墨烯/聚吡咯复合膜负载氢氧化钴修饰电极。通过电化学方法和 EDS 能谱技术对该电极性能进行了表征, 研究了该修饰电极对 H_2O_2 的电催化氧化活性及安培法检测 H_2O_2 的分析性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器公司), TEM 3000-Quantax 70 型环境扫描电子显微镜(日本日立公司)用于记录电极表面的 EDS 能谱。

单层氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO, 苏州

恒球科技); 吡咯(A. R., Pyrrole, Py, 国药化学试剂有限公司), 使用前连续两次减压蒸馏提纯, 置于冰箱中避光保存; $30\% \text{H}_2\text{O}_2$ (A. R., 郑州派尼化学试剂厂); $\text{Co}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R., 西安化学试剂厂); 其余试剂均为分析纯, 水为去离子水, 电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.2 修饰电极的制备

本研究中以复合陶瓷碳电极(composite ceramic carbon electrode, CCE)为基础电极, 制备方法参考 Tsionsky 等^[10]的方法。

(1) 过氧化聚吡咯/氧化石墨烯复合膜的制备

根据文献[11]的方法将 $0.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ GO 溶液与 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Py 溶液混合均匀(高纯氮气除氧), 将 CCE 电极置于该溶液中于 0.8 V 电位下沉积 400 s , 得到石墨烯/聚吡咯(GO-Ppy)复合膜电极。将制备好的 GO/Ppy 电极浸入氮气饱和的 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中采用循环伏安法进行电化学还原至电流稳定。取出电极冲洗后再浸入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中在 1.0 V 电位下进行过氧化处理, 直至电流基本不变, 即得石墨烯/过氧化聚吡咯复合膜电极, 记为 ERGO-OPpy/CCE。

(2) 过氧化聚吡咯/氧化石墨烯复合膜负载氢氧化钴修饰电极的制备

先将 ERGO-OPpy/CCE 电极浸入 $0.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Co}(\text{NO})_2$ 、 $0.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 与 $0.50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{pH}=2.0$) 的混合液中以 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度在 $0.9 \sim -0.2 \text{ V}$ 范围内扫描一定圈数, 制得亚铁氰化钴/过氧化聚吡咯/石墨烯修饰电极。取出电极冲洗干净后将其置于 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中, 控制扫描速度 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 于 $-0.2 \sim 0.6 \text{ V}$ 电位范围内扫描直至得到一稳定的循环伏安图, 即得到过氧化聚吡咯/石墨烯复合材料负载纳米氢氧化钴修饰电极, 记为 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-ERGO-OPpy/CCE}$ 。为了对比, 制备了氢氧化钴修饰电极($\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CCE}$)。

1.3 实验方法

(1) 循环伏安法: 将制备好的修饰电极表面冲

洗干净后置于 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ B-R 缓冲溶液中,记录一定电位范围内的循环伏安图.扫描电镜实验:将制备好的修饰电极端部截取 0.5 cm 左右,置于扫描电镜仪的样品台上,记录电极表面修饰层的扫描电镜照片.

(2)动力学安培法:控制工作电位为 0.60 V ,溶液搅拌速度为 200 rpm ,间隔一定时间加入不同浓度的 H_2O_2 ,记录电流-时间曲线,并以电流对 H_2O_2 浓度绘制标准曲线.

2 结果与讨论

2.1 修饰电极的制备及表征

钴的氧化物可采用电化学技术方便地从含有钴离子的水溶液中沉积在基础电极表面,但这种方法得到的颗粒易团聚,分布不均匀且电催化活性不高.因此,为了提高此类物质修饰电极的电催化活性就要改进制备方法以控制其形貌及分布的均匀性.根据前期研究结果,本实验中我们采用亚铁氰化钴(CoHCF)化学衍生法制备氢氧化钴修饰电极.同时,为了控制 CoHCF 的形貌,沉积 CoHCF 时向沉积液中加入 EDTA^[12].

图 1 为在 ERGO-OPpy 复合膜上沉积 CoHCF 时的多扫循环伏安图($a\sim e$:第 1、10、20、30、40 圈).由图 1 可见,循环伏安图上于 $0.3\sim 0.8\text{ V}$ 电位范围内出现了两对氧化还原峰,且随着扫描圈数的增加,相应的峰电流均逐渐增大,说明 CoHCF 逐渐被沉积到了电极表面^[12].

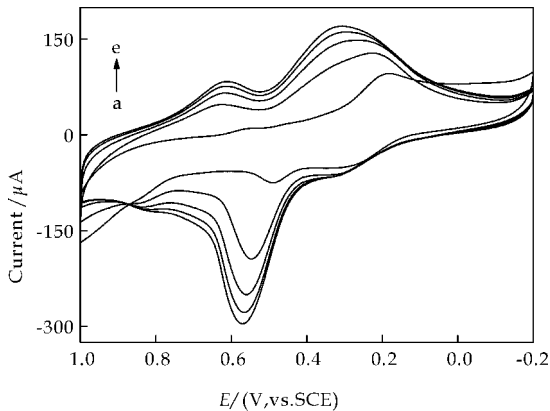


图 1 电沉积 CoHCF 时的循环伏安图

已有文献报道指出,金属铁氰化物在碱性条件下不稳定,会分解生成金属氢氧化物和铁氰根离子^[13,14].图 2 是将 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-ERGO-OPpy/CCE}$ 电极置于 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中在 $-0.2\sim 0.6\text{ V}$ 电位范围内的多扫循环伏安图.由图 2 可见,随着扫描圈数的增加, CoHCF 的氧化还原峰峰

电流逐渐减小,与之同时,在 0.2 V 和 0.5 V 附近出现了两对新的峰,且随着扫描圈数的增加,这两对新峰的峰电流逐渐增大至稳定.根据文献报道结果^[14],这两对新峰是钴的氧化物发生电极反应时产生的,这说明在上述条件下, CoHCF 逐渐分解生成了钴的氧化物并沉积在电极表面.

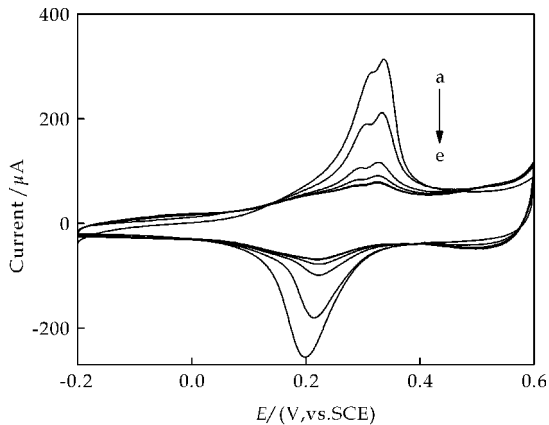


图 2 电化学生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 时的循环伏安图

图 3 不同修饰电极表面的 EDS 能谱(内插图 为 $4\sim 14\text{ KeV}$ 范围内局部放大图).由图 3 可见,单独 ERGO-OPpy 修饰电极表面层中既无 Fe 元素,也无 Co 元素; CoHCF-ERGO-OPpy 修饰电极表面层中同时含有 Fe 和 Co 元素,说明 CoHCF 被沉积到了电极表面;而电化学生成后电极表面的 Fe 元素消失,只有 Co 元素.这是由于在碱性溶液中扫描时, CoHCF 会逐渐分解生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和铁氰根离子, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 进一步沉积于电极表面,而铁氰根离子则离开电极表面进入溶液^[13,14].以上结果说明,采用本文报道的方法成功制备了 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-ERGO-OPpy/CCE}$ 修饰电极.

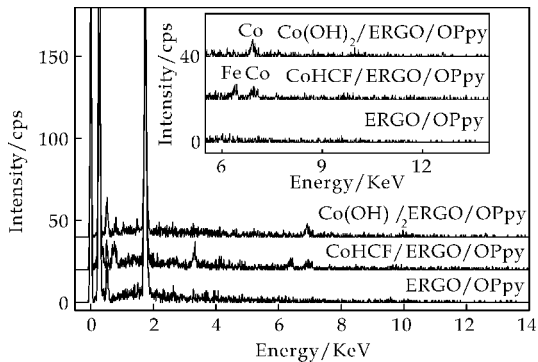


图 3 不同修饰电极表面的 EDS 能谱

2.2 修饰电极的电化学行为研究

图 4 是 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-ERGO-OPpy/CCE}$ 修饰电极在 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中记录的循环伏安图($v=20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).由图 4 可见,在 $-0.2\sim 0.6$ 电位范围内,修饰电极可给出三对氧化还原峰.

其中 -0.07 V 处的氧化峰来源于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 被氧化成 Co_3O_4 的电极反应; 0.25 V 处的一对氧化还原峰来源于 $\text{CoOOH}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 电对的电极反应;而 0.54 V 处的一对氧化还原峰则来源于 $\text{CoO}_2/\text{CoOOH}$ 电对的电极反应,以上结果与文献报道一致^[14,15].进一步考察了扫描速率对峰电流和峰电位的影响,结果表明,在 $10\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫速范围内,两峰峰电流(1a-1c)均与扫速的一次方成正比,两峰峰电位差值约为 40 mV ,且几乎不随扫速的变化而变化,说明修饰剂在电极表面负载牢固且电极反应速率快.这是由于 ERGO 和 OPpy 复合时可形成三维网状结构,这些网状结构有利于形成颗粒更小、分散更均匀的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子,同时 ERGO 弥补了 OPpy 导电性的不足,加快了电荷传递速率,使修饰电极表现出高的电催化活性.

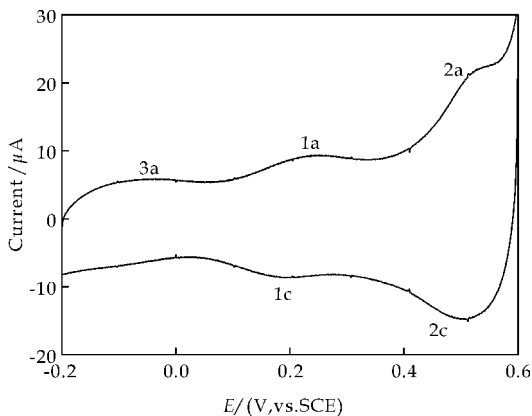


图 4 修饰电极在 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液中的循环伏安图

2.3 修饰电极对 H_2O_2 的电催化氧化

图 5 为 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-ERGO-OPpy/CCE}$ 电极在 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ B-R}$ 溶液($\text{pH } 9.0$)中加入 $1.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 前(a)后(b)的循环伏安图.由图 5 可见,加入 H_2O_2 后,循环伏安图上 0.60 V 左右的阳极峰电流迅速增大,而对应的阴极峰电流明显减小,表明该修饰电极对 H_2O_2 的电氧化过程具有催化活性.在 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CCE}$ 电极上(图 5 内插图),加入等量 H_2O_2 电流变化明显小于 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-ERGO-OPpy/CCE}$ 电极.同时,在单独 ERGO-OPpy/CCE 电极上,加入 H_2O_2 后的电流也很小.以上结果说明 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-ERGO-OPpy/CCE}$ 电极对 H_2O_2 的电氧化具有更高的电催化活性.催化活性高的原因主要有以下两点:(1)制备 CoHCF 修饰电极时沉积液中加入的 EDTA 调节了 CoHCF 的成核速率和沉积速率,有利于得到粒径小、分散均匀的 CoHCF,经化学衍生后,也得到

了粒径小、分布均匀的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子,催化活性高.(2)三维网状结构的 ERGO 和 OPpy 膜也有利于形成颗粒更小、分散更均匀的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粒子,同时 ERGO 弥补了 OPpy 导电性的不足,加快了电荷传递速率,使修饰电极表现出高的电催化活性.

采用循环伏安法研究了溶液酸度对修饰电极电催化活性的影响.结果表明,随溶液 pH 的增大, H_2O_2 的催化氧化峰电位逐渐负移,表明 pH 增大有利于 H_2O_2 的催化氧化,但当溶液 pH 值过高时,修饰电极稳定性变差.同时,在研究的 pH 范围内 H_2O_2 的催化氧化峰电流随 pH 值先增大后减小,在 pH 值为 9.0 时峰形最好,电流最大,故选 pH 值为 9.0 的 B-R 缓冲溶液为支持电解质溶液.

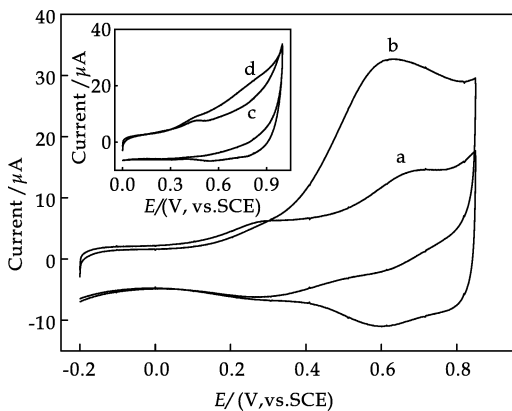


图 5 修饰电极加入 $1.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{O}_2$ 前(a),后(b)的循环伏安图

2.4 安培法检测 H_2O_2

2.4.1 工作电位的选择

由于安培法具有更高的灵敏度,本实验采用安培法检测 H_2O_2 .为了进一步改善修饰电极的分析性能,对安培法的工作电位进行了优化.结果表明,在 $0.30\sim 0.70\text{ V}$ 的电位范围内,随工作电位的增大,修饰电极对 H_2O_2 的电流响应先增大后基本不变,至 0.60 V 时基本达到稳定,故选择 0.60 V 作为对 H_2O_2 的检测电位.

2.4.2 线性范围、检出限

图 6 为 $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-ERGO-OPpy/CCE}$ 修饰电极在加入不同浓度 H_2O_2 时的动力学计时安培图(同一浓度系列连续加入 3 次).结果表明,在优化条件下,电流与 H_2O_2 浓度在 $2.0\times 10^{-7}\sim 4.9\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈现良好的线性关系,线性方程为: $i(\mu\text{A})=0.663+0.163c(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$,相关系数 $r=0.9992$,检出限为 $7.0\times 10^{-8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(3s_b)$,灵敏度为 $163\mu\text{A}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$.该

修饰电极与 AgNPs-CNF^[4], Cu/PAA/CNT^[5], Nafion/EGO/Co₃O₄-GC^[6], MnO₂/GO^[7], Ni-NiO/Cu-Cu₂O-GC^[8], Co(OH)₂-GC^[9]等已报道的电极相比,具有检出限低,灵敏度高的特点.

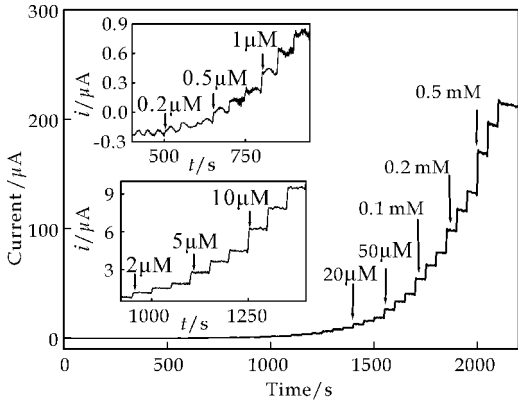


图 6 连续加入不同浓度 H₂O₂ 时的动力学电流-时间曲线

2.5 修饰电极的稳定性、重现性

在优化条件下,对 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 连续进行 11 次平行测定,其 RSD 为 3.4%,同一批制备的 5 支修饰电极测定 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ 的相对标准偏差为 5.8%. 电极室温下放置 30 天后再进行测试,其响应电流几乎不变,说明该电极具有很好的稳定性和重复性.

2.6 干扰实验

以血清为模拟样品,考察了常见干扰物质对 H₂O₂ 测定的影响,如图 7 所示. 结果表明,对 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$,当测定相对误差不大于 $\pm 5\%$ 时,5 倍的抗坏血酸(AA)、L-半胱氨酸(L-Cys),10 倍的多巴胺(DA)、尿酸(UA),20 倍的柠檬酸(citric acid)、500 倍的葡萄糖(Glu)、乙酸(HAc)、乙醇(ethanol)不干扰测定. 血清中常见无机离子对测定均不产生干扰,说明该修饰电极具有较好的选择性,有望于用实际样品分析.

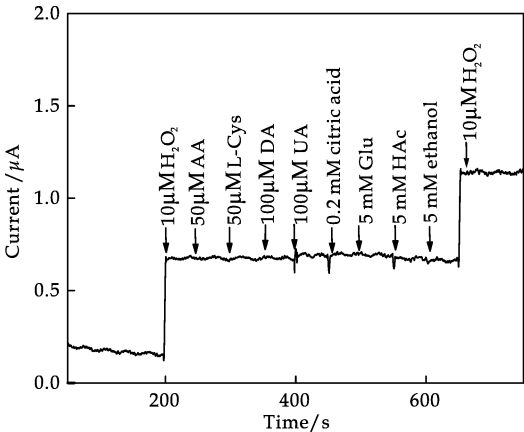


图 7 干扰物质对 H₂O₂ 测定的影响

3 结论

采用电化学方法制备了氧化石墨烯/过氧化聚吡咯复合膜负载氢氧化钴修饰电极. 研究表明,石墨烯/过氧化聚吡咯膜利于形成颗粒小,分散均匀的氢氧化钴粒子,且石墨烯弥补了过氧化聚吡咯导电性的不足,加快了电荷传递速率,使修饰电极表现出高的电催化活性. 同时,采用电化学衍生亚铁氰化钴的方法也有利于控制氢氧化钴粒子的粒径及分散性,提高了催化活性. 该修饰电极检测 H₂O₂ 时具有检出限低、线性范围宽及稳定性好等特点,有望用于实际样品分析.

参考文献

[1] 何世伟,吴宏伟,习玲玲. 离子液体掺杂聚苯胺/纳米铜修饰电极制备及其在过氧化氢测定中的应用[J]. 分析化学, 2013,41(5):766-770.

[2] 汪维维,裴宇,张少鹏,等. 聚乙烯亚胺功能化碳纳米管负载铂@金核壳纳米粒子的过氧化氢传感器[J]. 分析化学, 2014,42(6):835-841.

[3] Ricci F, Palleschi G. Sensor and biosensor, preparation, optimisation and application of prussian blue modified electrodes[J]. Biosens Bioelectron, 2005, 21(3): 389-407.

[4] 王奕琛,姜秀娥. 基于碳载小尺寸银纳米颗粒的过氧化氢电化学传感器[J]. 分析化学, 2014,42(5):689-694.

[5] 强晓玲,王宗花,夏建飞,等. 铜纳米粒子在碳纳米管上的原位生长及对过氧化氢电催化性能研究[J]. 分析实验室, 2012,31(10):11-14.

[6] Ensafin Ali A, Jafari Asl M, Rezaei B. A novel enzyme-free amperometric sensor for hydrogen peroxide based on nafion/exfoliated graphene oxide-Co₃O₄ nanocomposite[J]. Talanta, 2013, 103(10): 322-329.

[7] Li L M, Du Z F, Liu S, et al. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on MnO₂/graphene oxide nanocomposite[J]. Talanta, 2010, 82(9): 1 637-1 641.

[8] 杨阿喜,金根娣. 镍-氧化镍/铜-氧化亚铜复合纳米粒子修饰玻碳电极测定过氧化氢[J]. 应用化学, 2009, 26(12): 1 466-1 470.

[9] 刘有芹,刘六战,沈含熙. 氢氧化钴修饰玻碳电极的制备及其电化学行为[J]. 分析测试学报, 2004, 23(6): 9-13.

[10] Tsionsky M, Gun J, Glezer V, et al. Sol-gel derived ceramic-carbon composite electrode: Introduction and scope of application[J]. Anal Chem, 1994, 66(10): 1 753-1 754.

[11] Zhu C Z, Zhai J F, Wen D, et al. Graphene oxide/polypyrrole nanocomposites: One-step electrochemical doping, coating and synergistic effect for energy storage[J]. J Mater Chem, 2012, 22(2): 6 300-6 306.

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0060-05

氧化石墨烯增强增韧水泥基复合材料的结构和性能

赵海峰¹, 吕生华^{2*}, 邓丽娟²

(1. 陕西天皓万业混凝土有限公司, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:通过对石墨进行氧化和超声分散制备出了氧化石墨烯(GO)片层分散液,再与丙烯酸(AA)进行共聚反应制备了丙烯酸与 GO 的共聚物 Poly(AA-GO),用于水泥基复合材料的增强增韧.结果表明,通过 Poly(AA-GO)共聚物引入的 GO 能够调控水泥水化产物形成规整的花状体或者多面体,在聚集后可形成规整有序的微观结构,从而具有显著减少孔隙和裂缝、提高强度和韧性的效果.该研究结果对于提高水泥基复合材料的强度和韧性,以及增强抵抗裂缝和提高耐久性具有积极的意义.

关键词:氧化石墨烯;水泥基复合材料;增强增韧;自修复作用

中图分类号:TU528.59 **文献标志码:**A

Mechanism of reinforcing and toughening cement-based composites by graphene oxide

ZHAO Hai-feng¹, LV Sheng-hua^{2*}, DENG Li-juan²

(1. Shaanxi Tianhao Concrete Engineering Co., Ltd., Xi'an 710021, China; 2. College of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) sheet dispersion solution was prepared by oxidization and ultrasonic treatment, and then GO reacted with acrylic acid (AA) to prepared the copolymer of poly(AA-GO) for reinforcing and toughening cement composites. The results indicated that GO, from poly (AA-GO) copolymer, can control to generate flower-like and polyhedron products and form ordered microstructure, which can significantly reduce the holes and cracks and increase strength and toughness. The research result has the positive significance to increasing the strength and toughness as well as improving of crack resistance and prolonging life of concrete.

Key words: graphene oxide; cement composites; reinforcing and toughening; self-repairing effects

0 引言

水泥基复合材料,如混凝土,是迄今为止应用最为广泛的建筑材料,主要由水泥、水、砂、石及外加剂等构成^[1].目前,全世界每年水泥基复合材料的用量在 120 多亿立方米,我国的用量则在 60 多

* 收稿日期:2016-02-02
基金项目:国家自然科学基金项目(21276152)
作者简介:赵海峰(1980—),男,陕西铜川人,工程师,研究方向:水泥基复合材料微观结构与性能
通讯作者:吕生华(1963—),男,陕西乾县人,教授,博士,研究方向:水泥基复合材料微观结构与性能, Lvsh@sust.edu.cn

亿立方米,生产和使用这些水泥基复合材料会产生巨大的能源资源消耗和环境破坏与污染^[2].减少水泥基复合材料的用量及延长使用寿命是减少资源消耗以及污染的最有效途径.因此,水泥基复合材料目前的发展方向是高性能、长寿命和绿色化^[3].而遇到的技术问题如脆性大、裂缝、渗漏等难以解决,直接影响了长寿命目标的实现^[4-6].

目前,针对水泥基复合材料存在的裂缝、渗漏等问题,普遍采用添加增强材料如钢筋、增强纤维、填充材料等方式来解决,但这种方法不能改变水泥水化产物的结构和形状,因此,裂缝、渗漏等问题依然存在^[7-9].在前期研究中,我们发现了氧化石墨烯(GO)能够调控水泥水化产物并形成规整有序的微观结构,具有显著提高强度和韧性、减少裂缝和渗漏的效果^[10,11].

我国具有丰富的石墨资源,占世界石墨资源总量的 70%.氧化石墨烯由石墨氧化和分散得到,具有制备工艺成熟、可以大量制备的特点.将氧化石墨烯用于水泥基复合材料具有资源和价格优势.当氧化石墨烯掺量为 0.03% 时,增加的成本为 15~20 元/立方米混凝土,同时可以减少水泥等材料用量的 20%~30%,减少后期维修成本,具有较好的经济效益.

在本研究中,制备出了丙烯酸单体和氧化石墨烯的共聚物 Poly(AA-GO),研究了 GO 对于水泥基复合材料($C_3H_4O_2$)微观结构的调控机理,从而为氧化石墨烯增强增韧水泥基复合材料的工程应用提供了理论和技术支持.

1 实验部分

1.1 实验材料及试剂

粉状石墨、浓硫酸(H_2SO_4 , 98%)、高锰酸钾($KMnO_4$)、硝酸钠($NaNO_3$)、双氧水(H_2O_2 , 30%)、丙烯酸($C_3H_4O_2$),均为分析纯,由陕西华星实验科技有限公司提供;聚羧酸系减水剂(PCs, 20%),由西安肖申克建筑材料有限公司提供;声威水泥(Shengwei P. O. 42.5R)和标准砂,均由陕西天皓混凝土工程有限公司提供.

1.2 实验仪器设备

Waters 575-2414 型凝胶色谱仪(GPC),美国 Waters 公司;DYYB-500 型超声波破碎仪,上海德洋意邦仪器有限公司;VECTOR-22 型傅立叶红外光谱(FTIR)仪,德国布鲁克公司生产;D/max2200PC 型 X 光衍射仪(XRD),日本理学公司制造;SPI3800N/SPA400 型原子力显微镜(AFM),日本精工制造;HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司制造;Auto-pore® IV9500 型自动压汞仪,美国 Micrometrics 公

司,低压为 0~30 MPa,高压为 30~400 MPa;JES-300 型胶砂抗折抗压试验机,无锡锡东建材设备厂.

1.3 GO 和 Poly(AA-GO)共聚物的制备

1.3.1 氧化石墨烯的制备

向置于冰浴的 500 mL 三口烧瓶中加入浓硫酸 60 mL、石墨 6 g 和 $NaNO_3$ 2 g,搅拌均匀后分次缓慢加入 14 g $KMnO_4$,在 5 °C 下反应 1 h,然后升温至 35 °C 反应 6 h,再缓慢加入 200 mL 去离子水,升温至 60 °C 后,缓慢加入 500 mL 去离子水,再缓慢加入 30 mL 双氧水,烧瓶中溶液颜色变为黄色,降温至 25 °C,离心沉淀、洗涤直至洗液 pH 为 7,再将其用 DYYB-500 型超声分散器处理 1 h,即得到氧化石墨烯(GO)纳米片层分散液.

1.3.2 Poly(AA-GO)共聚物的制备

反应单体为 20 g 丙烯酸(AA)、1 g 过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$)溶解于 15 g 去离子水中成为引发剂溶液(I);0.3 g $NaHSO_3$ 溶解于 15 g 去离子水中成为引发剂溶液(II).然后将单体、引发剂(I)、引发剂(II)等分别通过滴液漏斗缓慢地加入到温度为 50 °C 的含有 30 g 的 GO 分散液中,滴加时间控制在 1.5 h,再保温反应 3.5 h,然后降温至 25 °C,用稀 NaOH 溶液调节 pH 为 7.0,即得 Poly(AA-GO)共聚物.控制 P(AA-GO)的含量在 23% 左右,其中 GO 含量为 3% 左右.

1.4 水泥基复合材料的制备

按照水泥 450 g、标准砂 1 350 g、水 155 g、Poly(AA-GO) 1.035 g(固体掺量)比例制备水泥砂浆,并放入模具(尺寸为 40 mm×40 mm×160 mm)中.其中,PCs 含量为 0.9 g(按照水泥量的 0.2% 固体量掺入)、GO 含量为 0.135 g(按照水泥量的 0.03% 固体量掺入).在恒温(20 °C)、恒湿(相对湿度 90%)的条件下养护.

1.5 检测方法

采用 GPC 测定分子量及分散系数;用 FTIR 进行结构表征;用 AFM 测定样品厚度和大小,所用试样是将纯净的样品稀释 300~1 000 倍后取一滴在单晶硅片上;用 SEM 观察样品的微观形貌,将试样固定在铝制台面上喷金处理;用 XRD 测定样品的 XRD 谱图;胶砂抗折强度和压缩强度按照 GB/T 17617-2007 方法测定,加荷速率为 2.4 KN/s,平行测定三次取平均值;孔结构用自动压汞仪测定,低压为 0~30 MPa、高压为 30~400 MPa.

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯的结构表征

石墨、GO 和 Poly(AA-GO)的 FTIR 谱图见

图 1 所示. GO 与石墨的 FTIR 明显不同,在 GO 的 FTIR 图中,3 350 cm^{-1} 附近为 $-\text{OH}$ 吸收峰,1 730 cm^{-1} 处为 $-\text{C}=\text{O}$ 吸收峰,1 360 cm^{-1} 、1 260 cm^{-1} 和 1 060 cm^{-1} 处为烷氧基 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰,表明 GO 上含氧基团主要是羰基、羟基等;在 Poly(AA-GO) 的 FTIR 图谱中出现了明显的 $-\text{CH}_2-$ (2 950 cm^{-1} 、2 920 cm^{-1} 、2 850 cm^{-1}) 及 $-\text{C}=\text{O}$ (1 730 cm^{-1}) 吸收峰,同时出现了比较强的酯键 (1 460 cm^{-1} 、1 150 cm^{-1})、醚键 (1 370 cm^{-1} 、1 230 cm^{-1}) 吸收峰.

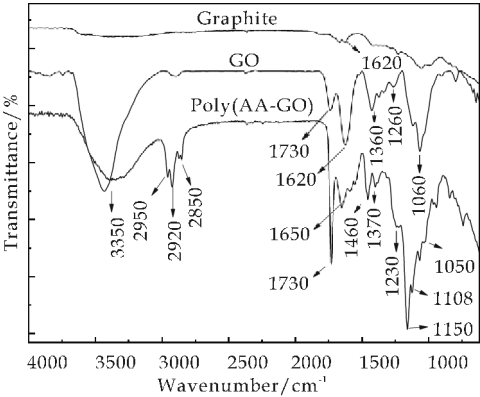


图 1 石墨、GO 和 Poly(AA-GO) 的 FTIR 谱图

该 FTIR 结果说明形成了 Poly(AA-GO) 共聚物. 丙烯酸中烯键与 GO 中烯键通过自由基聚合反应形成共聚物 Poly(AA-GO), 其相对分子质量如表 1 所示. 使用 Poly(AA-GO) 共聚物可以消除直接掺入 GO 时引起水泥基材料流动性下降及分散不均匀的问题.

表 1 Poly(AA-GO) 相对分子质量及分布

M_n (Dalton)	M_w (Dalton)	M_w/M_n
116 352	132 641	1.14

图 2 显示了石墨、GO 和 Poly(AA-GO) 共聚物的 XRD. 从图 2 可以看出, 石墨的晶面 (002) 在

21.5° 处有一个层间距为 0.35 nm 的尖锐的特征吸收峰; GO 在 11° 处有一个层间距为 0.86 nm 的特征吸收峰. 这表明经过氧化及超声分散处理后, GO 聚集体中片层之间的距离由 0.35 nm 扩大到了 0.86 nm. 在 Poly(AA-GO) 的 XRD 图谱上已经看不到晶面的特征吸收峰, 表明 GO 片层已经完全分散、并共聚在了聚合物 PAA 中. GO 片层具有褶皱、弯曲的特性, 使得处于其中的单个片层分散状态的 GO 不再显示晶面所特有的 XRD 吸收峰.

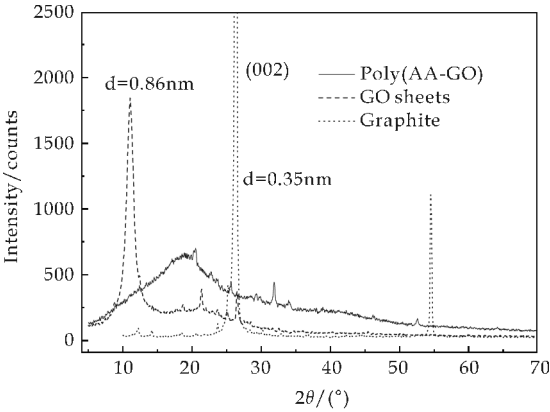
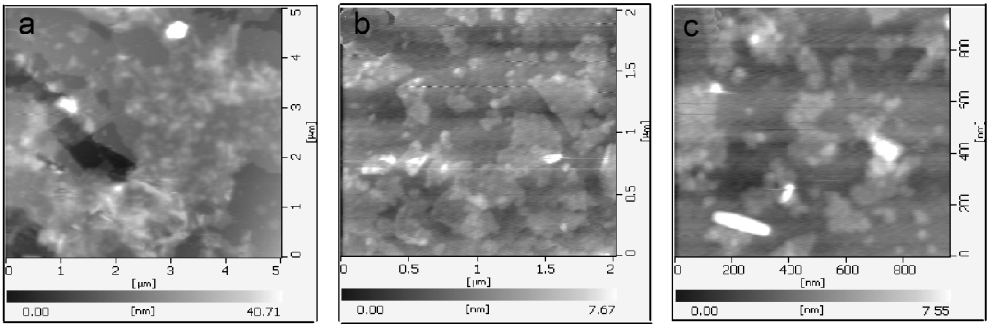


图 2 GO 和 Poly(AA-GO) 的 XRD 图谱

图 3 是 GO 片层的 AFM 图像. 由图 3 可以看出, 在超声分散前 GO 片层的尺寸很大, 而且处于聚集状态. 经超声处理后, 在水相中的 GO 分散片层的厚度为 7 nm、长宽约 200~500 nm, 显示了堆积重叠的状态. 在 Poly(AA-GO) 中, GO 的厚度为 7 mm 左右、长宽约为 50~100 nm, 明显小了许多. GO 与含双键的单体进行反应改变了 GO 的分散状态, 这可能是单体 AA 渗透进入氧化石墨的片层之间并且同其上的双键进行了聚合反应, 从而扩大了氧化石墨的层间距, 使之成为 Poly(AA-GO) 共聚物.



(a) 超声处理前的 GO 片层 (b) 在水相中的 GO 片层 (c) 在 Poly(AA-GO) 共聚物中的 GO 片层

图 3 超声处理前的 GO 片层、在水相中的 GO 片层及在 Poly(AA-GO) 共聚物中 GO 片层的 AFM 形貌

图 4 显示了 GO 和 Poly(AA-GO) 共聚物的形成历程. 石墨是一种结构紧密堆积的层状聚集体, 疏水且很难被分散成为片层状分散体 (图 4

(a)). 当石墨被强氧化剂氧化时, 就会在其外层的表面及边缘部分生成含氧基团如羟基、羰基、羧基、环氧基等, 导致边缘膨胀 (图 4(b)). 膨胀的边缘部

分为氧化剂的渗入提供了通路,使得更多内层表面接枝上含氧基团(图 4(c)). 随着氧化面积的增大,氧化石墨烯的亲水性显著增加,容易分散在水相中. 在水相中 GO 片层很容易团聚、凝结(图 4

(c))^[12]. 通过 GO 与 AA 进行共聚反应制备出 Poly(AA-GO) 共聚物,可避免 GO 片层在水相中聚集及在水泥基体时难以均匀分散的问题(图 4 (d)).

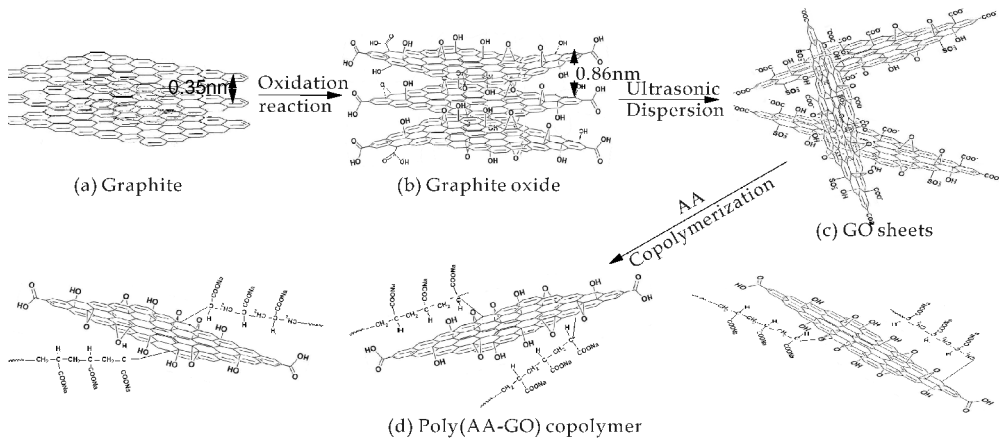


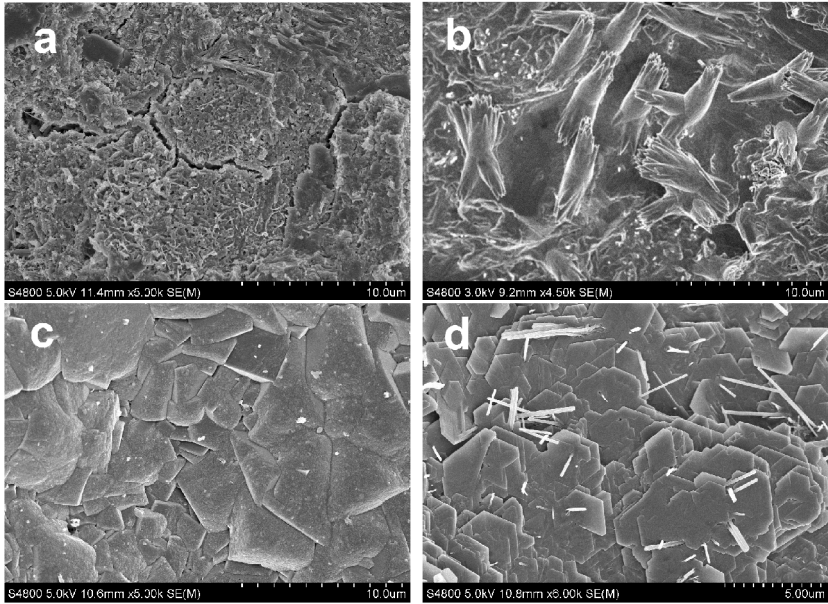
图 4 GO 和 Poly(AA-GO) 共聚物的制备过程及结构示意图

2.2 氧化石墨烯对水泥基复合材料微观结构和力学性能的影响

水泥的主要成分为硅酸三钙(C_3S, Ca_3SiO_5)、硅酸二钙(C_2S, Ca_2SiO_4)、铝酸三钙($C_3A, Ca_3Al_2O_6$)、铁铝酸四钙($C_4AF, Ca_4AlnFe_{2-n}O_7$)以及石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)等. 水泥与水会发生复杂的水化反应,生成钙矾石($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$, AFt)、单硫型水化硫酸铝($Ca_4Al_2(OH)_2 \cdot SO_4 \cdot H_2O$, AFm)、氢氧化钙

($Ca(OH)_2$, CH) 和硅酸钙($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$, C—S—H)凝胶等.

水化反应的初期为可流动的浆状体,随着水化反应进行会逐渐变为坚硬的固体,通常情况下 AFt、AFm、CH 主要呈现无定形体,在一定条件下可以成为片层状、棒状、多面体状晶体,但是数量很少. 一般水泥水化产物及其聚集成成的微观形貌如图 5(a)所示,表明水泥水化产物的微观形貌呈无规状态,存在着较多的裂缝、孔洞.



(a) 不含 GO (b) GO 掺量 0.01% (c) GO 掺量 0.03% (d) GO 掺量 0.05%

图 5 水泥水化产物聚集形成的微观形貌(水化龄期 28 天,GO 是通过掺入 Poly(AA-GO)引入)

含有 GO 片层的水泥基复合材料养护 28 天的微观形貌具有如图 5(b)~(d)所示的特征. GO

的掺量通过掺入 Poly(AA-GO)来实现. 从图可以看出,在 GO 掺量为 0.01%时,水泥水化产物几乎

全部生成了规整花状水化产物(图 5(b));在 GO 掺量为 0.03%和 0.05%时,水化产物为多面体状(图 5(c)~(d)),通过嵌合、交联的方式形成了规整的微观形貌,这种微观形貌对于增强增韧及减少孔洞、裂缝等都是有益的。

图 6 具有与图 5 对应的水泥基复合材料的 XRD 谱图.从 XRD 谱图可以看出,其水泥水化产物是由 AFt、AFm、CH 和 C-S-H 等构成,说明 GO 调控作用在于促使生成更多的多面体状晶体.通过使用 Poly(AA-GO)共聚物,使得 GO 片层在水泥基复合材料中能够均匀地分散,GO 对水泥水化产物及微观结构的调控作用更为有效。

GO 对水泥基复合材料的孔结构、抗压强度和抗折强度的影响见表 2 所示.结果表明,GO 的掺入可使水泥基复合材料中大于 100 nm 的孔明显减少,从而有利于抗压强度和抗折强度的提高.其力学性能结果表明,其抗压强度和抗折强度均有显

著地提高,特别是耐折强度的增加幅度最大.当掺入 0.03%的 GO 时,28 d 龄期水泥基复合材料的抗压强度和抗折强度比未掺入 GO 的对照样品分别提高了 90.3%和 101.2%,表明通过 Poly(AA-GO)共聚物的方式可以提高 GO 的增强增韧效果.这个结果也得到了图 5 所观察到的规整有序微观结构的支持。

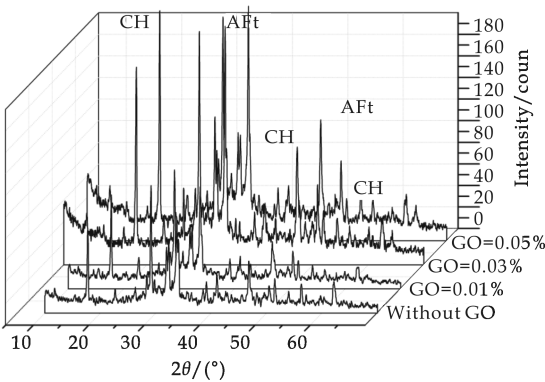


图 6 水泥基复合材料的 XRD 谱图

表 2 GO 对水泥基复合材料的孔结构、抗折强度和抗压强度的影响

	孔径分布/%			抗折强度 /MPa		抗压强度 /MPa	
	<100 nm	100~200 nm	>200 nm	7 d	28 d	7 d	28 d
0.2%PCs	61.24	23.31	15.45	5.3	8.2	33.2	48.7
0.2%PCs+0.01%GO	74.80	14.43	10.77	7.8	13.4	41.5	71.6
0.2%PCs+0.03%GO	84.95	12.32	2.73	7.7	16.8	42.6	87.8
0.2%PCs+0.05% GO	84.87	12.41	2.72	8.1	16.6	42.3	87.3

3 结论

氧化石墨烯(GO)与丙烯酸(AA)进行共聚反应制备出了丙烯酸与 GO 的共聚物(Poly(AA-GO)).采用 FTIR、AFM、XRD 等对 Poly(AA-GO)共聚物中的 GO 进行了表征.结果显示,处于 Poly(AA-GO)共聚物中的 GO 具有活性基团及较小的尺寸,通过掺入 Poly(AA-GO)共聚物达到了引入 GO 并在水泥基复合材料中均匀分散的目的。

GO 能够调控形成以多面体状水化产物构成的规整的微观结构,达到减少孔隙和裂缝、显著提高强度和韧性的效果.该研究结果对于提高水泥基复合材料的强度和韧性,以及增强抵抗裂缝和提高耐久性等具有积极意义。

参考文献

[1] Xu S L,Zhang B W,Chen Z R,et al. A General and scalable formulation of pure caal-layered double hydroxide via an organic/water solution route[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research,2011,50:6 567-6 572.

[2] Hans B,Thomas D. The influence of aggregate type on the strength and elastic modulus of high strength concrete [J]. Constrution and Building Materials, 2015, 74: 132-139.

[3] Gopalaratnam V S,Gettu R. On the characterization of flexural toughness in fiber reinforced concretes[J]. Cement Concrete Composites,1995,17:239-254.

[4] 李凯琦,陈 凯. 高性能水泥浆性能的影响因素研究[J]. 山西建筑,2013,39(32):89-90.

[5] Antonio B,Tullio M,Francesco B,et al. Modeling of concrete cracking due to corrosion process of reinforcement bars[J]. Cement Concrete Research,2015,71(5):78-92.

[6] Erika H,Miguel F,Hannele K,et al. Performance and durability of concrete under effect of multi-deterioration mechanisms[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015,43(10):1 420-1 426.

[7] 田稳苓,王浩宇,孙雪峰. 玻璃纤维编织网增强混凝土耐久性试验研究[J]. 混凝土,2015(7):84-89.

[8] 周 梅,赵华民,王 然. 掺合料对自燃煤矸石砂轻混凝土抗渗和抗冻影响[J]. 硅酸盐通报,2015,34(1):131-137.

[9] 周孝军,牟延敏,丁庆军. 干海子大桥钢管混凝土设计制备与性能研究[J]. 功能材料,2015,46(1):111-116.



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0065-06

甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸异辛酯(EHA) 对水性丙烯酸/醇酸树脂性能的影响

沈一丁, 贾贵玉, 费贵强, 王海花, 税小军, 张静文

(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:以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸异辛酯(EHA)等为原料,采用自由基溶液聚合法合成了阳离子丙烯酸高分子乳化剂(CPA),再通过乳化工艺进一步制备出了水性丙烯酸/醇酸树脂乳液(CPAAR).采用傅里叶红外光谱(FTIR)、核磁共振光谱(NMR)和透射电镜(TEM)等对 CPAAR 聚合物的结构进行了表征. FTIR 和 NMR 测试表明合成了 CPAAR 聚合物, TEM 测试表明 CPAAR 乳液为核壳结构;并重点研究了 MMA/EHA(质量比,下同)对 CPAAR 乳液粒径、Zeta 电位、玻璃化转变温度和干燥时间的影响.结果表明,当其它单体用量不变、MMA/EHA 从 15:0 变化到 0:15 时,CPAAR 乳液粒径增加了 65.6 nm、Zeta 电位下降了 8.2 mV、胶膜玻璃化转变温度下降了 31.9 °C.干燥时间测试表明胶膜表干时间减小了 17 min,实干时间相同,这说明胶膜的干燥是先物理干燥后氧化交联干燥.

关键词:醇酸树脂;性能;丙烯酸树脂;水性;乳液

中图分类号:TQ317.5 **文献标志码:**A

Effects of methyl methacrylate (MMA)/2-Ethylhexyl acrylate (EHA) on properties of waterborne acrylic/alkyd resin

SHEN Yi-ding, JIA Gui-yu, FEI Gui-qiang, WANG Hai-hua,
SHUI Xiao-jun, ZHANG Jing-wen

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

Abstract: A series of cationic acrylic polymer surfactant (CPA) was successfully synthesized by free radical solution polymerization, using methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride, methyl methacrylate (MMA), isooctyl acrylate (EHA) as reaction monomers and then waterborne (CPAAR) emulsions was also prepared by emulsification. The structure of CPAAR polymer and emulsion morphology were investigated by FTIR, NMR and transmission electron microscopy (TEM). The result of FTIR and NMR spectroscopy was in agreement with CPAAR copolymer designed. TEM test showed that emulsions displayed a particle

* 收稿日期:2016-01-21

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:沈一丁(1957—),男,甘肃酒泉人,教授,博士生导师,研究方向:精细高分子、有机高分子功能材料合成

morphology with core shell structure. The effect of mass ratio of MMA/EHA on particle size, Zeta value, glass transition temperature and drying time of CPAAR emulsion and film was characterized. As a result, as mass ratio of MMA/EHA decreased from 15 : 0 to 0 : 15, particle size of CPAAR emulsion increased by 65.6 nm, Zeta value decreased by 8.2 mV, and glass transition temperature decreased by 31.9 °C. The touch-drying time decreased by 17 min and hard-drying time was the same, indicating the drying mechanism is oxidation crosslinking drying after physical drying.

Key words: alkyd resin; properties; acrylic resin; waterborne; emulsion

0 引言

醇酸树脂涂料具有成膜性好,漆膜光亮、丰满和附着力强等优点,因而作为最重要的涂料广泛应用于户外大型结构及轮船等的装饰与保护。但由于醇酸树脂干燥速率缓慢的缺点导致其具有表干时间长、不能厚涂等劣势^[1-3];另一方面,传统的醇酸树脂涂料因含有大量溶剂污染问题而限制了其广泛应用^[4,5]。因此,需要对醇酸树脂进行改性。

目前,改性醇酸树脂的工艺主要有酯化法和接枝共聚法。但是,酯化法因条件苛刻和成本问题导致不能实现工业化生产^[6,7],接枝共聚法会消耗醇酸树脂中的双键影响了其干燥性能^[8-10]。而乳化法为物理过程,不破坏醇酸树脂结构且操作简单^[11],因此,本文采用乳化工艺开发出了一种水性醇酸树脂涂料。

本文通过自由基溶液聚合法首先合成了阳离子丙烯酸树脂高分子乳化剂(CPA),再通过该高分子乳化剂将醇酸树脂分子稳定分散于水中,从而制备出了水性丙烯酸/醇酸树脂复合乳液(CPAAR)。

通过调节甲基丙烯酸甲酯(MMA)与丙烯酸异辛酯(EHA)的比例改变阳离子高分子乳化剂的分子结构,从而使阳离子高分子乳化剂的表面活性和分子链的柔韧性发生改变,进一步影响了水性丙烯酸/醇酸树脂复合乳液、胶膜性能和胶膜干燥过程。因此,本文重点研究了 MMA/EHA 比例对 CPAAR 乳液粒径、Zeta 电位、玻璃化转变温度和干燥时间等的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),无锡新宇化工有限公司,分析纯;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸异辛酯(EHA),天津市河北区海晶精细化工厂,分析纯;偶氮二异丁腈(AIBN),上海

海山浦化工有限公司,分析纯;冰醋酸(GAA)、丙酮(AC),天津市化学试剂一厂,分析纯;醇酸树脂(AR),陕西宝塔山油漆有限公司,工业级,油度为 60%,黏度(固含量 100%)为 5 000~6 000 mPa·S,酸值为 20~30 mgKOH·g⁻¹。

1.2 实验仪器

VECTOR22 型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司);ADVANCE400 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司);Jzhyl-180 型表面张力仪(承德市大加仪器有限公司);Zetasizer Nano-ZS 型动态激光光散射仪(英国 Malvern 公司);H-600 型透射电镜(日本 Hi-tachi 公司);Q 2000 型差示扫描量热仪(美国 TA 公司)。

1.3 阳离子丙烯酸高分子乳化剂的制备

在装有搅拌器和冷凝管的干燥三口烧瓶中加入 DMC(1 g)、MMA、EHA 和作为溶剂的 AC(2 g)以及引发剂 1%的 AIBN(占反应单体总质量),在 80 °C 条件下均匀搅拌 4~5 h 后,即制得阳离子丙烯酸高分子乳化剂。

1.4 阳离子丙烯酸/醇酸树脂乳液的制备

将醇酸树脂、阳离子高分子乳化剂以质量比 3 : 2 的比例置于三口烧瓶中,将水浴升温至 80 °C,加入 GAA(1 g),待体系透明后,在高速搅拌下加入 80 °C 热水制得半透明的固含量约为 35%的阳离子丙烯酸/醇酸树脂复合乳液。

1.5 胶膜的制备

称取一定质量的阳离子丙烯酸/醇酸树脂复合乳液在聚四氟乙烯模具内流延成膜,室温自然干燥 7 天,置于 60 °C 真空干燥箱内 2 天后,取出放入干燥器中保存备用。

1.6 结构表征及性能测试

1.6.1 聚合物的红外光谱分析

对乳液破乳后,聚合物经多次洗涤、抽滤后置于 50 °C 真空干燥箱干燥。对纯化后的产品使用傅

里叶红外光谱仪溴化钾压片法测定聚合物的红外光谱.

1.6.2 聚合物的核磁分析

采用核磁共振波谱仪,以氘代氯仿(DCCl_3)为溶剂,测定聚合物的核磁光谱.

1.6.3 阳离子乳化剂溶液表面张力的测试

在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=6$ 时,用表面张力仪测定不同浓度阳离子乳化剂水溶液的表面张力 γ ,作 $\gamma\text{-log}c$ 曲线,由曲线的转折点确定阳离子的临界胶束浓度 CMC.

1.6.4 乳胶粒形态的表征

利用动态激光光散射仪测定乳液粒径大小及粒径分布;采用 H-600 型透射电镜观察染色后的粒子形态.

1.6.5 胶膜的 DSC 分析

称取适量的胶膜,使用美国 TA 公司的 Q 2000 型差示扫描量热仪进行测试.升温范围为 $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$,测试之前先消除样品的热历史.

1.6.6 胶膜吸水率的测定

将胶膜置于真空干燥箱中,充分干燥后,从胶膜上剪取 $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 的试样,称其质量为 m_1 ;室温下,将试样浸泡在去离子水中,24 h 后取出,用滤纸迅速擦干胶膜表面的水分,称其质量为 m_2 ;按式(1)计算膜的吸水率:

$$\text{吸水率} = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

1.6.7 胶膜干燥时间的测定

根据 GB/ T1728-79 测试漆膜的干燥时间.

2 结果与讨论

2.1 CPAAR 聚合物的结构表征

图 1 为 CPAAR 聚合物的红外光谱图.由图 1 可知, $3\ 384\text{ cm}^{-1}$ 为醇酸树脂中—OH 的伸缩振动吸收峰; $3\ 010\text{ cm}^{-1}$ 为醇酸树脂中不饱和的—C—H 的伸缩振动吸收峰; $2\ 875\text{ cm}^{-1}$ 为醇酸树脂和丙烯酸树脂中饱和的—C—H 的伸缩振动吸收峰; $1\ 732\text{ cm}^{-1}$ 为酯基中羰基的伸缩振动吸收峰; $1\ 672\text{ cm}^{-1}$ 为醇酸树脂中不饱和双键的伸缩振动吸收峰; $1\ 386\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 367\text{ cm}^{-1}$ 为一强一弱的双峰,该峰为阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵中— $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 季生甲基的弯曲振动吸收峰; 750 cm^{-1} 为醇酸树脂中邻苯二甲酸酐苯环上的一C—H 面外弯曲振动吸收峰.红外光谱表明实验成功地制备了阳离子丙烯酸/醇酸树脂聚合物.

图 2 为 CPAAR 聚合物的核磁共振谱图.根

据 $^1\text{H-NMR}$ 图(图 2(a))中曲线可知,化学位移 $\delta=7.1\sim 7.4\text{ ppm}$ 处为苯环上的 H 质子的化学位移,说明 CPAAR 聚合物中含有醇酸树脂的结构;化学位移 $\delta=3.5\sim 3.7\text{ ppm}$ 处为与酯基中的 C—O 相连的— CH_2 —的 H 质子的化学位移;化学位移 $\delta=2.1\sim 2.3\text{ ppm}$ 处为与酯基中的—C=O 相连的— CH_2 —的 H 质子的化学位移;化学位移 $\delta=0.8\sim 1.3\text{ ppm}$ 处为分子链中— CH_3 和— CH_2 —的化学位移.说明 CPAAR 聚合物中含有丙烯酸树脂的结构.

根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 图(图 2(b))中曲线可知,化学位移 $\delta=175\sim 180\text{ ppm}$ 处为酯基中碳的化学位移; $\delta=130\sim 140\text{ ppm}$ 处为苯环上碳的化学位移; $\delta=70\sim 80\text{ ppm}$ 处为碳氧相连的饱和碳的化学位移; $\delta=0.60\text{ ppm}$ 处为单独饱和碳的化学位移.结论与红外光谱相符.

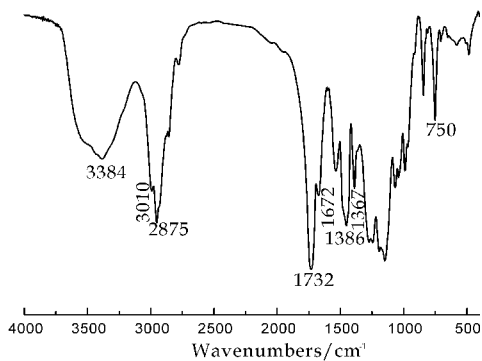


图 1 CPAAR 聚合物的红外光谱图

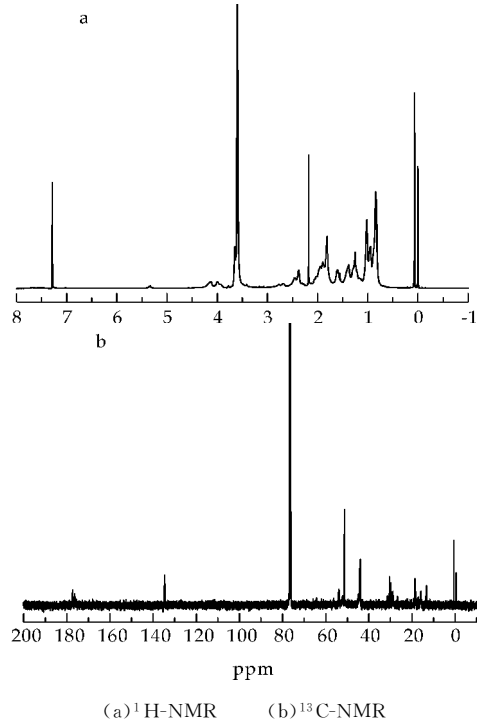


图 2 CPAAR 聚合物的核磁谱图

2.2 MMA/EHA 对阳离子丙烯酸乳化剂表面张力的影响

由图 3 可知,阳离子丙烯酸乳化剂水溶液表面张力随浓度增大先缓慢降低后迅速减小,但降至 4 g/L 后,表面张力随浓度增加变化不大. 表面张力曲线的转折点所对应的浓度称为临界胶束浓度(CMC). 随着 MMA/EHA 从 15 : 0 减小到 0 : 15 时,水溶液的 γ_{CMC} 从 42.7 mN/m 增加至 46.1 mN/m,这是因为随着 MMA/EHA 的减小,阳离子乳化剂分子链的刚性减弱,分子链在溶液中较为卷曲,阳离子乳化剂分子链上有较少的疏水基团能够排列在溶液表面,乳化剂降低表面张力的能力降低^[12],从而溶液的 γ_{CMC} 上升. 因此,阳离子丙烯酸乳化剂的表面活性降低.

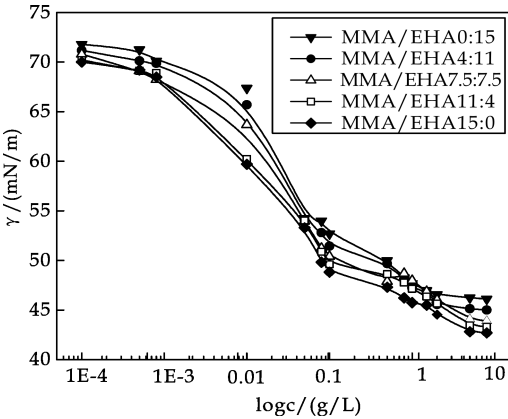


图 3 MMA/EHA 对阳离子丙烯酸
乳化剂表面张力的影响

2.3 MMA/EHA 对 CPAAR 乳液粒径和 Zeta 电位的影响

由表 1、图 4 可以看出,随着 MMA/EHA 的减小,乳液粒径呈现出逐渐增大的趋势,当 MMA/EHA 从 15 : 0 减小到 0 : 15 时,乳液粒径从 182.5 nm 增加到 248.1 nm、分布系数从 0.112 增大到 0.393. 在阳离子丙烯酸/醇酸树脂乳液制备过程中,热融状的醇酸树脂在剪切力作用下被分割为微滴,根据相似相容原理,乳化剂的疏水链段吸附包裹在醇酸树脂微滴的周围,亲水链段伸向水中,醇酸树脂以分散相均匀分散在乳化剂溶液中^[13],对于表面活性高的乳化剂,容易形成更多的胶束,醇酸树脂以细小的微滴分散在乳化剂胶束中,从而形成粒径较小的乳胶粒子. 由图 3 可知,当 MMA/EHA 从 15 : 0 减小到 0 : 15 时,相应的阳离子丙烯酸乳化剂的表面张力上升,表面活性下降,形成的胶束数量减少,导致阳离子丙烯酸/醇酸树脂乳液粒径和分布系数增大.

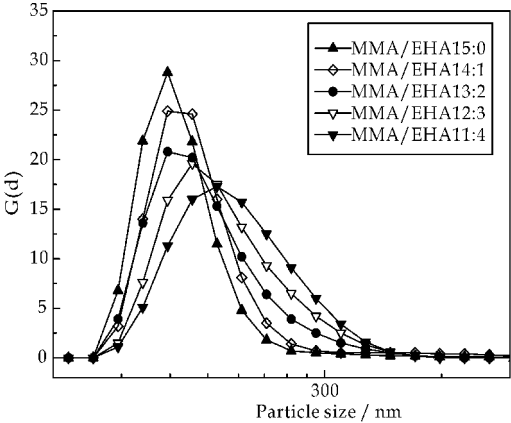


图 4 MMA/EHA 对 CPAAR 乳液粒径的影响

表 1 MMA/EHA 对 CPAAR 乳液
粒径、PDI 和 Zeta 电位的影响

样品	粒径/nm	PDI	Zeta 电位/mV
MMA/EHA=15 : 0	182.5	0.112	45.5
MMA/EHA=11 : 4	212.5	0.122	43.5
MMA/EHA=8 : 7	221.9	0.134	41.5
MMA/EHA=4 : 11	238.1	0.239	40.2
MMA/EHA=3 : 12	248.1	0.393	37.3

由表 1 可知,当 MMA/EHA 从 15 : 0 减小到 0 : 15 时,乳液的 Zeta 电位从 45.5 mV 减小到 37.3 mV. Zeta 电位反映了乳胶粒表面电荷强度,相同电荷的胶粒相互靠近产生排斥,防止了乳胶粒凝结,从而提高了乳液的稳定性. 阳离子丙烯酸/醇酸树脂胶粒表面电荷实际与阳离子丙烯酸乳化剂的表面张力有一定关系,这是因为表面张力越低,表面活性越高,便容易形成更多的乳化剂胶束,每个醇酸树脂微滴表面被更多的乳化剂分子所包裹,乳化剂在醇酸树脂表面排列得越密集,乳胶粒表面电荷密度就越大,Zeta 电位就越高^[14]. 由图 3 可知,随着 MMA/EHA 的减小,阳离子乳化剂的表面张力增大,胶粒表面电荷密度减小,因此,Zeta 电位下降.

图 5 为 MMA/EHA 为 15 : 0 时乳液的 TEM 图. 从图 5 可以看出,乳胶粒大小基本均一,同时可发现乳胶粒内部为白色,即为核层;外部为透明色,为壳层. 因此,MMA/EHA 为 15 : 0 时,乳胶粒为核壳结构. 根据乳化剂结构的特性,核层为疏水的醇酸树脂,壳层为亲水的丙烯酸树脂,阳离子乳化剂吸附包裹在醇酸树脂表面,醇酸树脂以微滴的形式分散在乳化剂的胶束中,形成了稳定的阳离子丙烯酸/醇酸树脂乳液. 这样的结构设计有利于发挥丙烯酸树脂的快干特点,进而缩短了涂层的表干时间.

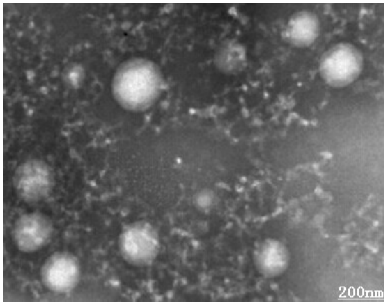


图 5 MMA/EHA15 : 0 时 CPAAR 乳液的 TEM 图(150 000×)

2.4 MMA/EHA 对 CPAAR 胶膜玻璃化转变温度的影响

从图 6 可以得知不同 MMA/EHA 胶膜的玻璃化转变温度. 当 MMA/EHA 分别是 15 : 0、11 : 4、7.5 : 7.5、4 : 11、0 : 15 时,CPAAR 胶膜的玻璃化转变温度分别对应为 105.2 ℃、98.5 ℃、87.3 ℃、77.4 ℃、73.3 ℃. 由此可以看出,随着 MMA/EHA 的减小,胶膜的玻璃化转变温度减小,这是因为 EHA 的柔性要比 MMA 的柔性低,当 MMA/EHA 从 15 : 0 减小到 0 : 15 时,聚合物分子链上的软段增多,分子链的柔性增强,故玻璃化转变温度下降.

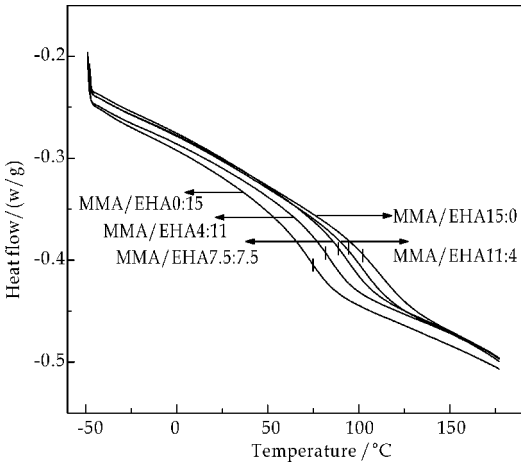


图 6 MMA/EHA 对 CPAAR 胶膜玻璃化转变温度的影响

2.5 MMA/EHA 对 CPAAR 胶膜吸水率的影响

由图 7 可知,当 MMA/EHA 从 15 : 0 减小到 0 : 15 时,胶膜的吸水率呈下降趋势. 一方面,这是因为 EHA 的疏水性强于 MMA,EHA 增多使得聚合物的疏水性增强,故耐水性增强;另一方面,EHA 的柔韧性强于 MMA,EHA 增多使得分子链上的柔性链段增多,聚合物链更易缠结,胶膜的致密性增强,水分子难以从胶膜表面渗透到胶膜内部,因此胶膜的吸水率下降.

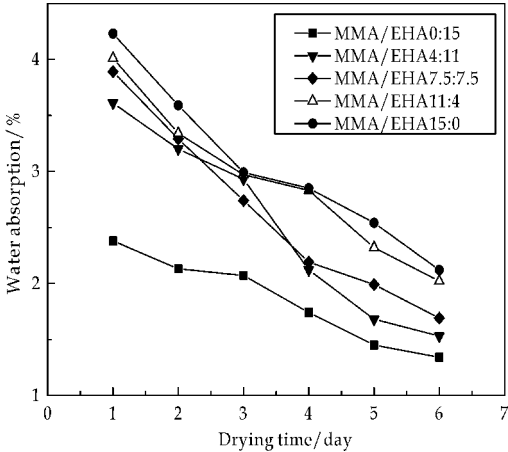


图 7 MMA/EHA 对 CPAAR 胶膜吸水率的影响

2.6 MMA/EHA 对 CPAAR 干燥时间及胶膜干燥机理

由图 8 可以看出,随着 MMA/EHA 从 15 : 0 减小到 0 : 15 时,阳离子丙烯酸/醇酸树脂胶膜的表干时间从 10 min 延长至 27 min,实干时间基本在 6~7 天,这可以从阳离子丙烯酸/醇酸树脂胶膜特殊的干燥机理得到解释.

第一阶段:阳离子丙烯酸树脂乳化剂的物理干燥. 胶膜干燥初期,随着水分的挥发,乳胶粒子变形融合,胶粒之间的界面消失形成连续的膜,因此阳离子丙烯酸树脂乳化剂的分子链段柔性越强,乳胶粒子越容易形变融合^[15],表面形成的薄膜就越早,从而阻碍了水分从胶膜内部向胶膜-空气界面扩散,故表干时间就越长.

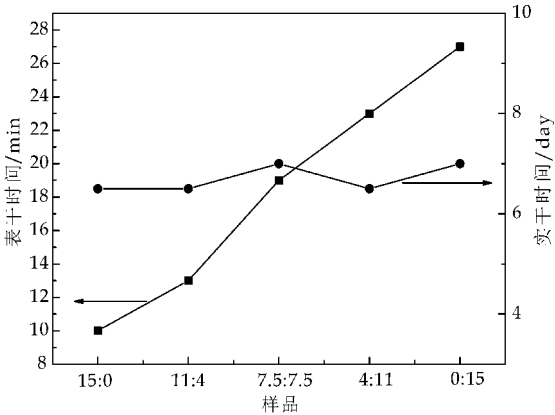


图 8 MMA/EHA 对 CPAAR 胶膜干燥时间的影响

第二阶段:醇酸树脂的氧化交联干燥. 随着阳离子丙烯酸树脂乳化剂物理干燥的结束,醇酸树脂结构中的双键受空气氧化,发生交联反应,生成交联网络^[16],胶膜的完全干燥过程结束,由于样品中的醇酸树脂含量相同,因此胶膜的实干时间基本相

同. 醇酸树脂的氧化交联干燥也可以由图 7 的吸水率变化趋势得到证明, 吸水率随着时间而减小, 这是因为随着醇酸树脂双键的氧化交联反应的进行, 胶膜的交联密度增大, 因此吸水率减小.

3 结论

(1) 红外光谱和核磁共振谱表明所合成的阳离子丙烯酸/醇酸树脂为目标产物; TEM 表明该乳液粒子呈现出软核硬壳的核壳结构, 以丙烯酸树脂为壳, 醇酸树脂为核. 这样的结构设计有利于发挥壳层丙烯酸树脂的快干特点, 进而缩短了涂层的表干时间.

(2) 当其它单体用量不变时, 随着 MMA/EHA 从 15 : 0 减小到 0 : 15, 阳离子丙烯酸乳化剂的 γ_{CMC} 下降了 3.4 mN/m, 阳离子乳化剂的表面活性降低; 乳液粒径增加了 65.5 nm, Zeta 电位下降了 8.2 mV, 乳液的稳定性下降.

(3) 随着 MMA/EHA 从 15 : 0 减小到 0 : 15, DSC 表明胶膜的玻璃化转变温度降低了 31.9 °C, CPAAR 分子链的柔韧性增强; 干燥时间表明胶膜干燥机理为先物理干燥后氧化交联干燥, 因此表干时间延长了 17 min, 实干时间基本相同, 吸水率随时间减小.

参考文献

- [1] 崔锦峰, 李 军. 醇酸-丙烯酸酯杂化乳液的制备及其性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(3): 57-62.
- [2] 刘国杰. 醇酸-丙烯酸水性涂料杂化改性研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2010, 13(1): 28-31.
- [3] 张晓娜, 商艳明, 张 瑞, 等. 水性醇酸树脂及其丙烯酸改性体的研究进展[J]. 上海涂料, 2010, 48(8): 31-34.
- [4] Wei X, Qiu F A. Synthesis and characterization of self-crosslinking fluorinated polyacrylate soap-free lattices with core-shell structure[J]. Applied Surface Science, 2013, 39(10): 373-380.
- [5] 余樟清. 聚丙烯酸酯/醇酸树脂复合乳液的合成与表征

[J]. 石油化工, 2003, 32(8): 674-677.

- [6] K. L. Thompson, S. P. Armes, D. W. York. Preparation of pickering emulsions and colloidosomes with relatively narrow size distributions by stirred cell membrane emulsification[J]. Langmuir, 2011, 27(43): 2 357-2 363.
- [7] Jamie Dzikowski, Mark D. Soucek. Factors influencing the stability and film properties of acrylic/alkyd water-reducible hybrid systems using a response surface technique [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 73(4): 330-343.
- [8] 牟 静, 李小瑞. 阳离子丙烯酸酯共聚物表面活性剂的结构及溶液性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(12): 85-89.
- [9] Mongi Elrebiia, Amel Kamounb. Waterborne hybrid alkyd-acrylic dispersion: Optimization of the composition using mixture experimental designs[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 87: 222-231.
- [10] Mongi Elrebi, Ayman Ben Mabrouk. Synthesis and properties of hybrid alkyd-acrylic dispersions and their use in VOC-free waterborne coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(4): 757-764.
- [11] Monika G, Roque J. A new strategy to improve alkyd/acrylic compatibilization in waterborne hybrid dispersions [J]. Polymer, 2010, 51: 5 313-5 317.
- [12] Roque J. M, Monika G. Post-polymerization of waterborne alkyd/acrylics: Effect on polymer architecture and particle morphology[J]. Polymer, 2009, 50(1): 5 892-5 900.
- [13] Mongi Elrebi, Sami B. Surfactant-free waterborne hybrid alkyd-acrylic dispersion: Synthesis, properties and long term stability[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 3 631-3 638.
- [14] 刘志云, 肖 菲, 吉 芹, 等. 自干型水性醇酸树脂的制备及应用[J]. 上海涂料, 2013, 51(3): 13-15.
- [15] E. Akbarinezhad, M. Ebrahim. Synthesis and evaluation of water-reducible acrylic-alkyd resins with high hydrolytic stability[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65(2): 217-221.
- [16] Edwin A, Murillo B L. Novel waterborne hyperbranched acrylated-maleinized alkyd resins [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 72: 731-738.

【责任编辑: 晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0071-05

磷酸酯型三硅氧烷表面活性剂的合成及应用性能

黄良仙, 李顺琴, 李 婷, 贾银银, 张 乐

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在 H_2PtCl_6 催化下,1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(HTSO)和烯丙基聚氧乙烯醚(FAE-10)经硅氢加成反应先制得端羟基聚醚改性三硅氧烷(TPETS),再与 H_3PO_4 进行酯化反应,合成了一种磷酸酯型三硅氧烷表面活性剂(PTSS).用正交试验对其酯化反应条件进行了优化,用红外光谱(IR)对 PTSS 的结构进行了表征,并对 PTSS 的临界表面张力、临界胶束浓度以及在农药中的应用性能等进行了测定.结果表明:酯化反应的优化条件为 $n(\text{TPETS}):n(\text{H}_3\text{PO}_4)=1:1.1$ 、反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 4 h .PTSS 的临界胶束浓度(cmc)为 $5.0\times 10^{-4}\text{ g/mL}$,临界表面张力(γ_{cmc})为 21.9 mN/m .在 41%草甘膦异丙胺盐水和 36%甲基硫菌灵悬浮剂各 1 000 倍稀释药液中添加质量分数为 0.1%的 PTSS 后,可使其农药稀释液的表面张力(γ)分别由 54.83 mN/m 和 45.48 mN/m 降至 20.38 mN/m 和 17.40 mN/m ;可使其在银杏树叶、七叶树叶、梧桐叶、塑料薄膜上的铺展面积分别增大 4~8 倍和 2~4 倍.

关键词:三硅氧烷表面活性剂;磷酸酯型;有机硅;界面性能;农药助剂;铺展面积

中图分类号:TQ423.4;O627.41 **文献标志码:**A

Synthesis and application properties of phosphate trisiloxane surfactants

HUANG Liang-xian, LI Shun-qin, LI Ting, JIA Yin-yin, ZHANG Le

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

Abstract:Hydroxyl-terminated polyether modified trisiloxanes (TPETS) was prepared by hydrosilylation of 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane(HTSO) with allyl polyoxyethylene ether (FAE-10) in the presence of chloroplatinic acid. A new kind of phosphate trisiloxane surfactants (PTSS) was synthesized by the esterification reaction of TPETS with phosphoric acid(H_3PO_4). The esterification reaction conditions of PTSS synthesis were optimized using orthogonal test. The structure of PTSS was characterized by infrared spectra (IR). The critical surface tension (γ_{cmc}) and critical micelle concentration (cmc) of PTSS solution were measured. And its application was investigated in pesticide. Experimental results were showed as follows. Optimum conditions of the esterification reaction for the PTSS are that reaction temperature is $80\text{ }^\circ\text{C}$, reaction time is 4 h , $n(\text{TPETS}):n(\text{H}_3\text{PO}_4)=1:1.1$. The γ_{cmc}

* 收稿日期:2016-01-30
基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研项目(2013JK0661)
作者简介:黄良仙(1963—),女,山西夏县人,教授,硕士,研究方向:有机硅材料合成、应用与基础

of PTSS solution is 21.9 mN/m, the cmc of PTSS solution is 5.0×10^{-4} g/mL. When PTSS solution was added with 0.1% into glyphosate isopropylamin 41% AS and thiophanate-methyl 36% SC diluted to 1 000 times with water, the surface tension of glyphosate isopropylamin solution and thiophanate-methyl solution decreased from 54.83 mN/m and 45.48 mN/m to 20.38 mN/m and 17.40 mN/m, respectively. It's the spreading area on the ginkgo leaves, horse chestnut leaves, french phoenix tree leaves and plastic film is increased 4~8 times and 2~4 times, respectively.

Key words: trisiloxane surfactant; phosphate; organosilicone; interfacial property; pesticide auxiliaries; spreading area

0 引言

三硅氧烷表面活性剂因具有超低界面张力、超渗透性、超润湿性和配伍性能好,以及化学稳定性好、耐雨水冲刷能力强等独特优点,得到了国内外科研工作者的广泛关注^[1-5],近年来,关于非离子型三硅氧烷表面活性剂的研究报道颇多^[6-9],有的产品已商品化并广泛用于农药助剂、化妆品以及清洁剂、纺织、涂料、油漆、采油和电解质等领域^[1-6].因一般非离子型三硅氧烷表面活性剂在酸性或碱性条件下耐水解性差^[4,7],使其应用受到一定的限制,为此,设计合成具有新颖结构或离子型三硅氧烷表面活性剂,开发出较多新品种,已成为目前的研究热点之一^[1-3,10-13].

关于磷酸酯型有机硅表面活性,文献报道多为聚硅氧烷聚醚磷酸酯^[14-19],如 O'lenickjr^[14,15]先用含氢硅油和烯基聚醚化合物作用制得含羟基的硅油聚合物,再用焦磷酸或 P_2O_5 进行磷酸化反应制得磷酸酯硅油,对纤维有很好的润滑性和抗静电性;黄良仙等^[16]用含氢硅油和烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚(F6)的硅氢化加成反应的中间产物再用 P_2O_5 进行酯化反应,制得的磷酸酯型有机硅表面活性剂具有良好的表面活性.

李欢玲^[17]用含氢硅油、烯丙基聚醚、 P_2O_5 等经硅氢化、磷酸化、中和、浓缩等工艺,合成聚醚改性硅氧烷磷酸酯盐表面活性剂,抗静电性能良好,平滑性能好,低泡、耐热、与非极性溶剂相容性好等优点.王学川等^[18,19]将含氢硅油通过不饱和聚醚改性,再用 P_2O_5 进行磷酸化反应得到聚醚改性硅氧烷磷酸酯,用作皮革加脂剂,可使成革柔软丰满、手感舒适.

但关于磷酸酯型三硅氧烷表面活性剂的研究则鲜见报道,为此,作者以烯丙基聚氧乙烯醚(FAE-10)和 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(HTSO)为原料,在 H_2PtCl_6 催化下,通过硅氢加

成法先制得端羟基聚醚改性三硅氧烷(TPETS),再与 H_3PO_4 进行酯化反应,合成一种磷酸酯型三硅氧烷表面活性剂(PTSS),用正交试验对其酯化反应条件进行了优化,用红外光谱(IR)对其结构进行了表征,并对其界面性能(cmc, γ_{cmc})和在农药中的应用性能等进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

(1)主要试剂:1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(HTSO),工业品,浙江润禾新材料有限公司;烯丙基聚氧乙烯醚(FAE-10, $M=500$,工业品,扬州晨化科技集团有限公司;氯铂酸,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂; H_3PO_3 ,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;苯,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;36%甲基硫菌灵悬浮剂(TPMS),深圳诺普信农化股份有限公司;41%草甘膦异丙胺盐水剂(GI-PA),浙江金帆达生化股份有限公司.

(2)主要仪器:VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司);JK99C 型全自动张力仪(上海中晨数字技术设备有限公司);RE-5203 型旋转蒸发仪(郑州南北仪器设备有限公司).

1.2 实验方法

1.2.1 端羟基聚醚改性三硅氧烷的制备

在通 N_2 保护下,按 $n(HTSO):n(FAE-10)=1:1.2$ 的比例将 HTSO 和 FAE-10,及占单体质量分数 30%的苯加入到带搅拌器、回流冷凝器、温度计的干燥的三口烧瓶中,并搅拌约 10~15 min,加热升温至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,再加占单体质量分数 0.003%的氯铂酸醇溶液(以铂计),保温反应 4~5 h 后,减压蒸馏除溶剂及低沸物,冷却,得无色至浅黄色透明液体,即端羟基聚醚改性三硅氧烷(TPETS).

1.2.2 磷酸酯型三硅氧烷表面活性剂的合成

将一定量的 TPETS 加入到安装有回流冷凝

管、搅拌器、温度计的干燥的三口烧瓶中,搅拌下加热升温至 70 ℃~90 ℃,再加占单体质量分数 0.05% 的对甲基苯磺酸,再按 $n(\text{TPETS}):n(\text{H}_3\text{PO}_4)=1:(1\sim1.1)$ 比例缓慢加入 H_3PO_4 ,继续控温反应 4~8 h. 之后,减压蒸馏蒸出低沸物,再用苯洗涤数次,用旋转蒸发仪除去苯,得黄色透明液体即磷酸酯型三硅氧烷表面活性剂(PTSS).

1.3 PTSS 中的单、双酯含量的测定

参考文献[20,21]采用甲基红-酚酞混合指示剂法测定. 即称样 1 g(精确至±0.000 1 g)于干燥的 250 mL 锥形瓶中,加 25 mL 无水乙醇和 25 mL 的蒸馏水,振荡使之完全溶解. 加 3~4 滴 0.1% 甲基红指示剂,用 0.1 mol/LKOH 标准溶液滴定至溶液颜色由红色变为黄色,记录 KOH 溶液消耗体积 V_1 . 再向溶液中滴加 2~6 滴 1% 酚酞指示剂,继续滴定,待溶液由黄色变为橙红色,读取 KOH 溶液消耗体积 V_2 . 再往溶液中加入 10 mL 10% CaCl_2 溶液,摇动后,溶液 pH 变为 7,再继续用 KOH 滴定,直到溶液由橙黄色变为红色时,读取 KOH 溶液消耗体积 V_3 . 各组分含量按下式计算:

$$\text{单酯}(\%) = \frac{V_2 - V_3}{V_1} \times 100\%$$
$$\text{双酯}(\%) = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100\%$$

1.4 PTSS 的结构表征和物性测定

- (1)红外光谱(IR):KBr 涂膜法,用傅里叶红外光谱仪进行测试.
- (2)表面张力:将 PTSS 配成不同浓度的水乳液,采用吊环法,用全自动张力仪进行测定.

1.5 PTSS 在农药中的应用性能测试

- (1)测试药液配制及其表面张力:取 2 种农药分别用蒸馏水稀释 1 000 倍,配成不含表面活性剂的相应药液;另在 2 种 1 000 倍稀释药液中各自分别添加质量分数为 0.05% 和 0.10% 的 PTSS,配成含表面活性剂的相应药液. 用全自动张力仪分别测试表面张力(γ).
- (2)铺展面积:采集新鲜的银杏树叶、七叶树叶、法国梧桐叶并用自来水漂洗除去浮尘,在不破坏叶面结构并使叶面保持自然状态下,将其平铺在平整桌面上. 用微量注射器取 10 μL 不同药液自然滴落于叶面,让液体自然展布开,待液体自然风干后,沿液体展布所留下的痕迹剪下,再将其放大投影到坐标纸上,数坐标纸上小格子的数目,再换算出液体在树叶和塑料薄膜上的铺展面积.

2 结果与讨论

2.1 PTSS 合成条件优化

PTSS 的合成有两步,第一步硅氢加成反应已较成熟,可参考文献[22,23]直接进行制备,此处只对第二步酯化反应条件进行优化. 磷酸酯类化合物合成中可供选择的磷酸化试剂主要有^[17,20]: P_2O_5 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 POCl_3 、 PCl_3 、 H_3PO_4 等,其中 P_2O_5 极易吸水潮解,反应又剧烈放热,加上 P_2O_5 为固体,体系属非均相反应,条件控制不当易结块且产物颜色加深; $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 毒性低、原料易得、收率高、副产物少,缺点是产物含有大量磷酸,酸性强对设备具有强腐蚀性. POCl_3 、 PCl_3 虽活性高、酯化率高、产品纯度高,但反应中有 HCl 产生,有腐蚀性,污染环境,而且 POCl_3 毒性大、挥发性强; PCl_3 由于是三价磷,反应制备先得到的是亚磷酸酯,需再用氯气氧化转化为磷酸酯,反应步骤长,影响收率^[17,21].
磷酸原料易得,易保存、污染小,副产物是水,不造成工业废气废液,且稳定,无挥发性和无刺激性^[17]. 故本实验选择 H_3PO_4 为磷酸化试剂. 为探索各因素对反应的影响,采用三因素三水平 $L_9(3^3)$ 正交试验进行设计,并以总酯作为考查指标,正交试验因素水平、试验结果及分析数据如表 1 所示.

由表 1 可知,总酯级差 R 是 $A>C>B$,显然影响总酯含量主次为:反应温度>原料配比>反应时间. 正交试验得到的优化组合为 $A_2B_1C_3$. 即优化条件为:反应温度 80 ℃,反应时间 4 h, $n(\text{TPETS}):n(\text{H}_3\text{PO}_4)=1:1.1$. 在此条件下,单酯和双酯的比例为 2.7:1,总酯为 61.66%.

表 1 正交试验因素水平设计和结果与分析

实验号	反应温度 (A)/℃	反应时间 (B)/h	原料配比(C) $n(\text{TPETS}):$ $n(\text{H}_3\text{PO}_4)$	单酯 /%	双酯 /%	总酯 /%
1	70	4	1:1	41.09	10.85	51.94
2	70	6	1:1.05	38.71	8.87	47.58
3	70	8	1:1.1	37.06	17.48	54.54
4	80	4	1:1.05	32.17	25.87	58.04
5	80	6	1:1.1	43.80	16.06	59.86
6	80	8	1:1	36.72	17.19	53.91
7	90	4	1:1.1	52.67	4.58	57.25
8	90	6	1:1	50.38	4.58	54.96
9	90	8	1:1.05	38.17	15.27	53.44
$\overline{K_1}$	51.35	55.74	53.60			
总酯 $\overline{K_2}$	57.27	54.13	53.02			
$\overline{K_3}$	55.22	53.96	57.22			
R	5.92	1.78	4.20			

2.2 产物 PTSS 的红外图谱表征

图 1 为原料 HTSO、中间体 TPETS、产物

PTSS 的红外光谱图. 由图 1 可看出, TPETS 谱线中, $3\,455\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,302\text{ cm}^{-1}$ 峰为 $\text{O}-\text{H}$ 吸收峰; $2\,970\text{ cm}^{-1}\sim 2\,880\text{ cm}^{-1}$ 处峰为 CH_3- 、 $-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 峰且变宽变强, 是由接枝到 HTSO 上的 FAE-10 中所含的大量 $-\text{CH}_2-$ 引起; $1\,461\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,353\text{ cm}^{-1}$ 和 948 cm^{-1} 为 $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_n-$ 链节的特征吸收峰; $1\,032\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 峰、 $1\,150\text{ cm}^{-1}\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 为醚 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 峰, 它与链状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 在 $1\,080\text{ cm}^{-1}\sim 1\,020\text{ cm}^{-1}$ 峰部分重叠, 引起 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 峰变宽变强; $1\,647\text{ cm}^{-1}$ 峰可能为残留 FAE-10 中的 $\text{C}=\text{C}$ 键引起; 特别是 HTSO 中 $\text{Si}-\text{H}$ 在 $2\,164\text{ cm}^{-1}$ 和 918 cm^{-1} 峰的消失, 以及 SiCH_2 中 $\text{Si}-\text{C}$ 在 700 cm^{-1} 峰和 $-\text{SiCH}_3-$ 中 $\text{Si}-\text{C}$ 在 800 cm^{-1} 峰的出现, 说明 HTSO 和 FAE-10 间确实发生了硅氢加成反应. 证明 FAE-10 接枝到 HTSO 分子链上, 中间体 TPETS 合成成功.

PTSS 谱中 $3\,455\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{OH}$ 的峰且变宽变强; $2\,970\text{ cm}^{-1}\sim 2\,650\text{ cm}^{-1}$ POH 中 $\text{O}-\text{H}$ 振动峰和 $2\,970\text{ cm}^{-1}\sim 2\,880\text{ cm}^{-1}$ CH_3- 、 $-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 振动峰重叠, 引起峰形变化; $2\,394\text{ cm}^{-1}$ 宽峰为 POH 组合振动峰; $1\,196\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{R}(\text{HO})_2\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{R}_2(\text{OH})\text{P}=\text{O}$ 中 $\text{P}=\text{O}$ 振动峰, 它与醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 在 $1\,150\text{ cm}^{-1}\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 、链状 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架在 $1\,080\text{ cm}^{-1}\sim 1\,020\text{ cm}^{-1}$ 峰重叠, 引起峰形再次变化, 特别是 $1\,004\text{ cm}^{-1}$ $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 中 $\text{P}-\text{O}$ 伸缩振动峰的出现, 说明 TPETS 分子中确实引入了 POH、 $\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 等基团, 证明端羟基聚醚三硅氧烷 TPETS 和 H_3PO_4 成功进行了酯化反应.

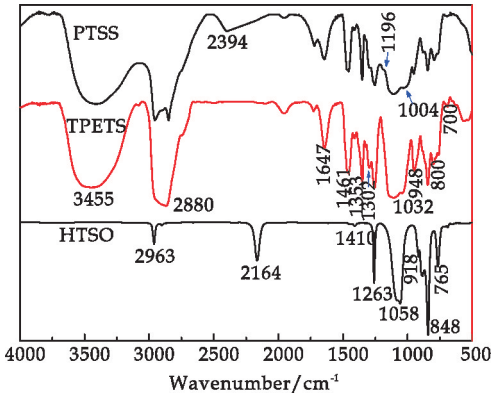


图 1 HTSO、TPETS 和 PTSS 的红外谱图

2.3 PTSS 的界面性能

图 2 为 PTSS 质量浓度 ρ 与其表面张力 (γ) 关系图. PTSS 的 cmc 值可由图 $2\gamma\sim\lg\rho$ 曲线的转折

点求得, 为 $5.0\times 10^{-4}\text{ g/mL}$, 故 PTSS 的 $\text{cmc}=5.0\times 10^{-4}\text{ g/mL}$, $\gamma_{\text{cmc}}=21.9\text{ mN/m}$. 说明 PTSS 具有非常高的表面活性. 原因可能是 PTSS 溶于水时会定向排列在溶液表面, 其 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 主链上的氧原子及侧链中的氧原子能与水分子形成氢键, 促使其铺展成单分子层, 亲水性的侧链聚醚和磷酸酯基伸入水中, 疏水性的硅氧烷横卧于表面, 而硅原子上的甲基向“伞”一样伸向空气, 从而使溶液的界面由 $-\text{Si}-\text{CH}_3$ 所覆盖, 降低了溶液的表面张力^[4,17].

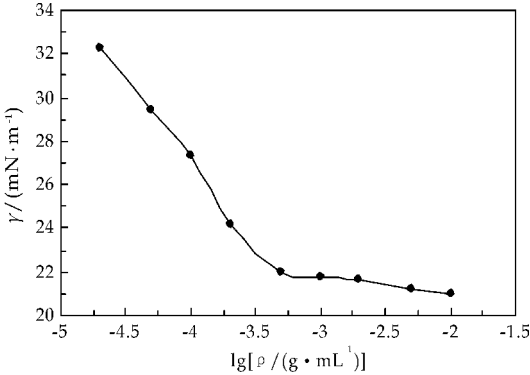


图 2 PTSS 的质量浓度与其水溶液表面张力的关系

2.4 PTSS 在农药中的应用情况

2.4.1 PTSS 对稀释药液表面张力的影响

在稀释药液中添加不同质量分数的 PTSS 后, 药液的表面张力如表 2 所示. 由表 2 可见, 当在农药稀释液中添加不同质量分数的 PTSS 后, PTSS 能大大地降低农药的表面张力, 但降低 2 种农药稀释液表面张力的能力稍有不同, $41\%\text{GIPA}$ 和 $36\%\text{TPMS}$ 各 1 000 倍稀释药液的表面张力的降幅依次分别为 $27.94\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\sim 34.45\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $26.15\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\sim 28.08\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, PTSS 对 $41\%\text{GIPA}$ 1000 倍稀释液的表面张力影响稍大些, 但两者差别不是太大. 说明 PTSS 作为这 2 种农药的添加剂都较适合.

表 2 各处理药液的表面张力

农药	$\omega(\text{PTSS})/\%$	$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
$41\%\text{GIPA}$ 1000 倍稀释液	0	54.83
	0.05	26.89
	0.10	20.38
$36\%\text{TPMS}$ 1000 倍稀释液	0	45.48
	0.05	19.33
	0.10	17.40

2.4.2 PTSS 对稀释药液在不同基质上的铺展面积的影响

按 1.5 节所述方法对不同药液滴在不同树叶和塑料薄膜上的铺展面积进行测试, 结果如表 3 所

示。

由表 3 可知,在 2 种不同药液中分别加入不同量的 PTSS 后,药液在不同疏水性基底上的铺展面积都有所增大,增幅约 2~8 倍,并随 PTSS 加入量的增加而增幅变大,说明 PTSS 能较大程度地提升农药的铺展效果及使用性能。在植物喷洒面积相同的条件下,可使农药的施用量大为减少,并在保证杀除病虫害或杂草的同时,也可降低对环境的污染。由此可见,PTSS 有助于药剂在植物叶面上达到更大的覆盖和附着,有利于清除病虫害或杂草。

表 3 各处理药液在不同基底上的铺展面积		铺展面积/mm ²			
农药	ω(PTSS) /%	银杏 树叶	七叶 树叶	法 国 梧桐叶	塑料 薄膜
41%GIPA 1000 倍稀释液	0	25	14	12	17
	0.05	77	33	79	54
	0.10	121	86	93	60
36%TPMS 1000 倍稀释液	0	24	30	45	18
	0.05	50	71	64	51
	0.10	107	85	92	63

3 结 论

(1)1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷、烯丙基聚氧乙烯醚和 H₃PO₄ 经硅氢加成、酯化两步反应合成出了一种磷酸酯型三硅氧烷表面活性剂(PTSS)。经正交试验分析确定的 PTSS 酯化反应的优化条件为 $n(\text{TPETS}):n(\text{H}_3\text{PO}_4)=1:1.1$,反应温度 80 ℃,反应时间 4 h。用红外光谱(IR)证实合成的 PTSS 为预期的目标产物。

(2)合成的 PTSS 表面活性优良,PTSS 的临界表面张力 γ_{cmc} 为 21.9 mN/m,临界胶束浓度 cmc 为 5.0×10^{-4} g/mL。

(3)在 41%甘草膦异丙胺盐水剂和 36%甲基硫菌灵悬浮剂各 1 000 倍稀释液中添加 0.10%质量分数的 PTSS 后,可使农药稀释液表面张力降幅分别达 34.45 mN·m⁻¹和 28.08 mN·m⁻¹;使农药稀释液在银杏树叶、七叶树叶、梧桐叶和塑料薄膜表面上的铺展面积分别增大 4~8 倍和 2~4 倍。

参考文献

[1] 毛桃嫣. 新型阳离子三硅氧烷表面活性剂的无溶剂合成及性能研究[D]. 广西:广西大学,2013.

[2] 温福山,孔祥双,王 维,等. 一种新型阳离子三硅氧烷表面活性剂的合成及其表面性能[J]. 应用化学,2014,31(10):1 216-1 221.

[3] Randal M H. Silicone surfactants:New developments[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science,2002,7(5-6):255-261.

[4] 李祥洪. 三硅氧烷表面活性剂[J]. 有机硅材料,2004,18(1):32-34.

[5] 陈耀彬,罗儒显. 三硅氧烷表面活性剂的合成、性能及应用[J]. 日用化学工业,2010,40(4):287-292.

[6] Churaev N V,Ershov A P,Esipova N E,et al. Application of a trisiloxane surfactant for removal of oils from hydrophobic surfaces[J]. Langmuir,2001,17(5):1 349-1 352.

[7] Policello G A,Leatherman M D,Peng W Q,et al. Hydrolysis resistant organomodified trisiloxane surfactants[P]. WO:2008111928,2008-09-18.

[8] 黄良仙,安秋风,杨军胜,等. 聚醚改性三硅氧烷表面活性剂的合成及其界面性能[J]. 精细石油化工,2010,27(4):19-22.

[9] 黄良仙,黄 洁,李献起,等. 非离子型三硅氧烷表面活性剂制备和表征[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2010,28(3):40-43,59.

[10] Leatherman M D,Policello G A,Peng W Q,et al. Hydrolysis resistant organomodified trisiloxane ionic surfactants[P]. US:2009176893,2009-07-09.

[11] 黄良仙,丁 洋,黄 洁. 阴离子型三硅氧烷表面活性剂合成及其性能[J]. 应用化学,2011,28(6):722-726.

[12] 张国栋,韩 富. 新型三硅氧烷表面活性剂合成与界面性能[J]. 化学学报,2006,64(11):1 205-1 208.

[13] 黄良仙,安秋风,李献起. 阳离子型三硅氧烷表面活性剂合成及性能[J]. 精细化工,2010,27(7):642-645.

[14] O' lenickjr. Phosphated silicone polymers [P]. US: 5070171,1991-12-03.

[15] O' lenickjr. Silicone alkyl phosphate esters [P]. US: 6175028,2001-01-16.

[16] 黄良仙,顾 玲. 磷酸酯型有机硅表面活性剂制备及其表面活性[J]. 日用化学工业,2008,38(2):87-90.

[17] 李欢玲. 聚醚改性硅氧烷磷酸酯盐的合成与应用[D]. 广州:华南理工大学,2010.

[18] 王学川,丁建华,强涛涛,等. 有机硅磷酸酯加脂剂的制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2008,26(4):42-44.

[19] 王学川,王固霞,宋世鹏. 聚醚改性硅氧烷磷酸酯的合成[J]. 中国皮革,2007,36(3):57-60.

[20] 刘享昌. 磷酸酯表面活性剂合成及结构与性能的研究[D]. 河北:河北科技大学,2012.

[21] 田 欣,董文增. 烷基磷酸酯中单、双酯含量的测定[J]. 印染助剂,2000,17(3):19-20.

[22] 崔孟忠,任万忠,李竹云. 双子型有机硅表面活性剂及其制备方法和用途[P]. CN:102343235A,2012-02-08.

[23] 黄良仙,李顺琴,李 婷. 端基型氨基聚醚有机硅表面活性剂的合成及性能[J]. 印染助剂,2014,31(11):24-28.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0076-06

汽车罩光清漆用双组分水性丙烯酸树脂涂料的制备及其性能

来水利, 王晶丽, 于金凤

(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:合成出了水性羟基丙烯酸树脂并将其用于汽车罩光清漆. 研究了引发剂用量、硬/软单体配比、丙烯酸用量等对树脂性能的影响, 采用傅里叶变换红外仪(FT-IR)、热重分析仪(TGA)、激光粒径散射仪(DLS)、透射电镜(SEM)分别对聚合物的分子结构、热稳定性、乳液粒径以及乳胶粒形态进行了分析表征, 还研究了双组分清漆应用时间对乳液黏度及漆膜硬度的影响. 结果表明:当硬/软单体为 45/20(硬软单体质量比)、引发剂用量为 2%(占单体总量)、丙烯酸用量为 6%时, 水性丙烯酸树脂综合性能良好;双组分罩光清漆随应用时间的增加, 其乳液黏度增大而漆膜硬度减小, 故应在 3 h 内施工完成.

关键词:双组分; 水性丙烯酸树脂; 成膜助剂; 漆膜性能

中图分类号:TQ633

文献标志码:A

Synthesis and properties of two-component waterborne acrylic resin coatings for automobiles

LAI Shui-li, WANG Jing-li, YU Jin-feng

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

Abstract: Synthesis of water-borne hydroxyl acrylic resin in automotive finishing varnish, the dosage of initiator, ratio of hard/soft monomers, dosage of acrylic acid on the properties of paint film was studied. Change of the resin structure, thermal stability, the emulsion particle size and the latex particle morphology of resin molecular was studied respectively with FT-IR, TGA, DLS and SEM. The two-component varnish applied time effecting on the viscosity of emulsion and hardness of coating was investigated. Results show that when the dosage of initiator is 2%, weight ratio hard/soft monomers is 45/20, acrylic acid dosage is 6%, acrylic resin has good comprehensive performances; and the two-component resin varnish over the applied time of increasing, its emulsion viscosity is increased and film hardness is decreased, to ensure the construction completion within 3 h.

Key words: two-component; waterborne acrylic resin; film forming additives; the properties of paint film

* 收稿日期:2016-01-09

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2015SF266); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS016); 咸阳市科技计划项目(2012k05-02); 榆林市科技计划项目(2011)

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

0 引言

双组分丙烯酸树脂涂料不仅具有丙烯酸树脂附着力强、光泽度好、硬度大的优点,还具有聚氨酯耐磨性好、耐溶剂的优点,因此,广泛应用于汽车、家用电器等领域^[1-5]。随着环保法规的出台,研究者们已将目光转向了水性双组分丙烯酸树脂涂料的研制。在研究过程中,如何使双组分涂料兼具丙烯酸树脂和聚氨酯两者的优点,即同时具有耐水性、耐溶剂性、固含量高、利于施工等成为了研究的重心。

本文以自制的水性羟基丙烯酸树脂与多异氰酸酯配制了双组分丙烯酸树脂,再加入成膜助剂,制备出了一种双组分水性丙烯酸罩光清漆。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

(1)主要试剂:甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)、丙烯酸羟乙酯(HEA),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;叔碳酸缩水甘油酯(E-10p),杭州拓目科技有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN,经重结晶进行提纯)、异丙醇、二乙醇胺,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;十二烷基硫醇(DDM),分析纯,广州双键贸易有限公司;水分散性多异氰酸酯(Aquolin® 161),烟台万华化学集团股份有限公司;消泡剂、流平剂,北京麦尔化工科技有限公司;LF-100 基材润湿剂,南通联丰化工材料有限公司。

(2)主要仪器:德国 Bruker 公司 V70 型红外光谱仪;美国 TA 公司 Q500 型热重分析仪;英国 Malvern 公司 Zetasizer NANO-ZS90 型激光粒径散射仪;美国 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子电镜;天津永利达材料试验机有限公司 KGZ-60 ℃型光泽度计;上海精密仪器公司 NDJ-1 型旋转黏度计;安徽中科中佳科学仪器有限公司 SC-3610 型离心机。

1.2 双组分水性丙烯酸树脂涂料的制备及基本配方

首先配制包括单体 MMA、AA、HEA、St、BA、E-10p、引发剂 AIBN、链转移剂 DDM 等的混合溶液。在配备有冷凝管、搅拌器、温度计以及滴液漏斗的四口烧瓶中加入少量异丙醇溶剂,通入 N₂,升温至 85 ℃,先滴加混合溶液的 10%,加入完成后保温 30 min,再滴加剩余的 90%混合溶液,2.5~3 h 滴完,再保温 1.5 h 之后,补加少量的引发剂以及

溶剂,最后保温 2 h;然后,进行减压抽滤,除去部分异丙醇,固含量在 80%以上;最后,将丙烯酸树脂降温至 70 ℃,加入二乙醇胺和水,搅拌 30 min 后出料,即制得水性羟基丙烯酸树脂。

双组分罩光清漆原料配方如表 1 所示。按次序将 A 组分的各个成分加入带有搅拌装置的容器中,搅拌速度控制在 500 r/min,搅拌 20 min,得到组分 A;根据水性多异氰酸酯的黏度和亲水性能,向其中加入适量的助溶剂进行稀释,得到组分 B。

在搅拌速度 200 r/min 的条件下,将 B 组分加入 A 组分中,搅拌 20 min,加入一定量的增稠剂和水调节至合适的黏度,熟化 15 min,即得双组分丙烯酸罩光清漆。

表 1 双组分罩光清漆原料配方

A 组分/%		B 组分/%	
水性羟基丙烯酸树脂	80	水性多异氰酸酯	10
水	10	助溶剂	2
消泡剂	0.1		
流平剂	0.5		
基材润湿剂	0.4		

1.3 结构表征及性能检测

1.3.1 红外表征

采用傅里叶变换红外光谱仪进行表征。用小刀刮下漆膜进行 KBr 压片测定,扫描范围为 4 000~500 cm⁻¹。

1.3.2 热稳定性分析

采用热重分析仪进行测试,温度范围为 30 ℃~600 ℃,升温速率为 20 ℃/min,气氛为 N₂。

1.3.3 乳液平均粒径及粒径分布

采用激光光散射粒径仪(DLS)进行测试。以水为分散介质,测试温度为 25℃,测试角为 90°。

1.3.4 乳液粒子形貌

采用透射电子显微镜(TEM)进行测定。

1.3.5 乳液稳定性测试

通过离心加速沉降实验模拟乳液贮存稳定性。离心机以 3 000 r/min 的转速离心沉降 30 min,若无沉淀,则认为具有 6 个月的贮存稳定期。

1.3.6 乳液黏度测定

采用旋转黏度计,在 25 ℃温度下测定乳液黏度。

1.3.7 固含量测定

根据 GB1725-2007 涂料固体含量测定法进行测试。

1.4 漆膜性能测试

1.4.1 附着力

根据 GB/T 1720-1998 漆膜附着力测定法进

行测定.

1.4.2 铅笔硬度

根据 GB/T 6739-2006 铅笔法进行漆膜硬度测定.

1.4.3 耐冲击力

根据 GB/T 1732-1993 漆膜耐冲击测定法进行测定.

1.4.4 光泽度

使用 KGZ-60 °C 型光泽度计进行测试.

1.4.5 柔韧性

根据 GB/T 1732-1993 漆膜柔韧性测定法进行测定.

1.4.6 耐水性

在马口铁片上制备漆膜,待漆膜实干后,将漆膜片置于 25 °C 的去离子水中,2/3 浸泡法,记录发生皱皮、起泡、剥落、变软、失光和无变化的时间.

1.4.7 耐酸碱性

在砂纸打磨好的 PVC 板上制备漆膜,漆膜实干之后,将其置于 25 °C 的 5% HCl(NaOH)当中,2/3 浸泡法,记录发生皱皮、起泡、剥落、变软、失光和无变化的时间.

2 结果与讨论

2.1 单组分丙烯酸树脂性能的研究

2.1.1 引发剂用量对丙烯酸树脂乳液黏度及粒径的影响

由表 2 可知,随着引发剂用量由 1%(对单体总质量)增加到 3%,树脂的黏度由 6.5 Pa·s 降到 2.5 Pa·s,粒径由 193 nm 减小到 92 nm.这是因为在反应过程中,引发剂分解为活泼自由基,然后引发单体聚合.当引发剂用量较少时,自由基浓度低,反应活性点少使得链段数量较少,最终导致分子量大,树脂黏度及分子粒径也较大;而随着引发剂用量增多,反应活性点增多,生成聚合物的分子量较小,黏度及分子粒径也变小^[6,7].但若引发剂浓度太大,聚合物分子量太小,树脂的综合性能亦较差.所以,引发剂最佳质量分数为 2%.

表 2 引发剂用量对树脂黏度及粒径的影响					
AIBN 用量/%	1	1.5	2	2.5	3
黏度/(Pa·s)	6.5	4.9	3.8	3	2.5
粒径/nm	193	149	101	95	92

由图 1 可知,乳液粒径分布于 100 nm 左右,分布均匀;由图 2 可知,乳胶粒直径约 100 nm,呈球状分布.直观表现为乳液均匀,蓝光充足表明乳液粒径的大小、形态、分布良好.

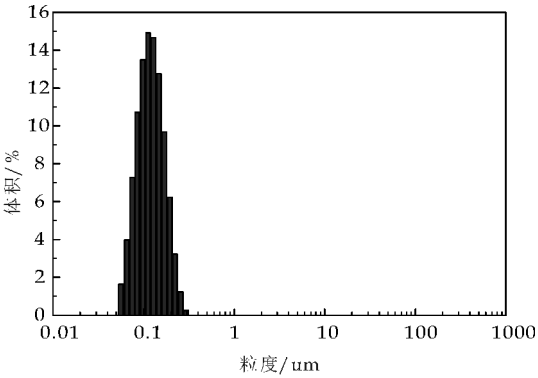
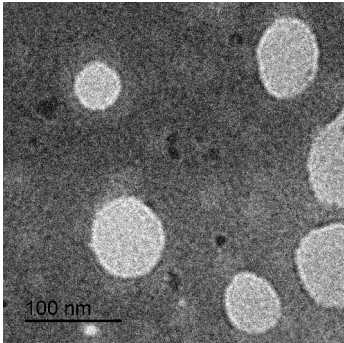
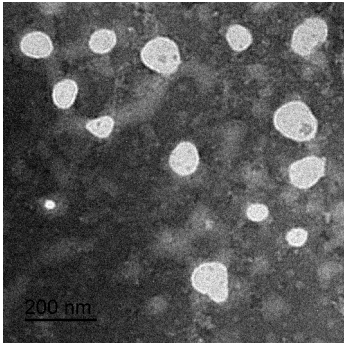


图 1 水性丙烯酸树脂乳液的粒径分布



(a)100 nm 乳液



(b)200 nm 乳液

图 2 水性丙烯酸树脂乳液的 TEM 电镜图

2.1.2 硬/软单体比对漆膜性能的影响

表 3 是硬/软单体(硬软单体质量比)对比对漆膜性能的影响.其中,硬单体主要是 MMA 和 St,软单体主要是 BA.从表 3 可以看出,硬/软单体配比从 55/14 到 30/35 变化时,漆膜冲击强度提高,铅笔硬度下降,附着力变化不大,柔韧性更好.增加硬单体的相对用量,则冲击强度下降,但漆膜硬度增加,这是因为硬单体结构单元能够提高漆膜的玻璃化温度而使漆膜发脆,柔韧性降低,导致冲击强度下降.树脂的耐冲击性与柔韧性是一对矛盾,实验时要选用合适的比例,以满足应用要求^[8-10].实验表明,当硬/软单体配比为 45/20 时,漆膜的耐冲击性、硬度、附着力及柔韧性相对较好.

表 3 硬/软单体比对漆膜性能的影响

硬/软单体配比	55/14	45/20	35/30	30/35
冲击性/cm	40/40	45/50	50/50	50/50
硬度/H	3	3	2	1
附着力/级	0	0	0	0
柔韧性/mm	2	1	1	1

2.1.3 丙烯酸用量对树脂乳液黏度及透光度的影响

丙烯酸用量对树脂的影响主要是通过其结构中的羧基与胺类反应中和成盐,使树脂具有水溶性,而水溶性大,反映到透光率就高.由图 3 可知,当 AA 质量分数 $\leq 6\%$ 时,树脂的黏度和透光度随用量的增加而快速增大;当 AA 质量分数 $>6\%$ 时,其黏度和透光度变化不大.这是因为共聚物的水溶性与相邻两羧基间主链平均碳原子数目(ALMC)有关.当 $ALMC>10$,聚合物不溶于水;而 $ALMC<6$ 的共聚物,则具有很好的水溶性.由于两个 $COONH_4$ 基之间的链段越短,共聚物的水溶性越好,所以随着羧基含量的增大,树脂的溶性变好,透明度增加^[10-13].但是,若 AA 含量太高时,虽然水溶性好,而树脂的耐水性却较差,不利于施工,故丙烯酸质量分数选取为 6%较合适.

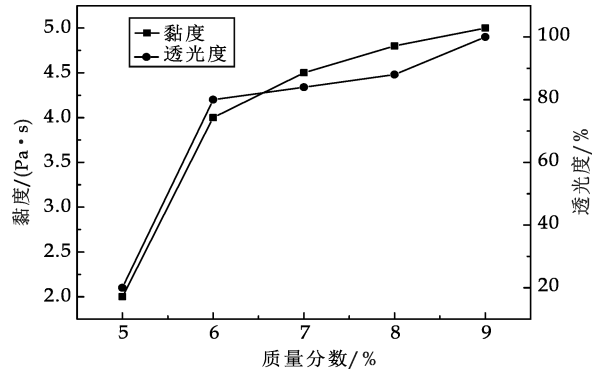


图 3 丙烯酸用量对树脂黏度及透光度的影响

2.2 双组分丙烯酸树脂涂料性能的研究

2.2.1 红外分析

图 4 中 a 曲线为丙烯酸树脂的红外光谱图, $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 处由于氢键的存在,具有宽而强的羟基伸缩振动吸收峰; $2\,948\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,868\text{ cm}^{-1}$ 分别为甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰, $1\,734\text{ cm}^{-1}$ 有强而尖的羰基吸收峰,而 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处的双键伸缩振动吸收峰及 990 cm^{-1} 处的双键面外弯曲振动吸收峰消失,说明双键已经聚合完全.

在多异氰酸酯(图 4 中 c 曲线所示)图谱中, $2\,251\text{ cm}^{-1}$ 处峰为 $-NCO$ 特征吸收峰.在双组分丙烯酸树脂(图 4 中 b 曲线所示)图谱中,在 $3\,519\text{ cm}^{-1}$ 及 $3\,424\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了很宽的吸收峰,包

含了羟基 $O-H$ 和氨基 $N-H$ 键的伸缩振动吸收峰; $1\,735\text{ cm}^{-1}$ 处的峰加强以及 $2\,251\text{ cm}^{-1}$ 处的峰消失,说明了一 NCO 以及 $-OH$ 反应完全,生成的一 $NH-$ 以及 $C=O$ 基团使相应吸收峰加强.另外, $1\,466\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,388\text{ cm}^{-1}$ 为 $C-H$ 的弯曲振动吸收峰, $1\,165\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,076\text{ cm}^{-1}$ 是 $C-O-C$ 的特征吸收峰,说明两组份中 $-NCO$ 和 $-OH$ 基团已经发生了充分反应.

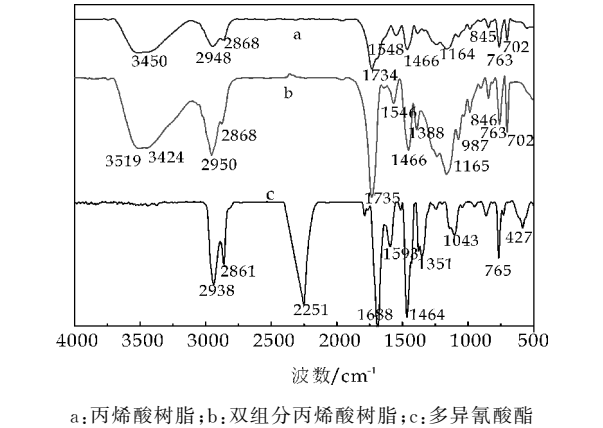


图 4 红外光谱图

2.2.2 热重分析

图 5 为单、双组分丙烯酸树脂的 TGA 曲线.由图 5 可知,两者在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前失重率较小,主要是体系中的小分子及水分挥发的结果;在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,双组分丙烯酸树脂热分解温度比单组分树脂高.由此可知,双组分丙烯酸树脂的热稳定性优于单组分树脂,这说明多异氰酸酯的加入有利于提高树脂的热稳定性.

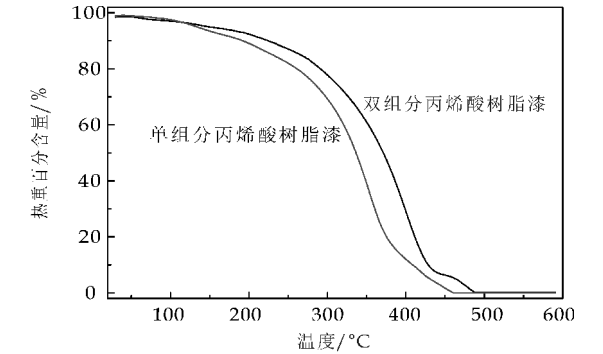


图 5 单、双组分丙烯酸树脂的热重图

2.2.3 漆膜性能表征

表 4 为单组分丙烯酸树脂以及双组分罩光清漆的各项性能.由表 4 可知,两种组分漆膜在固含量、黏度、铅笔硬度、附着力、光泽度、耐冲击性以及柔韧性等方面没有太大差异.但随着固化剂多异氰酸酯的加入,漆膜具有了耐水性以及耐介质性等特性.另外,双组分丙烯酸树脂由于消泡剂、流平剂、

基材润湿剂的加入,表现出了流平性良好、漆膜外观无气孔、表面平整等优良特性.

表 4 单、双组分丙烯酸树脂及清漆的漆膜性能

性能指标	单组分丙烯酸树脂	双组分丙烯酸树脂汽车清漆
固含量/%	45	42
黏度/(Pa·s)	3.8	2.0
铅笔硬度/H	3	3
附着力/级	1~2	1
光泽度	112	101
耐冲击力/cm	45/50	45/50
柔韧性/mm	1	1
耐水性/h	—	300
耐酸性/h	—	26
耐碱性/h	—	32
流平性/级	6	9
漆膜外观	有气孔、橘皮外观	无气孔、平整
储存稳定性	>6 个月	3 h 内使用

注:单组分丙烯酸树脂是制备得到的丙烯酸树脂;双组分丙烯酸树脂汽车清漆是由单组分丙烯酸树脂、成膜助剂以及固化剂混合制得.

2.2.4 涂料黏度及漆膜硬度随静置时间的变化趋势

水性羟基丙烯酸树脂和多异氰酸酯混合后,在放置的过程中,会不断地发生化学反应^[14,15].在室温条件下,涂料中主副反应进行程度相当,随着时间的延长,聚合物不断生成形成空间位阻,在一定程度上阻碍了主反应的进行,导致水与异氰酸酯的反应处于竞争优势,这对于最终的涂膜极其不利^[16].

本实验研究了放置时间对涂料黏度和漆膜硬度的影响.不同时间的漆膜硬度的检测是将静置不同时间的涂料制备成涂膜,干燥达到实干后测其硬度,再进行比较分析.由图 6 可知,涂料在制成 6 h 之内,黏度变化不大;在 6 h 之后,涂料黏度急剧增加,甚至于凝成一团,严重影响了涂料的施工.由图 7 可知,漆膜的硬度随着时间变化逐渐降低,在静置 3 h 时,漆膜硬度降为 2 H,随时间增加,漆膜硬度继续降低,从而影响了漆膜的使用性能.综合上述对涂料静置时间的考察,涂料应在混合后 3 h 之内进行施工,方能得到性能较好的涂膜.

3 结论

(1)单组分水性丙烯酸树脂的性能与引发剂用量、硬/软单体的配比、丙烯酸单体的用量有关.当引发剂用量为 2%、硬/软单体配比为 45/20、丙烯酸质量分数为 6%时,所制备单组分水性丙烯酸树脂的综合性能良好,其乳液粒径较小且分布均匀、水溶性好、漆膜附着力为 1 级、冲击强度为 45/50、

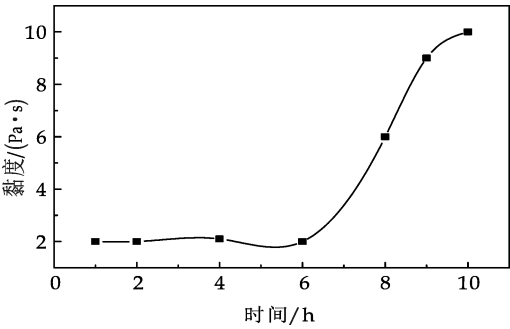


图 6 涂料黏度随时间的变化趋势

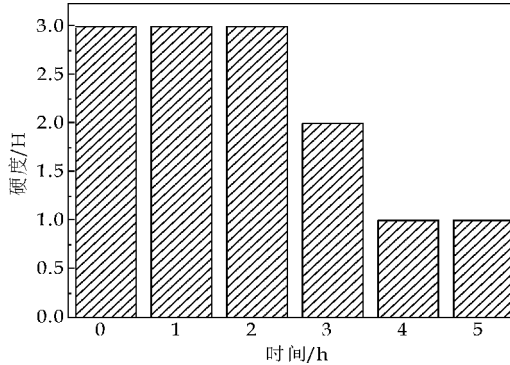


图 7 漆膜硬度随涂料放置时间的变化
铅笔硬度为 3 H、光泽度达 112.

(2)双组分罩光清漆不仅具有单组分丙烯酸树脂的一些优良特性,而且具备了较好的耐热性及耐溶剂性.此外,加入成膜助剂后,漆膜的流平性好、外观平整、无气孔、无缩孔和橘皮等现象.

清漆主要以水作为溶剂,减少了有机溶剂挥发而污染环境,既节省资源又保护环境,能够满足绿色环保及施工要求.在施工过程中,由于双组分树脂清漆随静置时间的增加其乳液黏度增大及漆膜硬度减小,故为确保漆膜的优良性能,涂料应在 3 h 内施工完成.

参考文献

[1] Melchiors M, Sonntag M, Kobusch C. Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2000, 40(1-4): 99-109.

[2] Conradi M, Kocijan A, Kek Merl D, et al. Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings[J]. Applied Surface Science, 2014, 292 (2): 432-437.

[3] Liu D L, Zhao J. Marine heavy duty coatings and painting system status quo and trend[J]. China Coatings, 2014, 29 (1): 19-22.

[4] 彭 亮,陈中华,陈海洪,等. 双组分水性集装箱环氧富锌底漆的研制[J]. 涂料工业, 2014, 44(12): 19-24.

[5] 包春磊,阮伟明,何振永,等. 水性丙烯酸酯汽车涂料制备

及其漆膜性能研究[J]. 热固性树脂, 2008, 23(1): 18-21.

[6] 涂伟萍. 水性涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[7] 张育波, 王炼石, 阮伟明, 等. 丙烯酸酯树脂/氮丙啶双组分水性涂料固化涂膜的结构与性能[J]. 涂料工业, 2014, 44(11): 25-31.

[8] Xia Y, Larock R C. Castor-oil-based water-borne polyurethane dispersions cured with an aziridine-based crosslinker[J]. Macromol Mater Eng, 2011, 296(8): 703-709.

[9] Lai J Z, Chang Y C, Yeh J T, et al. Single component self-curable aqueous-based PU system with new aziridinyl curing agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 91(3): 1 997-2 007.

[10] 陈中华, 王玉琼, 童 剑, 等. 双组分水性丙烯酸富锌底漆的研制[J]. 涂料工业, 2010, 40(5): 59-62.

[11] Damvanova S, Pawelec B, Arishtirova K, et al. Study of the surface and redox properties of ceria zirconia oxides [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 337(1): 86-96.

[12] 王学川, 任 静, 强涛涛, 等. N, N-二(2-羟乙基)-2-氨基丙烯的合成及表征[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(4): 60-64.

[13] 汪长春, 包启宇. 丙烯酸酯涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[14] Lu H B, Hu Y, Gu M H, et al. Synthesis and characterization of silica-acrylic-epoxy hybrid coatings on 430 stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(1-2): 91-98.

[15] 张发爱, 王云普, 余彩莉, 等. 含羟基丙烯酸树脂的水溶性研究[J]. 精细化工, 2005, 22(9): 717-720.

[16] 潘祖仁. 高分子化学(增强版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.

【责任编辑: 晏如松】

(上接第 59 页)

[12] Yu H, Wang Y, Lian Y Y, et al. Electrochemical preparation of cobalt hexacyanoferrate nanoparticles under the synergic action of EDTA and overoxidized polypyrrole film[J]. Electrochim Acta, 2012, 57(12): 650-658.

[13] Ganesh V, Maheswari D L, Berchmans S. Electrochemical behaviour of metal hexacyanoferrate converted to metal hydroxide films immobilized on indium tin oxide electrodes-catalytic ability towards alcohol oxidation in alkaline medium [J]. Electrochim Acta, 2011, 56(1): 1 197-1 207.

[14] Yu H, Jin J, Jian X, et al. Preparation of cobalt oxide nanoclusters/overoxidized polypyrrole composite film modified electrode and its application in nonenzymatic glucose sensing[J]. Electroanalysis, 2013, 25(7): 1 665-1 674.

[15] Barbero C, Planes G A, Miras M C. Redox coupled ion exchange in cobalt oxide films[J]. Electrochem Commun, 2001, 3(3): 113-116.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 64 页)

[10] Lv S H, Ma Y J, Qiu C C, et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites[J]. Construction and Building Materials, 2013, 49: 121-127.

[11] Lv S H, Liu J J, Sun T, et al. Effect of GO nanosheets on shapes of cement hydration crystals and their formation process[J]. Construction and Building Materials, 2014, 64: 231-139.

[12] Lu H B, Yao Y T, Huang W M, et al. Noncovalently functionalized carbon fiber by grafted self-assembled graphene oxide and the synergistic effect on polymeric shape memory nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 67: 290-295.

【责任编辑: 晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0082-05

室温聚羧酸减水剂制备及与蒙脱土作用机理

张光华, 何志琴, 王 睿, 秦 松

(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:以异丁烯醇聚氧乙烯醚、丙烯酸、甲基烯丙基磺酸钠为单体,以芬顿试剂为引发体系在室温下合成了聚羧酸减水剂,利用红外光谱和凝胶渗透色谱仪对聚合物进行了结构表征,通过水泥净浆流动度、坍落度、X 射线衍射(XRD)、比表面积吸附量等测试,对其分散性能及与蒙脱土作用机理进行了探究.结果显示:室温下合成的聚羧酸减水剂具有较高的减水率和良好的分散保持性.蒙脱土掺量超过 0.3 wt% 时,30 min 后水泥浆料彻底失去流动性.蒙脱土对减水剂分散性能影响的主要原因是:蒙脱土具有层状结构,易与减水剂插层吸附;而且蒙脱土比表面积较大,吸附活性点多,吸附量远远大于水泥颗粒.

关键词:聚羧酸; 室温; 蒙脱土; 吸附

中图分类号:TU528.042

文献标志码:A

Synthesis of polycarboxylate superplasticizer at room temperature and mechanism research of Montmorillonite with superplasticizer

ZHANG Guang-hua, HE Zhi-qin, WANG Rui, QIN Song

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

Abstract: Isobutene polyoxyethylene ether (HPEG), acrylic acid (AA), methyl propene sulfonate (SMAS) as raw material, prepared polycarboxylate superplasticizers initiated by fenton reagent at room temperature. The copolymer was analyzed by fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and gel permeation chromatography (GPC). Reaction mechanism between Montmorillonite (MMT) and superplasticizer was investigated respectively by the tests of fluidity, slump, X-ray diffraction (XRD), adsorption amount, specific surface area. The results shown that: the superplasticizers synthesized at room temperature had higher water reduced rate and good dispersibility. When the addition of Montmorillonite was more than 0.3%, the slurry lose fluidity completely after 30 min. The main reasons of effect of Montmorillonite on dispersibility were that Montmorillonite had layered structure which easily caused intercalation adsorption by superplasticizers, besides Montmorillonite had larger specific surface area, as a result, adsorption amount was far greater than the cement particles.

Key words: polycarboxylate; room temperature; Montmorillonite; adsorption

* 收稿日期: 2016-01-05

基金项目: 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS020)

作者简介: 张光华(1962—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:聚羧酸水煤浆分散剂

0 引言

聚羧酸系减水剂因具有低掺量、高减水率、高保坍性、分子结构可调、绿色环保等众多优点，现已广泛运用于混凝土中^[1-4]。但是与此同时，也带来诸多问题。如外加剂与不同水泥的适应性差，易出现离析泌水现象；减水剂与其他组分复配时，反而导致流动保持性变差；减水剂对骨料含泥量敏感，导致减水剂的有效用量受到损失等问题^[3]。其中减水剂对骨料含泥量敏感是最急需解决的问题之一。

目前很多研究者都很关注此问题，也做了一些研究工作，大多的研究只是针对不同粘土种类对减水剂的影响规律^[5-8]，结果显示，蒙脱土对减水剂的影响最为明显；还有一些研究者也研究了粘土与水泥颗粒的竞争吸附，发现粘土对减水剂有较强的吸附作用，是因为减水剂进入粘土层间导致流动性丧失^[9-11]。虽然诸多研究者在此方面做了大量工作，但是对于粘土与聚羧酸减水剂的作用机理仍然比较模糊，对于粘土与聚羧酸减水剂的作用机理尚且不够完善。本文在室温下合成了聚羧酸减水剂并探究了水泥、粘土对减水剂的吸附规律，希望可以对今后的进一步研究提供一些理论基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

异丁烯醇聚氧乙烯醚（HPEG-2400），甲基烯丙磺酸钠（SMAS），工业级；丙烯酸（AA）为化学纯；巯基乙酸、过氧化氢（30%）、氢氧化钠、硫酸亚铁均为分析纯，天津科密欧试剂公司；蒸馏水；冀东 P·O42.5 水泥，钙基蒙脱土。水泥、蒙脱土（MMT）的组成如表 1~2 所示。

表 1 水泥化学组成

组成成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	NaO
含量/wt%	23.12	4.07	3.31	64.74	2.16	1.41	1.19

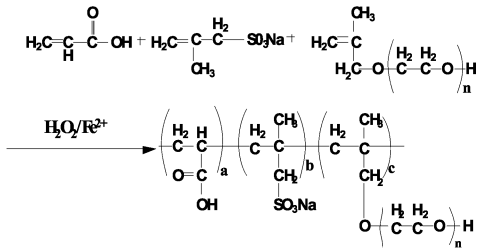
表 2 蒙脱土化学组成

组成成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	FeO	H ₂ O
含量/wt%	50.81	16.31	1.42	2.21	4.58	0.53	0.26	23.88

1.2 合成路线

室温聚羧酸减水剂的合成方法为：在装有搅拌机，恒压滴液漏斗的三口烧瓶中，加入一定量的去离子水和 HPEG2400，待温度升到 30℃ 时，加入链转移剂巯基乙酸和过氧化氢（因为还原剂具有一定的阻聚作用，故将氧化剂加入瓶底），待反应液稳定之后，开始滴加 AA 及 SMAS 的混合单体 2.5 h

和引发剂硫酸亚铁。滴加完之后恒温反应 2 h，冷却至室温，用 30% 的 NaOH 调节其 pH 至 6~7，得到固含量约 40% 的红棕色透明的聚羧酸减水剂。反应方程式如下：



1.3 合成减水剂的结构表征

将合成的减水剂用无水乙醇沉淀抽滤，再用无水乙醇洗涤三次，将样品置于真空干燥箱中 50℃~60℃ 下干燥 24 h，用 KBr 压片。采用德国 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪，测定 400~4 000 cm⁻¹ 的吸收波长。

聚合物的相对分子质量及分布采用美国 Waters G02515 凝胶渗透色谱仪进行测定，色谱柱是由水相 Ultrahydrgel TM250 柱和 Ultrahydrgel TM500 柱接连组成，以质量浓度为 0.1% NaNO₃ 水溶液为流动相，控制温度为 35℃、在 1.0 mL/min 为流动速度、进样量为 20 μL 的条件下测试，以聚氧乙烯醚作为标准物质，做出相对分子质量的基线。

1.4 性能测试

1.4.1 减水剂分散性能测试

按照 GB/T8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》采用冀东 P·O42.5 水泥测定其净浆流动度，测试条件为：W/C=0.29，测定水泥净浆在玻璃板上 30 s 时的流动度，并分别测其水化时间为 5 min、30 min、60 min、90 min 和 120 min 时水泥的净浆流动度。测量时，用直尺量取流淌部分相互垂直两个方向的最大直径，取平均值作为水泥净浆流动度。混凝土坍落度测试根据 GB/T8077-2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》、JC473-2001《混凝土外加剂》，采用标准砂、及配良好的石子进行测试。

1.4.2 XRD 层间距测试

将水及减水剂溶液处理后的蒙脱土过滤掉液体，烘干过 200 目筛。采用 Shimadzu 6000 型 X 射线衍射仪，通过小角度衍射来测定其层间距，Cu 靶 Kα 线，石墨单色器，管压为 40 kV，管电流为 100 mA，扫描范围 2°~10°。

1.4.3 比表面积测试

将水泥及蒙脱土粉末过 200 目筛,采用美国康塔公司 NOVA-2200e 表面空隙度分析仪进行测试.测试条件为:BET,液氮温度-196 ℃,100 ℃脱气 3 h.

1.4.4 吸附量测试

准确称取 5 g 水泥/蒙脱土加入到 25 ℃的 100 mL 不同质量浓度的减水剂溶液中,浓度分别为 100 mg/L、200 mg/L、400 mg/L、800 mg/L、1 200 mg/L、1 600 mg/L、2 000 mg/L,用塞子封闭后置于 SHZ-82A 数显水浴恒温振荡器振荡,25 ℃振荡 15 min,静置 5 min,取上层悬浊液用 TG1650-WS 台式高速离心机 6 000 转/min 分离 10 min,收集离心管中的上层清液并稀释至符合总有机碳分析仪的测量范围,采用总有机碳分析仪测定上层清液中聚羧酸高效减水剂的质量浓度,测试温度 25 ℃.水泥/蒙脱土颗粒对减水剂的吸附量 Q_{ad} (mg/g) 按式(1)进行计算:

$$Q_{ad} \equiv \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \tag{1}$$

式(1)中: C_0 表示聚羧酸减水剂的初始质量浓度,mg/L; C_t 表示吸附平衡后聚羧酸减水剂的质量浓度,mg/L; V 表示溶液总体积,mL; m 表示加入粉体质量,g.

2 结果与讨论

2.1 减水剂的结构表征

图 1 为大单体 HPEG 和 AA/SMAS/HPEG 聚合物的红外光谱图.由图 1 可知,3 477 cm^{-1} 处为 HPEG 分子末端的一OH 峰,2 885 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动峰,1 465 cm^{-1} 处为 C—H 的弯曲振动峰,1 110 cm^{-1} 处为 C—O—C 的振动吸收峰.共聚物的谱图除了包括大单体的特征吸收峰外,3 442 cm^{-1} 处附近的胖峰为缔合一OH 的伸缩振动吸收峰,2 917 cm^{-1} 为亚甲基的伸缩振动吸收峰,1 709 cm^{-1} 和 1 636 cm^{-1} 为羧 C=O 的对称和非对称振动吸收峰,530 cm^{-1} 处为磺酸基的特征吸收峰.从以上特征吸收峰可说明各单体已成功发生聚合得到三元共聚物.

图 2 为合成的减水剂的凝胶渗透色谱图.其聚合物的重均相对分子质量(M_w)和数均相对分子质量(M_n)分别为 60 618 和 57 862,聚合物分子量分布指数(PDI)为 1.413.图中曲线平滑,峰形尖锐,分布指数较小,呈现窄分布,说明聚合物分子量比较集中,较大的峰面积表示其具有较高的平均分

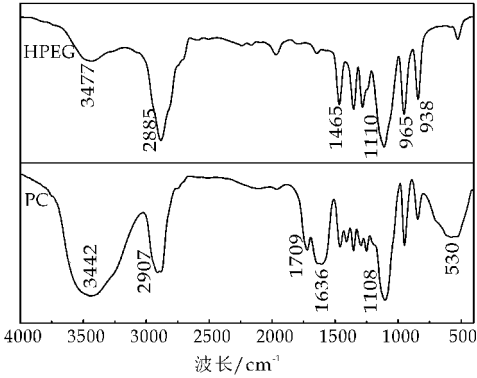


图 1 HPEG/共聚物的红外光谱
子质量.聚合物的平均相对分子质量集中在 6 万左右.

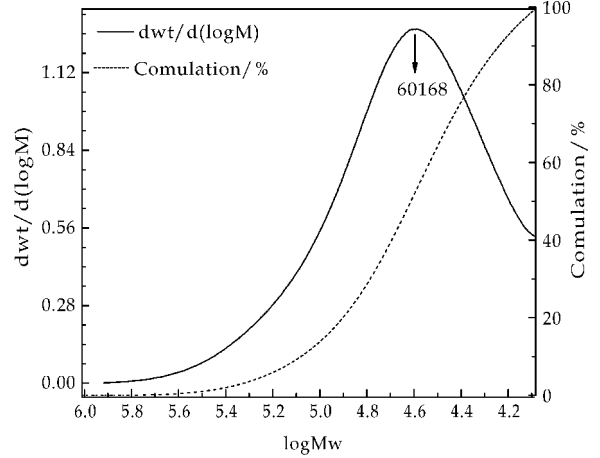


图 2 共聚物凝胶渗透色谱图

2.2 共聚物的分散性能测试

表 3 为室温合成减水剂与市场通用减水剂的性能对比.由表 3 可以得知,在相同掺量下,室温合成的减水剂较普通市场减水剂具有相当的减水率及分散性能.其减水率可达 33.43%,与冀东水泥的适应性良好,60 min 流动性基本没有损失,说明其保塑性较好.

表 3 室温减水剂及市场普通
减水剂的分散性能对比

减水剂	减水剂掺量 /wt%	减水率 /%	净浆流动度 /mm		坍落扩展度 /mm	
			初始	1 h	初始	1 h
RT-PCE	0.22	33.43 %	280	292	234	208
MC-PCE	0.22	33.39 %	283	290	236	210

* RT-PCE 表示室温下合成的减水剂,MC-PCE 表示市场普通聚羧酸减水剂.

2.3 蒙脱土对减水剂性能研究

2.3.1 蒙脱土掺量对减水剂的影响

采用内掺法用蒙脱土部分取代水泥的量,减水剂掺量固定为水泥质量的 0.22 wt%,考察蒙脱土

掺量对合成聚羧酸减水剂分散性能的影响, 如表 4 所示. 当蒙脱土掺量由 0% 增加到 2% 时, 其水泥净浆流动度迅速下降; 当土的量超过 3% 时, 30 min 后, 浆料已经彻底失去流动度. 这说明蒙脱土对减水剂分散性能有着显著的影响. 这是由于蒙脱土和水泥颗粒对聚羧酸减水剂分子竞争吸附的结果, 大量的减水剂分子吸附到了蒙脱土上, 从而导致用于水泥颗粒分散的减水剂量大大减少, 分散性能下降; 而且, 蒙脱土还具有一定的吸水膨胀性, 当其在水泥浆料中时, 粘土会大量吸收浆料中的自由水, 自由水变少不能起到润滑作用, 浆料黏度增大.

表 4 蒙脱土掺量对聚羧酸减水剂的影响

蒙脱土掺量 /wt%	时间/min				
	5	30	60	90	120
0	290	295	300	302	301
1	230	205	261	190	170
2	185	160	155	140	135
3	157	/	/	/	/

2.3.2 聚羧酸减水剂处理的蒙脱石层间官能团测定

图 3 为蒙脱土与水两种减水剂作用后的小角度 XRD 图, 由图 3 可以看出, 与水作用后, 蒙脱土的面衍射峰 2θ 为 6.5° 左右, 根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$, 测得层间距为 1.39 nm, 用合成减水剂处理后的 2θ 向着低角度方向移动, 层间距达到 1.76 nm. 用减水剂处理的蒙脱土层间距相比水处理的层间距增大了 0.37 nm, 这个增大值恰好与一个 PCE 分子侧链单元(EO)的宽度值接近^[12].

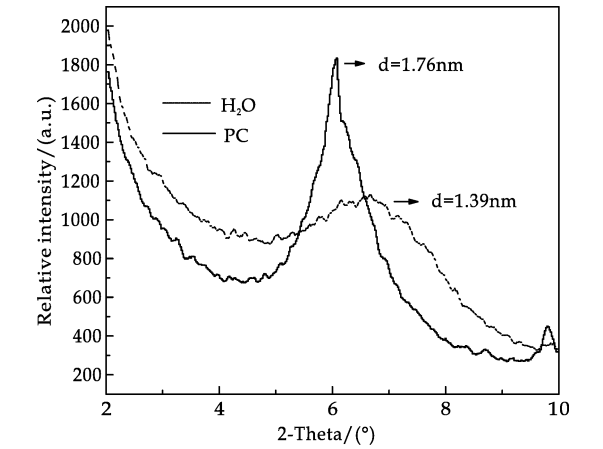


图 3 减水剂处理后蒙脱土的层间距

2.3.3 水泥/蒙脱土颗粒比表面积分析

图 4 和图 5 分别为水泥和蒙脱土颗粒的 BET 比表面积图, 表 5 为水泥、蒙脱土颗粒的 BJH 空隙大小分布. 从图表可以看出, 蒙脱土颗粒比表面积 (41.764) 远远大于水泥颗粒 (1.001) 约 40 多倍, 且蒙脱土的孔体积、孔径均略大于水泥颗粒. 比表面

积越大, 则吸附的活性位点也就越多, 也就越有利于减水剂分子的吸附.

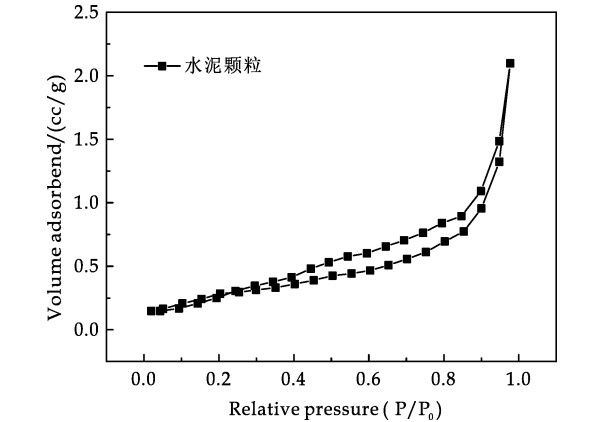


图 4 水泥颗粒的 BET 比表面积

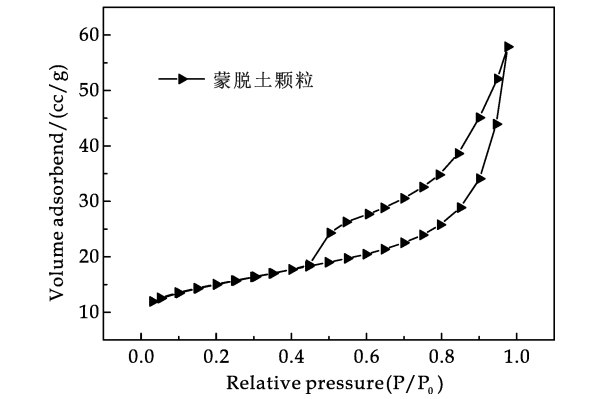


图 5 蒙脱土颗粒的 BET 比表面积

表 5 水泥/蒙脱土 BET 参数

原料	孔径 Dv(d) /nm	孔体积 /(cm ³ /g)	比表面积 /(m ² /g)
水泥	3.372	0.003	1.001
蒙脱土	3.828	0.008	41.764

2.3.4 减水剂在水泥及蒙脱土上的吸附

室温下合成的减水剂在水泥颗粒和蒙脱土颗粒上的吸附量如图 6 所示. 由图 6 可以看出, 在相同浓度下聚羧酸减水剂在水泥上的吸附量远小于在蒙脱土颗粒上的吸附量, 其等温吸附满足 Langmuir 等温吸附方程. 聚羧酸减水剂的 Langmuir 吸附等温方程为:

$$\frac{1}{Q_e} \equiv \frac{1}{Q_\infty} + \frac{1}{KQ_\infty} \cdot \frac{1}{C_e} \tag{2}$$

式(2)中: Q_∞ 表示最大饱和吸附量, mg/g; Q_e 表示平衡吸附量, mg/g; C_e 表示平衡浓度 g/L; K 表示与温度有关的 Langmuir 吸附常数, L/g. 在此特定吸附条件下, $1/Q_\infty$ 和 $1/kQ_\infty$ 为定值, 所以 $1/Q_e$ 与 $1/C_e$ 呈线性关系.

对减水剂在水泥及蒙脱土颗粒上的吸附量进行 Langmuir 线性回归, 如图 7 所示, 拟合方程的特征参数如表 6 所示. 根据 Langmuir 方程求其饱

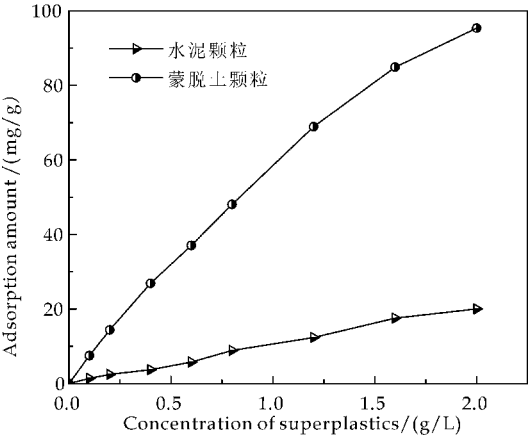


图 6 减水剂在水泥及蒙脱土上的吸附量

和吸附量分别为 25.907 mg/g 和 95.238 mg/g, 由此可得出, 减水剂在蒙脱土颗粒上的饱和吸附量约为水泥上的 4 倍左右, 大量的减水剂分子吸附在了粘土颗粒上, 从而导致用于水泥颗粒的分散剂量减少, 浆料黏度增大, 流动性下降。

而且, 蒙脱土由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的层状硅酸盐。晶层上下面皆为氧原子, 各晶层之间以分子间作用力连接, 作用力弱, 水分子易进入晶层之间, 引起晶格膨胀。在一定条件下减水剂分子的侧链进入层间吸附, 分子侧链上的羟基和醚键其 EO 基团上的 O 与层间水中的 H 之间会产生氢键络合作用, 而水中的氧与蒙脱石层上的一 OH 键也会产生氢键络合作用, 这就相当于水起到了桥接作用, 间接将 PCE 分子侧链锚固在蒙脱石层之间^[13]。

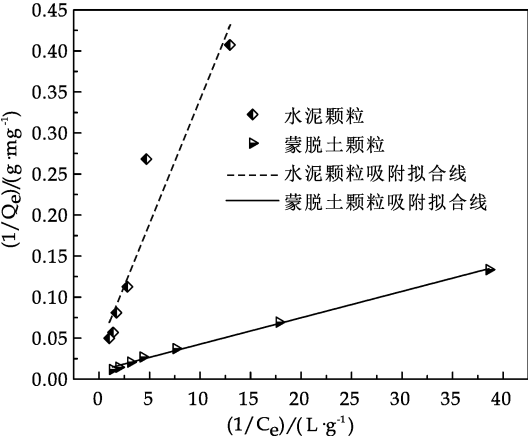


图 7 减水剂在水泥及蒙脱土上的吸附拟合

表 6 聚羧酸减水剂 Langmuir 线性
回归公式及特征参数

原料	Langmuir 线性回归方程	Q_{∞} /(mg/g)	K /(L/g)	R^2
水泥	$y=0.030\ 3x+0.038\ 6$	25.907	1.274	0.897
蒙脱土	$y=0.003\ 2x+0.010\ 5$	95.238	1.001	0.997

3 结论

(1)室温下合成的聚羧酸减水剂与普通市场通用的减水剂相比, 具有良好的分散性能和保持性能。

(2)蒙脱土对聚羧酸减水剂有很显著的影响, 蒙脱土掺量超过 3wt%, 水泥浆料彻底失去流动性。蒙脱土对聚羧酸减水剂的吸附量远远大于水泥颗粒。

(3)蒙脱土导致水泥浆料流动下降最主要的原因有两点, 一是蒙脱土会对减水剂分子插层吸附, 二是蒙脱土的比表面积较大, 吸附量亦大。

参考文献

[1] 秦 岷. 新型高效减水剂的发展与应用[J]. 四川建材, 2011, 37(5): 28-29.

[2] 魏晓丹. 聚羧酸型减水剂近期研究进展[J]. 福建建设科技, 2013, 11(6): 36-37.

[3] 王子明. 聚羧酸系减水剂面临的问题与系列化发展趋势[J]. 建筑装饰材料世界, 2009, 5(5): 48-53.

[4] 缪昌文, 冉千平, 洪锦祥, 等. 聚羧酸系高性能减水剂的研究现状及发展趋势[J]. 中国材料进展, 2009, 28(11): 36-45.

[5] 苗翠珍, 张民宝. 含泥量对掺聚羧酸混凝土性能的影响[J]. 山西建筑, 2011, 37(33): 114-116.

[6] 王 林. 粘土矿物对聚羧酸减水剂性能的影响及机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2014.

[7] Lei L, Plank J. A study on the impact of different clay minerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizers[J]. Cement and Concrete Research, 2014, 60(10): 1-10.

[8] 马保国, 杨 虎, 谭洪波, 等. 水泥和粘土矿物对不同减水剂的吸附特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 328-333.

[9] Ng S, Plank J. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(6): 847-854.

[10] 王 智, 胡倩文, 王 应, 等. 蒙脱石对聚羧酸减水剂的层间吸附特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1 100-1 104.

[11] Toledano Prados M, Lorenzo Pesqueira M, González Fontboa B, et al. Effect of polycarboxylate superplasticizers on large amounts of fly ash cements[J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 628-635.

[12] Lei L, Plank J. A concept for a polycarboxylate Superplasticizer possessing enhanced clay tolerance[J]. Cement and Concrete Research, 2012, 42(10): 1 299-1 306.

[13] 王子明, 吴 昊, 徐 莹, 等. 黏土对聚羧酸减水剂应用性能的抑制机理[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(2): 234-238, 279.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0087-05

丙烯酸树脂改性水性硝化纤维乳液的制备及性能研究

苏秀霞, 赵擎霄, 宋 洁, 刘宪文

(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:采用丙烯酸树脂共混与丙烯酸树脂接枝共聚两种方法改性水性硝化纤维乳液,通过红外光谱,热重分析,表面水接触角,透射电子显微镜检测等手段对所得乳液和涂膜结构与性能进行表征.结果表明,两种改性方法都提高了乳液的稳定性、涂膜耐水性及热稳定性等综合性能.通过对比分析发现接枝共聚改性对涂膜的综合性能的提高更显著.

关键词:丙烯酸树脂; 共混; 接枝共聚; 改性; 水性硝化纤维

中图分类号:TQ316.61 **文献标志码:**A

Synthesis and properties of waterborne nitrocellulose emulsion modified by acrylic resin

SU Xiu-xia, ZHAO Qing-xiao, SONG Jie, LIU Xian-wen

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

Abstract:In this paper,waterborne nitrocellulose emulsion was modified in two ways,acrylic acid resin blending modification and acrylic acid resin graft copolymerization modification. Structure and properties of the emulsion and film were characterized by FT-IR,TGA,Surface water contact angle detection and SEM etc. The results showed that the stability of the emulsion,water resistance and thermal stability of the film were improved by these two kinds of modification methods. The improvement of graft copolymerization modification to the comprehensive properties of the coating film is more remarkable than the result of blend modification.

Key words:acrylic resin; blend; graft copolymerization; modification; waterborne nitrocellulose

0 引言

硝基涂料由于其干燥速度快、硬度高、可打磨、易修补、适合大规模施工等优势,被广泛应用于家具涂装、汽车修补、文具等领域^[1-3].硝基涂料的主要成膜物质是硝化纤维(NC),俗称硝化棉.由于传统的溶剂型硝基涂料中 VOC 含量过高,对环境危害严重,随着环保法的限制及人类环保意识的提高,以水为分散介质的水性硝化纤维的研究引起了人们的广泛关注^[4-7].水性硝化纤维的合成有很多

* 收稿日期:2016-01-11

基金项目:陕西省教育厅产业化培育计划项目(2012JC04);陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2014K10-20)

作者简介:苏秀霞(1964—),女,陕西礼泉人,教授,研究方向:高分子材料性能与改性

种方法,由于自乳化型合成工艺简单^[8]等优势,近年来采用自乳化法合成水性硝化纤维乳液的报道越来越多,由于亲水基团的引入,相比溶剂型硝化纤维乳液,水性硝化纤维涂膜的耐水性较差,热稳定性较差,硬度等机械性能等也不够好,需要加以改性。

丙烯酸酯类单体,具有碳碳不饱和和双键,经聚合反应生成丙烯酸酯类树脂,不仅具有很高的热稳定性,而且具有透明度高、色泽浅、光亮丰满、成膜性好、涂膜坚韧、优异的耐水性,耐候性和附着力高等优点并且原料来源丰富、价格低廉^[9-14]。因此,丙烯酸树脂改性是不可多得的经济适用型改性方法^[15,16]。我们将分别采用丙烯酸树脂共混法和丙烯酸树脂共聚乳液合成法对水性硝化纤维乳液进行改性。

本文将以二羟甲基丙酸(DMPA)与异氰酸酯反应生成的聚氨酯预聚体^[17]作为亲水基,引入到硝化纤维分子上,进行自乳化成水性硝化纤维乳液,然后将丙烯酸与丙烯酸羟乙酯共聚产物与其共混,得到丙烯酸树脂共混改性水性硝化纤维乳液。然后采用丙烯酸与丙烯酸羟乙酯共聚,得到含有羟基与羧基的共聚产物,直接利用羟基与异氰酸酯的交联反应,将共聚产物带到硝化纤维上,引入亲水基团,合成丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维乳液,并将其与共混改性水性硝化乳液进行了对比分析。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

1.1.1 主要原料

硝化纤维(NC),工业级,陕西兴平宝塔山涂料厂;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,德国萨公司;二羟甲基丙酸(DMPA)分析纯 Alfa Aesar(天津)化学有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙烯酸,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;丙烯酸羟乙酯(HEMA),化学纯,天津市化学试剂六厂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;三乙胺(TEA),分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;丁酮,分析纯,天津博迪化工有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,北京北化精细化学品有限责任公司;蒸馏水,市售。

1.1.2 主要仪器

Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;Zen3690 型粒度及 Zeta 电位分析仪,马尔文(Malvern)公司;FM40Mk2EasyDrop 型接触角测量仪,厦门欣悦仪器仪表有限公司;Q600 型热重分析仪(TGA),美国 TA 公司;XWW-20B 型

万能试验机,承德金建检测仪器有限公司;透射电子显微镜,美国 FEI 公司。

1.2 聚丙烯酸酯共混改性水性硝化纤维乳液的制备

在装有搅拌和冷凝回流的烧瓶中分别加入 5.5 g 丙烯酸、2.1 g 丙烯酸羟乙酯,以 0.072 g 重结晶过的偶氮二异丁腈作为引发剂在 75 °C 反应 2.0 h,得共聚产物,待用。将 1.3 g DMPA 加入到盛有 1.7 g NMP 的烧瓶中,加热使之溶解,在 N_2 保护下,加入到装有搅拌和冷凝回流的四口烧瓶中,再依次加入 0.8 g IPDI、2 滴催化剂(DBTDL),45 °C 下反应 1 h;加入丁酮溶解的 3.6 g NC 于 70 °C 下反应 2 h;加入 2.3 g 中和剂三乙胺(TEA),继续反应 30 min;冷却至 26 °C,加入 60 mL 蒸馏水,高速搅拌乳化 30 min,制得水性硝化纤维乳液,滴加共聚所得丙烯酸树脂,持续搅拌 30 min,减压蒸馏去除丁酮后,得到聚丙烯酸酯共混改性水性硝化纤维乳液。

1.3 丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维乳液的制备

在 N_2 保护下,在装有搅拌和冷凝回流的四口烧瓶中分别加入 5.5 g 丙烯酸、2.1 g 丙烯酸羟乙酯,以 0.072 g 重结晶过的偶氮二异丁腈作为引发剂在 75 °C 反应 2.0 h,降温 45 °C 加入 0.8 g IPDI,以两滴 DBTDL 作为催化剂,恒温反应 1.0 h;再加入 3.6 g 经丁酮溶解的 NC,70 °C 下反应 2.0 h;加入与 5.9 g TEA 中和反应 30 min;冷却至 26 °C,在高速搅拌下加入 60 mL 蒸馏水进行乳化,高速搅拌 30 min,制得丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维乳液。

1.4 涂膜的制备

分别取等量的乳液在聚四氟乙烯板中流延成膜,在室温下放置 72.0 h,然后放入 40 °C 干燥烘箱中干燥 24.0 h 后取出,冷却至室温,将膜取下制得厚度约 1 mm 的涂膜,放入干燥器中待测。

1.5 乳液及涂膜性能测试与表征

(1) 红外光谱分析:FT-IR 分析采用 Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪,采用溴化钾压片法制样,测试波数范围在 600~4 000 cm^{-1} 。

(2) 粒径及其分布测试:采用马尔文(Malvern)公司 Zen3690 型粒度及 Zeta 电位分析仪,在 25 °C 下,测定胶束粒径及其分散系数(PDI),激光散射角为 90 °。

(3) 表面水接触角的测定:FM40Mk2EasyDrop 型接触角测量仪进行表面水接触角的测试。

(4) 热重分析:采用 Q600 型热重分析仪(TGA)进行测定,升温速率为 10 K/min,温度范

围为 293~873 K, 每次样品用量约为 8 mg, 气氛为 N_2 。

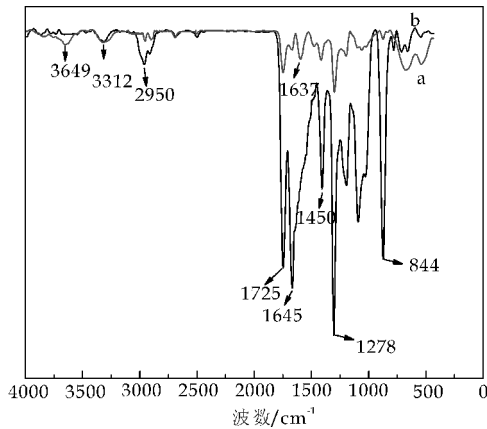
(5) 力学性能测试: 选用承德金建检测仪器有限公司 XWW-20B 型万能试验机测量拉伸强度, 夹具速率为 10 mm/min, 待测涂膜均按照测试要求, 提前压制成哑铃状试样条。

(6) 微观结构分析: 采用透射电子显微镜 (TEM), 观察聚丙烯酸树脂共混改性水性硝化纤维及接枝共聚改性水性硝化纤维两种乳液粒子的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 中 a、b 曲线分别为丙烯酸树脂共混改性水性硝化纤维乳液及丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维乳液的红外光谱分析图。



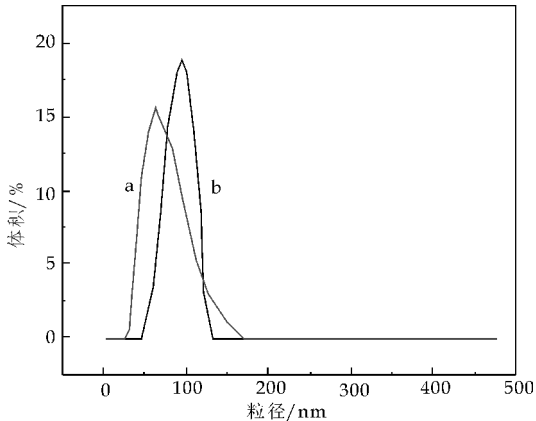
a: 共混改性水性硝化纤维; b: 接枝共聚改性水性硝化纤维

图 1 改性水性硝化纤维乳液红外光谱图

纵观两谱线 $1\ 645\text{ cm}^{-1}$ 、 844 cm^{-1} 归属于 NC 的特征峰, $1\ 278\text{ cm}^{-1}$ 归属于丙烯酸酯中的 $C=O$ 的伸缩振动, $2\ 950\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是甲基和亚甲基中 $C-H$ 的伸缩振动吸收峰, $3\ 312\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 450\text{ cm}^{-1}$ 处是 $-NH$ 的弯曲振动峰, $1\ 645\text{ cm}^{-1}$ 归属于 $-NO_2$ 的伸缩振动峰, $1\ 725\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 545\text{ cm}^{-1}$ 归属于 $-NH_2COO-$, 表明 $-OH$ 与 $-NCO$ 反应生成的氨基甲酸酯键。在 $2\ 280\sim 2\ 270\text{ cm}^{-1}$ 之间无吸收峰出现, 说明 $-NCO$ 与 $-OH$ 反应完毕, $-NCO$ 基团已不存在。与谱线 b 相比, 共混改性水性硝化纤维的谱线 a 中 $3\ 649\text{ cm}^{-1}$ 处出现游离羟基的吸收峰, $1\ 637\text{ cm}^{-1}$ 处出现游离羧基的吸收峰。C-O 的伸缩振动在 $1\ 300\sim 1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 且相对谱线 b, 谱线 a 中峰较弱且宽, 由此说明, 共混改性虽然丙烯酸树脂与水性硝化纤维相容性好, 但存在微相分离。而丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维, 改变了分子的结构, 成功接枝合成了一种新型的水性硝化纤维乳液。

2.2 粒径及其分布测试

改性水性硝化纤维的粒径分布曲线如图 2 所示。图 2 中 a、b 曲线分别对应丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维乳液及丙烯酸树脂共混改性水性硝化纤维乳液的粒径分布曲线图。



a: 接枝共聚改性水性硝化纤维; b: 共混改性水性硝化纤维

图 2 改性水性硝化纤维乳液的粒径分布曲线

曲线 a 的平均粒径为 62.3 nm , PDI 值为 0.112, 曲线 b 的平均粒径为 93.2 nm , PDI 值为 0.045。由图 2 可知, 两种改性所得乳液均呈一元分散分布状态, 可知无论丙烯酸树脂接枝共聚改性, 还是丙烯酸树脂共混改性, 都成功分散于水中形成稳定存在的乳液。然而在共混改性水性硝化纤维乳液的合成过程中, 仅仅通过简单的机械共混, 两组分的相容性较差, 分布欠佳, 制得的乳液颗粒较大, 因此相比于共混改性法, 采用丙烯酸树脂接枝共聚改性法所得的水性硝化纤维乳液粒径更小, 更加稳定。

2.3 热重分析

图 3 展示了改性前后水性硝化纤维乳液涂膜的热重检测结果, 其中, a、b、c 分别表示水性硝化纤维、共混改性水性硝化纤维及丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维乳液的热重曲线。

由图 3 可知, 在温度 $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时, 三者的失重率均极小, 可能是体系中的小分子和微量溶剂挥发所致, 聚合物的热稳定性由其结构、相对分子质量以及聚合物中各基团的耐热性来决定, 不管是共混改性还是丙烯酸接枝共聚改性都引入了刚性丙烯酸酯基团, 提高了水性硝化纤维的热稳定性。在 $149\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 309\text{ }^{\circ}\text{C}$ 主要对应于体系中硬段的分解, 由于共混改性形成硬相微区, 使形成的水性硝化纤维乳液的微相分离程度加剧, 相比于丙烯酸接枝共聚改性所得的涂膜热稳定性较低。

2.4 耐水性检测

改性前后水性硝化纤维涂膜的接触角检测结果见图 4 所示。其中, 图 4(a)、(b)、(c) 分别表示未

改性水性纤维涂膜、丙烯酸树脂共混改性水性硝化纤维涂膜及丙烯酸接枝共聚改性水性硝化纤维涂膜的接触角检测结果.

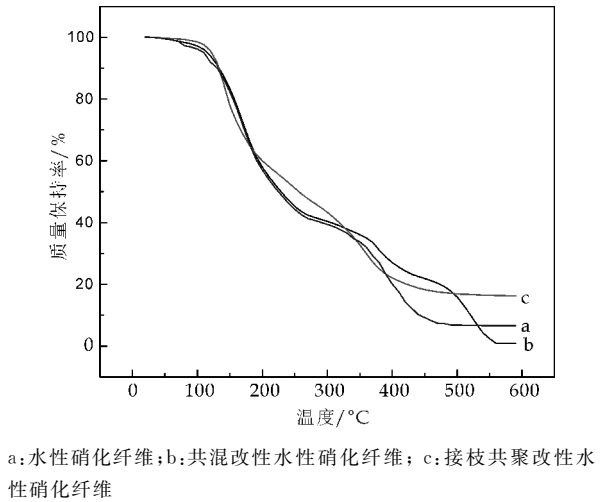


图 3 改性前后水性硝化纤维乳液的热重曲线

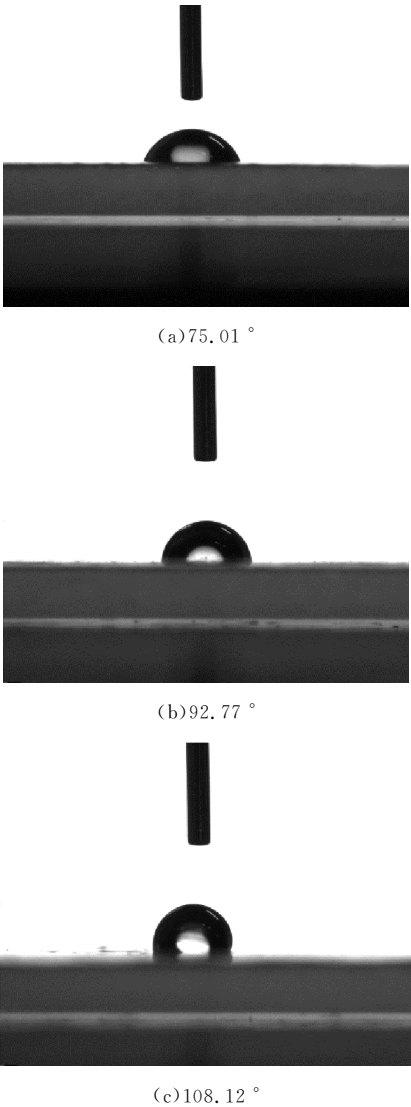


图 4 接触角检测

图 4 结果显示,未改性水性硝化纤维涂膜的接

触角小于 90° 没有疏水性,丙烯酸树脂共混改性及丙烯酸接枝共聚改性所得的水性硝化纤维都具有疏水性,且接枝共聚所得的乳液比共混所得乳液的耐水性强.因为合成水性硝化纤维乳液需要引入亲水性基团,导致涂膜的耐水性较差,通过共混改性,固化成膜过程中,两种聚合物的乳胶粒会聚结到一起,此时分子链之间能够形成氢键,从而提高了两组分的相容性,有利于两种胶粒分子链之间产生一定程度的相互贯穿与缠结,当硝化纤维树脂受到水分子作用时,同时受到丙烯酸树脂分子一定程度的牵制,且丙烯酸树脂具有优良的耐水性,提高了涂膜的耐水性,但氢键作用有限,所以共混所得乳液涂膜的耐水性只得到一定程度的提高.而接枝共聚改性改变了分子的内部结构,把丙烯酸树脂结构导入到水性硝化纤维分子上,不仅引入了耐水性基团,且所形成的网络结构,限制了水分子的进入,明显地提高了涂膜的耐水性.

2.5 引发剂用量对涂膜力学性能的影响

引发剂的用量对聚合反应速率和是否反应完全以及产物分子量的影响至关重要,因此对乳液所成薄膜的性能有很大的影响,图 5 展示了引发剂偶氮二异丁腈与共聚单体总量(丙烯酸与丙烯酸羟乙酯)的质量百分比对两种改性条件下所得乳液涂膜力学性能的影响.图 5 中曲线 a、b 分别代表丙烯酸树脂共混改性及丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维涂膜的拉伸强度测试结果.

由图 5 可知,当引发剂用量较少时,自由基较少,仅引发少量单体发生聚合,单体转化率低,不能很好地成核,且残留的单体也会影响薄膜的性能,所以薄膜的力学性能较差,当引发剂的量过大时,自由基增长速率过快,造成体系中瞬间胶粒过于集中,易产生凝胶,影响胶乳性能,所以引发剂用量为 $0.6\% \sim 0.8\%$ 时,反应较稳定,易于控制,并且所成薄膜的力学性能较佳.我们测得未改性硝化纤维乳液涂膜的拉伸强度为 4.8 MPa ,由此可知两种改性方法都提高了水性硝化纤维的力学性能,且接枝共聚改性水性硝化纤维涂膜的拉伸强度明显高于共混改性所得涂膜.因此,丙烯酸接枝共聚改性法比共混改性法对乳液涂膜拉伸强度的提升效果更佳.

2.6 TEM 分析

图 6 展示了两种改性方法下所得的水性硝化纤维乳液的 TEM 检测结果.图 6(a)、(b) 分别为丙烯酸树脂共混改性水性硝化纤维和丙烯酸接枝共聚改性水性硝化纤维的 TEM 图.

水性硝化纤维乳液具有核壳结构,由图 6(a) 可知,共混改性水性硝化纤维中,丙烯酸树脂粒子

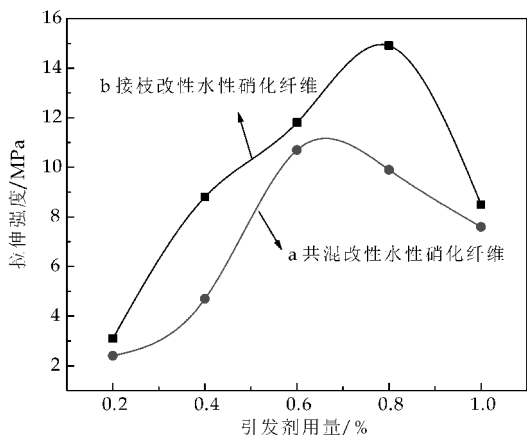
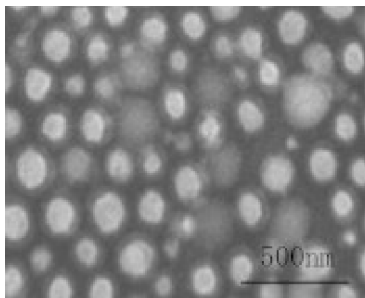
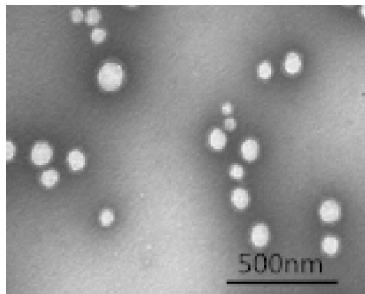


图 5 引发剂用量对两种改性水性硝化纤维乳液涂膜拉伸强度的影响



(a)共混改性水性硝化纤维



(b)接枝共聚改性水性硝化纤维

图 6 改性水性硝化纤维的 TEM 图

分散于水性硝化纤维乳液,围绕在水性硝化纤维周围,靠分子间氢键连接.由图 6(b)显示,丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维乳液胶粒呈边缘较暗中心明亮的核-壳结构.由此可知通过异氰酸酯,丙烯酸与丙烯酸羟乙酯共聚产物成功接枝到了硝化纤维上,引入亲水基团,使硝化纤维可自行乳化分散于水中,亲水基团位于胶粒表面形成胶粒的壳,疏水的分子链蜷曲呈胶粒的核,形成了均一稳定的乳液.

3 结论

(1)采用两种方法用丙烯酸树脂对水性硝化纤维乳液进行改性,成功合成了丙烯酸树脂共混改性水性硝化纤维乳液与丙烯酸树脂接枝共聚改性水性硝化纤维乳液.

(2)探索了引发剂的量对乳液涂膜力学性能的影响,涂膜拉伸强度测试结果表明,引发剂的最佳用量为单体总量的 0.6%~0.8%.

(3)两种改性方法所得乳液及涂膜性能的表现结果显示,两种改性方法都得到了稳定的水性硝化纤维乳液,涂膜的力学性能、耐水性、热稳定性等性能都有所提高.相比共混改性法,丙烯酸接枝共聚改性法对水性硝化纤维乳液的综合性能提高程度更大.

参考文献

[1] 马素德,郭 焱,宋国林,等. 涂料用自乳化型硝化棉乳液的制备与性能研究[J]. 涂料工业,2011,41(5):10-14.

[2] 唐述华. 水性涂料的应用及其发展[J]. 涂料与应用,2001,31(1):46-49.

[3] 王民信,胡汉锋. 硝基漆的过去、现在和将来[J]. 中国涂料,2004,19(3):20-22.

[4] 明伟华,府寿宽. 对应于绿色环境保护的涂料发展动向[J]. 化学进展,1998,10(2):194-201.

[5] Funke W. Problems and progress in organic coatings science and technology[J]. Progress in Organic Coatings, 1997,31(2):5-9.

[6] 曾朝霞,包汇川,傅和青,等. 改性水性硝化纤维素乳液研究[J]. 涂料工业,2007,37(2):33-35.

[7] Ruiz M. M., Cavaille J. Y., Dufresne A., et al. New waterborne epoxy based cellulose nanofillers[J]. Macromolecule Symposium,2001,169(7):211-222.

[8] 张 丹,苏秀霞,毛 敏,等. 水性硝化纤维涂膜的热分解动力学[J]. 涂料工业,2013,43(8):13-17.

[9] 胡剑青. 核壳型互穿网络结构丙烯酸聚氨酯杂合水分散体合成及应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2004.

[10] 薛 强,强西怀,张 辉,等. 室温自交联型丙烯酸树脂-明胶复合乳液的制备及涂膜性能[J]. 精细化工,2013,30(12):1 429-1 434.

[11] Shen Y D, Wang X R, Lai X J, et al. Synthesis and mechanical properties of membranes prepared from hydroxyl-terminated polyurethane alcohol dispersion modified by epoxy resin[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering,2012,51(11):1 077-1 082.

[12] 瞿金清,沈慧芳,陈焕钦. 蓖麻油聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成[J]. 化工学报,2005,56(1):168-173.

[13] 戴 震. 环氧-丙烯酸改性水性聚氨酯的合成及性能[D]. 合肥:安徽大学,2011.

[14] 蒋吉磊,苏秀霞,惠媛媛,等. 环氧丙烷改性水性硝化纤维乳液的制备及性能[J]. 中国胶黏剂,2012,21(1):24-27.

[15] 邵菊美,陈国强,史丽颖,等. 丙烯酸酯共混改性水性聚氨酯的结构与性能[J]. 印染助剂,2003,20(4):23-25.

[16] 曾小君,宁春花,周 弟. 聚丙烯酸酯共混改性水性聚氨酯乳液的性能研究[J]. 新型建筑材料,2006,19(8):65-68.

[17] 尹 伟,储玖龙. 异氰尔酮二异氰酸酯及其在涂料中的应用[J]. 涂料工业,1999,29(2):34-36.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0092-05

柴油基纳米粒子乳液的制备及其堵水性能研究

李刚辉¹, 樊孟孟¹, 王婷婷², 田 凯³, 宋 洁¹, 樊文娜¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安长庆化工集团有限公司 井下助剂公司, 陕西 西安 710000; 3. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710018)

摘 要:以柴油、复配非离子型乳化剂、纳米二氧化硅和聚乙二醇 400 为主要原料,制备了一种可用于油田堵水的具有稀释增稠效果的柴油基纳米粒子稳定乳液.研究了该乳液的主要组分及 pH、温度等对乳液增稠性能的影响.实验表明:乳化剂和纳米二氧化硅添加量的增加均会使乳液粘度有所增大,而纳米二氧化硅的作用更加明显.当乳化剂和纳米二氧化硅质量为 6%~7%和 12%~14%时,乳液性能最佳,同时具有很好的耐矿化度、耐酸碱性和耐温性.通过模拟岩心堵水实验,说明该乳液具有很好的封堵效果.

关键词:纳米二氧化硅;聚乙二醇 400;堵水;稀释增稠;稳定乳液

中图分类号:O648.2⁺3

文献标志码:A

Study on preparation of diesel-based nanoparticle emulsion and performance of water plugging

LI Gang-hui¹, FAN Meng-meng¹, WANG Ting-ting², TIAN Kai³,
SONG Jie¹, FAN Wen-na¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Downhole Additives Company, Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710000, China; 3. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: Diesel-based nanoparticle stable emulsion with dilution thickening effect which could be used in the oil field water plugging was prepared using diesel, composite nonionic emulsifier, nano-silica and polyethylene glycol 400 as the main raw materials. Effects of the primary components, pH, temperature and other factors on the thickening property of emulsion were investigated. The results revealed that the emulsion viscosity were increased with the increase of emulsifier and nano-silica content, especially influence of nano-silica content was much more remarkable. Meanwhile, the emulsion displayed the best properties when the content of emulsifier and nano-silica was 6%~7% and 12%~14% respectively. In addition, it was also endowed with better mineralization tolerance, acid and alkali resistance and temperature toleration. Through the experiment of simulation core water plugging, it showed that the emulsion had good plugging effect.

Key words: nano-silica; polyethylene glycol 400; water piugging; dilution thickening; stable emulsion

0 引言

增稠剂是一种流变助剂,加入流体中能增强整个体系的机械性能和贮存稳定性,因此在食品、涂料等领域被广泛的应用^[1]. 目前可将众多市场上增稠剂的产品分为四类:无机增稠剂、聚丙烯酸酯、纤维素类和缔合型聚氨酯增稠剂^[2].

纳米粒子乳液作为增稠剂的应用开发是一个全新的课题,它是在常规乳液制备过程中加入纳米粒子,利用纳米粒子的优良特性使乳液增加一些特殊的性能^[3,4]. 加水稀释会迅速增稠,这是纳米粒子乳液增稠剂区别于其它增稠剂的最大特点,作为油田堵水具有很高的应用价值^[5]. 为了确保乳液的耐酸碱性,实验中采用自制的非离子型柴油乳化剂^[6-9]. 加入纳米二氧化硅使乳液具有稀释增稠的效果,同时增加了乳液的稳定性^[10-13]. 使用聚乙二醇 400,增加高温分散性能. 研究了用矿化水稀释该乳液体系时,乳液主要组分对乳液粘度的影响规律,确定了最佳配方. 并且测试了该乳液体系的耐温性、耐酸碱性和耐矿化水等性能,确保了其应用的普适性.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

(1)实验药品:司班 80,分析纯,天津市北辰方正试剂厂;吐温 80,分析纯,天津市登峰化学试剂厂;0[#] 柴油,工业品;疏水型纳米二氧化硅,工业品,南京天行新材料有限公司;聚乙二醇 400,分析纯,广东光华化学厂有限公司;其它试剂均为化学纯.

(2)实验仪器:SNB-1 型数字式粘度计,上海方瑞仪器有限公司;BT-9300ST 型激光粒度分析仪,丹东百特仪器有限公司;BSA3202S 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司.

1.2 复配乳化剂

非离子型表面活性剂司班 80 和吐温 80 是常用的乳化剂,两者的 HLB 值分别为 4.3 和 15.0,HLB 值跨度较大,可以复配出多种 W/O 和 O/W 型乳液合适的乳化剂. 本实验以司班 80 和吐温 80 按不同质量比进行复配,寻求乳化柴油的最优比例,如表 1 所示.

表 1 两种乳化剂按不同质量比复配
乳化柴油的效果

实验编号	乳化剂质量比	乳液状态
A	2 : 1	分层明显
B	3 : 1	稍有分层
C	4 : 1	状态良好
D	5 : 1	稍有分层

如表 1 所示,实验 C 为较优的乳化柴油的复配方案,即司班 80 和吐温 80 的质量比为 4 : 1.

1.3 乳液制备

将一定质量的复配乳化剂、纳米二氧化硅和柴油分别加入烧杯,搅拌均匀,缓慢加入定量的矿化度为 0.6% 的水,搅拌 10 min 后,再滴加质量 0.5% 的聚乙二醇 400 搅拌均匀后静置,随后测该乳液的应用性能.

2 结果与讨论

2.1 乳化剂的用量

2.1.1 乳化剂用量对稀释比的影响

图 1 所示为常温条件下,纳米二氧化硅质量分数为 12%,在不同的乳化剂用量下的乳液稀释比.

一般情况下,乳化剂在较低浓度时,随其量的增加会在油水界面从杂乱无章趋于规则排列,同时结合界面分散的纳米粒子会有很好的锁水性. 所以低浓度时,随着乳液体系中乳化剂量的增加稀释比会不断增加;当油水界面的乳化剂整齐规则的排列到非常紧密时,再增加乳化剂的量,稀释比就基本不会增加了. 如图 1 所示,乳化剂的质量分数在 6% 以下时,随其浓度增大稀释比不断增大;当乳化剂的质量超过 6% 时,稀释比增大幅度减小.

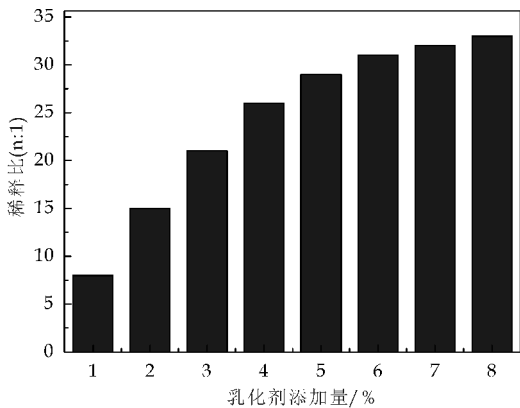


图 1 不同乳化剂用量对乳液稀释比的影响

2.1.2 乳化剂用量对粘度的影响

图 2 所示为常温下添加纳米二氧化硅质量分数为 12%,不同乳化剂用量时乳液粘度变化规律曲线. 乳化剂与裸露羟基的纳米粒子结合于油水界面,有很好的锁水能力,从图 2 中可以看出乳液粘度在不同稀释比条件下均随乳化剂添加量的增加稍有增加,并且作用逐渐减小. 当乳化剂添加质量分数达到 7% 和 8% 时,起始乳液粘度相对较大,流动性较差,影响施工泵送,所以乳化剂最佳添加量应在 7% 以下.

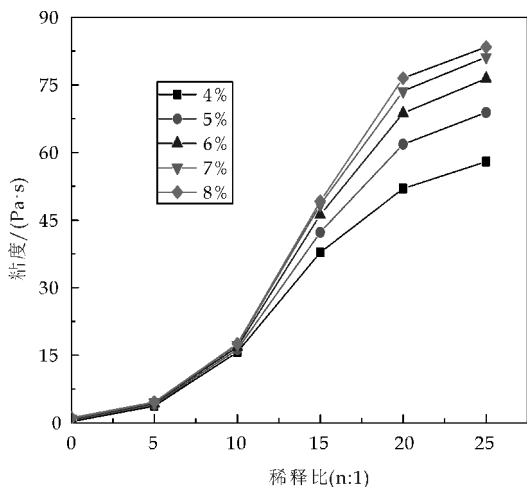


图 2 不同乳化剂添加量时乳液稀释的粘度曲线

综合以上两组数据分析,该乳液体系中乳化剂最佳的添加质量应该为 6%~7%.

2.2 纳米二氧化硅的添加量

2.2.1 纳米二氧化硅添加量对稀释比的影响

图 3 所示为常温下,不同纳米二氧化硅添加量在乳化剂质量为 6.5% 时对乳液稀释比的作用情况.

该乳液体系稀释比主要依靠于纳米粒子表面裸露羟基的锁水能力,但是纳米粒子必须与分散在油水界面的乳化剂结合才能发挥作用,即乳液稀释比决定于油水界面乳化剂的量.所以低浓度时,稀释比随纳米粒子量的增加而增大,达到一定浓度时稀释比会因纳米二氧化硅粒子性作用而减小.如图 3 所示,纳米粒子浓度在其质量分数为 12% 以下随其浓度的增大稀释比不断增大,而浓度超过 14% 时,稀释比有减小趋势.

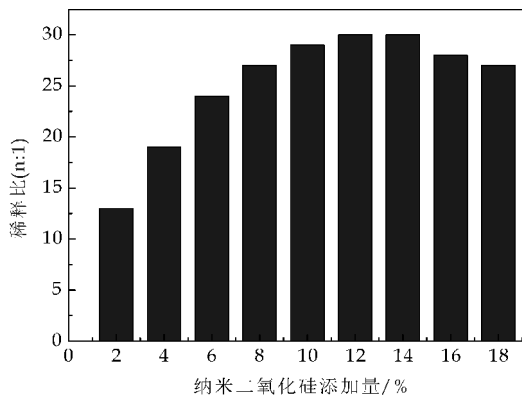


图 3 不同纳米二氧化硅添加量对稀释比的影响

2.2.2 纳米二氧化硅的添加量对乳液粘度的影响

图 4 所示是在乳化剂质量为 6.5% 的条件下,

添加不同量的纳米二氧化硅测其对矿化水稀释乳液的粘度影响.从图 4 可以看出,随纳米二氧化硅量的增大,不同稀释比条件下,乳液的粘度均在增加,而且在纳米二氧化硅的质量为 14% 和 16% 时分别在稀释到 19 和 23 倍时粘度均超过了粘度计的最大量程(99 Pa·s).但是纳米二氧化硅的添加量为 14% 时,初始粘度过大,乳液流动性不佳,所以纳米二氧化硅的最佳添加质量应低于 14%.

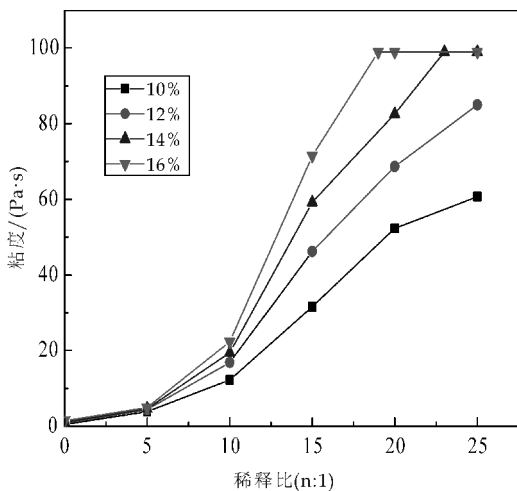


图 4 不同纳米二氧化硅添加量时乳液稀释的粘度曲线

综合图 3 和图 4 的数据及分析,该乳液体系中纳米粒子合理的添加质量应控制在 12%~14%.

2.3 初始乳液

初始乳液油水质量比为 5 : 3,添加质量为 6.5% 的复配乳化剂和 13% 的疏水型纳米二氧化硅,同时滴加质量 0.5% 的聚乙二醇 400 高温分散剂.

2.3.1 初始乳液粒径分析

乳液增稠剂可作为颗粒型堵剂,因而粒径大小决定其封堵效果.有研究表明,封堵剂的粒径大小与封堵缝隙的大小有一定匹配关系,当封堵剂粒径为缝隙大小的 1/2~1/8 时,将会有很好的封堵效果^[14].

由 BT-9300ST 型激光粒度分析仪测试初始乳液的粒度分析规律如图 5 所示.

粒度分析仪测得该乳液的 PDI 为 0.174,说明乳液的粒径分布具有较好的均一性,粒径主要分布在 1~10 μm ,平均粒径为 7.8 μm ,如图 5 所示.对于十几到几十微米的空隙应具有很好的封堵性能,同时随着稀释粘度的增大,封堵性会得到更大的提升.

2.3.2 初始乳液粘度分析

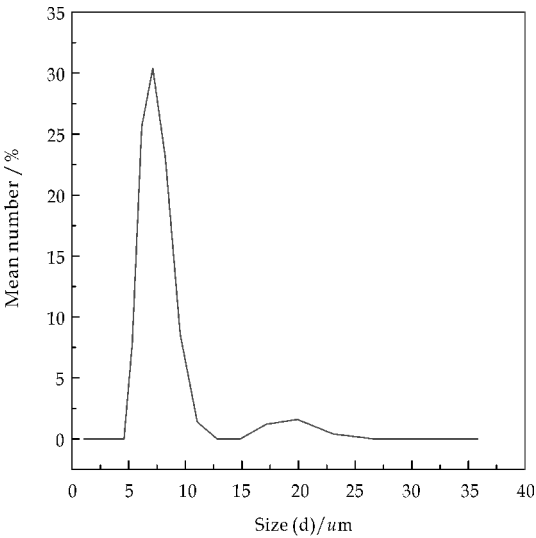


图 5 乳液粒径分布图

由 SNB-1 型数字式粘度计测试初始乳液粘度为 300~500 mPa·s, 具有较好的流动性, 便于生产泵送. 随着稀释比的不断增大, 乳液粘度不断增大, 如图 6 和图 7 所示.



图 6 初始乳液流动状态



图 7 稀释 21 倍后乳液状态

2.4 乳液耐矿化度测试

在 75 ℃ 环境中, 用不同矿化度的水配制乳液并稀释, 测试乳液稳定性, 如表 2 所示.

表 2 不同矿化度的水对乳液稳定性的影响

矿化度/PPm	稳定时间
10 000	5 天
15 000	72 小时
20 000	48 小时
25 000	48 小时

乳液的主要组分中不含有离子型成分, 所以少量盐的加入对乳液的稳定性几乎没有影响, 但随着矿化度的增大, 乳液水相的密度会有所增大, 从而油水密度差会增大, 导致乳液稳定性降低.

2.5 乳液耐温性测试

图 8 是在乳化剂的质量为 6.5%, 纳米二氧化硅的添加质量为 13% 的条件下, 在不同温度环境下用矿化水稀释乳液所得的粘度曲线.

温度是一个不可选择的因素, 随地层深度的增加, 温度会逐渐升高, 一般地下油层的温度会在 90 ℃ 以下. 但是乳液随温度的升高会使部分纳米粒子出现团聚现象, 从而使其锁水能力下降甚至失效, 因而加入质量为 0.5% 的聚乙二醇 400 以保证纳米粒子的分散性很有必要.

一般液体的粘度都会随温度的升高而降低, 如图 8 所示, 乳液粘度在不同稀释比下均随温度的升高而明显降低, 但稀释到 25 倍时在 90 ℃ 以下, 乳液粘度均在 40 Pa·s 以上, 因而该乳液具有较好的耐温性, 可以满足施工应用.

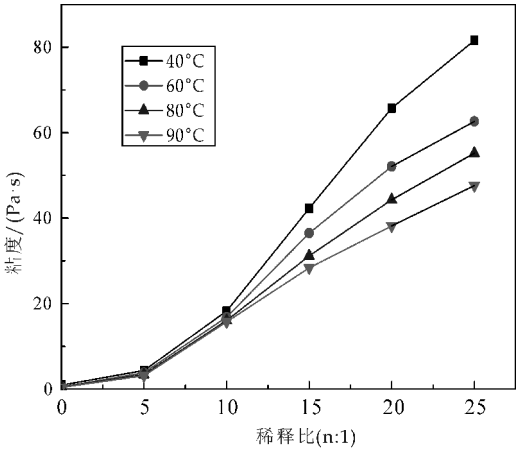


图 8 不同温度下乳液稀释的粘度曲线

2.6 乳液耐酸碱性能测试

图 9 是在 75 ℃ 环境下乳化剂的质量为 6.5%, 纳米二氧化硅的添加质量为 13%, 测试不同 pH 下乳液稀释所得的粘度曲线.

一般地下水的酸碱性能都不确定, 所以要保证该

乳液稀释增粘的特性,就其能够满足一定的耐酸性要求.该乳液选用自制的非离子型乳化剂,同时该体系其他主要添加试剂也均无离子性,所以可以适应一定的酸碱环境.如图 9 所示,随 pH 的增大,乳液不同稀释比下的粘度均略有增加,但在 pH 在 5~9 范围内乳液都保持了很好的状态.

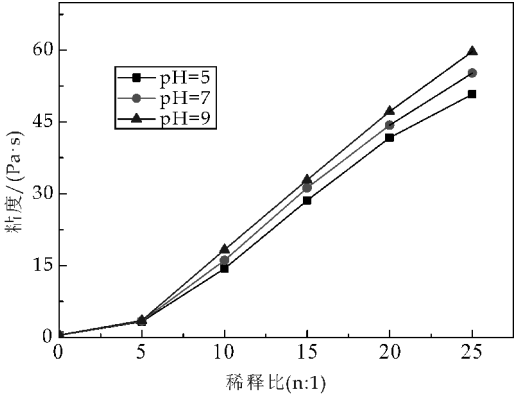


图 9 不同 pH 下乳液稀释的粘度曲线

2.7 室内模拟岩心封堵实验

实验中采用 4 个直径为 40 mm、长 30 cm 的耐压钢管作为岩心,内部填充 30~60 目的石英砂,清洗干净后晾干.在原油中浸泡 72 h 后,模拟用地层水驱油后测其水相渗透率^[15,16].然后注入初始乳液 1.0 PV,将模拟岩心置于 75 ℃烘箱 48 h 后,用矿化水反驱,测水相渗透率,结果如表 3 所示.

岩心编号	孔隙度/%	水相渗透率/ μm^2		封堵率/%	封堵强度/(MPa/m)
		堵前	堵后		
1	27.6	1.258	0.032 7	97.4	1.93
2	30.5	2.381	0.076 2	96.8	1.89
3	36.2	3.847	0.150 1	96.1	1.84
4	39.8	4.962	0.233 2	95.3	1.76

从实验结果看,乳液对高渗透地层的封堵率均在 95% 以上,说明该乳液具有很好的封堵性能.

3 结论

通过对乳液相关性能的试验和测试,可以得出以下结论:

- (1)乳化剂的质量为 6%~7%,纳米二氧化硅添加质量为 12%~14% 时,可以制得符合应用要求的乳液.
- (2)该乳液体系有很好的耐温性、耐酸性及

- 耐矿化水,能够适应复杂多变的地下环境.
- (3)该乳液具有很好的堵水性能.

参考文献

[1] 陈立军,张心亚,黄 洪,等. 缔合增稠剂的制法及影响增稠效果的因素[J]. 涂料工业,2005,35(11):14-20.

[2] 周 君,乔秀颖,孙 康. Pickering 乳液的制备和应用研究进展[J]. 化学通报,2012,75(2):99-105.

[3] 孙振民,杜 峰. 选择性堵水用纳米粒子稳定乳液性能研究[J]. 山东化工,2010,39(2):28-31.

[4] 魏发林,刘玉章,唐孝芬,等. 新型选择性堵水剂的研究与应用进展[J]. 油田化学,2007,24(1):50-52.

[5] 赵永峰,熊金平. 油田堵水用反相乳液的制备与性能研究[J]. 精细石油化工进展,2009,11(1):7-10.

[6] 余 昊. 利用 Полисил-ДФ 反相油水乳液选择性堵水[J]. 国外油田工程,2001,17(11):13-14.

[7] 田志红,吴叶兵. 乳液增稠技术的研究进展[J]. 化学与黏合,2012,34(5):72-75.

[8] 宋汝彤,郭立娟,郭拥军,等. 不同类型表面活性剂对纳米 SiO₂ 流体粘度的影响[J]. 应用化学,2014,31(9):1 083-1 088.

[9] 孙振宇,宋陈欧怡,严九洲,等. 含纳米 SiO₂ 的剪切增稠液的制备及其性能的研究 [J]. 广州化工,2013,41(11):92-94.

[10] H. A. Son, K. Y. Yoon, G. J. Lee. The potential applications in oil recovery with silica nanoparticle and polyvinyl alcohol stabilized emulsion[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2015,126(2):152-161.

[11] Camilo A. Franco, Farid B. Cortés, Nashaat N. Nassar. Adsorptive removal of oil spill from oil-in-fresh water emulsions by hydrophobic alumina nanoparticles functionalized with petroleum vacuum residue [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2014,425(1):168-177.

[12] 钱晓琳,于培志,王 琳. 钻井液用阳离子聚合物反相乳液的研制及其应用[J]. 油田化学,2008,25(4):297-299.

[13] 贺拥军,齐随涛,赵世水. 纳米粒子稳定乳液及其在纳米结构合成中的应用[J]. 化学进展,2007,19(9):1 443-1 448.

[14] 李克华,王春雨,赵福麟. 颗粒堵剂粒径与地层孔径的匹配关系研究[J]. 断块油气田,2000,7(5):24-25.

[15] 巨登峰,谢 刚,张黎黎,等. 乳化油溶性树脂选择性堵调剂的研究与应用[J]. 石油地质与工程,2012,26(5):119-122.

[16] 曲兆选,王桂勋. 乳化稠油选择性堵剂的室内研究[J]. 石油钻探技术,2003,31(4):56-58.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0097-07

RAFT 聚合诱导自组装法合成聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯

周建华^{1,2}, 贺仁妍¹, 高敬民³

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 南车株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:以聚丙烯酸为亲水性大分子 RAFT 试剂, 采用 RAFT 聚合诱导自组装法制备了聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯. 采用¹H-NMR、GPC、FT-IR 对聚合物的结构进行了表征. 探讨了反应时间、引发剂与链转移剂的摩尔比以及丙烯酸单体与链转移剂的摩尔比对聚合的影响. 研究表明, 当反应时间为 6 h, 引发剂与链转移剂的摩尔比为 0.20 : 1 时, 丙烯酸单体与链转移剂摩尔比为 40 : 1, 丙烯酸的转化率为 90.53%, PAA-RAFT 的分子量分布为 1.12, 聚合反应的可控性好. 研究了引发剂用量对丙烯酸六氟丁酯的 RAFT 聚合的影响, 结果表明当引发剂用量为 1.5% 时, 聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯聚合物乳胶粒的粒径分布最窄. TEM 分析表明乳胶粒的粒径为 300 nm, 具有明显的核壳结构.

关键词:聚合诱导自组装; RAFT 乳液聚合; 含氟聚合物

中图分类号:TS195.2

文献标志码:A

Polymerization-induced self-assembly of poly(acrylic acid)-b-poly (hexafluorobutyl acrylate) via RAFT emulsion polymerization

ZHOU Jian-hua^{1,2}, HE Ren-yan¹, GAO Jing-min³

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The well-defined poly(acrylic acid)-b-poly(hexafluorobutyl acrylate) (PAA-b-PHFBA) block copolymer was prepared by using PAA-RAFT as macromolecular RAFT agent via polymerization-induced self-assembly technology. The structures of products were characterized by nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), Gel Permeation Chromatography (GPC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The effects of some synthetic parameters of PAA-RAFT were investigated, such as reaction time, the molar ratio of initiator and acrylic acid to the RAFT agent DDMAT. As a result, when the reaction time was 6 h, the molar ratio of initiator to chain transfer agent was 0.2 : 1 and the molar ratio of acrylic

* 收稿日期:2016-03-15

基金项目:国家自然科学基金项目(21206088); 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(TD12-03)

作者简介:周建华(1973—), 女, 河南辉县人, 教授, 博士, 研究方向: 纺织品后整理助剂和皮革助剂的合成及应用

acid to chain transfer agent was 40 : 1, RAFT polymerization of acrylic acid monomer can be well controlled with high conversion (90.53%) and a narrow molecular weight distribution ($PDI=1.12$). The effect of initiator concentration on the hexafluorobutyl acrylate polymerization was studied. The results showed that the poly(acrylic acid)-poly(hexafluorobutyl acrylate) polymer latex particle size had a narrow distribution when the dosage of initiator was 1.5%. TEM analysis showed that the latex particle size had a diameter of about 300 nm and obvious core-shell structure.

Key words: polymerization-induced self-assembly; RAFT emulsion polymerization; fluoro-polymer

0 引言

两亲性嵌段聚合物是指在大分子中既含有疏水链段又具有亲水链段的聚合物,在选择性溶剂中可形成形态不同的组装结构,使其在纳米制备、药物载体、高分子表面活性剂、水性涂料等领域有广泛的应用前景^[1-4].近十几年发展起来的活性自由基聚合开辟了一条合成结构规整、分子量分布窄的两亲性嵌段聚合物的有效途径.可逆加成-断裂转移自由基(RAFT)聚合是最常用的活性自由基聚合技术之一,其反应条件温和,适用单体范围广,多种功能性乙烯基单体都可以作为反应单体,可采用多种聚合方法^[5-9].聚合诱导自组装法(PISA)是利用单体在聚合前后溶解性的差异来诱导整个聚合体系进行自组装^[10,11].由于该组装过程与聚合同步进行,大大简化了传统的嵌段聚合物先聚合再组装的过程.最近,采用 RAFT 聚合诱导自组装法制备两亲性嵌段聚合物纳米粒子的研究引起了人们的极大关注^[12].

含氟聚合物含有含氟侧链基团,表面自由能低,因此在保持非氟系聚丙烯酸酯聚合物良好的成膜性、柔韧性和粘结性的基础上^[13-18],同时具备含氟聚合物的稳定性、化学惰性强、拒水、拒油性和防污性等优点,因此利用含氟单体与丙烯酸酯单体共聚来制备含氟两亲性嵌段聚合物是开发新型含氟聚合物材料的一个重要途径.目前,相关研究主要在有机溶剂中制备含氟两亲性嵌段聚合物^[19,20],然而有机溶剂污染环境,并易引起燃烧、爆炸,而且溶剂回收费用很大.据我们所知,在水溶液中,采用 RAFT 聚合诱导自组装法制备含氟两亲性嵌段聚合物的研究还鲜见报道.

本研究先合成聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂,然后加入丙烯酸六氟丁酯,通过诱导聚合自组装法制得含氟两亲性嵌段聚合物.研究了不同聚合时间、引发剂用量及单体用量对丙烯酸单体转化率和

聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂的分子量及其分布的聚合影响,以及引发剂用量对丙烯酸六氟丁酯的 RAFT 聚合的影响,并通过透射电镜对含氟两亲性嵌段聚合物的乳胶粒形貌进行了观察.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

(1)主要原料:丙烯酸(AA,工业品,天津科密欧化学试剂有限公司);丙烯酸六氟丁酯(HFBA,工业品,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司);4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)(V501,纯度>97%,上海利铂化学技术有限公司);无水乙醇(AR,天津市天力化学试剂有限公司);S-1-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯^[21](DDMAT,自制).

(2)主要仪器:ADVANCE III 400 MHz 核磁共振仪,德国 BRUKER 公司;VECTOR-22 傅立叶红外光谱仪,德国 BRUKER 公司;Waters e2695-2414 凝胶色谱仪,美国 Waters 公司;FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜,美国 FEI 公司;Zetasizer NANO-ZS90 纳米粒度表面电位分析仪,英国 Malvern 公司.

1.2 聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂的合成

将一定量的 DDMAT、V501、AA、无水乙醇依次加入装有冷凝管、导气管和温度计的三口烧瓶中,磁力搅拌溶解,室温通氩气 30 min.然后将温度升至 80 °C,在氩气保护下反应 6 h,即得聚丙烯酸亲水性大分子 RAFT 试剂(PAA-RAFT).

1.3 聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯的合成

将一定量的 PAA-RAFT、蒸馏水、碱、HFBA 依次加入装有冷凝管、导气管和温度计的三口烧瓶中,磁力搅拌溶解,再加入 V501,室温通氩气 30 min.然后将温度升至 80 °C,在氩气保护下反应 4 h,即得到聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯(PAA-b-PHFBA).

1.4 性能测试和结构表征

1.4.1 转化率测试

每间隔一段时间或反应结束后从体系中取样,加入阻聚剂(对苯二酚)终止反应,置于烘箱中烘至恒重,以重量法计算转化率,见式(1).

$$\alpha(\%) = [(m_1 - m_0) / m_2 \times m_t - m_d] / m_a \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: α 为单体转化率; m_0 为称量瓶质量, g ; m_1 为烘干后的称量瓶质量, g ; m_2 为取出样品质量, g ; m_t 为投料总质量, g ; m_d 为投料中的不挥发物质量, g ; m_a 为单体总质量, g .

1.4.2 分子量大小及分布测试

采用凝胶色谱仪,使用 Ultrahydrogel 500 型色谱柱测定聚合物的分子量和分子量分布指数,以 0.5 M 乙酸/0.5 M 乙酸钠水溶液做流动相,流速为 1 mL/min,测试温度为 40 °C,聚乙二醇作标样.

1.4.3 形貌分析

将稀释后的乳液(0.1%),滴于覆膜铜网上,待样品半干后,用 1.5% 磷钨酸染色 10 min,用透射电子显微镜观察.

1.4.4 核磁分析

PAA-RAFT 的 $^1\text{H-NMR}$ 测试以氘代水

(D_2O) 作溶剂, TMS 作内标; PAA-b-PHFBA 的 $^1\text{H-NMR}$ 测试以氘代二甲基亚砜(DMSO-D_6) 作溶剂, TMS 作内标.

1.4.5 红外分析

样品充分干燥后研磨成粉末与 KBr 压片,使用傅立叶红外光谱仪进行测试.

2 结果与讨论

2.1 聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂的合成

本研究以 S-1-十二烷基-S'-(α, α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯(DDMAT)为 RAFT 试剂,在无水乙醇中,合成聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂(PAA-RAFT),合成原理如图 1 所示.

采用反应温度为 80 °C, $n(\text{V501}) : n(\text{DDMAT})$ 为 0.15, $n(\text{AA}) : n(\text{DDMAT})$ 为 40, 反应时间为 10 h, 研究丙烯酸转化率随反应时间的变化. 由图 2 可知, 随着反应时间的增加丙烯酸转化率不断提高. 当反应时间小于 6 h, 反应时间和转化率基本呈现线性关系, 这一现象符合活性聚合的特征. 反应时间大于 6 h 后, 达到了高的转化率, 反应基本完成, 继续增加反应时间转化率基本不变.

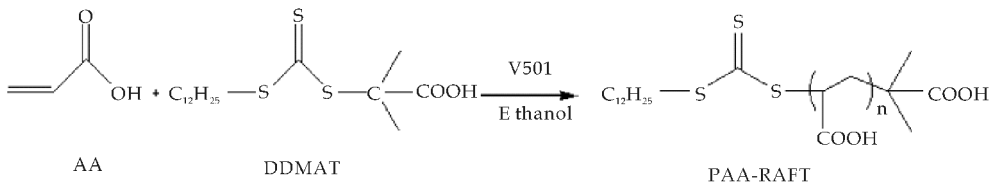


图 1 聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂的合成示意图

在 RAFT 聚合过程中,增加引发剂用量可以提高聚合反应速率,但引发剂用量过高又会使分子量分布变宽^[11]. 因此,引发剂与链转移剂的摩尔比对 RAFT 聚合体系有较大的影响. 图 3 为 $n(\text{V501}) : n(\text{DDMAT})$ 对 AA 聚合的影响. 当 $n(\text{V501}) : n(\text{DDMAT}) \leq 0.2$ 时,随着引发剂 V501 与链转移剂 DDMAT 比值的增加, PAA-RAFT 的分子量大小和单体转化率呈现增大的趋势,这主要是因为随着引发剂浓度增大,产生的自由基会增加,单体聚合速率加快,有更多的单体参与反应,最终单体转化率会增大. 当 $n(\text{V501}) : n(\text{DDMAT}) > 0.2$ 时,随着引发剂 V501 与链转移剂 DDMAT 比值的增加, PAA-RAFT 的分子量大小和单体转化率缓慢增加,逐渐趋于平缓. 从图 3(c)可知,随

着 $n(\text{V501}) : n(\text{DDMAT})$ 比值的增加,反应体系中产生的自由基增多,使双基终止几率增大^[22],引起 PAA 的分子量分布指数略微增大,但是分子量分布指数仍然小于 1.26,表明聚合反应的可控性较好. 因此,当 $n(\text{V501}) : n(\text{DDMAT}) = 0.2$ 时可得到分子量分布较窄且转化率较高的聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂.

单体的用量将影响到聚合物的分子量以及分子量分布. 本文研究了丙烯酸单体用量对丙烯酸在乙醇中的 RAFT 溶液聚合的影响. 随着 $n(\text{AA}) : n(\text{DDMAT})$ 比值的增加,丙烯酸单体的转化率不断下降, PAA-RAFT 的分子量不断增加(图 4). 通过改变 $n(\text{AA}) : n(\text{DDMAT})$ 的比值可以得到数均分子量从 6 465 到 9 099 的系列 PAA-RAFT 聚

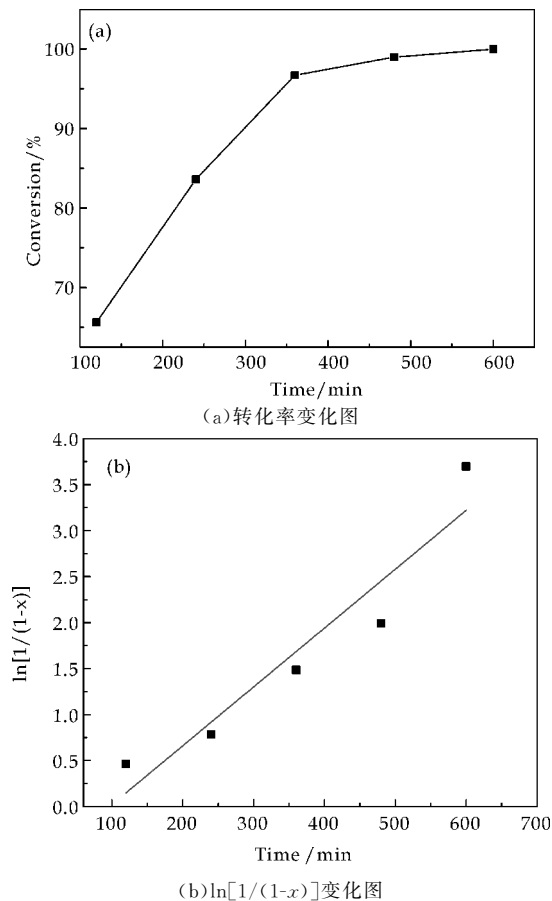


图 2 反应时间对单体转化率影响

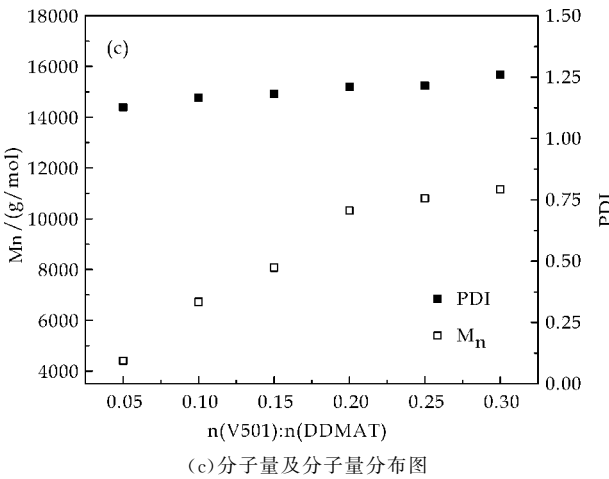
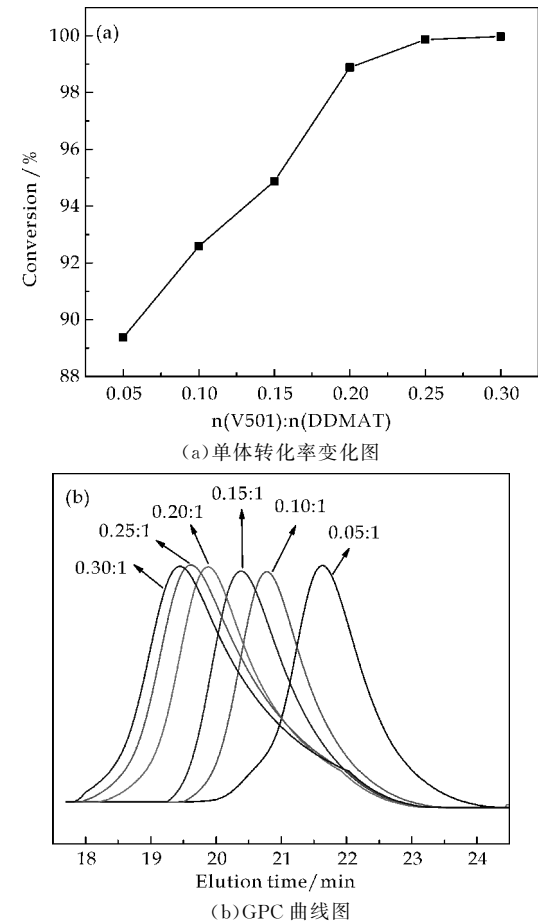
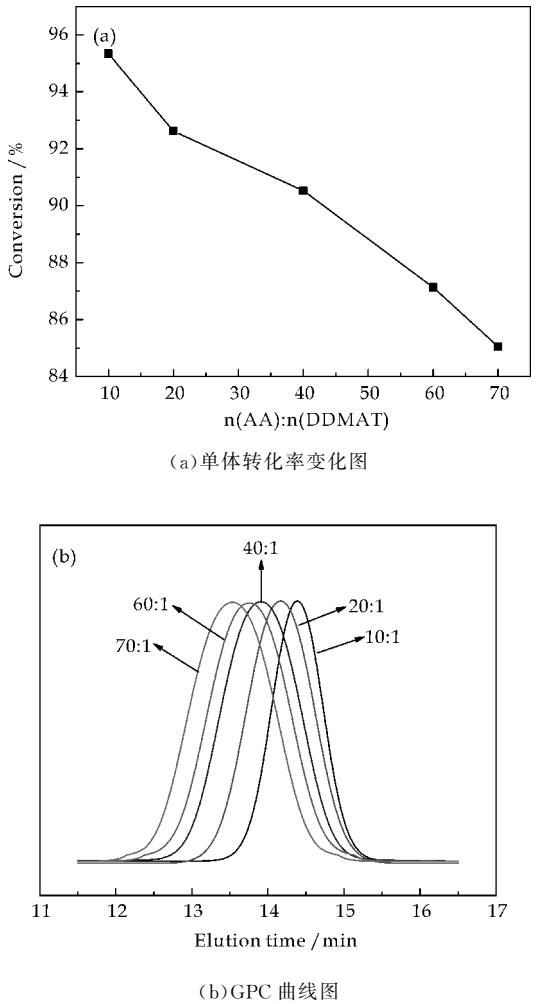
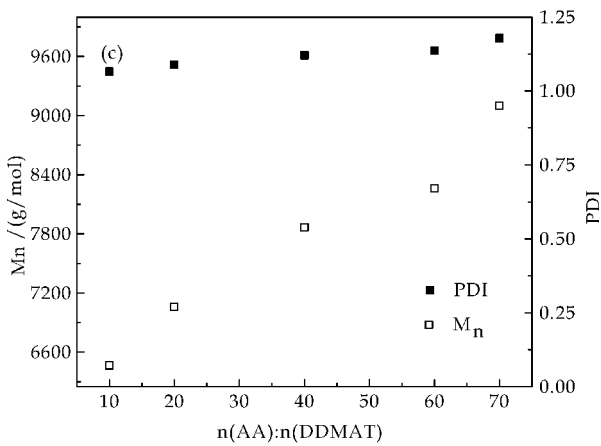


图 3 $n(V501):n(DDMAT)$ 对 PAA-RAFT 的单体转化率、分子量及分子量分布的影响

合物. M_n 与 $n(AA):n(DDMAT)$ 的比值基本呈线性关系(图 4), 说明了此聚合反应为可控聚合. PAA-RAFT 的分子量分布指数为 1.07~1.18, 随着 $n(AA):n(DDMAT)$ 比值的增加略有增加, 表明 AA 在乙醇中的 RAFT 溶液聚合反应具有很好的可控性.





(c) 分子量及分子量分布图

图 4 $n(\text{AA}):n(\text{DDMAT})$ 与 PAA-RAFT 的单体转化率、分子量及分子量分布的关系图

2.2 聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂的¹H-NMR 谱图

采用¹H-NMR 谱图对 PAA-RAFT 的结构进行了表征. 由图 5 可知, PAA 的特征峰出现在 2.44 ppm($-\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2-$)和 1.75 ppm($-\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2-$). RAFT 试剂 DDMAT 的归属: 0.90 ppm(CH_3CH_2-), 1.26 ppm($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-$), 1.58 ppm($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 1.83 ppm($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-$), 3.51 ppm($-\text{CH}_2\text{S}-$). 通过比较 PAA 的 2.44 ppm(H_f)特征峰与十二烷基的甲基峰 0.09 ppm(H_a)的积分面积, 可以计算出 PAA-RAFT 的分子量. 从¹H-NMR 分析得到 PAA-RAFT 的分子量是 2.30×10^3 g/mol, PAA-RAFT 上有 27 个丙烯酸单元.

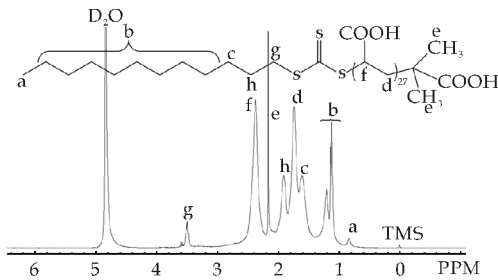


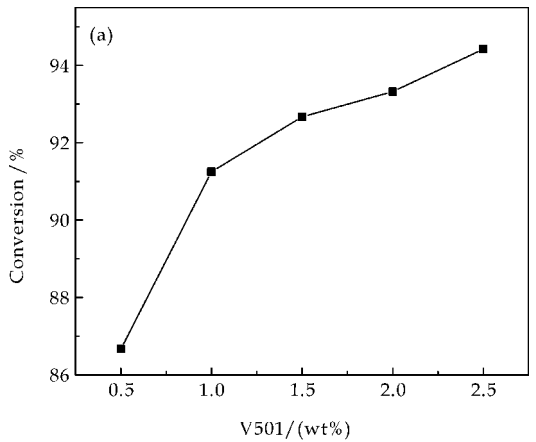
图 5 聚丙烯酸的¹H-NMR 谱图

2.3 聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯的合成和结构表征

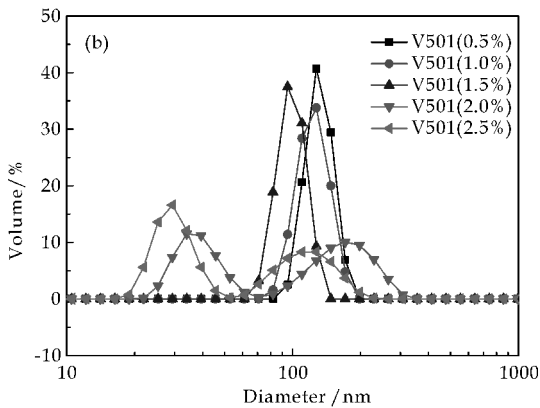
聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂是一种活性聚合物, 活性三硫代碳酸酯端基可以进行扩链反应. PAA-RAFT 在水中先与一部分丙烯酸六氟丁酯反应得到两亲性嵌段聚合物, 通过自组装形成胶束, 之后, 体系中为未反应的丙烯酸六氟丁酯进入胶束内部继续进行聚合反应, 最终得到稳定的聚丙

烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯乳胶粒. 本实验研究了引发剂用量对丙烯酸六氟丁酯的 RAFT 聚合的影响, 图 6 为引发剂用量对丙烯酸六氟丁酯的转化率、乳胶粒粒径分布的影响. 由图 6 可知, 随着引发剂 V501 用量的增加, 丙烯酸六氟丁酯的转化率逐渐升高. 这是因为随着引发剂用量增加, 产生的活性自由基浓度增加, 使聚合速率增大, 单体转化率增加.

由图 6 可知, 随着引发剂用量的增加, 乳胶粒的粒径基本呈现减小的趋势. 当 V501 用量小于 1.5% 时, 乳胶粒粒径分布较窄; 当 V501 用量大于 1.5% 时, 乳胶粒粒径分布变宽, 出现了双峰现象. 这主要是因为当体系中引发剂浓度增加时, 初始自由基的数目随之增加, 成核粒子数目增多, 导致乳胶粒粒径较小且分布较窄. 但引发剂浓度过大时, 初始自由基的数目过大, 反应速率过快增加了粒子间碰撞的几率, 小乳胶粒容易聚集成大乳胶粒, 使乳胶粒粒径增大, 且乳胶粒粒径分布变宽.



(a) 单体转化率变化图



(b) 乳胶粒粒径分布图

图 6 引发剂 V501 用量对丙烯酸六氟丁酯的转化率、乳胶粒粒径分布的影响

2.4 聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯乳胶粒的 TEM 表征

通过 TEM 对聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯 (PAA-b-PHFBA) 聚合物乳胶粒的形貌进行了表征. 从图 7 中可以看出, 乳胶粒子呈球形, 粒径约为 300 nm, 具有明显的核壳结构. 粒子中心的灰色区域是聚丙烯酸六氟丁酯核部分, 黑色区域是聚丙烯酸壳部分, 这是核壳两相电子穿透能力不同所造成. TEM 分析结果证实, 通过 RAFT 聚合诱导自组装法成功得到了球形且具有核壳结构的 PAA-b-PHFBA 乳胶粒子.

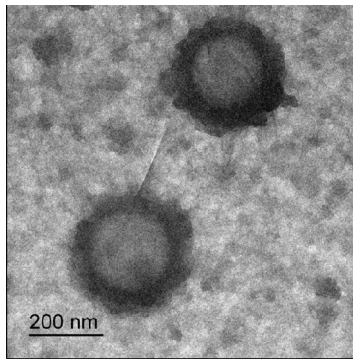


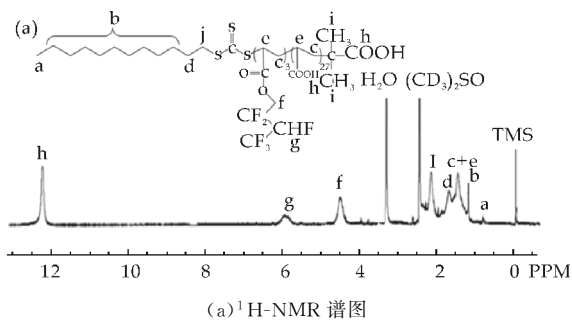
图 7 聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯乳胶粒子的 TEM 图

2.5 聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯的结构表征

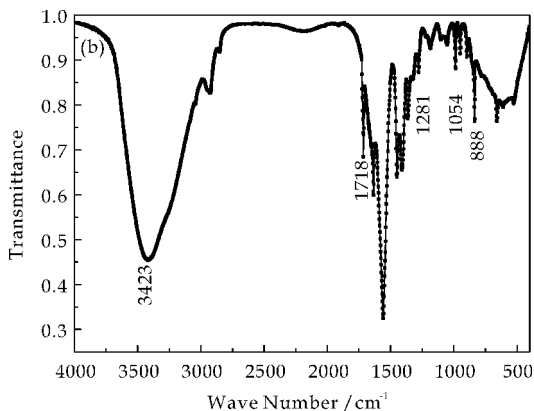
通过¹H-NMR 和 FT-IR 谱图对 PAA-b-PHFBA 的结构进行了表征. 图 8(a)为 PAA-b-PHFBA 的¹H-NMR 谱图.¹H-NMR (400 MHz, δ , ppm, DMSO)的具体归属如下: 12.28 (—COOH), 5.97 (—CHF—), 4.55 (—CH₂CF₂—), 2.19 (—CH(COOH)—), 1.73 (—CH₂CH₂S), 1.50 (—CH—CH₂—CH—), 1.23 (CH₃(CH₂)₈—), 0.86 (CH₃CH₂—), 3.57 ppm 处为二氧六环中的质子峰. 图 8(b)为 PAA-b-PHFBA 的 FT-IR 谱图. 在 1281 cm⁻¹和 888 cm⁻¹处分别出现了—CF₃和—CF₂—基团的 C—F 的伸缩振动吸收峰. 3432 cm⁻¹处为丙烯酸结构单元中羧基的 O—H 伸缩振动吸收峰. 1054 cm⁻¹处出现了—C=S 的伸缩振动吸收峰. 由核磁和红外测试结果表明成功合成了 PAA-b-PHFBA.

3 结论

本实验采用 RAFT 聚合诱导自组装法成功制备了聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯. 以 S-1-十二烷基-S'-(α , α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯为链转移剂, 在乙醇溶液中进行丙烯酸的 RAFT 聚合.



(a)¹H-NMR 谱图



(b)FT-IR 谱图

图 8 聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯的¹H-NMR 谱图和 FT-IR 谱图

研究表明, $n(\text{V501}) : n(\text{DDMAT}) = 0.20$ 、 $n(\text{AA}) : n(\text{DDMAT}) = 40$ 、反应时间控制在 6 h 时, 聚丙烯酸亲水性大分子 RAFT 试剂的转化率为 90.53%, 分子量分布指数为 1.09.

在水溶液中, 聚丙烯酸大分子 RAFT 试剂调控丙烯酸六氟丁酯的 RAFT 聚合, 原位形成聚丙烯酸-b-聚丙烯酸六氟丁酯乳胶粒子. 当引发剂用量为 1.5% 时, 乳胶粒的粒径分布最窄, 其粒径为 300 nm, 具有以聚丙烯酸六氟丁酯为核, 聚丙烯酸为壳的核壳结构.

参考文献

- [1] 彭志平, 刘新星, 童真. 两亲性 PS-b-PEG-b-PS 三嵌段共聚物的合成及在水中的聚集行为研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(3): 61-64.
- [2] Riess G. Micellization of block copolymers[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28: 1107-1170.
- [3] Hadjichristidis N, Pispas S, Floudas G. Block copolymers: Synthetic strategies, physical properties, and applications [M]. Cannada: John Wiley & Sons, 2003.
- [4] Yin Y D, Lu Y, Gates B, et al. Self-assembly template-assisted: A practical route to complex aggregates of mono-dispersed colloids with well-defined sizes, shapes and structures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2001,

- 123;8 718-8 729.
- [5] Delaittre G, Save M, Charleux B. Nitroxide-mediated aqueous dispersion polymerization: From water-soluble macroalkoxyamine to thermosensitive nanogels[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28: 1 528-1 533.
- [6] Brusseau S, Belleney J, Magnet S, et al. Nitroxide-mediated copolymerization of methacrylic acid with sodium 4-styrene sulfonate: Towards new water-soluble macroalkoxyamines for the synthesis of amphiphilic block copolymers and nanoparticles[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1: 720-729.
- [7] Yuan J, Shi Y, Fu Z, et al. Synthesis of amphiphilic poly (methyl methacrylate)-block-poly (methacrylic acid) diblock copolymers by atom transfer radical polymerization[J]. *Polymer International*, 2006, 55: 360-364.
- [8] Luo Y, Wang X, Li B G, et al. Toward well-controlled ab initio RAFT emulsion polymerization of styrene mediated by 2-(((dodecylsulfanyl) carbonothioyl) sulfanyl) propanoic acid[J]. *Macromolecules*, 2010, 44: 221-229.
- [9] Yeole N, Hundiwale D, Jana T. Synthesis of core-shell polystyrene nanoparticles by surfactant free emulsion polymerization using macro-RAFT agent [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 354: 506-510.
- [10] Semsarilar M, Jones E R, Blanazs A, et al. Efficient synthesis of sterically-stabilized nano-objects via RAFT dispersion polymerization of benzyl methacrylate in alcoholic media[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24: 3 378-3 382.
- [11] 陈艳军, 罗文, 王艺峰, 等. 两亲性含氟嵌段共聚物的RAFT制备及其自组装行为研究[J]. *化工新型材料*, 2011, 39(6): 64-80.
- [12] Derry M J, Lee A, Armes S P. Polymerization-induced self-assembly of block copolymer nanoparticles via RAFT non-aqueous dispersion polymerization[J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 52: 1-18.
- [13] Li G, Zheng H, Wang Y, et al. A facile strategy for the fabrication of highly stable superhydrophobic cotton fabric using amphiphilic fluorinated triblock azide copolymers[J]. *Polymer*, 2010, 51: 1 940-1 946.
- [14] Wei Z, Ling H, Junyan L, et al. Preparation and properties of core-shell nanosilica/poly (methyl methacrylate-butyl acrylate-2, 2, 2-trifluoroethyl methacrylate) latex [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120: 1 152-1 161.
- [15] Cui X, Zhong S, Yan J, et al. Synthesis and characterization of core-shell SiO₂-fluorinated polyacrylate nanocomposite latex particles containing fluorine in the shell[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 360: 41-46.
- [16] Qu A, Wen X, Pi P, et al. Synthesis and characterization of hybrid fluoro-emulsion based on silica/copolymer composite particles[J]. *Polymer International*, 2008, 57: 1 287-1 294.
- [17] Wang J, Zeng X R, Li H Q. Preparation and characterization of soap-free fluorine-containing acrylate latex[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010, 7: 469-476.
- [18] Bruno A. Controlled radical (co) polymerization of fluoromonomers[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 10 163-10 184.
- [19] Koiry B P, Chakrabarty A, Singha N K. Fluorinated amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization and their application as surf-RAFT agent in miniemulsion polymerization[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 15 461-15 468.
- [20] Guo L, Jiang Y, Qiu T, et al. One-pot synthesis of poly (methacrylic acid)-b-poly (2, 2, 2-trifluoroethyl methacrylate) diblock copolymers via RAFT polymerization [J]. *Polymer*, 2014, 55: 4 601-4 610.
- [21] Lai J T, Filla D, Shea R. Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 6 754-6 756.
- [22] 陈艳军, 张钰英, 王艺峰, 等. 含氟丙烯酸酯与苯乙烯共聚物的RAFT合成及表征[J]. *高分子学报*, 2010(12): 1 437-1 442.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0104-07

基于三(2-羧乙基)异氰尿酸酯与稀土金属的配合物合成、晶体结构及性质

张亚男¹, 殷海菊¹, 党蓓君¹, 黄文欢¹, 龚国强²

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 长庆油田 第四采油厂, 陕西 榆林 718505)

摘 要:以合成新颖结构的荧光材料为目标,基于三(2-羧乙基)异氰尿酸酯(简称 H₃tci)基础单元与稀土金属,在水热 170 ℃条件下合成了一系列新颖的具有相同构型的配位聚合物,即 {[Ln(tci)(H₂O)₂]·2H₂O}_n (Ln=Dy(1)、Eu(2)、Gd(3)、La(4)、Nd(5)、Sm(6)). 通过 X 射线单晶衍射仪、FTIR、PXRD、TGA、荧光等,对聚合物的结构及性能进行了表征. 结构分析表明:配合物为二维平面结构,在氢键作用下形成了三维网状结构,热稳定性能好,且配合物 1、2、5、6 具有良好的荧光性能.

关键词:三(2-羧乙基)异氰尿酸酯; 稀土金属; 聚合物; 荧光
中图分类号:TQ311 **文献标志码:**A

Synthesis, crystal structures and properties of lanthanide-coordination polymers based on tris(2-carboxyethyl) isocyanurate

ZHANG Ya-nan¹, YIN Hai-ju¹, DANG Bei-jun¹, HUANG Wen-huan¹, GONG Guo-qiang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China; 2. The Fourth Oil Production Plant, Changqing Oilfield, Yulin 718505, China)

Abstract:In order to get novel structure of fluorescence materials, a series of coordination polymers based on tri(2-carboxyethyl) isocyanurate (H₃tci) units and rare-earth metal have been synthesized under the condition of 170 ℃, namely {[Ln(tci)(H₂O)₂]·2H₂O}_n (Ln=Dy(1), Eu(2), Gd(3), La(4), Nd(5), Sm(6)), and characterized by X-ray single crystal diffraction, FTIR, PXRD, TGA and fluorescence. Structural analysis shows that polymers were two-dimensional structure, which further extend into 3D network structure via the hydrogen bonds forces from the adjacent layers. Additionally, the compounds had the good thermal stability properties and the polymers 1, 2, 5, 6 also had the strong fluorescence.

Key words:tris(2-carboxyethyl)isocyanurate; rare-earth metal; coordination polymer; fluorescence

* 收稿日期:2016-01-16
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发展计划项目(2014JQ2061); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1109); 西北大学合成与天然功能分子化学教育部重点实验室开放基金项目(338080037); 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

金属-有机配位聚合物不仅具有迷人的美学结构和拓扑网络构型^[1-4],而且由于其在荧光、磁学、催化、非线性光学、离子交换及气体分离等方面的广泛使用,使得其在功能材料方面具有潜在的应用价值,近年来已经引起了人们的广泛关注^[5-10].有机配体自身的特性在构筑新的有机金属框架中具有重要的作用.在种类繁多的有机配体中,多功能的具有两个或更多个羧基功能基团的有机配体可以表现出丰富的配位模式.因此,带有羧基基团的配体经常被用来作为构筑配合物的配体^[11].

稀土配位聚合物具有独特的化学和物理性质,已经在荧光、催化以及气体的选择性吸附和分离等方面显示出了广泛的应用前景.相对于过渡金属,有关稀土金属配合物的研究相对较少,这主要是因为处于 f 区的稀土离子往往具有较高的配位数和较差的方向性使得稀土金属配位聚合物的合成颇具挑战性^[12,13].但随着稀土配合物化学的发展,稀土配合物的数目和种类有了明显的增长. Champness 等^[14,15]利用稀土离子构筑了一系列具有高连接性的配位聚合物,有的聚合物展现出了新奇的 8-连接双层结构;Gao 等^[16]利用天冬氨酸与稀土离子在较高 pH 值条件下合成了由四核镱构筑的具有三维结构的聚合物.

稀土元素独特的电子结构决定了其具有特殊的光、电、磁等特性,通过稀土离子与配体的相互作用,又可以在很大程度上改变、修饰和增强这些特性,尤其与羧酸类配体形成的配位聚合物的荧光性质更是超越了其本身的荧光性质,在荧光探针和生命科学中具有重要应用.因此,合成新颖且具有特殊性能的稀土配位聚合物对金属-有机配位聚合物,以及特殊性能的分子设计的发展前景具有重要意义^[17].

在本研究中,选取三(2-羧乙基)异氰尿酸酯(简称 H₃tci,结构式如图 1 所示)作为有机多元羧酸配体,与稀土金属离子 Dy³⁺、Eu³⁺、Gd³⁺、La³⁺、Nd³⁺、Sm³⁺ 等在水热条件下构筑出配位聚合物 { [Ln(tci)(H₂O)₂] · 2H₂O }_n,通过 X-射线单晶衍射仪测试,得到了六例具有相同构型、类似形貌和产率的八配位二维配位聚合物.通过一系列 PXRD、IR 光谱等表征了配合物,并通过热重和荧光测试了聚合物的热稳定性和荧光性.结果表明,配合物均具有良好的热稳定性、配合物 1、2、5、6 具有良好的荧光性能.

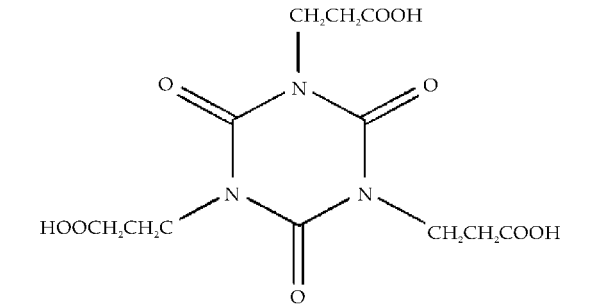


图 1 三(2-羧乙基)异氰尿酸酯 (H₃tci)的结构式

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

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
三(2-羧乙基)异氰尿酸酯(H ₃ tci)	化学纯	上海化成工业发展有限公司
硝酸镱/镱/镧/铈/钆/铈	分析纯	济南恒化科技有限公司
蒸馏水	分析纯	自制

表 2 仪器列表

仪器名称	国家	生产公司
EQINOX55 型红外光谱仪	德国	布鲁克公司
Bruker SMART APEX II CC 型 X-射线单晶衍射仪	德国	布鲁克公司
Vario EL III 型元素分析仪	德国	艾乐曼公司
Rigaku RU200 型 X-射线粉末衍射仪	日本	理学公司
NETZSCH STA449C 型热分析仪	德国	耐驰公司
F-4500 型荧光分析仪	日本	日立公司

1.2 配合物 1~6 的合成

1.2.1 配合物 { [Dy(tci)(H₂O)₂] · 2H₂O }_n (1)

室温下,称取 H₃tci(0.05 mmol,0.017 2 g)和 Dy(NO₃)₃ · 6H₂O(0.05 mmol,0.271 1 g)溶解在 9 mL 水中,搅拌至完全溶解后放入 25 mL 的聚四氟乙烯反应釜内快速升温到 170 ℃,恒温 72 h 后再以 5 ℃/h 的速度开始降温,降温结束后得到无色透明块状晶体,产率 61%.

分子式为 C₁₂H₂₀DyN₃O₁₃,元素分析(%):理论计算值为 C:24.96; N:7.28; H:3.47;实验值为 C:24.92;N:7.33;H:3.51.

主要红外光谱数据(KBr 压片,cm⁻¹): 3 742 w、3 567 s、3 470 m、2 971 w、1 691 vs、1 562 vs、1 450 s、1 425 m、1 412 w、1 340 w.其中,在 3 470 cm⁻¹处为水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰,此处峰型较宽,说明形成了分子间氢键;2 971 cm⁻¹归属为 CH₂ 伸缩振动;1 691 cm⁻¹归属为 C=O 的伸缩振动;1 562 cm⁻¹和 1 450 cm⁻¹归属为

CH₂ 弯曲振动. 该红外光谱表明, 配合物中含有一COO—、—CH₂CH₂—、—C=O 等基团.

1.2.2 配合物{[Eu(tci)(H₂O)₂]·2H₂O}_n(2)

同配合物 1, 仅将合成中的 Dy(NO₃)₃·6H₂O 换为 Eu(NO₃)₃·6H₂O, 最终得到无色晶体, 产率 60%.

分子式为 C₁₂H₂₀EuN₃O₁₃, 元素分析(%): 理论计算值为 C:25.43; N:7.42; H:3.53; 实验值为 C:24.49; N:7.43; H:3.40.

主要红外光谱数据(KBr 压片, cm⁻¹): 3 567 m、3 457 s、3 347 w、2 977 m、1 698 vs、1 554 vs、1 457 w、1 425 vs、1 341 s、1 288 w. 其中, 在 3 347 cm⁻¹处为水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰, 此处峰型较宽, 说明形成了分子间氢键; 2 977 cm⁻¹归属为 CH₂ 伸缩振动; 1 698 cm⁻¹归属为 C=O 的伸缩振动; 1 554 cm⁻¹、1 457 cm⁻¹和 1 425 cm⁻¹归属为 CH₂ 弯曲振动. 该红外光谱表明, 配合物中含有一COO—、—CH₂CH₂—、—C=O 等基团.

1.2.3 配合物{[Gd(tci)(H₂O)₂]·2H₂O}_n(3)

同配合物 1, 仅将合成中的 Dy(NO₃)₃·6H₂O 换为 Gd(NO₃)₃·6H₂O, 最终得到无色晶体, 产率 60%.

分子式为 C₁₂H₂₀GdN₃O₁₃, 元素分析(%): 理论计算值为 C:25.19; N:7.35; H:3.50; 实验值为 C:25.21; N:7.33; H:3.53.

主要红外光谱数据(KBr 压片, cm⁻¹): 3 567 m、3 464 s、3 360 w、2 977 m、1 698 vs、1 554 vs、1 463 w、1 425 vs、1 341 s、1 288 m、1 140 w. 其中, 在 3 360 cm⁻¹处为水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰, 此处峰型较宽, 说明形成了分子间氢键; 2 977 cm⁻¹归属为 CH₂ 伸缩振动; 1 698 cm⁻¹归属为 C=O 的伸缩振动; 1 554 cm⁻¹、1 463 cm⁻¹和 1 425 cm⁻¹归属为 CH₂ 弯曲振动. 该红外光谱表明, 配合物中含有一COO—、—CH₂CH₂—、—C=O 等基团.

1.2.4 配合物{[La(tci)(H₂O)₂]·2H₂O}_n(4)

同配合物 1, 仅将合成中的 Dy(NO₃)₃·6H₂O 换为 La(NO₃)₃·6H₂O, 最终得到无色晶体, 产率 66%.

分子式为 C₁₂H₂₀LaN₃O₁₃, 元素分析(%): 理论计算值为 C:26.04; N:7.59; H:3.62; 实验值为 C:26.05; N:7.61; H:3.53.

主要红外光谱数据(KBr 压片 cm⁻¹): 3 567 m、3 464 s、3 360 w、2 977 m、1 698 vs、1 554 vs、1 471 s、1 425 vs、1 347 w、1 296 w. 其中, 在 3 360 cm⁻¹处为水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰, 此处峰型较宽, 说明形成了分子间氢键; 2 977 cm⁻¹归

属为 CH₂ 伸缩振动; 1 698 cm⁻¹归属为 C=O 的伸缩振动; 1 554 cm⁻¹、1 471 cm⁻¹和 1 425 cm⁻¹归属为 CH₂ 弯曲振动. 该红外光谱表明, 配合物中含有一COO—、—CH₂CH₂—、—C=O 等基团.

1.2.5 配合物{[Nd(tci)(H₂O)₂]·2H₂O}_n(5)

同配合物 1, 仅将合成中的 Dy(NO₃)₃·6H₂O 换为 Nd(NO₃)₃·6H₂O, 最终得到淡紫色晶体, 产率 60.5%.

分子式为 C₁₂H₂₀NdN₃O₁₃, 元素分析(%): 理论计算值为 C:25.78; N:7.52; H:3.58; 实验值为 C:24.85; N:7.53; H:3.49.

主要红外光谱数据(KBr 压片, cm⁻¹): 3 547 m、3 548 s、3 457 w、3 347 w、2 984 m、1 691 vs、1 548 vs、1 463 w、1 425 vs、1 341 m、1 296 w. 其中, 在 3 347 cm⁻¹处为水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰, 此处峰型较宽, 说明形成了分子间氢键; 2 984 cm⁻¹归属为 CH₂ 伸缩振动; 1 691 cm⁻¹归属为 C=O 的伸缩振动; 1 548 cm⁻¹、1 463 cm⁻¹和 1 425 cm⁻¹归属为 CH₂ 弯曲振动. 该红外光谱表明, 配合物中含有一COO—、—CH₂CH₂—、—C=O 等基团.

1.2.6 配合物{[Sm(tci)(H₂O)₂]·2H₂O}_n(6)

同配合物 1, 仅将合成中的 Dy(NO₃)₃·6H₂O 换为 Sm(NO₃)₃·6H₂O, 最终得到暗黄色晶体, 产率 61%.

分子式为 C₁₂H₂₀SmN₃O₁₃, 元素分析(%): 理论计算值为 C:25.50; N:7.44; H:3.54; 实验值为 C:25.59; N:7.43; H:3.49

主要红外光谱数据(KBr 压片, cm⁻¹): 3 567 m、3 542 w、3 457 s、3 347 w、2 977 m、1 691 v、1 548 vs、1 471 s、1 425 vs、1 334 m、1 288 m. 其中, 在 3 470 cm⁻¹处为水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰, 此处峰型较宽, 说明形成了分子间氢键; 2 977 cm⁻¹归属为 CH₂ 伸缩振动; 1 691 cm⁻¹归属为 C=O 的伸缩振动; 1 548 cm⁻¹、1 471 cm⁻¹和 1 425 cm⁻¹归属为 CH₂ 弯曲振动. 该红外光谱表明, 配合物中含有一COO—、—CH₂CH₂—、—C=O 等基团.

1.3 聚合物晶体结构的测定

在室温下, 将上述晶体置于显微镜下, 选取形状规则、合适尺寸的单颗晶体, 用凡士林包裹并且粘贴于毛细管上, 置于德国 Bruker 公司生产的 SMART APEX II CCD 型 X-射线单晶衍射仪上, 采用经石墨单色器单色纯化的 Mo-Kα 射线(λ=0.071 073 nm), 以 ω 扫描方式扫描配合物 1~6, 然后收集衍射数据, 全部强度数据经 Lp 校正和吸收校正.

最后,晶体结构通过 SHELXTL 软件由直接法解得^[18]. 采用 SADABS 进行吸收校正^[19],并且晶体的全部非氢原子坐标和各向异性温度因子、氢原子坐标及各向同性温度因子等经过全矩阵最小

二乘法进行精修,所有的计算均用 SHELXL-97 程序包完成^[20-22].

配合物 1~6 的晶体学数据如表 3 所示,主要氢键的键长与键角数据如表 4 所示.

表 3 配合物 1~6 的晶体学数据

配合物	1	2	3	4	5	6
化学式	C ₁₂ H ₂₀ DyN ₃ O ₁₃	C ₁₂ H ₂₀ EuN ₃ O ₁₃	C ₁₂ H ₂₀ GdN ₃ O ₁₃	C ₁₂ H ₂₀ LaN ₃ O ₁₃	C ₁₂ H ₂₀ NdN ₃ O ₁₃	C ₁₂ H ₂₀ SmN ₃ O ₁₃
分子量	576.81	566.27	571.56	553.22	558.55	564.66
晶系	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
空间群	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	9.233(4)	9.221 8(13)	9.223 3(17)	9.141 1(10)	9.196 6(14)	9.231 7(8)
<i>b</i> /Å	9.247(4)	9.257 8(13)	9.235 0(18)	9.473 6(10)	9.358 4(15)	9.285 3(8)
<i>c</i> /Å	12.407(8)	12.397(3)	12.390(2)	12.466 8(14)	12.435 6(19)	12.421 6(10)
α /°	102.828(8)	100.035(3)	100.037(3)	100.883 0(10)	100.272(2)	100.063 0(10)
β /°	99.831(9)	102.893(2)	102.910(2)	102.35 (10)	102.744(2)	102.878 (10)
γ /°	115.462(7)	116.322(5)	115.975(2)	116.033(2)	115.493 (10)	115.749(2)
<i>V</i> /Å ³	915.3(8)	880.7(7)	881.7(3)	878.5(3)	902.53(17)	893.3(2)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2	2
ρ /(g·cm ⁻³)	2.201 2	2.175	2.133	2.161	2.036	2.077
μ /(mm ⁻¹)	2.563	4.322	3.637	3.855	2.445	2.895
<i>F</i> (000)	550	566	560	562	548	554
衍射点收集	4 562/3 176	4 303/3 068	4 414/3 074	4 361/3 062	4 536/3 152	4 463/3 092
<i>R</i> _{int}	0.022 5	0.034 8	0.012 6	0.013 0	0.012 8	0.016 5
<i>T</i> /K	296(2)	296(2)	296(2)	296(2)	293(2)	296(2)
Goof	1.063	1.010	1.058	1.081	1.153	1.010
<i>R</i> [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.033 2 <i>wR</i> ₂ =0.083 8	<i>R</i> ₁ =0.037 3 <i>wR</i> ₂ = 0.091 0	<i>R</i> ₁ =0.017 9 <i>wR</i> ₂ = 0.050 0	<i>R</i> ₁ =0.020 5 <i>wR</i> ₂ =0.058 7	<i>R</i> ₁ = 0.018 8 <i>wR</i> ₂ =0.054 9	<i>R</i> ₁ =0.023 7 <i>wR</i> ₂ =0.072 6
<i>R</i> (all data)	<i>R</i> ₁ =0.044 0 <i>wR</i> ₂ =0.107 6	<i>R</i> ₁ =0.042 5 <i>wR</i> ₂ = 0.094 4	<i>R</i> ₁ =0.018 6 <i>wR</i> ₂ = 0.050 5	<i>R</i> ₁ =0.021 2 <i>wR</i> ₂ = 0.059 1	<i>R</i> ₁ =0.019 5 <i>wR</i> ₂ = 0.055 3	<i>R</i> ₁ =0.026 8 <i>wR</i> ₂ = 0.089 1

注: $R_1=\Sigma(|F_o|-|F_c|)/\Sigma|F_o|$
 $wR_2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2/\Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$

表 4 配合物 1~6 的主要氢键的键长和键角

	D-H···A	d(D-H)	d(H···A)	d(D···A)	<(DHA)
配合物 1	O(11)-H(11A)···O(13)	0.87	1.97	2.800 0	158
	O(11)-H(11B)···O(13) #1	0.87	2.04	2.901 3	167
配合物 2	O(11)-H(11A)···O(13) #1	0.90	1.99	2.875 0	166
	O(11)-H(11B)···O(13) #2	0.90	1.92	2.787 1	161
配合物 3	O(10)-H(10A)···O(13)	0.89	1.93	2.781 8	161
	O(10)-H(10B)···O(13) #1	0.89	1.97	2.866 0	162
配合物 4	O(10)-H(10A)···O(13) #1	0.90	1.97	2.846 9	166
	O(10)-H(10B)···O(13) #2	0.90	1.93	2.783 7	159
配合物 5	O(10)-H(10A)···O(13) #1	0.88	2.00	2.863 7	165
	O(10)-H(10B)···O(13) #2	0.88	1.96	2.798 7	158
配合物 6	O(11)-H(11A)···O(13) #1	0.89	1.94	2.793 4	161
	O(11)-H(11B)···O(13)	0.89	2.01	2.877 3	166

对称代码:1: #1 1-x, 1-y, 1-z. 2: #1 -1+x, -1+y, z. #2 x, -1+y, z. 3: #1 -x, 1-y, 1-z. 4: #1 -1+x, y, z. #2 1-x, -y, -z. 5: #1 1-x, 1-y, -z. #2 x, 1+y, z. 6: #1 1-x, 2-y, 1-z.

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

通过 X-射线单晶衍射分析可知,配合物 1~6 是同构化合物,该 6 例化合物具有相同的三斜晶系,空间群为 *P*-1. 图 2 所示为配合物的配位环境图. 通过分析配合物的最小对称单元发现,中心离

子稀土离子都是采取八配位的配位模式. 在此,选取了配合物 1 作为代表,对其结构进行描述. 由图 2 可知,配合物 1 的不对称晶胞单元中包含一个 Dy(III)离子、一个完全去质子化的 tci³⁻配体、两分子的配位 H₂O 和两分子的游离 H₂O. Dy(III)与八个 O 原子配位,其中 6 个 O 原子来源于 tci³⁻配体的羧基氧原子,剩余两个 O 原子来源于 2 个

配位水分子, DyO_8 呈现出扭曲的四方反棱柱构型。

通过分析晶体结构, 配合物 1 的 $\text{Dy}-\text{O}$ 键键长范围为 $2.282(4) \sim 2.537(4) \text{ \AA}$, 配合物 2-6 与配合物 1 结构相同, 它们的键长范围分别为 $\text{Eu}-\text{O}$: $2.316(2) \sim 2.569(2) \text{ \AA}$; $\text{Gd}-\text{O}$: $2.302(3) \sim 2.551(3) \text{ \AA}$; $\text{La}-\text{O}$: $2.445(2) \sim 2.668(2) \text{ \AA}$; $\text{Nd}-\text{O}$: $2.380(3) \sim 2.610(3) \text{ \AA}$; $\text{Sm}-\text{O}$: $2.324(2) \sim 2.5739(19) \text{ \AA}$ 。

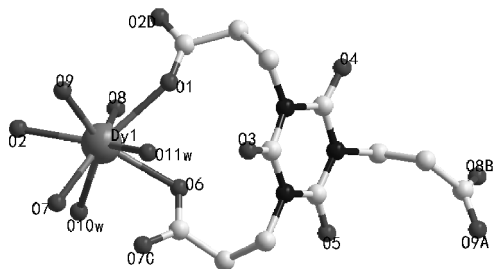


图 2 配合物 1 的配位环境图

图 3 所示为配合物 1 的二维结构图。金属 Dy (III) 离子通过羧基的桥连作用形成一维链状结构, 一维链进一步通过配体骨架的延伸拓展成二维结构。如图 4 所示, 配合物 1 中游离的水分子填充在二维骨架层之间的空隙里, 与配位水分子之间形成稳定的氢键(键长见表 4), 将二维的层与层稳定地堆积起来, 构成三维网状结构。

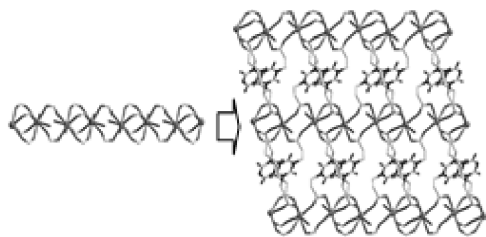


图 3 配合物 1 的一维链状到二维层状结构图

2.2 配合物的 X-射线粉末衍射分析(PXRD)

为表征所合成的配位聚合物的纯度, 在常温下对化合物 1~6 的粉末样品进行 X-射线粉末衍射分析(PXRD)。收集配合物的粉末衍射数据与单晶模拟的理论 X-射线进行对比分析, 其结果如图 5 所示。

由该 6 例化合物的 PXRD 图谱分析可以看出, 尽管一些细微的位置与峰宽存在着微小差别, 但它们基本吻合, 这说明聚合物是单一的晶相, 所合成产物纯度较高, 符合后续性质测试的要求。

2.3 配合物的热稳定性分析

6 例配位聚合物的热重曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出, 配合物 1~6 的晶形结构相同, 分子量

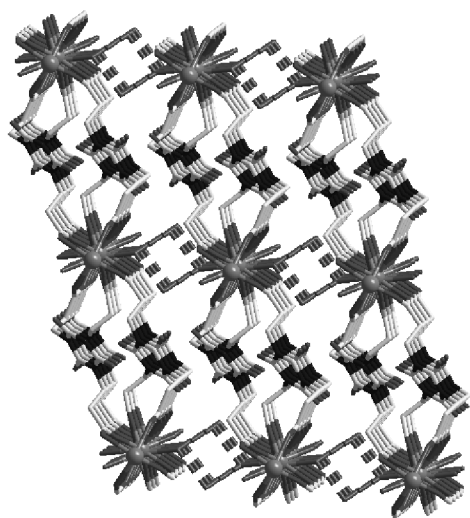
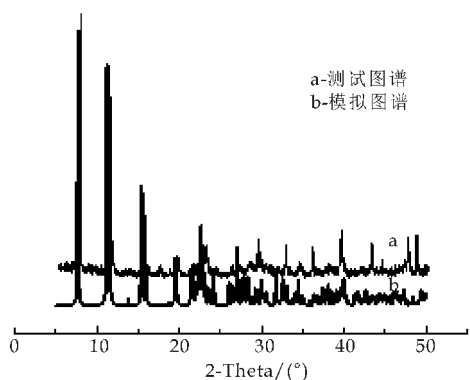
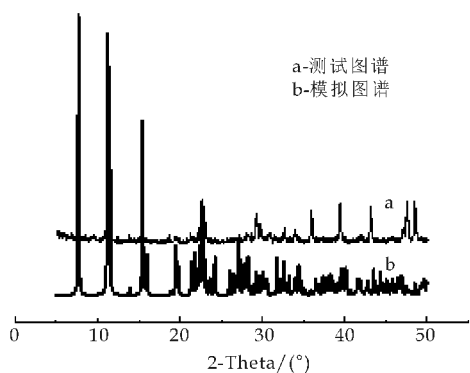


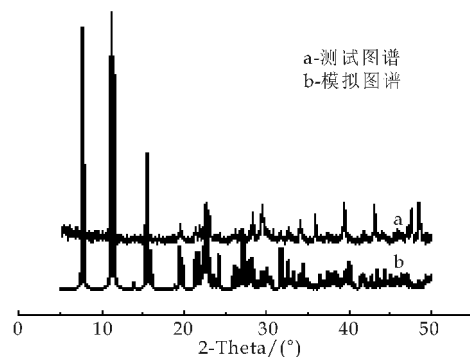
图 4 配合物 1 的三维网状结构图



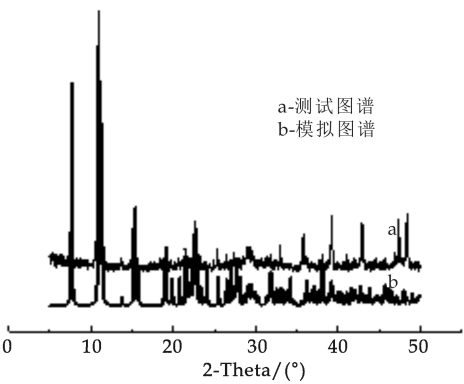
(a) 配合物 1 的 PXRD 图



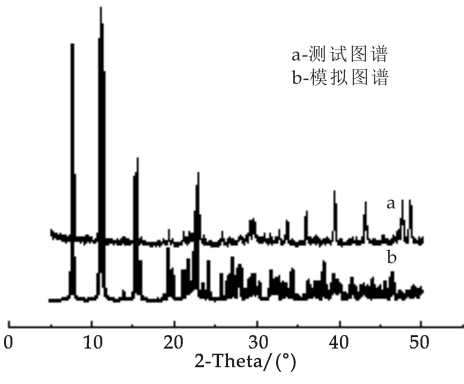
(b) 配合物 2 的 PXRD 图



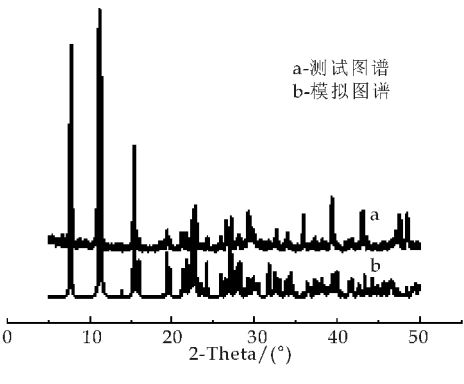
(c) 配合物 3 的 PXRD 图



(d)配合物 4 的 PXRD 图



(e)配合物 5 的 PXRD 图



(f)配合物 6 的 PXRD 图

图 5 配合物 1~6 的粉末 PXRD 图像

接近,热重曲线基本吻合。配合物 1~6 在 90 ℃前出现了一个较小的稳定平台,在 95 ℃~158 ℃之间出现了一个较快的失重平台,这归因于失去的 2 分子结晶水和 2 分子配位水(配合物 1 理论失重 12.48%,观测失重 12.25%;配合物 2 理论失重 12.71%,观测失重 12.79%;配合物 3 理论失重 12.60%,观测失重 12.60%;配合物 4 理论失重 13.01%,观测失重 12.89%;配合物 5 理论失重 12.89%,观测失重 12.61%;配合物 6 理论失重 12.75%,观测失重 12.51%。其观测值和理论计算之间相吻合)。在 160 ℃之后,配合物能够很好地保持其晶体结构,热重平台十分稳定,可以稳定至 350 ℃,超过 350 ℃后出现了二次快速失重,这归

因于配体有机骨架的迅速坍塌和分解,最后配合物分解为稀土氧化物。

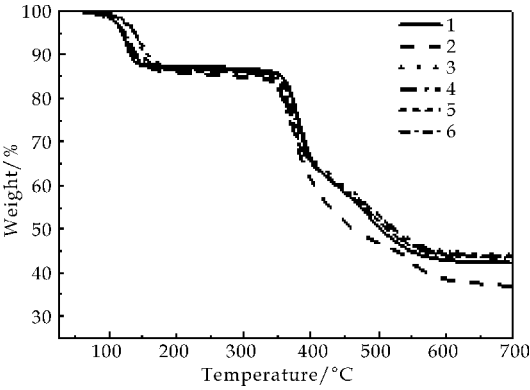


图 6 配合物 1~6 的 TGA 图

2.4 配合物 1、2、5、6 的荧光性质研究

通过文献调研,选取了可能具有发光潜力的配合物 1、2、5、6。在室温下,对该 4 例配合物以及有机配体 H_3tci 的固体样品进行了固态荧光光谱测试,其结果如图 7 所示。在激发波长为 280 nm 时, H_3tci 配体与配合物 1、2、5、6 具有相似的荧光发射光谱,出峰位置分布在 320~340 nm 之间。与文献进行对比,可以认为该 4 例配合物荧光发光得到进一步增强,这一结果应当归因于配合物内部产生的配体到金属的电荷转移(LMCT)。

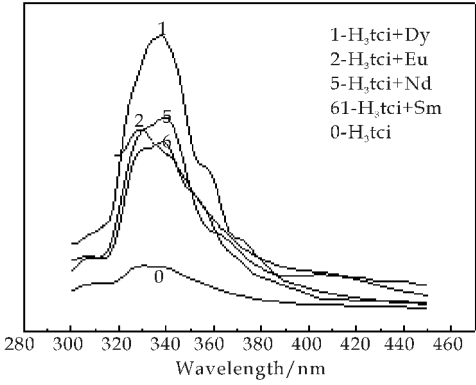


图 7 配合物 1、2、5、6 和配体 H_3tci 的荧光光谱

3 结论

基于柔性三齿配体 H_3tci 与稀土金属离子在水热条件下,合成了一系列新颖的配位聚合物,由于镧系金属离子之间相似的物化性质,6 例配合物表现出了相同的晶体结构和配位形式。分析结果表明,配合物可以被大量的合成,具有极好的热稳定性,其中配合物 1、2、5 和 6 均具有良好的荧光发光性能,可以作为潜在的荧光材料,具有较好的应用前景和研究价值。

参考文献

- [1] Li J. R. , Kuppler R. J. , Zhou H. C. . Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1 477-1 504.
- [2] Bu X. H. , Tong M. L. , Chang H. C. , et al. A novel neutral three-dimensional copper coordination polymer showing one-dimensional channels and the first interpenetrating NbO-type network[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(2): 192-195.
- [3] Kitaura R. , Seki K. , Akiyama G. , et al. Porous coordination-polymer crystals with gated channels specific for supercritical gases[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(4): 428-430.
- [4] Robson R. A net-based approach to coordination polymers [J]. J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2000, 246 (21): 3 735-3 744.
- [5] Eddaoudi M. , Kim J. , Rosi N. , et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage [J]. Science, 2002, 295 (469): 469-472.
- [6] Kitaura R. , Kitagawa S. , Kubota Y. , et al. Formation of a one-dimensional array of oxygen in a microporous metal-organic solid[J]. Science, 2002, 298(5 602): 2 358-2 361.
- [7] Zaworotko M. J. . Molecules to crystals, crystalsto molecules and back again[J]. Cryst. Growth Des, 2007, 7(1): 4-9.
- [8] Zhang J. P. , Chen X. M. . Crystal engineering of binary metal imidazolate and triazolate frameworks[J]. Chem. Commun, 2006, 16(16): 1 689-1 762.
- [9] Yaghi O. M. , O' Keeffe M. , Ockwig N. W. , et al. Reticular synthesis and the design of new materials[J]. Nature, 2003, 423(6 941): 705-714.
- [10] Férey G. , Mellot Draznieks C. , Serre C. , et al. Crystallized frameworks with giant pores: Are there limits to the possible[J]. Acc. Chem. Res. , 2005, 38(4): 217-225.
- [11] Liu G. X. , Huang R. Y. , Xu H. , et al. Controlled assembly of zero-, one- and two-dimensional metal-organic frameworks involving in situ ligand synthesis under different reaction pH [J]. Polyhedron, 2008, 27; 2 327-2 336.
- [12] Li M, Yuan L, Li H, et al. A 3D heterometallic metal-organic framework constructed from luminescent building blocks, exhibiting reversible dehydration and rehydration procedure [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2007, 10(11): 1 281-1 284.
- [13] Mahata P, Ramya K V, Natarajan S. Synthesis, structure and optical properties of rare-earth benzene carboxylates [J]. Dalton Transactions, 2007(36): 4 017-4 026.
- [14] Long D L, Hill R J, Blake A J, et al. Non-natural eight-connected solid-state materials: A new coordination chemistry[J]. Angew. Chem. Int. Ed. , 2004, 43 (14): 1 851-1 854.
- [15] Hill R J, Long D L, Champness N R, et al. New approaches to the analysis of high connectivity materials: Design frameworks based upon 44-and 63-subnet tectons[J]. Acc. Chem. Res. , 2005, 38(4): 337-350.
- [16] Ma B Q, Zhang D S, Gao S, et al. From cubane to supercubane; the design, synthesis, and structure of a three-dimensional open framework based on a Ln_4O_4 cluster[J]. Angew. Chem. Int. Ed. , 2000, 39(20): 3 644-3 646.
- [17] Lunstroot K, Nockemann P, Van Hecke K, et al. Visible and near-infrared emission by samarium(III)-containing ionic liquid mixtures[J]. Inorganic Chemistry, 2008, 48 (7): 3 018-3 026.
- [18] Sheldrick G. M. Program for the refinement of crystal structures [M]. Germany: University of Gottingen, 1997.
- [19] Sheldrick G. M. Program for area detector absorption correction [M]. Germany: University of Gottingen, 2002.
- [20] Wang Xin Miao, Wu Wei Ping, Xi Zheng Ping, et al. Six lanthanide-coordination polymers based on 2-fluoroisonicotinic acid: Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties[J]. Chinese J Inorg Chem, 2014, 30 (1): 192-203.
- [21] Lei H, Hong M, Wang R, et al. A novel nonlinear optically active tubular coordination network based on two distinct homo-chiral helices[J]. Chemical Communications, 2003, 20(20): 2 580-2 581.
- [22] Abrahams B F, Batten S R, Hoskins B F, et al. $\text{AgC}(\text{CN})^{3-}$ based coordination polymers[J]. Inorg Chem, 2003, 42(8): 2 654-2 664.

【责任编辑:晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0111-05

KH-570 改性纳米 SiO₂ 及其在 外墙涂料中的应用研究

杨晓武, 李 鑫, 陈洪伟, 秋列维, 姬定西

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用硅烷偶联剂 KH-570 在酸性条件下对纳米 SiO₂ 表面进行改性,并利用动态激光散射仪(DLLS)、透射电镜(TEM)、红外光谱(FTIR)等测试方法对改性后纳米 SiO₂ 的表面结构进行了分析表征.并研究了改性纳米 SiO₂ 对纯丙烯酸酯水性乳液外墙涂料的力学性能和耐洗刷性能影响.由红外光谱分析可知,硅烷偶联剂 KH-570 成功改性纳米二氧化硅粒子,改性后的纳米二氧化硅粒径降至 78 nm,团聚现象也明显减少.当改性纳米二氧化硅含量为 10% 时,涂膜表面水接触角增加到 71°,吸水率降至 14.01%,拉伸强度为 0.71 MPa,HD 硬度升至 0.53,耐洗刷测试分析也表明涂膜的耐洗刷性能得到了明显提高.

关键词:纳米二氧化硅; KH-570; 改性; 外墙涂料

中图分类号:TQ630.7 **文献标志码:**A

The study on exterior latex paint of modified nano-SiO₂ with KH-570

YANG Xiao-wu, LI-Xin, CHEN Hong-wei, QIU Lie-wei, JI Ding-xi

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

Abstract: The surface of nano-SiO₂ particles was modified with silane coupling agent 3-(methacryloyloxy) propyltrimethoxysilane (KH-570) under acidic condition. The surface structure of the modified nano-SiO₂ was investigated by dynamic laser light scattering (DLLS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and transmission electron microscope (TEM). Meanwhile, the effects of modified nano-SiO₂ content to mechanical properties and washability performance of paint for exterior wall were studied. FTIR spectrum showed that, silane coupling agent KH-570 successfully modified nano-SiO₂ particles, and modified nano-SiO₂ particle size down to 78 nm, agglomeration also decreased significantly, when the nano-SiO₂ content was 10%, the water contact angle of film surface was increased to 71°, and its water absorption also was reduced to 14.01%, and the tensile stress was rised to 0.71 MPa. Moreover, the analysis of washability test showed that the addition of nano-SiO₂ improved washability performance of the latex film significantly.

* 收稿日期:2016-01-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51373091); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-08); 陕西科技大学学科人才培养计划项目(XSGP201212)

作者简介:杨晓武(1982—),男,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:高分子助剂、油田化学品

Key words: nano-SiO₂; KH-570; modified; paint for exterior wall

0 引言

近年来,纳米 SiO₂ 因具有特殊的光学、流变、填充、补强等性能,而广泛的应用在涂料、橡胶、胶黏剂、化妆品、颜料和高分子复合材料等领域^[1,2]. 但是,所有的纳米粉体材料都面临分散难度大、易团聚的难题. 纳米二氧化硅因表面吸附水分子而带有大量的羟基,表面极性高,分子的表面能高,热力学稳定性差^[3,4]. 大量的羟基在表面相互作用又极易导致纳米二氧化硅分子团聚,丧失纳米材料的超细表面特性.

现用硅烷偶联剂:3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)表面改性纳米二氧化硅,一方面 KH-570 水解产物中的带羟基大分子可以与二氧化硅表面的羟基发生化学键合,链接到纳米二氧化硅分子表面,一定程度上减少二氧化硅表面羟基的数量,减少团聚;另一方面,KH-570 疏水长链的引入,将二氧化硅由亲水型转变为疏水型,分子极性减弱,表面能降低,长链起到一定的阻隔效应,进一步减少二氧化硅团聚^[5,6].

水性建筑涂料指主要是以水作为分散介质的涂料^[7]. 与油性涂料相比,水性涂料以其较低的能耗和环保等特性^[8,9]受到人们的广泛关注. 但是,在现场施工过程中,涂膜的疏水性能、硬度和耐洗刷性能还有欠缺. 经 KH-570 改性后,二氧化硅具有更好的疏水、填充和补强性能. 本课题拟将改性的纳米二氧化硅作为填料加入到水性外墙涂料中,改善涂料成膜结构,提高涂膜的疏水性能和耐洗刷性能^[10].

1 实验部分

1.1 原料及仪器

(1)主要原料:纳米二氧化硅(平均粒径 100 nm):化学纯,上海阿拉丁试剂有限公司;乙二酸:化学纯,市售;3-(甲基丙烯酸酰氧)丙基三甲基硅烷:化学纯,上海梯希爱化成工业发展有限公司;纯丙乳酸:化学纯,罗门哈斯;钛白粉:化学纯,上海阿拉丁试剂有限公司;碳酸钙:化学纯,天津科欧化学试剂有限公司.

(2)主要仪器:VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司);H-600A-2 型透射电子显微镜(上海点应光学仪器厂);BF200SM 型

动态激光散射仪(布鲁克海文仪器);接触角仪 WHT-210A 型台式测厚仪(德力爱得公司);TS2000-S 型多功能材料试验机;QFS 型涂层耐洗刷性能测定仪(金孚伦科技有限公司).

1.2 SiO₂ 表面改性

将纳米 SiO₂ 放入电热恒温鼓风干燥中,200 ℃干燥 24 h. 将去离子水和无水乙醇的混合液(体积比为 1:3)倒入烧杯中,再加入一定量的纳米 SiO₂,超声分散 3 h 后,倒入烧瓶中. 调节剪切速率至 200 r/min 左右,加入质量分数为 20% 的硅烷偶联剂 KH-570,用乙酸溶液调节体系 pH 值至 3.5 左右,将烧瓶放入 75 ℃ 恒温水浴中机械搅拌 4 h 后,停止搅拌. 最后将所得到的乳液进行 12 000 r/min 离心分离,然后置于 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 6 h,得到表面改性的纳米 SiO₂.

1.3 纳米二氧化硅外墙涂料配制

表 1 表示外墙涂料配制. 由表 1 可知,在配好的外墙涂料中按固含量 1%~10% 分别加入纳米二氧化硅和改性的纳米二氧化硅. 搅拌混合均匀,成膜待用.

表 1 外墙涂料配制

试剂名称	水	纯丙乳液	钛白粉	碳酸钙	乳化剂	消泡剂	成膜助剂	增稠剂
用量/g	200	380	225	125	1~2	0.3~1.2	10~23	4~6

1.4 改性二氧化硅结构及性能表征

1.4.1 红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱仪,将纳米二氧化硅颗粒与溴化钾研磨制作压片,进行测试.

1.4.2 透射电镜

取稀释 1% 后的改性二氧化硅和未改性二氧化硅分散液,然后用透射电子显微镜观测、拍照.

1.4.3 乳液粒径

用动态激光散射仪(DLLS)测量乳液的粒径及粒径分布,测定温度 25 ℃,测定角 90°.

1.5 改性纳米二氧化硅对涂层性能的影响

1.5.1 接触角和吸水率

(1)接触角:采用接触角仪用水在乳胶膜上测试接触角,测量温度为(25±2) ℃,相对湿度(65%±2%).

(2)吸水率:将胶膜裁成 25 mm×25 mm 的正方形试样,准确称量其质量(m_1)后浸泡在去离子水中,24 h 后取出,用滤纸迅速擦干,准确称量胶膜的质量(m_2),胶膜的吸水率(W)为: $W/\% = (m_2$

$-m_1)/m_1 \times 100$.

1.5.2 力学性能

胶膜的拉伸强度测定是将乳胶膜制成 95 mm × 10 mm 哑铃状,使用台式测厚仪测量胶膜的平均厚,多功能材料试验机进行拉伸测试.室温下测试,拉伸速率 30 mm/min.

1.5.3 硬度测定

利用涂膜摆杆硬度测定仪测定不同纳米二氧化硅含量的涂膜硬度.

1.5.4 洗刷性能测试

利用涂层耐洗刷性能测定仪测定.反复刷擦涂覆在玻璃上的涂层,记录下涂料在标准线首次脱落时刷擦的次数,定为涂膜的耐摩擦次数.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

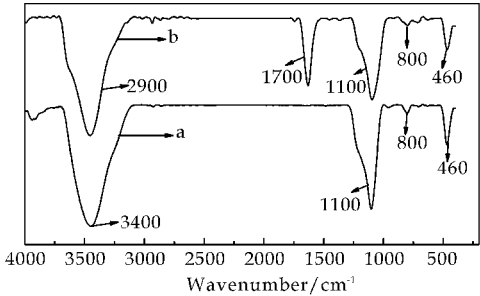
图 1 为纳米 SiO₂ 的红外光谱图.由图 1 可知,其中曲线 a、曲线 b 分别代表纳米 SiO₂ 和 KH-570 改性的 SiO₂.如图 1 所示,曲线 a、曲线 b 在 460 cm⁻¹、800 cm⁻¹、1 100 cm⁻¹ 均出现吸收峰.460 cm⁻¹ 为 Si—O—Si 键的弯曲振动吸收峰、800 cm⁻¹、1 100 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 的对称和不对称伸缩振动吸收峰^[11],3 400 cm⁻¹ 处为纳米二氧化硅表面羟基的特征峰.

硅原子相连的 Si—X 基水解,生成 Si—OH 的低聚硅氧烷;低聚硅氧烷中的 Si—OH 与 SiO₂ 基体表面的一OH 形成氢键;加热固化过程中,伴随脱水反应而与基材形成共价键链接.一般认为,界面上硅烷偶联水解生成的 3 个硅羟基中只有一个与基体表面羟基键合;剩下的两个 Si—OH,或其他硅烷的 Si—OH 缩合,或呈游离状态.在曲线 b 中除了上述吸收峰以外,在 2 900 cm⁻¹ 附近出现了一CH₃、—CH₂ 的伸缩振动吸收峰,在 1 700 cm⁻¹ 处出现了酯基 C=O 的特征吸收峰.由此可以证明,KH-570 已经成功接到纳米二氧化硅分子表面.

2.2 透射电镜分析

图 2 为改性前纳米二氧化硅的形貌.由图 2 可知,在改性前,纳米 SiO₂ 因为吸收水分子使表面含大量的羟基,与乙醇溶剂在氢键的作用下,颗粒之间极易发生团聚.

图 3 为改性后纳米二氧化硅粒子的形貌.由图 3 可知,KH-570 改性后的纳米 SiO₂ 相比改性前团聚体明显减小.KH-570 改性后,纳米 SiO₂ 表面的



a: 纳米 SiO₂; b: KH-570 改性 SiO₂
图 1 纳米 SiO₂ 的红外光谱图

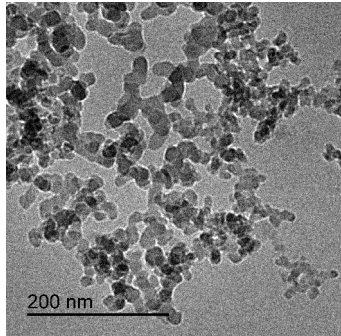


图 2 改性前纳米二氧化硅粒子的形貌

部分羟基与偶联剂水解产物发生缩合,使 SiO₂ 表面的羟基减少, SiO₂ 颗粒之间的氢键作用变弱,进而减少团聚此外,KH-570 水解缩合后, SiO₂ 表面键合的偶联剂疏水大分子降低了粒子的表面张力,并且偶联剂分子增大了纳米 SiO₂ 粒子之间的空间位阻,一定程度上阻隔了 SiO₂ 粒子之间的团聚,从而使改性后的纳米 SiO₂ 能较好地分散,达到了预期改性的目的.

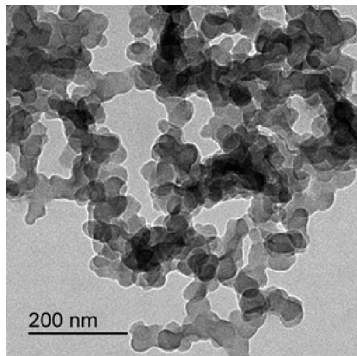


图 3 改性后纳米二氧化硅粒子的形貌

2.3 改性二氧化硅粒径分析

图 4 为纳米二氧化硅改性前后的粒径分布图.由图 4 可知,用激光粒度分析仪观察改性前后纳米 SiO₂ 在有无水乙醇中团聚颗粒大小的分布情况.如图 4 所示,改性前纳米 SiO₂ 团聚体直径分布在 340 nm 左右,改性后绝大多数纳米 SiO₂ 的直径在 78 nm,并且在数量分布图中可知改性后的纳米二

氧化硅粒径分布相对集中^[12]. 主要原因是 KH-570 水解产生的 R—Si—OH 与纳米二氧化硅表面吸附的羟基发生化学键合, 降低了 SiO₂ 表面的羟基含量, 从而减少二氧化硅之间的团聚. 另一方面原因是将二氧化硅表面接上了一条疏水长链后, 改性的二氧化硅易溶于有机溶剂当中, 疏水长链也起到了阻隔作用, 阻碍了二氧化硅分子之间的团聚.

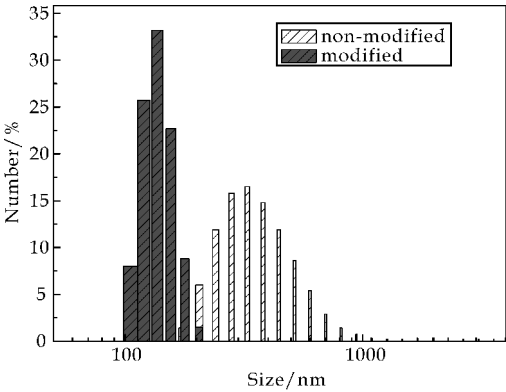


图 4 纳米二氧化硅粒径分布图

2.4 接触角与吸水分析

图 5 为涂膜吸水率数据. 由图 5 可知, 曲线 a、曲线 b 分别为添加未改性和改性后纳米二氧化硅的涂膜吸水率数据; 随着纳米二氧化硅含量的增加, 吸水率下降, 但是加入改性纳米二氧化硅的涂膜变化易明显得到改善. 纳米级粒径的纳米二氧化硅会在涂膜表面形成类似荷叶表面的超疏水低表面能表面, 使涂膜表面吸附着气体分子, 进一步阻隔了水与涂膜的接触增加了涂膜的疏水性^[13,14].

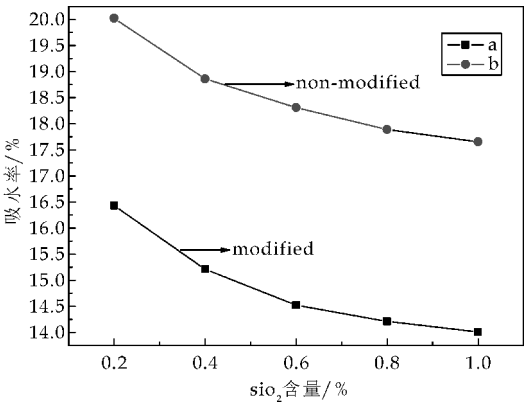


图 5 涂膜吸水率数据

图 6 为涂膜接触角数据. 由图 6 可知, 曲线 c、曲线 d 分别为添加未改性和改性后纳米二氧化硅的涂膜接触角. 随着纳米二氧化硅含量的增加, 涂膜的接触角增加. 因为纳米 SiO₂ 粒子经饱和双键表面改性后由亲水性转变为疏水性, 使涂膜表面相对去离子水的接触角增大.

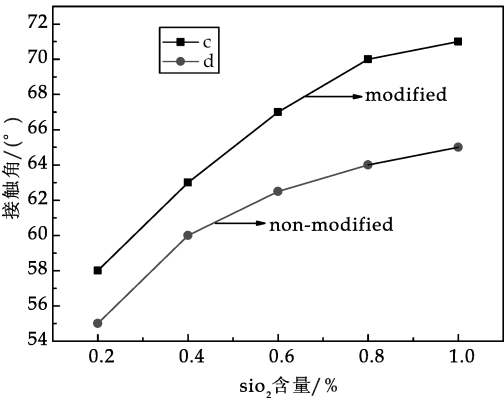


图 6 涂膜接触角数据图

2.5 涂膜的力学性能分析

表 2 为不同 SiO₂ 含量的涂膜的力学性能. 由表 2 可知, 随着纳米二氧化硅含量的增加, 涂膜的拉伸强度和硬度都有所增加, 但是对于加入改性纳米二氧化硅的涂膜, 其力学性能变化更加显著. 在改性纳米二氧化硅含量达到 8% 时, 拉伸强度增加到 0.71 MPa, 硬度达到 0.53. 这主要是因为改性纳米二氧化硅粒径变小, 比界面增大, 粒子由亲水型变为疏水型, 与纯丙乳液有了更好的相容性, 分散得更加均匀^[15].

另外, SiO₂ 纳米粒子属于刚性物质, 分子多呈网状、三维链状或三维硅石结构, 这样的无机 Si—O 网络与聚合物网络相互交叉、贯穿, 增强了涂膜的交联密度, 这对聚合物的力学性能同样有增强效应.

表 2 不同 SiO₂ 含量的涂膜的力学性能

纳米 SiO ₂ 含量 分数 w/%	拉伸强度/MPa		HD 硬度	
	未改性纳米	改性纳米	未改性纳米	改性纳米
	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
2	0.64	0.88	0.44	0.48
4	0.66	0.93	0.45	0.50
6	0.70	1.04	0.46	0.53
8	0.71	1.02	0.43	0.53
10	0.68	0.96	0.40	0.48

2.6 耐洗刷性能分析

图 7 是涂膜的耐洗刷性能测试数据图. 由图 7 可知, 随着纳米二氧化硅含量的增加, 涂膜的耐洗刷次数在增加, 加入改性纳米二氧化硅的涂膜, 其耐洗刷次数增加较明显. 当改性纳米二氧化硅含量为 10% 时, 涂膜的平均耐洗刷次数达到 5 570 次, 涂膜的耐洗刷效果最佳. 乳胶粒大分子在成膜过程中很难实现理想堆积, 容易产生细微的小孔和缝隙, 降低涂膜的附着能力. 改性纳米二氧化硅不仅具有良好的疏水性能, 还具有纳米材料所特有的小分子效应, 在成膜的过程中可以渗透到乳胶粒子之

间起到补强和修补缺陷的作用^[16].

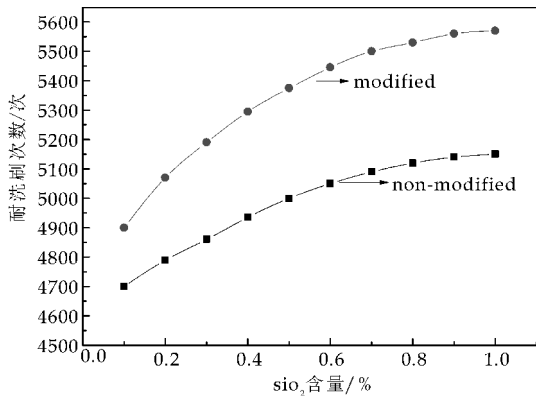


图 7 洗刷性能测试

3 结论

本文硅烷偶联剂 KH-570 成功改性纳米二氧化硅粒子,添加到纯丙烯乳液外墙涂料中有效改善了涂膜的疏水性能、力学性能和耐洗刷性能.通过红外分析确认 KH-570 已经成功接入到纳米二氧化硅粒子表面;透射电镜和激光粒度分析表明改性后的纳米二氧化硅形态呈球形,团聚现象明显降低,平均粒径降到 120 nm;当纳米二氧化硅含量为 10%时,乳胶膜的静态接触角为 71°,吸水率降低至 14.01%,拉伸强度增长到 0.71 MPa,HD 硬度增加到 0.53.最终确定当纳米 SiO₂ 含量为 10%时(占总固含量的质量百分数),涂膜的耐洗刷次数达到 5 570 次,抗拉强度、HD 硬度、涂膜疏水性、耐洗刷性也达到最佳.

参考文献

[1] 吴海艳,周莉,臧树良,等.纳米二氧化硅表面改性的研究[J].矿冶,2010,19(4):49-52.
[2] 詹自力,司莉粉,李广伟,等.利用 SiO₂ 的表面化学修饰提

高纳米 SnO₂ 的热稳定性[J].功能材料,2013,44(14):2 120-2 123.
[3] 王平华,严满清,唐龙祥,等.纳米粒子表面修饰与改性-SiO₂ 纳米粒子表面接枝聚合[J].高分子材料科学与工程,2003,19(5):183-186.
[4] 殷先泽,谭业强,林雷,等.核/壳纳米复合粒子填充聚苯乙烯的流变行为[J].高分子学报,2012(11):1 335-1 341.
[5] 武江红,杜志平,台秀梅,等.偶联剂改性纳米 SiO₂ 的制备与表征[J].印染助剂,2013,30(7):11-13.
[6] 王宝玉,张苏明,兰玉顺,等.KH-570 表面改性超细 SiO₂ 的研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2010,37(5):30-34.
[7] 王晨.偶联剂 KH-570 处理纳米 SiO₂ 对义齿人造牙改性的实验研究[D].天津:天津医科大学,2006.
[8] Weiying W, Jie L, Xibin Y, et al. Transparent poly(methyl methacrylate)/ZnO nanocomposites based on KH570 surface modified ZnO quantum dots[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2010, 10(8): 5 196-5 201.
[9] 刘宝,宋微.建筑外墙复合质感涂料的制备与应用[J].中国涂料,2014,29(9):62-65.
[10] J. Qu, J. Peng, M. Chen, et al. Preparation of core-shell emulsion and its application in improving stain resistance of exterior latex paint[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2005, 35: 162-166.
[11] 容敏智,章明秋,潘顺龙.表面接枝纳米 SiO₂ 改性填充聚丙烯结晶行为[J].高分子学报,2004(2):184-190.
[12] 鲍利红,李英.有机硅改性聚氨酯合成革涂饰剂的合成及性能[J].精细化工,2009,26(7):697-701.
[13] 刘宝,宋微,于明星,等.建筑外墙复合质感涂料的制备与应用[J].墙材革新与建筑节能,2014(8):55-57.
[14] 张浦.水性聚氨酯的交联改性研究进展[J].涂料技术与文摘,2008,29(12):5-7,11.
[15] 黄洪,傅和青,邓艳文,等.环氧树脂与丙烯酸酯复合改性水性聚氨酯的合成研究[J].高校化学工程学报,2006,20(4):583-587.
[16] 罗巧丽,李培枝,王晨,等.室温自交联水性含氟聚氨酯聚丙烯酸酯复合乳液的制备及性能[J].精细化工,2014,31(8):1 024-1 028.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0116-05

活性炭三维电极-电吸附降解炼油废水

宋诗稳¹, 羽磊², 甄延忠¹, 王倩¹, 邓秋美¹

(1. 延安大学 石油工程与环境工程学院, 陕西 延安 716000; 2. 延长石油(集团)有限责任公司 延安石油化工厂, 陕西 延安 727406)

摘要:研究了活性炭三维电极-电吸附降解炼油废水中有机物的影响因素及对废水 COD、 NH_4^+-N 以及重金属的处理效果, 并与直接电解、调节 pH 值、添加活性炭、添加活性炭并曝气、调节 pH 添加活性炭并曝气等几种实验条件对 COD 和 NH_4^+-N 的去除效果进行了对比. 考察了电解电压、电解时间、初始 pH 值、活性炭加入量、曝气等实验条件对炼油废水处理效果的影响. 结果表明:在电解电压 15 V、初始 pH 值 3.0、电解时间 60 min、活性炭颗粒投加量 3 g/200 mL 炼油废水、以 NaSO_4 为电解质的条件下曝气电解对炼油废水的处理效果最佳, COD 及 NH_4^+-N 的去除率分别为 80.7% 和 82.1%. 文中采用碘量法与比色法验证了电吸附降解过程中产生的 H_2O_2 与 $\text{OH}\cdot$, 探讨了炼油废水的降解机理.

关键词:活性炭颗粒; 三维电极; 类芬顿体系; 炼油废水

中图分类号:O657.1 **文献标志码:**A

Electrosorption degradation of oil refinery waste-water by active carbon three-dimensional electrode

SONG Shi-wen¹, YU Lei², ZHEN Yan-zhong¹, WANG Qian¹, Deng Qiu-mei¹

(1. College of Petroleum and Environmental Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China; 2. Yan'an Petrochemical Plant, Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Yan'an 727406, China)

Abstract: Oil refining waste-water was treated by a three-dimension electrode method filling with active carbon particles. And the factors affecting the organic matter degradation as well as the treatment efficiency of COD, NH_4^+-N and heavy metals were investigated. The results were compared including the direct electrolysis, added active carbon, adjusted pH, added active carbon and air, adjusted pH and air with the addition of active carbon experimental conditions. It was found that, the optimal conditions for the waste-water treatment were found to be: a cell voltage of 15 V and initial pH value of 3.0, electrolysis duration of 60 min, an active carbon dosage of 3 g in 200 mL oil refining waste-water in the presence of aeration with Na_2SO_4 as supporting electrolyte. In the optimal conditions, the removals of COD and NH_4^+-N reached 80.7% and 82.1%, respectively. In addition, according to iodometric and colorimetric methods results, the mechanism of degradation was explored during the electrosorp-

* 收稿日期:2016-02-11
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1831); 陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015GY174); 陕西省级大学生创新创业训练计划项目(1431); 延安大学青年专项基金项目(YDQ2014-53)
作者简介:宋诗稳(1984—),女,辽宁抚顺人,实验师,研究方向:电分析化学

tion process.

Key words: activated carbon particles; three-dimension electrode; heterogeneous fenton; oil refining waste-water

0 引言

炼油废水由电脱盐、常减压、催化裂化等工段产生的废水汇集而成,是一种集悬浮油、乳化油、溶解性有机物及盐于一体的多相体系,主要污染物包括油类、COD、硫化物、挥发酚、悬浮物及氨氮等.电化学法是处理有毒、有害、难降解废水的一种有效手段,而活性炭因微孔丰富,吸附速度快,易再生等优点成为较普遍的吸附剂^[1,2].在吸附饱和前,活性炭颗粒表面发生吸附催化氧化.当电解液中施加电压后,活性炭颗粒形成的无数微小电解槽可增加电极的比表面积、加快反应物的传质过程并提高电解效率^[3-6].另外,在酸性介质中,活性炭在电解条件下形成的类芬顿体系可产生 H₂O₂,并进一步生成 OH·自由基已成为处理废水的一种新技术^[7-9].该法可直接将废水中的有机物氧化为 CO₂和 H₂O,在电化学处理难降解有机废水中得到广泛应用^[10,11].

基于此,本文以延安石油化工厂炼油废水为供试水样,以石墨棒为工作电极、活性炭颗粒为填充电极构成类电芬顿三电极系统,考察了其对炼油废水 COD、NH₄⁺-N、重金属的去除效果.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

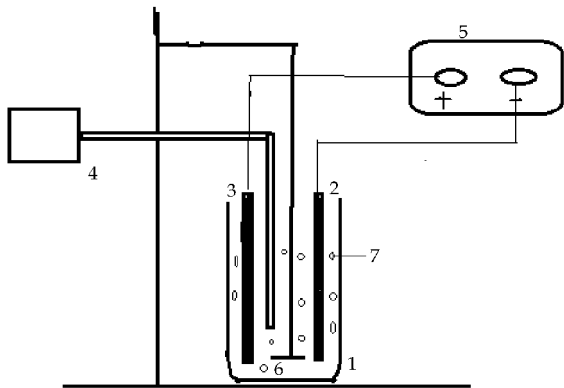
(1)主要仪器:COD 消解仪与快速测定仪(ET3150B,ET1151M,上海欧陆科技公司);原子吸收分光光度计(AA-6300C,日本岛津);紫外可见分光光度计(UVmini-1240,日本岛津);直流稳压电源(YH-305D,广州宜华科技公司);搅拌器(JJ-1,北京国华科技公司).

(2)主要试剂:氯化铵、氢氧化钠、碘化钾、酒石酸钾钠、硫代硫酸钠、钨酸钠、水杨酸(天津市科密欧化学试剂有限公司)、硫酸钠(郑州派尼化学试剂厂),浓硫酸(四川西陇化工有限公司),碘化汞(上海化学试剂采购供应站),淀粉(天津市登丰化学品有限公司),亚硝酸钠(天津市博迪化工有限公司),重铬酸钾(天津市耀华化学试剂有限责任公司),试剂均为分析纯,实验用水为去离子水.

实验所用炼油废水取自延安石油化工厂洛川炼油厂,未处理炼油废水 pH 为 8.0, NH₄⁺-N 含量为 180 mg/L, COD 含量为 450 mg/L.

1.2 实验装置

电吸附反应器如图 1 所示.以烧杯作电解槽,在其中放入两根规格 Φ10 mm×100 mm 相同的石墨棒为工作电极的阴极和阳极,活性炭颗粒为填充电极构成三维电极.以直流稳压-稳流电源施加电压,用加氧机对电解池曝气,最后用搅拌器加以搅拌.



1. 烧杯 2. 石墨阴极 3. 石墨阳极 4. 加氧机 5. 直流电源 6. 搅拌棒
7. 活性炭颗粒

图 1 实验装置图

1.3 实验方法

1.3.1 化学需氧量(COD)的测定

将水样于 COD 快速消解仪上消解 15 min 后,取出冷却至室温,用 COD 快速测定仪测定 COD 含量. COD 去除率计算式如公式(1)所示,其中 COD₀ 为处理前炼油废水的 COD 值, COD 为处理后炼油废水的 COD 值(mg/L).

$$COD_{\text{去除率}} = \frac{COD_0 - COD}{COD_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 氨氮(NH₄⁺-N)的测定

NH₄⁺-N 的测试方法为纳氏比色法^[12].其原理是根据碘化钾和碘化汞的碱性溶液与游离氨或铵离子反应生成淡红棕色胶态化合物,其色度与水体氨氮含量成正比,可在波长为 410~425 nm 范围内测定其吸光度,换算其含量(如公式(2)所示).式(2)中 *m* 为在标准曲线上查得的 NH₄⁺-N 含量(mg), *V* 为烧杯中炼油废水的体积(mL).

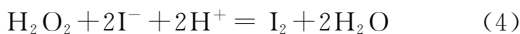
$$\text{NH}_4^+-\text{N}(\text{mg/L}) = \frac{m}{V} \times 100\% \quad (2)$$

NH_4^+-N 去除率如公式(3)所示,其中 NH_4^+-N_0 为处理前炼油废水的 NH_4^+-N 值, NH_4^+-N 为处理后炼油废水的 NH_4^+-N 值(mg/L).

$$\text{NH}_4^+-\text{N}_{\text{去除率}} = \frac{\text{NH}_4^+-\text{N}_0 - \text{NH}_4^+-\text{N}}{\text{NH}_4^+-\text{N}_0} \times 100\% \quad (3)$$

1.3.3 双氧水(H_2O_2)的测定

电化学过程中生成的 H_2O_2 由碘量法测定^[13],其原理是利用生成的 H_2O_2 将加入的 KI 氧化为 I_2 ,然后以淀粉为指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定生成的 I_2 ,有关反应方程式如下:



1.3.4 $4\text{OH}\cdot$ 的验证

水样中的 $\text{OH}\cdot$ 由比色法测定^[14].其原理是 $\text{OH}\cdot$ 与加入的水杨酸发生羟基化反应生成红色的 2,3-二羟基苯甲酸,在 510 nm 处如果具有吸光度可验证 $\text{OH}\cdot$ 的生成.

2 结果与讨论

2.1 电化学降解炼油废水实验条件优化

本实验以活性炭颗粒作为填充电极,形成三维电极体系,考察了支持电解质 Na_2SO_4 投加量为 3 g、炼油废水为 200 mL 时,电解电压、电解时间、pH 值、活性炭颗粒加入量等因素对电化学降解炼油废水性能的影响.

2.1.1 电解电压对炼油废水处理效果的影响

图 2 考察了活性炭颗粒投加量为 3 g/200 mL, pH 值为 3.0 时,电化学降解 10~60 min 条件下电解电压对炼油废水 COD 和 NH_4^+-N 去除效果的影响.

由图 2 可知,电解电压在 15 V 时 COD 与 NH_4^+-N 的去除均达到最佳效果,这是因为随着电解电压的增大,增强了电解槽中的粒子复极性程度与工作电极的数量,从而加快了氧化速度.当电解电压增加到 18 V 时,降解效率有所下降,这源于大量能耗消耗于阴、阳的析氢、析氧副反应.在该条件下,烧杯中温度升高且有气泡产生,使去除效率降低.实验选择电解电压为 15 V.

2.1.2 电解时间对炼油废水处理效果的影响

图 3 是活性炭颗粒投加量为 3 g/200 mL,电压为 15 V, pH 值为 3.0 时,电解时间对炼油废水

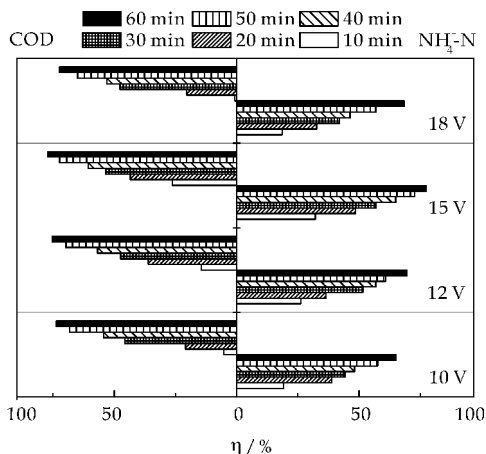


图 2 电解电压对炼油废水 NH_4^+-N 和 COD 去除率的影响

COD 和 NH_4^+-N 去除率的影响.在反应起始 40 min, COD 和 NH_4^+-N 的去除增幅较大,随后呈现平缓趋势.原因在于,炼油装置所用的汽油柴油中含有 Cl^- ,装置在去除油中水分及开停机过程中,会将部分汽油和柴油带至污水中并引入 Cl^- ;另一方面,装置在处理污水时所用的含 Cl^- 药剂也会引入 Cl^- ,比如聚合氯化铝(除炼油废水中悬浮物)、盐酸(调节炼油废水 pH 值).炼油废水中 Cl^- 的存在,使其在电化学降解过程中被氧化为 Cl_2 、 ClO^- 等强氧化性物质,电解初始阶段,上述强氧化性产物因浓度相对较高对炼油废水中有机物的去除增幅较大,随着 Cl^- 的消耗, NH_4^+-N 与 COD 含量降低速度趋于平缓,故电解时间取 60 min.

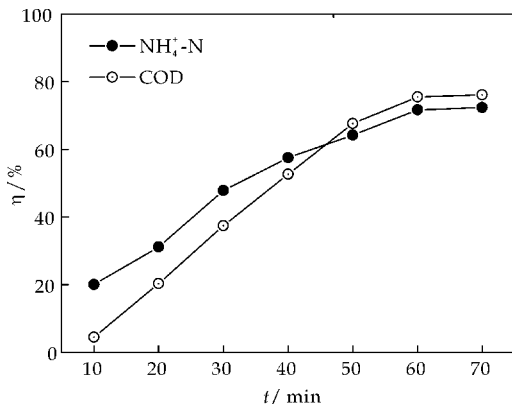


图 3 电解时间对炼油废水 NH_4^+-N 和 COD 去除率的影响

2.1.3 pH 值对炼油废水处理效果的影响

图 4 为活性炭颗粒投加量为 3 g/200 mL、电压为 15 V、电解 60 min、不同 pH 值处理废水 COD 和 NH_4^+-N 去除效果.由图 4 可知, pH 值为 1.0 和 8.0 的时处理效果都不理想,这是因为 pH 值过低会导致 H_2O_2 生成量减少,加快 $\text{OH}\cdot$ 的消耗;

pH 值过高可能产生 OH^- , 均使类芬顿法受阻, 导致降解效果下降. 当 pH 值为 3.0 时酸性条件有利于 $\text{OH}\cdot$ 的产生, 对类芬顿体系处理废水起到了促进作用.

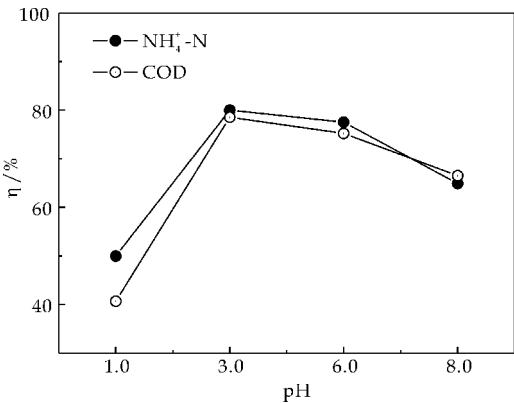


图 4 pH 对炼油废水 NH_4^+-N 和 COD 去除率的影响

2.1.4 活性炭加入量对废水处理效果的影响

图 5 考察了电压为 15 V, pH 值为 3.0, 活性炭颗粒加入量为 0~4 g/200 mL, 处理废水 10~60 min 时 COD 的变化. 由图 5 可知, COD 去除率与活性炭颗粒加入量、电解时间均呈正相关. 根据文献报道, 当二维电极电解池中加入复极性、不导电的颗粒后, 可有效提高电化学降解反应速度与提高电流效率^[15]. 活性炭颗粒的加入使电解过程同时在电解液与活性炭颗粒上进行, 缩短了电化学反应的传质作用、增加了电极表面积与电流密度并加快了降解速率. 当活性炭投加量达到 4 g/200 mL 时, COD 去除效果略有下降, 可能的原因是当粒子电极达到一定数量时, 有效悬浮的粒子复极性程度不再变化, 电极的表面积达到定值. 故活性炭颗粒加入量取 3 g/200 mL.

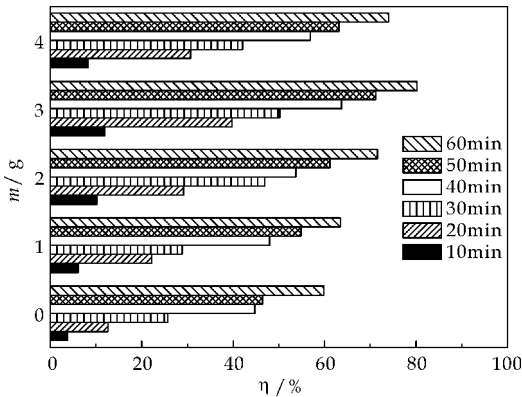


图 5 活性炭颗粒加入量对炼油废水 COD 去除率的影响

2.2 不同电化学条件对炼油废水的处理效果

图 6 为不同电吸附降解条件对炼油废水 COD 与 NH_4^+-N 去除率的影响. 由图 6 可知加活性炭颗粒曝气调节 pH 值的情况下, NH_4^+-N 和 COD 去除率最佳. 分析原因认为曝气过程中, 空气中的氧气通入了废水中, 有利于 H_2O_2 的生成, 在酸性条件下与电解槽中的活性炭颗粒发生类芬顿反应产生 $\text{OH}\cdot$ 活性物质, 加快了对体系中有机污染物的降解作用, 同时曝气还能加强搅拌作用, 加快电解速度, 对污染物起到传质作用, 使水中污染物分散到每一个微电极两侧, 且被直接电解完全.

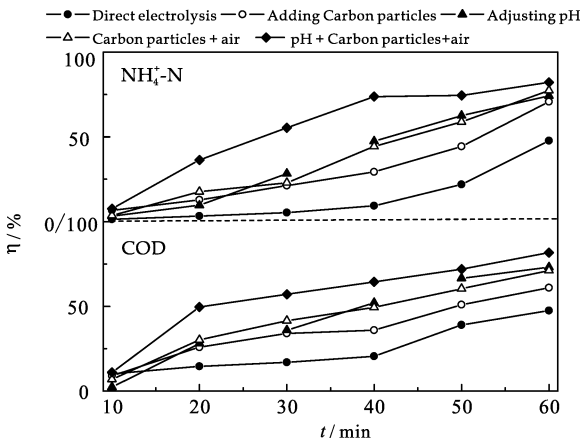


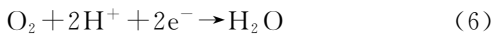
图 6 电化学条件对炼油废水 NH_4^+-N 和 COD 去除率的影响

2.3 电化学降解机理探讨

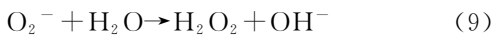
2.3.1 中间产物 H_2O_2

在电吸附过程中, 水中的溶解氧和阳极产生的少量氧气, 可能在阴极发生如下还原反应产生活性中间体 H_2O_2 , 酸碱性条件不同, H_2O_2 产生的过程也不一样, 其可能过程如下:

酸性条件:



碱性条件:



2.3.2 双氧水和 $\cdot\text{OH}$ 的验证结果

由实验 1.3.4 可知, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定用量为 6.0 mL/200 mL 炼油废水可知, 炼油废水经电化学吸附降解后 H_2O_2 含量为 0.000 3 mol/L. 紫外可见分光光度计在 510 nm 处的吸光度验证了 $\text{OH}\cdot$ 的存在.

2.4 炼油废水中的重金属含量分析

实验考察了电降解过程中重金属含量的变化,

降解前后水中重金属含量的测定结果如表 1 所示.

表 1 炼油废水中重金属含量分析/(mg/mL)

	Cd	Cr	Ni	Cu	Zn	Mn
原水样	—	—	—	0.083	8.40	0.13
处理样	—	—	—	0.012	5.16	0.10

—:未检出.

由表 1 可知,原炼油废水中未检出 Cd、Cr 和 Ni 三种重金属,电吸附降解对 Cu、Zn 和 Mn 三种金属均有一定去除效果. Cu²⁺ 在电解过程中容易被还原成单质,并可在电凝聚和电气浮中得以去除. 电凝聚过程中溶解氧产生的阳离子 Cu²⁺、Zn²⁺ 等经水解、聚合作用可产生一系列多核羟基络合物及氢氧化物 Cu(OH)₂、Zn(OH)₂, 这些物质作为絮凝剂可对水中污染悬浮物及胶体进行絮凝去除,且絮凝效果优于传统絮凝剂. 电气浮过程中电解产生的少量 O₂ 和 H₂ 微气泡,因粒径和密度都非常小,具有一定的吸附能力和浮载能力,能吸附水中的重金属污染物,并产生絮凝团浮升到水面,以达到固液分离的效果^[16].

3 结论

本文以活性炭颗粒为填充电极构成三维电极,电吸附降解炼油废水. 研究了直接电解,加活性炭颗粒电解,调节 pH 值电解,曝气加氧,加活性炭颗粒曝气电解,调节 pH 加活性炭颗粒并曝气电解方法对处理效果的影响. 结果表明,电吸附降解过程中产生的 H₂O₂ 与 OH· 为提高降解效率提供了可能,该法对 NH₄⁺-N、COD 以及重金属 Cu、Zn、Mn 均表现出较好的去除效果,COD 与 NH₄⁺-N 去除率可达 80.7%与 82.1%.

参考文献

[1] Cao Y. H. ,Wang K. L. ,Wang X. M. ,et al. Butanol vapor adsorption behavior on active carbons and zeolite crystal [J]. Applied Surface Science,2015,349(15):1-7.

[2] Zhang X. X. ,Liu H. ,Sun C. Y. ,et al. Effect of water content on separation of CO₂/CH₄ with active carbon by adsorption-hydration hybrid method[J]. Separation and Purification Technology,2014,130(10):132-140.

[3] Hu Q. Y. ,Li M. ,Wang C. ,et al. Influence of powdered activated carbon addition on water quality,sludge properties and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials,2015,295:1-8.

[4] Athappan A. ,Sattler M. L. ,Sethupathi S. ,et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide over cerium-doped activated carbons[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2015,3(4):2 502-2 513.

[5] Gautam P. K. ,Gautam R. K. ,Banerjee S. ,et al. Preparation of activated carbon from alligator weed and its application for tartrazine removal:Isotherm,kinetics and spectroscopic analysis[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,2015,3(4):2 560-2 568.

[6] Wang Y. M. ,Wei H. Z. ,Liu P. J. ,et al. Effect of structural defects on activated carbon catalysts in catalytic wet peroxide oxidation of mcesrol[J]. Catalysis Today,2015,258:120-131.

[7] Khataee A. ,Salahpour F. ,Fathinia M. ,et al. Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous fenton-like degradation of an azo dye under visible light [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015,26:129-135.

[8] Chen H. ,Zhang L. Z. ,Zeng H. H. ,et al. Highly active iron-containing silicotungstate catalyst for heterogeneous fenton oxidation of 4-chlorophenol[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2015,406:72-77.

[9] Lazhar L. ,Mehmet A. O. ,Marco P. ,et al. Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015,297:34-41.

[10] Sidali K. ,Abdelmalek B. ,Ahmed B. . Degradation of direct yellow 9 by electro-Fenton: Process study and optimization and m475 + onitoring of treated water toxicity using catalase [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2014,110:110-120.

[11] Aliö. ,Yücelş. ,Mehmet A. O. . Complete removal of the insecticide azinphos-methyl from water by the electro-Fenton method-A kinetic and mechanistic study[J]. Water Research,2013,47(3):1 470-1 479.

[12] HJ 535-2009,中华人民共和国国家环境保护标准[S].

[13] Sirocco G. ,Solarino L. ,Specchia V. ,et al. Electrolytic abatement of biorefractory organics by combining bulk and electrode oxidation process[J]. Chemical Engineering Science,2001,56:1 571-1 578.

[14] Kaur H. ,Halliwell B. . A romatic hydroxylation of phenylanine as an assay for hydroxyl radical[J]. Analytical Biochemistry,1994,220(1):11-15.

[15] 吴 丹,史启才,周集体. 电解法废水处理技术的研究进展[J]. 辽宁化工,2006,35(8):470-472.

[16] 方 芳,张一凡,刘 静. 论电化学法在重金属废水处理中的实际应用[J]. 化工管理,2014(26):128-129.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0121-05

枣酒的澄清及酒体稳定性与电导率相关性研究

杨 辉, 杨文英, 王正宇, 唐 压, 徐倩儒, 贾 烨

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了准确的判断枣酒贮藏稳定性,探讨枣酒稳定性与电导率之间的相关性,对不同澄清方案、不同时间、不同季节所得枣酒的电导率及其变化进行了测定,讨论了温度、酸度、总糖和 pH 值对枣酒浑浊沉淀过程的影响. 结果表明:壳聚糖对枣酒的澄清效果最佳;在饱和温度低于 13 ℃时枣酒的稳定性好;枣酒 pH≤3.3 条件下,酒的电导率小于 1 000 μS/cm,酒的稳定性好,储放中不会出现浑浊和沉淀,枣酒电导率小于 1 000 μS/cm 可作为贮藏稳定性的标准.
关键词:枣酒; 贮藏; 稳定性; 澄清度; 电导率
中图分类号:Q738 **文献标志码:** A

Study of clarification and the relationship between the stability and the electrical conductivity of jujube wine

YANG Hui, YANG Wen-ying, WANG Zheng-yu, TANG Ya, XU Qian-ru, JIA Ye

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

Abstract: To judge the stability of jujube wine in storing correctly, the electrical conductivity value was used as a criteria of qualified wine in this paper. In order to do this, the relativity between stability of jujube wine and the electrical conductivity was determined in different clarifying schemes, different time and different seasons. And the effects of temperature, acidity, total sugar and pH on the storing stability of jujube wine were investigated. The results show that chitosan can clarify the jujube wine effectively. And the jujube wine can not precipitate at the saturation temperature below 13 ℃. The stability of wine is great, and the possibility of turbidity and precipitation in storing is very small when pH value of wine is less than or equal to 3.3 and the electrical conductivity of wine is less than 1000 μS/cm, using the electrical conductivity and pH as the judge criteria.
Key words: jujube wine; storing; stability; clarity; electrical conductivity

0 引言

大枣含有的化学成分种类繁多,既有具有药理活性的生物碱类、黄酮类、皂苷类、三萜类、甾醇类

等次生物质,也有对人体具有重要营养价值的糖类、蛋白质与氨基酸类等初生物质^[1]. 利用大枣生产的红枣酒营养丰富,具有很好的市场前景,但酒的稳定性是影响口感和销售的重要因素,枣酒生产

* 收稿日期:2016-03-20

基金项目:陕西省科技厅重大科技创新计划项目(2011ZKC11-2); 国家级大学生创新创业训练计划项目(1049); 陕西科技大学学术带头人团队计划项目(2013XSD19)

作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程和生物材料

中的澄清方法以及酒装瓶放置中因外界环境条件,如温度、光照、运输条件变化会导致酒体变浑浊,失去光泽等,所以灌装前对酒的稳定性进行分析判定是十分重要的.目前主要采用物理和化学检验法,对结果的断定却采用目测是否澄清、发雾,然后,给出合格与否的结论.这种方法要求检验者具有十分丰富的经验,即便是这样对于不同原料的果酒判定稳定性时也常常出现结论不当的问题.

影响酒沉淀稳定性的原因很多:其一,就是酒石酸盐即酒石的形成.牛育林等^[2]研究了葡萄酒酒石的稳定性,得出冷冻法、冷藏法能够预测酒石稳定性,同时,提出酒石稳定性临界值受总酸的影响.其二,是不同电荷粒子间发生静电作用导致絮凝沉淀,而衡量酒中带电粒子多少的就是电导率,粒子数越多其导电性越好,电导率越小,这种方法可以避免仅仅采用澄清度或透光率无法判断果酒沉淀稳定性的问题.基于此不少学者对果酒稳定性进行了深入研究,刘建华等^[3]通过对葡萄酒冷稳定工艺的研究,得出冷冻处理前后的电导率差 $<25\text{ }\mu\text{S/cm}$ 时,葡萄酒是稳定的; $25\text{ }\mu\text{S/cm}<$ 电导率差 $<50\text{ }\mu\text{S/cm}$ 时,有酒石酸氢钾沉淀的危险;电导率差 $>50\text{ }\mu\text{S/cm}$ 时,葡萄酒是不稳定的.刘振来等^[4]通过对葡萄酒生产中酒石稳定性测定方法的研究,得出可以利用电导率差法以及饱和温度法来判定葡萄酒的酒石稳定性.除此之外,邢凯等^[5]还研究了总酸、pH 值与红葡萄酒稳定性的关系,通过试验得出 pH 与总酸的变化不呈正比关系,而红葡萄酒在 pH 值为 3.6 时电导率差最大,冷稳定性最差.

枣酒发酵中的酵母带有负电荷,有些悬浮颗粒也带负电荷,酒中的蛋白质等大分子物质依据酒的 pH 值的不同带正电荷或负电荷,而澄清过程使用的澄清剂在酒中也是带电荷的离子,因此,酒在澄清前后粒子数会发生很大变化,酒的稳定性与酒的电导率有密切关系.

基于此原理和前人的工作,本研究借助物理化学的方法对灌装前的酒或者贮罐中的酒进行电导率测定,通过大量实验建立发酵酒稳定性与电导率之间的相关性,依据电导率测定结果判定酒的稳定性,或电导率测定结果与其他辅助手段相结合判定酒的稳定性,提高对酒稳定性判断的准确率,使人们对果酒稳定性的控制达到新的水平.

1 材料与方法

1.1 材料与菌种

佳县(滩枣),白砂糖,果胶酶,6%的亚硫酸溶液,果酒酿造酵母 RW.

1.2 试剂与仪器设备

(1)主要试剂:氢氧化钠,天津市红岩化学试剂厂,分析纯.明胶,天津市登峰化学试剂厂,食品级.皂土,帝伯仕自酿酒机有限公司,食品级.柠檬酸,天津市化学试剂六厂三分厂,食品级.壳聚糖,济南海得贝海洋生物工程有限公司,食品级.酒石酸氢钾(晶体),天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯.

(2)主要仪器设备:见表 1 所示.

表 1 主要仪器设备

设备名称	产地
DK-98-1 电子恒温水浴锅	天津市泰斯特仪器有限公司
722 型分光光度计	上海精密科学仪器有限公司
台式酸度计	成都市方舟科技开发公司
万用电炉	北京科为永兴仪器有限公司
电子分析天平	上海精密科学仪器有限公司
手提式压力蒸汽灭菌锅	江阴滨江医疗设备有限公司
冷藏柜	青岛海尔股份有限公司
手持糖度仪	伊斯特电子有限公司
台式电导率仪	南京晓晓仪器设备有限公司

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

2%明胶溶液、5%的皂土悬浊液、1%的壳聚糖溶液、氢氧化钠溶液、酚酞指示剂的配制采用文献[6]中的方法.

1.3.2 枣酒酿造工艺流程^[7]

干枣→除杂清洗→烘烤→浸泡→蒸煮→破皮→酶解→枣渣分离→降温→调整成分→发酵→澄清→过滤→灭菌→装瓶→杀菌→成品.

1.3.3 枣酒澄清

实验所得枣酒原酒从外观看,色泽为琥珀色,较为清亮,并且无明显悬浮与沉淀;从气味看,具有大枣的浓香气,果香与酒香协调;所测理化指标为:糖度为 11.0 °Brix, pH 为 3.72,酸度为 4.47 g/L,透光率为 79.8%,电导率为 1 598 $\mu\text{S/cm}$.

用明胶、皂土和壳聚糖三种澄清剂来澄清所得该枣酒.取 17 个试管,各取 20 mL 枣酒,进行编号.明胶的添加量分别为 0.2 g/L、0.4 g/L、0.6 g/L、0.8 g/L、1.0 g/L;皂土的添加量分别为 1.00 g/L、3.00 g/L、5.00 g/L、6.00 g/L、7.00 g/L、8.00 g/L;壳聚糖的添加量分别为 0.3 g/L、0.6 g/L、0.9 g/L、1.0 g/L、1.2 g/L、1.4 g/L^[8].充分搅拌,静置 24 h 后,取上清液测透光率和吸光度,依高的澄清度、吸光度作为确定澄清剂及其用量的

标准.

1.3.4 枣酒稳定性与电导率相关性研究

考察温度、总酸度、pH 值等因素对枣酒稳定性的影响,测定不同条件下枣酒的电导率.

(1)饱和温度测定

取地下酒库无沉淀的枣酒,在 6℃~24.5℃ 区间内,每隔 0.5℃ 测量其电导率;将酒样冷却到 5℃,搅拌状态下加入约 0.4 g 酒石酸氢钾粉末,搅拌状态下,在 6℃~24.5℃ 区间内每隔 0.5℃ 测量其电导率,电导率对温度作图,确定其饱和温度作为标准饱和温度.再分别用上述三种澄清剂澄清枣酒,添加量为上步所确定的最佳量,澄清 24 h 后,取上清液各 40 mL,搅拌状态下,重复前一步骤,确定不同澄清剂下的饱和温度,作图分析.

(2)总酸度、总糖度、pH 与枣酒稳定性

分别测定几组灌装前有沉淀和未澄清的枣酒的电导率、总酸度、总糖度和 pH,再测定几组无沉淀和已澄清的枣酒的电导率、总酸度、总糖度和 pH,以电导率对总酸、总糖和 pH 作图.

1.3.5 分析方法

总糖度依可溶性固形物浓度表示,用手持糖度仪来测定,总滴定酸和 pH 值用 pH S-4C⁺ 酸度计测定,透光率和色度用分光光度计测定,电导率用电导率仪直接测定.

2 结果与分析

2.1 枣酒澄清及其机理

明胶在单宁的影响下,悬浮的胶体蛋白质凝固生成絮状沉淀,慢慢下沉,使酒变澄清;皂土吸水膨胀形成胶体悬浊液,这些胶体细粒带负电荷,而引起酒产生沉淀的物质有金属阳离子,也有带负电荷的无机阴离子或大分子阴离子或不带电荷的高分子物质,带负电荷的皂土颗粒与酒中的正电荷微粒作用产生絮状沉淀,使酒得以澄清;壳聚糖是天然的阳离子型絮凝剂,可与酸性环境中带负电荷的可溶性蛋白质、纤维素、果胶、悬浮微粒、单宁等物质发生很强的凝集作用^[9].对于那些不带电荷的高分子物质,如蛋白质、皂土、明胶溶液加入后,形成具有巨大表面积的絮凝体,对蛋白质等悬浮物进行吸附使酒变得澄清.

图 1、图 2、图 3 给出了三种澄清剂的添加量对枣酒澄清度和色度的影响.结果表明,用 3 种澄清剂澄清后,枣酒的透光率都增大了,酒的色度降低,颜色变浅,但明胶的澄清效果不太明显,皂土和壳

聚糖对枣酒的澄清效果很好.加入澄清剂不仅可带走可见的悬浮杂质颗粒,而且可以带走可能导致浑浊的胶体微粒,消除潜在因素,保持酒体在较长时间内的澄清状态^[10].

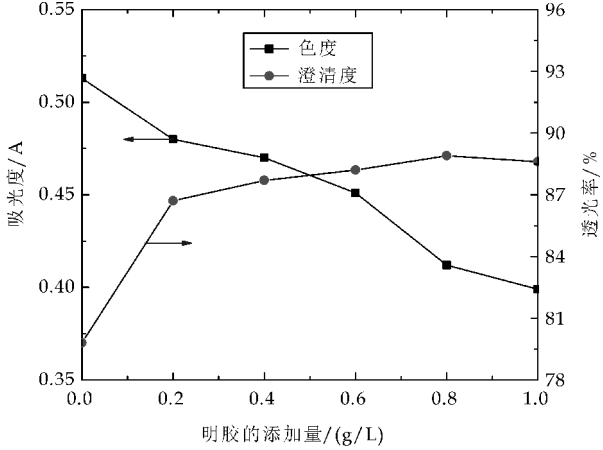


图 1 明胶的添加量对枣酒澄清度和色度的影响

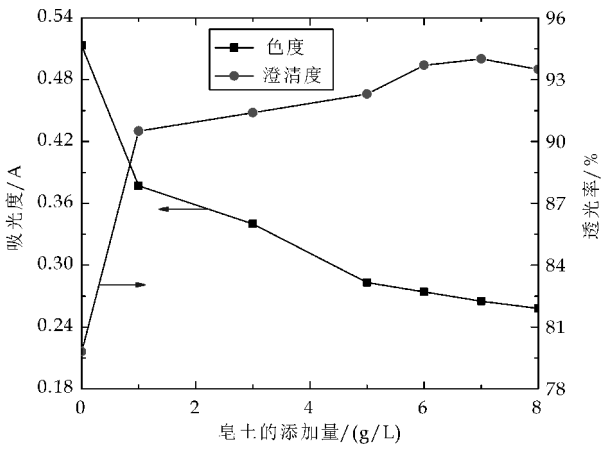


图 2 皂土的添加量对枣酒澄清度和色度的影响

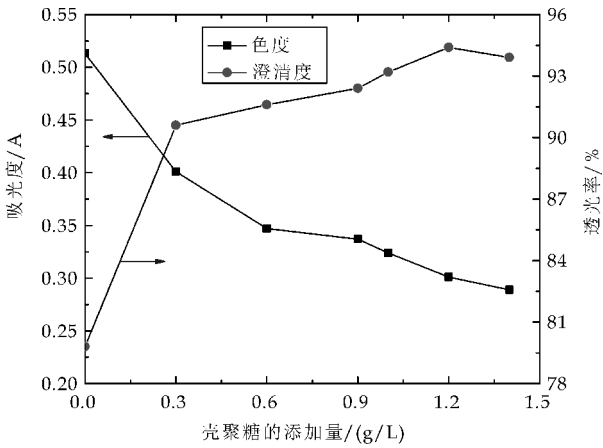


图 3 壳聚糖的添加量对枣酒澄清度和色度的影响

2.2 枣酒沉淀稳定性与电导率的相关性

2.2.1 饱和温度(Tsat)的确定

枣酒饱和温度是指枣酒中沉淀物组成离子在酒中达到饱和时的温度. 在以酒的饱和温度作为酒体稳定性标准时, 需首先确定澄清酒的饱和温度^[11]. 选沉淀稳定性好的枣酒, 测定其饱和温度, 并确定其为枣酒稳定存在的临界饱和温度, 测定其他酒样的饱和温度, 若 $T_{\text{sat}} >$ 临界饱和温度, 则所测枣酒的酒石不稳定, 若 $T_{\text{sat}} \leq$ 临界饱和温度, 所测酒样是酒石稳定的^[12]. 基于此原理, 对枣酒的饱和温度进行了测定.

酒中含有的酒石酸氢根离子能与钾离子结合形成酒石沉淀, 通过添加酒石酸氢钾测定加和不加酒石酸氢钾枣酒的电导率随温度的变化曲线, 两曲线重叠点(分叉点)就是酒的饱和温度. 在饱和温度试验初始阶段(饱和温度点之前)的电导率与未加晶母的电导率接近或一致, 二者的曲线在相交之前会紧密结合或稍有分离, 其酒样可以认为是酒石稳定的^[4]. 地下酒窖的温度常年是在 $12\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 16\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[13], 选定地下酒库中澄清透亮、没有产生沉淀的酒作为参考, 从图 4 可以看出其饱和温度为 $13\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并作为临界饱和温度. 图中两条曲线在达到饱和温度点之前基本重合, 所以, 该酒样是酒石稳定的. 此外, 随着温度的升高, 酒石酸盐的溶解度增大, 枣酒中的离子数量增多, 所以电导率值也会相应地增大(两条曲线分开), 故而添加酒石酸氢钾后的酒样所测的电导率值会稍大. 从图中可以初步判定饱和温度 $T_{\text{sat}} \leq 13\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的枣酒在储藏过程中都是酒石稳定的.

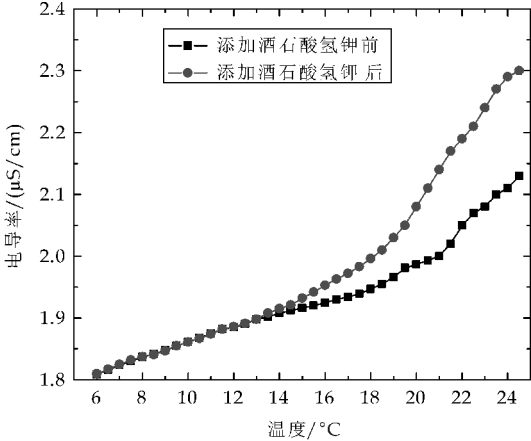


图 4 无沉淀的枣酒的饱和温度曲线

2.2.2 不同澄清酒样的饱和温度(T_{sat})确定

图 5、图 6、图 7 分别是指明胶、皂土、壳聚糖澄清过后的枣酒. 从这 3 个图中可以看出, 明胶澄清过的枣酒其饱和温度为 $13\text{ }^{\circ}\text{C}$, 所以可以判定它是酒石稳定的; 而皂土和壳聚糖澄清过的枣酒的饱和温度都是 $13.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 大于标准饱和温度值, 故判定其为酒石不稳定的. 明胶通常是絮凝脱除蛋白的良好

澄清剂, 这也说明引起枣酒沉淀浑浊的主要因素是蛋白质. 壳聚糖、皂土在酒中均带有电荷, 其使用量有最佳值, 过量或不足均会使酒的电导率变大, 导致酒的不稳定, 因壳聚糖带正电、而皂土带负电, 研究发现两者结合其澄清效果好, 同时酒的稳定也得到了提高.

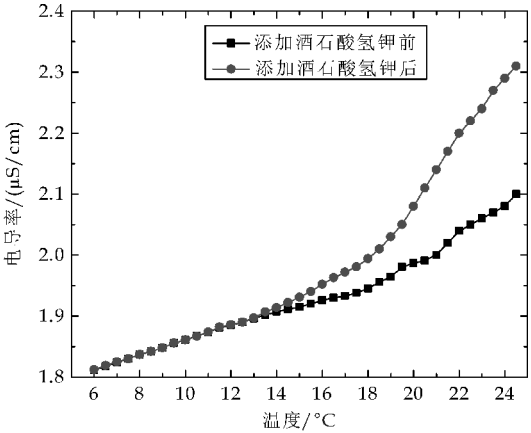


图 5 添加酒石酸氢钾前后明胶澄清过的枣酒的电导率与温度的关系

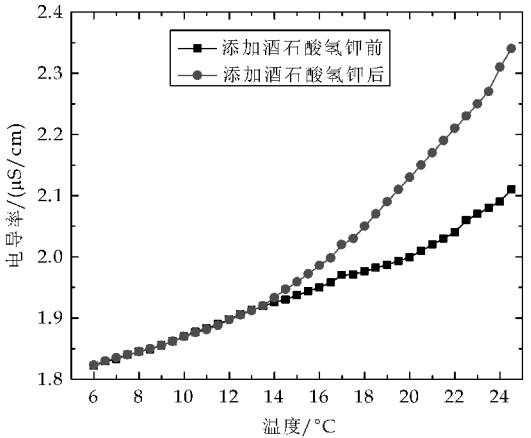


图 6 添加酒石酸氢钾前后皂土澄清过的枣酒的电导率与温度的关系

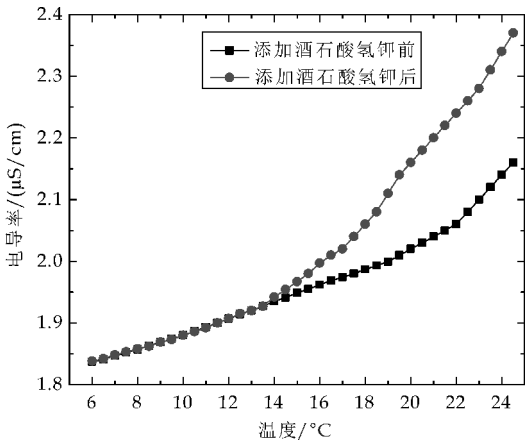


图 7 添加酒石酸氢钾前后壳聚糖澄清过的枣酒的电导率与温度的关系

果酒稳定性受多方面影响,主要是由生物稳定性与非生物稳定性所决定,生物稳定性主要包括果酒中所含微生物与蛋白质等有机成分的影响,非生物稳定性主要包括氧破败、铁破败、铜破败等的影响^[14].孙建平^等^[15]对酒石稳定性的影响因素进行了初步探究,得出葡萄酒中多糖成分以及蛋白也会影响酒石的稳定性.在实际生产中发现同一批枣酒在零下 10℃左右可出现浑浊,而在 10℃室温下却不出现浑浊沉淀,这首先可以肯定该酒 10℃左右是酒石和蛋白稳定的.这种现象不能用饱和温度予以解释,其可能的原因是酒中酒石、蛋白质等大分子物的溶解度与温度有关,低温溶解度小而产生沉淀,高温溶解度大则不会产生沉淀,故这样的酒中酒石和蛋白质是稳定的.但是,相反的情况有时也有,在低温下不形成沉淀,而在温度有较大变化时,如 30℃或以上时也形成沉淀,其中原因可能是高温使有些温度敏感蛋白质或高分子物质变性发生沉淀,还有在较高温度下分子有较大的动能和较多的碰撞次数,导致颗粒之间聚集而产生沉淀.

基于以上原因,在采用饱和温度判断酒的稳定性时,需对于酒中的过量蛋白质予以去除,且用三氯乙酸检验酒的蛋白稳定性,蛋白稳定合格的酒用饱和温度判断酒的酒石稳定性才是可靠的,即采用饱和温度是判断酒在贮藏中是否会产生酒石和沉淀的可靠方法.酒浑浊机理非常复杂,影响酒的沉淀稳定性的因素也很多,这方面还有大量工作要做.

2.2.3 总酸度、糖度及 pH 对电导率的影响

张新杰^等^[16]对葡萄酒浑浊与沉淀的原因进行了研究,表明引起葡萄酒浑浊与沉淀的原因有很多,包括金属盐、酒石酸盐、蛋白及色素等.从理论上分析,酒的酸度或 pH 值是影响酒的沉淀稳定性的主要因素,这是由于 pH 值影响酒中各种离子的带电状态和存在形式,影响酒中蛋白质表面电荷等.但从表 2 和表 3 中可以看出,总酸度与酒的电导率没有一定的对应关系.如果酒中形成浑浊的物质是金属盐,那么酸度高,pH 值低其溶解度大,酒中离子数较多,电导率也就大,反之亦然.但表 2 的数据没有这样的对应关系,说明酒中浑浊不是由于金属盐或酒石酸盐的形成引起的,而是由蛋白质等生物大分子的絮凝形成的.另外,酒中的酸属于有机弱酸,酸浓度与酒中的离子浓度没有线性关系,其关系式如下:

$$[H^+]=(K_a\cdot c)^{1/2}$$

(1)

式(1)中:[H⁺]表示氢离子浓度,K_a表示酸平衡常数,其大小表示其酸的强弱,c 为酸的浓度,所以酸度大幅度提高不一定离子浓度也随之成相

应倍数提高,其电导率也不一定大幅度提高.酒中有十几种氨基酸和有机酸,它们构成一个复杂的、缓冲能力很强的缓冲体系,其 pH 随酸浓度的变化较小,离子浓度变化也较小,这就决定了酸的浓度与电导率之间没有明显的线性关系,其变化似乎没有规律.

表 2 地下酒库未澄清酒的电导率和总酸度、总糖度及 pH 测定

测定项目	酒样 1	酒样 2	酒样 3	酒样 4	酒样 5	酒样 6	酒样 7	酒样 8
消耗 NaOH 的体积/mL	14.24	13.00	8.00	12.50	11.29	8.30	12.00	11.70
总酸度/(g/L)	5.33	4.86	2.95	4.66	4.20	3.06	4.47	4.36
总糖度/(°Brix)	11.9	10.0	6.3	11.2	11.0	7.2	11.3	6.6
pH	3.75	3.52	3.91	3.77	3.80	3.30	3.76	3.71
电导率/(μS/cm)	1 347	1 080	1 239	1 508	1 620	960	1 603	1 817

表 3 枣酒的电导率和总酸度、总糖度及 pH 测定

测定项目	原酒 1	原酒 3	调配未过滤	调配酒	调配 7	冷冻酒	无沉淀 1	无沉淀 2
消耗 NaOH 的体积/mL	11.60	12.31	10.49	13.56	9.30	12.64	8.00	13.50
总酸度/(g/L)	4.32	4.59	3.90	5.07	3.44	4.72	2.95	5.05
总糖度/(°Brix)	6.1	6.5	8.1	10.4	8.0	10.0	6.9	10.2
pH	3.66	3.66	2.72	3.13	3.22	3.63	3.29	3.06
电导率/(μS/cm)	1 689	1 685	890	896	658	1 862	796	924

随着 pH 值的变化,酒中蛋白质的表面电荷也会发生变化,从而影响酒的浑浊沉淀和稳定性.以酒的电导率值判断枣酒沉淀稳定性时需首先确定澄清酒的电导率值.从表 3 中可以看出,无沉淀的酒和调配酒电导率值都小于 1 000 μS/cm,pH 均小于或等于 3.3,总糖度在 6.9~10.2 之间,而原酒电导率一般大于 1 500 μS/cm,因此可以得到初步结论,酒的电导率小于 1 000 μS/cm 的酒沉淀稳定性好,储放过程中酒体稳定.

3 结论

(1)在相同条件下,用三种不同的澄清剂明胶、皂土、壳聚糖对枣酒进行澄清时,明胶的澄清效果不太明显,皂土和壳聚糖的澄清效果比较好.明胶的添加量为 0.8 g/L 时,澄清效果最好,澄清度可达 88.8%;皂土添加量为 7.0 g/L 时,澄清效果最好,澄清度可达 94.0%;壳聚糖添加量为 1.2 g/L 时,澄清效果最好,澄清度可达 94.4%.

(2)在枣酒蛋白稳定的情况下,沉淀稳定性好的枣酒,其饱和温度(T_{sat})为 13℃,T_{sat}>13℃的枣酒储藏过程中稳定性差,产生沉淀,而 T_{sat}≤13℃的枣酒其储藏稳定性好.

(下转第 131 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0126-06

卵清白蛋白水解及抗氧化肽制备工艺研究

薛海燕, 王战勇, 宋宏新, 李 珊

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:卵清白蛋白是蛋清中主要的过敏原之一,采用胃蛋白酶水解可降低其过敏原性.本研究通过制备卵清白蛋白抗氧化活性多肽,以 DPPH 自由基清除率和水解度为指标,考察了底物质量分数、酶解时间、加酶量等因素对卵清白蛋白多肽抗氧化活性的影响.正交试验结果表明,胃蛋白酶的最佳水解条件为底物质量分数 4%、酶解时间 5 h、加酶量 9 000 U/g,在此条件下卵清蛋白的水解度和 DPPH 自由基清除率均达到最大,分别为 83.9%和 89.2%.该条件下获得的卵清蛋白水解液可作为抗氧化剂或富含多种氨基酸的白蛋白营养液,在食品、医药等领域具有广泛的应用前景.

关键词:卵清白蛋白;胃蛋白酶;抗氧化活性;水解度

中图分类号:TS201.1 **文献标志码:**A

Preparation and antioxidant activity of peptides derived from ovalbumin

XUE Hai-yan, WANG Zhan-yong, SONG Hong-xin, LI Shan

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

Abstract: Ovalbumin was one of the major allergen in egg white. And the pepsin hydrolysis can reduce allergens. In the work, peptides with antioxidant activity were prepared from ovalbumin by using DPPH radical scavenging activities and degree of hydrolysis as index. The influence of substrate concentration, enzymolysis time, and enzyme concentration on the antioxidant activity of peptides was also researched. Orthogonal experiment showed the most suitable condition of alkaline protease to hydrolyze ovalbumin was substrate concentration of 4%, enzymolysis time of 5 h, alkaline protease of 9 000 U/g, respectively. Under the conditions, DPPH radical scavenging rates and degree of hydrolysis were 89.2% and 83.9%, respectively. So ovalbumin hydrolysates can be used as antioxidant and albumin nutrient containing amino acids, which can be widely applied in food, medicine, and other fields.

Key words: ovalbumin; pepsin; antioxidant activity; degree of hydrolysis

* 收稿日期:2016-03-28

基金项目:国家自然科学基金项目(31301405); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013KTZB02-02-05(2)); 陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1088); 西安市科技计划项目(CXY1434(4))

作者简介:薛海燕(1979—),女,陕西兴平人,副教授,博士,研究方向:食品营养与安全

0 引言

卵白蛋白(Egg Albumin)是一种磷酸糖蛋白质,其含量占蛋清总蛋白质的54%,是蛋清中最主要的蛋白质^[1],由386个氨基酸残基组成,相对分子质量约为45 000,等电点为4.5^[2]。卵白蛋白营养价值较高、加工与生物学性能良好,具有典型的蛋白质胶凝、乳化和起泡等功能特性,可在食品加工中赋予食品特殊的口感和风味。此外,还在免疫研究和动物细胞培养及抗体制备中具有重要作用^[3,4]。

卵白蛋白经酶水解后形成多种活性肽,如增强免疫、抗氧化、抗高血压、抗肿瘤、抗菌和抗病毒等多种生理活性,其中抗氧化活性肽是研究最多的活性肽之一^[5,6]。已有报道证实抗氧化肽还具有抗癌、抗诱导、抗血栓、抗衰老和疲劳等多种生物活性^[7,8],并能有效清除体内过剩的自由基,保护线粒体和细胞的正常结构及功能,抑制油脂氧化和螯合金属离子^[9,10]。Davalos等^[11]研究发现卵白蛋白经胃蛋白酶水解后,可得到四种抗氧化肽,并且这4种抗氧化肽序列均包含于卵白蛋白序列中。

卵白蛋白分子由386个氨基酸残基组成,其中50%以上为疏水氨基酸。胃蛋白酶能作用于芳香族氨基酸(Leu、Asp、Glu)或其它疏水性氨基酸的羧基和氨基形成的肽键,而Leu和Glu残基与多肽的抗氧化相关^[12]。因此,本研究采用胃蛋白酶酶解卵清蛋白,探讨了其酶解获得抗氧化活性肽的最佳工艺条件,可为酶解卵白蛋白产生活性肽的生产工艺提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

(1)主要材料:卵清蛋白 A5253(纯度62%~88%),Sigma公司;胃蛋白酶(酶活 $\geq 3\ 000\ \text{U/g}$),Sigma公司;二苯基苦基苯肼(DPPH,分析纯),Sigma公司;无水乙醇、氢氧化钠、盐酸等,均为分析纯,天津天力化学试剂有限公司。

(2)主要仪器:752型紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;HC-3081型高速冷冻离心机,安徽中科中佳仪器有限公司;PHS-3C型pH计,北京赛多利斯仪器有限公司;HH-1型恒温水浴锅,常州国华电器有限公司;GL-802B型台式真空泵,江苏其林贝尔仪器制造有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 卵清蛋白的提取

(1)鸡蛋蛋清液的制备

在流水下去除蛋壳表面异物,打蛋分离蛋清与蛋白,搅拌至蛋清无泡沫。分别取10 mL的蛋清液6份,分别不加水、加1倍、加2倍、加3倍、加4倍、加5倍体积的蒸馏水进行稀释。

(2)盐析

在室温下,分别向6份蛋清液中加入等体积的饱和硫酸铵溶液(即50%饱和硫酸铵)进行盐析,静置1 h后在5 000 r/min下离心20 min,去除沉淀,将上清液pH调至4.6,去除其中卵白蛋白和卵粘蛋白,放置于冰箱中4℃过夜,将上清液在5 000 r/min下离心20 min,去除上清,留沉淀。

(3)超滤

将沉淀用水溶解,采用两步法超滤。第一步:采用50 kDa膜超滤,透过液作为第二步原料;第二步:用30 kDa膜超滤,保留浓缩液,冷冻干燥后得卵白蛋白产物,操作压力控制在20~40 psi。用0.1 mol/L的氯化钡溶液检验是否完全去除硫酸铵。

1.2.2 胃蛋白酶的水解方法

用pH7.4的pbs缓冲液100 mL溶解3 g卵清蛋白→用盐酸调pH至1.8→将样品置于37℃水浴锅里→待样品温度升至酶解温度时加酶→酶解一定时间→用1 mol/L氢氧化钠调pH至5.0灭酶→离心(3 000 r/min,20 min)→取上清液待测。

1.2.3 胃蛋白酶水解因素的考察

在反应温度37℃、pH 2.0时,改变底物质量分数4%、酶解时间4 h、加酶量8 000 U/g等三者中的一个,保持其余两个值不变,将时间调整为3 h、4 h、5 h、6 h、底物浓度调整为2%、3%、4%、5%、加酶量调整为7 000 U/g、8 000 U/g、9 000 U/g、10 000 U/g,来测定这三个条件对DPPH自由基清除率和水解度的影响。

1.2.4 检测方法

(1)DPPH自由基清除率的测定

抗氧化活性可通过测定DPPH自由基清除率^[13]来实现。即用100 mL无水乙醇溶解10 mg DPPH得到储备液,避光保存。使用时,稀释4倍得 $6.5 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ 的DPPH溶液,另将待测抗氧化剂配制系列溶液。

对照组:2.5 mL的 $6.5 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ DPPH乙醇溶液+0.5 mL蒸馏水;样品:2.5 mL的 $6.5 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ DPPH乙醇溶液+0.5 mL样液;空白组:2.5 mL无水乙醇溶液+0.5 mL样液。

各组反应10 min后用1 cm比色皿在517 nm下测定其吸光值。重复测定3次,结果取平均值。然

后按式(1)计算:

清除率(%)=[1-(A_i-A_j)/A₀] \times 100% (1)

式(1)中:A₀—对照组吸光值;A_i—样液吸光值;A_j—未加 DPPH 的空白组吸光值.

(2)蛋白水解度的测定

蛋白水解度按式(2)进行计算:

蛋白水解度(%)=(氨基态氮/总氮) \times 100% (2)

式(2)中:氨基态氮采用甲醛滴定法^[14]测定,总氮采用微量凯氏定氮法^[15]测定.

(3)SDS-PAGE 电泳鉴定

将提取的卵清蛋白采用 12%分离胶、5%浓缩胶的 SDS-PAGE 电泳鉴定纯度.

1.2.5 胃蛋白酶水解制备抗氧化活性肽的正交试验优化

以底物质量分数、酶解时间、加酶量为考察因素,以 DPPH 自由基清除率和水解度为指标,选取两个水平,进行 L₄(2³)正交试验,以确定胃蛋白酶水解卵白蛋白的最佳工艺条件,并对最优组合进行验证实验.

表 1 正交试验因素水平表

水平	A 底物质量 分数/%	B 酶解 时间/h	C 加酶量 /(U/g)
1	3	4	8 000
2	4	5	9 000

2 结果与分析

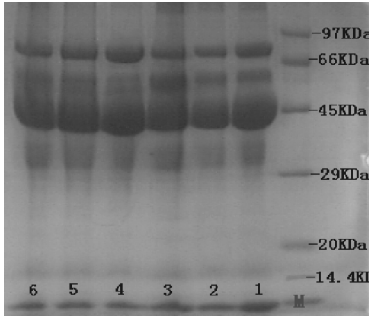
2.1 卵白蛋白的提取结果

硫酸铵是蛋白质盐析时常用的中性盐,其浓度对蛋白质溶解度具有显著影响. pH 是影响盐析的主要因素,当盐溶液 pH 为蛋白质等电点时,蛋白质溶解度最低,最易沉淀析出. 鸡蛋清中的主要蛋白质除卵白蛋白外,还有卵转铁蛋白、卵类黏蛋白、卵粘蛋白、溶菌酶等.

实验中,将盐析离心后的上清液 pH 调至 4.6,使卵白蛋白和卵粘蛋白达到等电点沉淀下来,两者的等电点分别在 4.5~4.8 和 4.5~5.1. 盐析后采用两步超滤来去除杂蛋白和硫酸铵,第一步选用 50 kDa 超滤膜可除去抗生物素蛋白、卵粘蛋白、卵转铁蛋白、丝氨酸蛋白酶抑制剂、G3 卵球蛋白等分子量在 50 kDa 以上的蛋白质,而卵白蛋白(45 kDa)、溶菌酶(14.3 kDa)进入透过液中,成为第二步超滤的原料;第二步选用 30 kDa 超滤膜可去除溶菌酶和硫酸铵,从而保留了卵白蛋白.

采用半饱和硫酸铵两步盐析法提取出的卵白蛋白,在进行透析去除硫酸根离子后,再进行 SDS-

PAGE 电泳鉴定,其结果如图 1 所示. M 为标准低分子量蛋白,相对分子量为 14 400~97 000. 6 个样品的条带均集中在 45 kDa 附近,而卵白蛋白分子量为 45 kDa,所以提取出的蛋白质就是卵白蛋白;66 kDa 到 97 kDa 之间的条带可能是一些分子量较大的蛋白没有被完全除去的缘故;第四泳道 45 kDa 主条带很清晰,45 kDa 到 66 kDa 的明显被去除,卵类黏蛋白和卵粘蛋白的分子量分别为 23 kDa 和 2.8 kDa 都被明显除去. 综合比较,稀释 3 倍时的分离效果较好.



标有数字 1、2、3、4、5、6 的 6 列依次是不加蒸馏水、加 1 倍、加 2 倍、加 3 倍、加 4 倍、加 5 倍体积蒸馏水的蛋清液经盐析、透析后的样品蛋白液.

图 1 卵清蛋白的纯化 SDS-PAGE 电泳图

2.2 不同水解条件对 DPPH 自由基清除率和水解度的影响

2.2.1 胃蛋白酶酶解底物质量分数的影响

胃蛋白酶水解度随底物质量分数的增加呈上升趋势,当底物质量分数在 4%~5%时,水解度增长趋于平缓,如图 2 所示. 这表明当底物质量分数超过 4%时,酶的催化能力已经饱和,再增加底物浓度,其反应速率也不会再有所增加. 故选择底物质量分数为 4%,以进行后续实验.

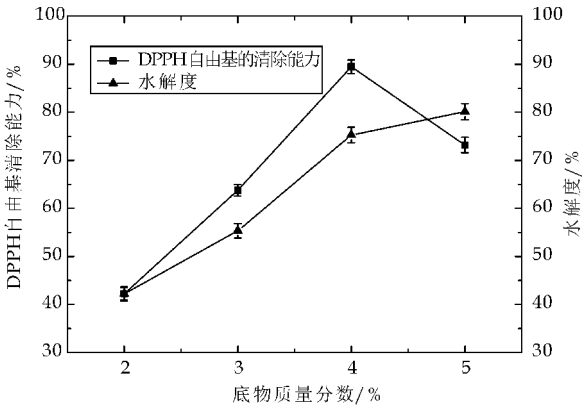


图 2 底物质量分数对 DPPH 自由基清除率和水解度的影响

2.2.2 胃蛋白酶酶解时间的影响

如图 3 所示,在酶解时间为 4 h,时 DPPH 自

由基清除能力达到 85.0%。在反应开始时,胃蛋白酶与底物充分结合使 DPPH 自由基清除能力和水解度均快速增大;在 4 h 后,水解度依然增加,但 DPPH 自由基清除能力却在下降,表明抗氧化肽活性与片段长度相关,水解度增加,水解促使多肽变短,导致了 DPPH 自由基清除能力下降。综合考虑其它因素,可选择 4 h 进行后续实验。

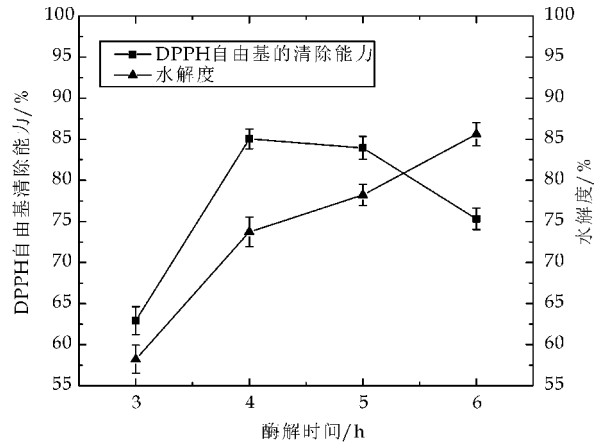


图 3 酶解时间对 DPPH 自由基清除率和水解度的影响

2.2.3 胃蛋白酶酶解加酶量的影响

如图 4 所示,当底物一定时,初始随加酶量的增加,水解度增加较快,在加酶量为 8 000 U/g 时, DPPH 自由基清除能力达到 86.3%。随着水解度提升多肽的含量增加,但具有抗氧化活性的多肽却减少,说明抗氧化活性肽具有特定结构和分子量;此外,已有研究报道^[16],当酶量过高时,会导致酶本身的水解作用增强,也会阻碍酶对底物的水解。因此,综合考虑,可选择加酶量为 8 000 U/g,以进行后续实验。

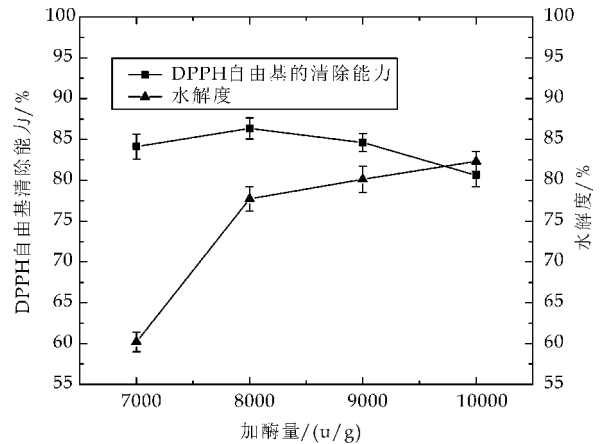
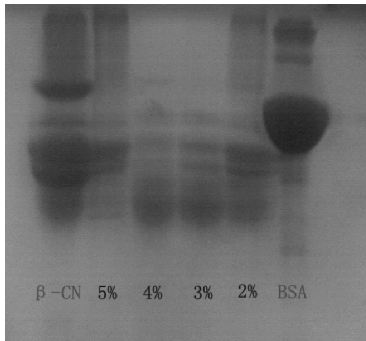


图 4 加酶量对 DPPH 自由基清除率和水解度的影响

2.2.4 卵清蛋白水解物的电泳分析

不同底物质量分数水解物的电泳分析如图 5

所示。由图 5 可知,四种酶解液的分子量分布均有不同程度地降低,其中,当底物质量分数为 4%时,水解物分子量小于 27 kDa 的分布更为集中,分子量相对较小。和单因素实验酶解底物质量分数 4%的结果相符合,即水解物的 DPPH 自由基清除能力和水解度均较高。



β -CN 为 β 酪蛋白;5%、4%、3%、2% 分别代表水解液的底物质量分数;BSA 为牛血清白蛋白

图 5 胃蛋白酶酶解液电泳图谱

2.3 正交试验结果

根据单因素实验结果设计正交试验,所得正交试验结果分析见表 2 所示。

表 2 正交试验结果

试验号		A	B	C	DPPH 自由基清除率/%	水解度/%
清除率	1	1	1	1	65.8	52.3
	2	1	2	2	72.2	67.5
	3	2	1	2	84.4	83.8
	4	2	2	1	79.5	82.2
水解度	K_1	137.98	150.19	145.32	$A>C>B$	
	K_2	163.87	151.66	156.53		
	R	12.95	0.74	5.61		
	K_1'	119.77	136.1	134.45	$A>C>B$	
	K_2'	165.99	149.66	151.31		
	R	23.11	6.78	8.43		

由表 2 可知,通过极差分析得到影响 DPPH 自由基清除能力和水解度各因素的先后顺序均为 $A>C>B$,即底物质量分数 $>$ 加酶量 $>$ 酶解时间。由 R 值比较可以看出,影响卵白蛋白 DPPH 自由基清除率和水解度的最优组合均为 $A_2B_2C_2$,即底物质量分数为 4%、酶解时间 5 h、加酶量为 9 000 U/g。该组合在表中未涉及,经过实验验证测得该条件下 DPPH 自由基清除率和水解度分别为 89.2%、83.9%。因此,确定最佳组合为 $A_2B_2C_2$ 。

2.4 验证实验

采用底物质量分数 4%、酶解时间 5 h、加酶量 9 000 U/g 的酶解条件进行验证实验,其结果见表 3 所示。

表 3 验证实验结果

实验编号	1	2	3	平均值
DPPH 自由基清除率/%	88.8	89.2	89.5	89.2
水解度/%	84.1	83.9	83.9	83.9

在底物质量分数 4%、酶解时间 5 h、加酶量 9 000 U/g 条件下,胃蛋白酶水解卵白蛋白的 DPPH 自由基清除率达到 89.2%、水解度为 83.9%。自由基清除率高于其它实验组,因此,此条件为最佳酶解工艺条件。

3 讨论

蛋清和蛋黄中都存在过敏原,但主要存在于蛋清中^[17]。本实验通过胃蛋白酶水解卵清蛋白制备抗氧化活性肽,一方面可降低蛋清过敏性,另一方面可产生抗氧化活性肽。从鸡蛋中提取卵清蛋白并水解,水解物水解度高,可作为食品添加剂应用于食品加工中。

毕井辉等^[18]通过不同的蛋白酶处理卵清蛋白后得到水解物,并检测其水解度,五种不同的酶的水解度最大值基本都保持在 20%左右;徐明生和沈勇根等^[19,20]用胃蛋白酶水解卵白蛋白,均得到了 3 个抗氧化活性多肽,分子量集中在 450 左右,超氧阴离子和羟基自由基的清除率分别为 45%和 56%;Tanzadehpanah 等^[21]利用胃蛋白酶水解鸵鸟蛋清获得一个 12 肽,此多肽具有较强的抗氧化活性,在 20 μg/mL 时,亚油酸自氧化抑制率为 86.4%,在 200 μg/mL 时,DPPH 自由基的清除率达到 81%。有研究认为 C⁻ 或 N⁻ 末端的疏水性 Leu 能够促进多肽与脂肪酸之间的相互作用,进而起到抗氧化作用^[22];Chen 等^[23]用不同的酶酶解鸡蛋蛋清,发现水解产物的抗氧化性受水解时间和酶类型的影响;郑云等^[24]选用四种蛋白酶水解卵清蛋白,通过正交试验最终确定中性蛋白酶为水解的最佳用酶,且水解度可达到 81.3%;唐文婷等^[25]采用胃蛋白酶和胰蛋白酶复合水解,对其水解产物进行了体外抑菌实验和抗氧化能力测定,其 DPPH 自由基清除能力达到了 85%左右;蒋雪薇等^[26]研究了不同因素对卵白蛋白水解的影响,其水解度到达 50.1%;本实验通过优化胃蛋白酶水解条件,得到了相对较高的 DPPH 自由基清除率和水解度。

4 结论

胃蛋白酶对卵白蛋白的水解能力较强,通过优化得出了卵白蛋白经胃蛋白酶水解得到抗氧化活性肽的最佳工艺条件为:底物质量分数 4%、酶解时间 5 h、加酶量 9 000 U/g。此时,DPPH 自由基

清除率和水解度分别为 89.2%和 83.9%。

参考文献

[1] 麻小娟.糖基化对卵白蛋白的构象及其抗原性和过敏原性的影响[D].南昌:南昌大学,2011.

[2] Huntington J A,Stein P E. Strueture and properties of ovalbumin[J]. Journal of Chromatography B,2001,756 (1-2):189-198.

[3] Masayuki Y,Nobuyuki, Masaaki H. Crystal structure of Sovalbumin as a non-loop-interted thermostabilized serpin form[J]. Journal of Biological Chemistry,2003,278(37): 35 524-35 530.

[4] Mine Y,Noutomi T,Haga N. Emulsifying and structural properties of ovalbumin[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,1991,39(3):443-446.

[5] 李 勇.生物活性肽研究现况和进展[J]. 食品与发酵工业,2007,33(1):3-8.

[6] 任娇艳,赵谋明,崔 春,等.草鱼源抗氧化肽的响应面法优化制备及活性评价[J]. 食品工业科技,2009,30(7):69-73.

[7] 张 昊,任发政.天然抗氧化肽的研究进展[J]. 食品科学,2008,29(4):443-447.

[8] 陈星星,胡 晓,李来好,等.抗疲劳肽的研究进展[J]. 食品工业科技,2015,36(4):365-369.

[9] 裴小平,唐道邦,肖更生,等.抗氧化肽制备的应用现状及趋势[J]. 食品工业科技,2009,30(2):319-322.

[10] 黄 明,王璐莎.动物蛋白源抗氧化肽的研究进展[J]. 中国农业科学,2013,46(22):4 763-4 773.

[11] Davalos A,Miguel M,Bartolome B,et al. Antioxidant activity of peptides derived from egg white proteins by enzymatic hydrolysis[J]. J Food Prot,2004,67(9):1 939-1 944.

[12] 王俊杰,赵 燕,涂勇刚,等.蛋源性抗氧化肽研究进展[J]. 食品工业科技,2014,35(2):358-363.

[13] Heo S. J,Park E. J, Lee K. W, et al. Antioxidant activities of enzymatic extracts from brown seaweeds[J]. Biore-source Technology,2005,96:1 613-1 623.

[14] 宁正祥.食品成分分析手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998:120-121.

[15] GB/T 5009. 5-2010,食品中蛋白质的测定[S].

[16] 翟瑞文,李雁群,陈子林,等.玉米面筋的酶水解[J]. 食品工业,1997(3):7-8.

[17] Anet J,Black J F,Baker R S, et al. Allergens in the white and yolk of hen's egg: A study of IgE binding by egg proteins[J]. International Archives of Allergy and Applied Immunology,1985,77(3):364-371.

[18] 毕井辉,汪何雅,钱 和,等.不同酶处理对鸡蛋清中卵白蛋白致敏性的影响[J]. 食品工业科技,2012,33(19):72-75.

[19] 徐明生.鸡蛋卵白蛋白酶解物抗氧化肽研究[D]. 西安:陕西师范大学,2006.

[20] 沈勇根,徐明生,尹忠平,等.卵白蛋白抗氧化肽分离与纯

化[J]. 中国食品学报,2011,8(11):16-22.

[21] Tanzadehpanah H, Asoodeh A, Chamani J. An antioxidant peptide derived from ostrich(*struthio camelus*) egg white protein hydrolysates[J]. *Food Res Int*, 2012, 49(1):105-111.

[22] Ranathunga S, Rajapakse N, Kim S K. Purification and characterization of antioxidative peptide derived from muscle of conger eel(*conger myriaster*)[J]. *Eur Food Res Technol*, 2006, 222(3-4):310-315.

[23] Chen C, Chiy J, Zhao M Y, et al. Purification and identification of antioxidant peptides from egg white protein hydrolysate[J]. *Amino Acids*, 2012, 43(1):457-66.

[24] 郑云,蔡木易,范慰慰. 蛋清白蛋白酶解工艺的研究[J]. *食品与发酵工业*, 2005, 31(12):69-71.

[25] 唐文婷,张晖,王立,等. 卵白蛋白水解产物的抗菌性及抗氧化性[J]. *食品与生物技术学报*, 2014, 33(3):241-247.

[26] 蒋雪薇,罗晓明,刘永乐. 酶解卵清蛋白条件的研究及其应用[J]. *食品与机械*, 2002(1):24-25.

【责任编辑:晏如松】

(上接第 125 页)

(3) 室温沉淀稳定性好的枣酒其电导率为 $1\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$, 其 $\text{pH} \leq 3.3$, 电导率 $\geq 1\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $\text{pH} > 3.3$, 枣酒沉淀稳定性差, 而 $\text{pH} \leq 3.3$, 电导率 $\leq 1\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 的枣酒在输送和室温保存过程中是稳定的。

实验发现有时电导率大于 $1\,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 的酒在室温储藏中并没有产生沉淀, 其沉淀稳定性好, 同样的结论在葡萄酒电导率测定中也发现过, 因此, 通过酒的饱和温度和电导率判断酒的沉淀稳定性还有大量工作要做。

参考文献

[1] 张采, 李佳, 张永清, 等. 大枣化学成分研究概况[J]. *中国现代中药*, 2011, 13(11):49-51.

[2] 牛育林, 李记明. 葡萄酒酒石稳定性的研究[J]. *葡萄栽培与酿酒*, 1998(4):9-11.

[3] 刘建华, 刘涛, 刘振来, 等. 葡萄酒的冷稳定工艺研究[C]//第二届国际葡萄与葡萄酒学术研讨会论文集. 天津:中法合营王朝葡萄酿酒有限公司, 2001:149-152.

[4] 刘振来, 吕小龙, 吴军, 等. 葡萄酒生产中酒石稳定性测定方法研究[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2008(4):12-15.

[5] 邢凯, 张春娅, 张美玲, 等. 总酸、pH 值与红葡萄酒稳定

性的关系[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2004(5):13-14.

[6] 王谦, 宋桂庆. 几种澄清剂对茯苓发酵酒的澄清效果比较研究[J]. *酿酒科技*, 2007(6):68-69, 72.

[7] 任琪, 寻华凤, 程江华, 等. 枣酒发酵工艺条件的研究[J]. *中国酿造*, 2009, 28(5):167-170.

[8] 郭秋实, 刘建书, 李志西. 不同澄清剂对枣酒澄清效果的比较[J]. *中国酿造*, 2012, 31(4):98-101.

[9] 丁筑红, 王淮生, 谭书明, 等. 壳聚糖、皂土澄清剂对发酵酒澄清作用的研究[J]. *中国酿造*, 2005, 24(11):11-15.

[10] 杨春哲, 冉艳红, 黄雪松. 果酒稳定性综述[J]. *中国酿造*, 2000, 19(3):9-13.

[11] 陈彦雄, 潘陆霞. 河西走廊地区葡萄酒中酒石酸盐稳定性初探[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2009(11):58-60.

[12] 郝新峰. 预测葡萄酒酒石酸氢钾稳定性的新方法[J]. *酿酒科技*, 2003(1):70-71.

[13] 吕振荣, 王君勇. 电导率法检验葡萄酒的冷稳定性[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2008(6):12-15.

[14] 李东, 左勇, 祁峰, 等. 桑椹果酒稳定性研究[J]. *江苏农业科学*, 2015, 43(3):253-255.

[15] 孙建平, 潘秋红, 于庆泉, 等. 葡萄酒酒石稳定评判指标及其影响因素初探[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2006(1):7-10, 15.

[16] 张新杰, 王记侠, 任玉华, 等. 葡萄酒浑浊与沉淀的原因及其预防[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2008(1):52-55.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0132-06

土豆切片热风冷冻联合干燥工艺研究

徐英英¹, 赵哲¹, 袁月定², 袁越锦¹

(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:为获得土豆切片热风冷冻联合干燥最佳工艺参数,以切片厚度、热风温度、真空度和中间转换点含水率为试验因素,以干燥时间、复水比为试验指标,通过试验研究了土豆的热风冷冻联合干燥特性,建立了联合干燥的数学回归方程,优化得到土豆切片联合干燥最佳的工艺参数,即:热风温度 63 ℃,切片厚度 3 mm,中间含水率 36%,真空绝对压力 40 Pa. 该条件下干燥时间为 12.2 h,制品复水比为 4.7.

关键词:土豆切片; 联合干燥; 响应曲面分析; 冷冻

中图分类号:TS255.3 **文献标志码:**A

Experiments on drying of potato slices by combination of hot-air and vacuum freeze

XU Ying-ying¹, ZHAO Zhe¹, YUAN Yue-ding², YUAN Yue-jin¹

(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:In order to obtain the optimal technological parameter of the potato drying by combination of hot-air and vacuum freeze,the effects of hot-air temperature, slice thickness,vacuum and intermediate moisture on the drying time and rehydration ratio were explored. According to the description of the above studies the hot air and freeze vacuum combination drying characteristics,the mathematical regression equation of combined drying was established. The optimal technological parameter of the potato drying is:the hot air temperature of 63 ℃,the slice thickness of 3 mm,the intermediate moisture of 36%,the vacuum of 40 Pa. At this drying condition,the drying time is 12.2 hours and the rehydration ratio is 4.7.

Key words:potato slices; combined drying; response surface analysis; freeze

0 引言

土豆又称马铃薯,它是继玉米、小麦之后的全球第三大粮食作物,其营养含量丰富、抗病虫害能力强、成活率高、产量大. 它含有丰富的 B 族维生素及大量的优质纤维素,还含有微量元素、氨基酸、

* 收稿日期:2016-02-06

基金项目:国家自然科学基金项目(51276105); 陕西省科技厅重大科技创新计划项目(2012ZKC-10-1)

作者简介:徐英英(1980—),女,河北保定人,讲师,研究方向:农业机械及农产品加工技术

蛋白质、脂肪和优质淀粉等营养元素^[1]。此外,土豆中还含有丰富的膳食纤维,有助于促进胃肠蠕动,可以治胃痛、疝肋、痢肿等疾病,具有抗衰老的功效^[2,3]。但新鲜土豆保存周期不宜太长,且一定要低温、干燥、密闭保存^[4]。

目前,土豆干燥的主要工艺形式有:冷冻干燥^[1,3]、热风干燥和微波干燥等^[5-8]。传统的热风干燥效率高、经济性好,但是干燥品质低、污染大^[9-12];冷冻干燥可使最终得到的产品不仅能保持原有的色、香、味、形,而且能最大限度的保存产品中的各种生理活性营养成分^[13,14]。但是冷冻干燥具有能耗高、设备昂贵、效率低,应用范围小,难以控制等缺陷^[15,16]。

为了提升干燥效率和干燥品质,将两种或两种以上不同的干燥方式组合在一起使用,称之为联合干燥。联合干燥是在不同的干燥阶段根据工艺需求采用不同的干燥方法,避免了单一干燥方法的局限性^[10,11]。迄今为止,将热风与冷冻干燥联合在一起应用于土豆片的脱水加工过程未见报道。因此,本研究拟选取热风温度、切片厚度、中间转换点含水率和真空度四个影响土豆联合干燥特性的主要因素,对其进行实验研究和参数优化,获得其最佳的干燥工艺参数,从而为土豆的大规模干制加工提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器设备

1.1.1 材料与试剂

新鲜土豆:购自西安某农贸市场;蔗糖,氯化钠,柠檬酸:食品级,天津博迪化工股份有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

热风干燥箱:CT-CIA 型,常州市名流干燥设备有限公司;电子天平:FA2204C 型,上海佑科仪器仪表有限公司;恒温干燥箱:DHG-9340A 型,上海市麦尚科学仪器公司;红外线快速水分测定仪:SFY-60 型,深圳市冠亚电子科技有限公司;冷冻干燥机:FD-1A-80 型,上海市比朗仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 实验设计

(1)工艺流程:鲜土豆→预处理(去皮清洗等)→切片→浸渍护色→热风干燥→真空冷冻干燥→干土豆片。

(2)单因素实验:选取切片厚度、热风温度、中

间转换点含水率及真空度四个主要影响因素,通过改变其中的一个因素值,控制另外三个因素值不变,讨论每个因素对干制土豆片干燥速率和复水比的影响。实验时每次称量 500 g 已处理好的土豆切片。

(3)二次回归正交旋转组合试验:运用 $L_{27}(3^4)$ 正交表进行土豆片的热风冷冻联合干燥试验,共进行 27 组试验,每组取土豆切片样品 500 g,土豆片试验后的最终含水率为 8%。以热风温度、中间转换点含水率、切片厚度及真空度为试验因素,取复水比(复水时间 5 h)和总干燥时间为响应值进行响应面分析试验。各因素水平及编码如表 1 所示。

表 1 试验因素水平及编码表

编码	热风温度 $x_1/^\circ\text{C}$	切片厚度 x_2/mm	中间转换点含 水率 $x_3/\%$	真空度 x_4/pa
+r	70	3	50	60
+1	66	4.5	46	56
0	60	6	40	50
-1	54	7.5	34	44
-r	50	9	30	40

1.2.2 实验指标

(1)含水率:根据 GB/T3543.6-1995 标准,取土豆切片样本若干(≥ 50 g),采用红外线烘干法测量,重复两次,即可得到样本的含水率。其含水率 X (w. b.) 计算公式为

$$X = \frac{m_t - m}{m_t} \tag{1}$$

式(1)中: m_t 为土豆片某时刻 t 的质量,g; m 为土豆片绝干质量,g。

(2)复水比:取干后土豆片若干投入 20 $^\circ\text{C}$ 纯水浸泡,之后每隔半小时取样称量,直至两小时内土豆切片的质量几乎不变为止。此时复水比为

$$R = \frac{W_t}{W_o} \tag{2}$$

式(2)中: W_o 为土豆片初始质量,g; W_t 为土豆片复水某时刻 t 的质量,g。

(3)干燥时间:将使土豆切片干燥到一定含水率时所需要的热风干燥时间和真空冷冻干燥时间相加,即可得到总的干燥时间。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 热风温度

图 1 所示分别为当切片厚度为 3 mm 时,在不同热风温度条件下土豆片的干燥曲线及复水比曲线。从图 1(a)中可以看出,随着热风温度的提高,

水分的蒸发速率加快,干燥曲线的斜率逐渐增大,土豆片干燥所需要的时间变短;从图 1(b)中可以看出由于热风温度的增大,土豆片复水比曲线逐渐变平坦,这主要是因为较高的温度破坏了土豆片内部的微观物理结构,即热风温度越高,干燥后的土豆片复水性越差.

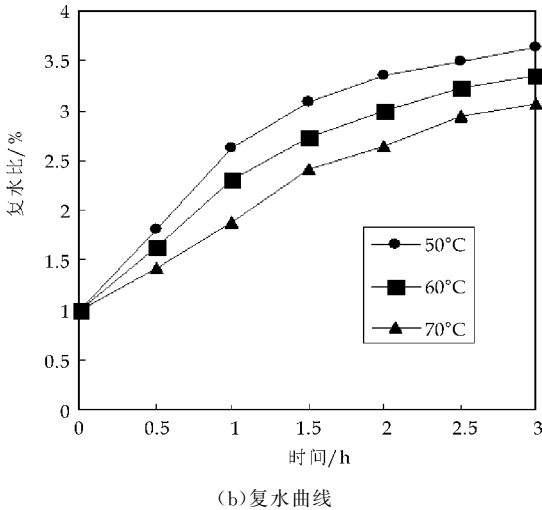
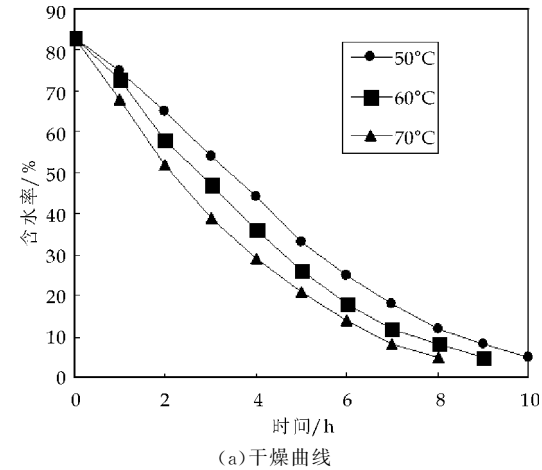


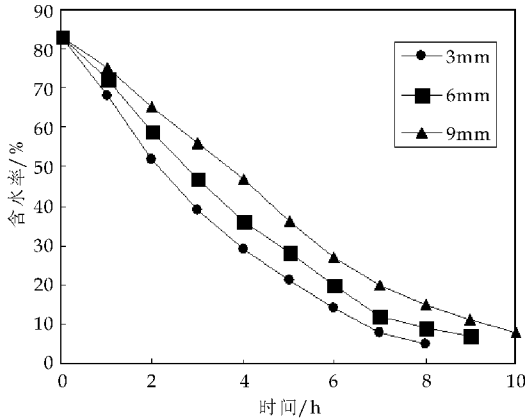
图 1 不同热风温度土豆片干燥曲线及复水曲线

2.1.2 切片厚度

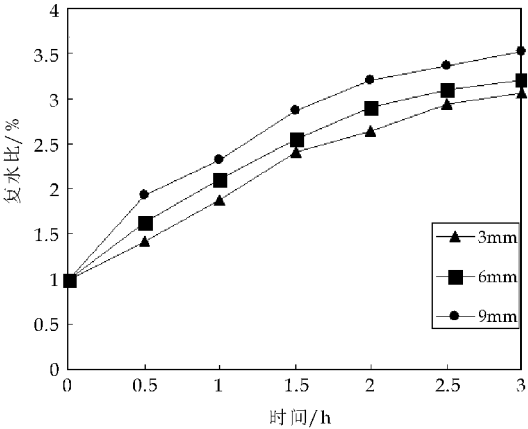
图 2 所示分别为当热风温度为 70 °C 时,在不同切片厚度条件下土豆片的干燥曲线及复水比曲线.从图 2(a)中可以看出,随着土豆切片厚度的增大,水分的蒸发阻力加大,干燥曲线的斜率逐渐减小,干燥所需的时间逐渐增长;同时从图 2(b)可看出,随着土豆切片厚度的增大,温度对土豆片内部微观物理结构的破坏性降低,土豆片的复水比曲线逐渐变陡峭,说明土豆片的厚度越大,干燥后的复水性越好.

2.1.3 中间转换点含水率

图 3 所示为当热风温度为 70 °C 时,切片厚度 3 mm 和真空度 20 Pa 时,在不同中间转换点含水

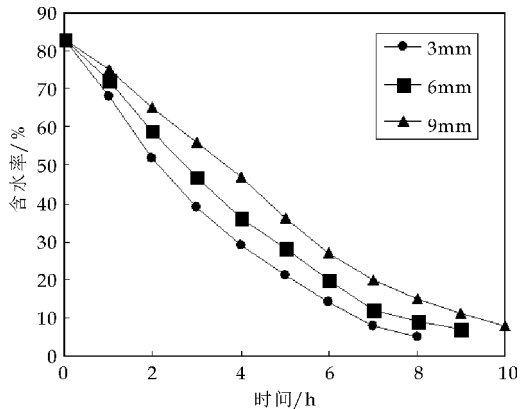


(a)干燥曲线



(b)复水曲线

图 2 不同切片厚度土豆片干燥曲线及复水曲线率下土豆片的联合干燥曲线及复水曲线. 由图 3 (a)可知,伴随中间转换点含水率的减小,冷冻干燥耗时大大减小,土豆片干燥曲线斜率增大,所需干燥时间减少;由图 3(b)可知,随着转换点含水率的减小,土豆片复水曲线却变得越来越平坦,即土豆片复水比随着转换点含水率的减小而减小,土豆片复水性品质变差,这主要是因为前期的热风干燥时间越长,对土豆片内部微观物理结构的破坏就会越大.



(a)干燥曲线

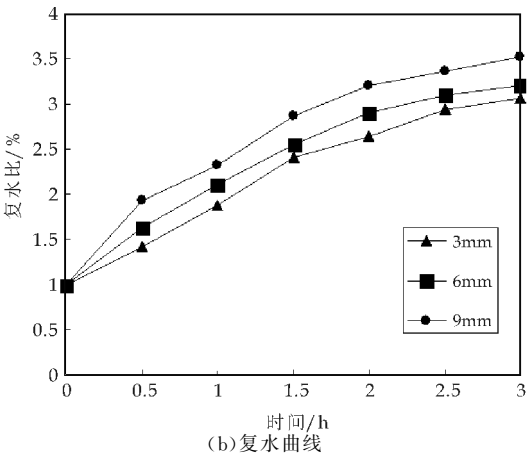
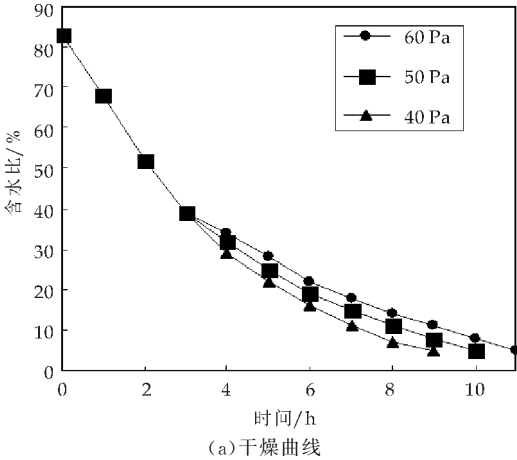


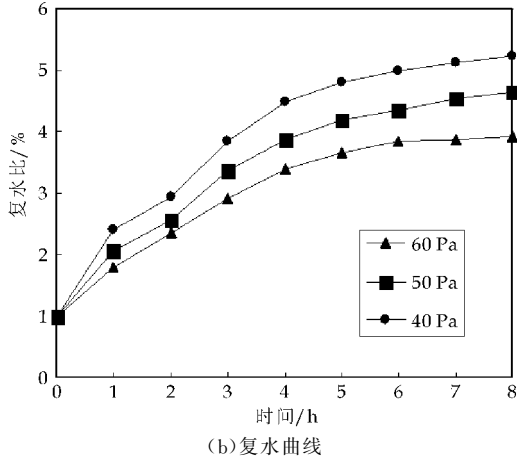
图 3 不同中间转换点含水率土豆片干燥曲线及复水曲线

2.1.4 真空度

图 4 所示分别为当热风温度为 70 ℃ 时,切片厚度为 3 mm 和中间转换点含水率为 40% 时,在不同真空度下土豆片的联合干燥曲线及复水曲线.从图 4(a)中可知,伴随真空度的增大,土豆片干燥曲线逐渐变得平坦,即所需的干燥时间增多;由图 4(b)可以看出,随着真空度的增大,土豆片的复水曲线斜率变小,即土豆片复水比随着冷冻真空度的增大而减小,土豆片的复水性变差.



(a)干燥曲线



(b)复水曲线

图 4 不同真空度土豆片干燥曲线及复水曲线

2.2 二次回归正交旋转组合试验

据表 1 因素水平及编码数据组合安排试验次序,进行试验得到的数据结果如表 2 所示,表中 x_1 — x_4 是试验因素的编码取值.取复水比、干燥时间为试验结果,进行回归分析,得到每个结果的回归方程,并且进行响应面分析.

表 2 正交旋转组合试验的设计及其结果

试验号	试验设计				试验结果	
	x_1	x_2	x_3	x_4	干燥时间 Y_1 /h	复水比 Y_2
1	1	1	1	1	10.00	3.712 4
2	1	1	1	-1	12.00	3.344 6
3	1	1	-1	1	8.00	3.514 5
4	1	1	-1	-1	11.00	3.123 6
5	1	-1	1	1	14.00	4.318 7
6	1	-1	1	-1	16.00	3.804 5
7	1	-1	-1	1	11.00	3.820 5
8	1	-1	-1	-1	13.00	3.610 1
9	-1	1	1	1	13.00	4.823 1
10	-1	1	1	-1	15.00	3.632 1
11	-1	1	-1	1	10.00	3.720 1
12	-1	1	-1	-1	12.00	3.412 3
13	-1	-1	1	1	17.50	5.323 4
14	-1	-1	1	-1	18.50	4.264 9
15	-1	-1	-1	1	15.50	4.540 1
16	-1	-1	-1	-1	17.00	3.947 1
17	1.546	0	0	0	9.50	3.327 5
18	-1.546	0	0	0	14.50	4.924 2
19	0	1.546	0	0	8.50	4.065 4
20	0	-1.546	0	0	15.00	5.865 3
21	0	0	1.546	0	14.00	6.279 5
22	0	0	-1.546	0	10.00	4.023 4
23	0	0	0	1.546	10.00	6.065 0
24	0	0	0	-1.546	14.00	4.059 6
25	0	0	0	0	12.00	4.802 3
26	0	0	0	0	12.00	4.812 5
27	0	0	0	0	12.00	4.790 2

2.2.1 回归分析

运用 SPSS 对试验数据进行回归计算分析,得到的干燥时间以及复水比的回归方程如下:

$Y_1 = 16.76 - 1.43X_1 - 1.93X_2 + 1.24X_3 - 1.07X_4 + 0.25X_1X_2 - 0.13X_1X_4 - 0.13X_2X_4 + 0.13X_3X_4 + 0.37X_1^2 + 0.26X_2^2 + 0.58X_3^2 + 0.37X_4^2$,由此方程得知,一次项的回归系数绝对值由大到小依次为 $b_2 > b_1 > b_3 > b_4$,说明切片厚度对干燥时间的影响最大,接着是热风温度,其次是中间含水率,影响最小的是真空压力.

$Y_2 = 6.294 - 0.33X_1 - 0.34X_2 + 0.34X_3 + 0.37X_4 + 0.039X_1X_2 - 0.082X_1X_3 - 0.1X_1X_4 + 0.1X_3X_4 - 0.58X_1^2 - 0.23X_2^2 - 0.15X_3^2 - 0.18X_4^2$,由此方程得知,一次项的回归系数绝对值由大到小依次为 $b_4 > b_2 = b_3 > b_1$,说明真空压力对复水比影响最大,接着是切片厚度和中间含水率,最后是热风温度.

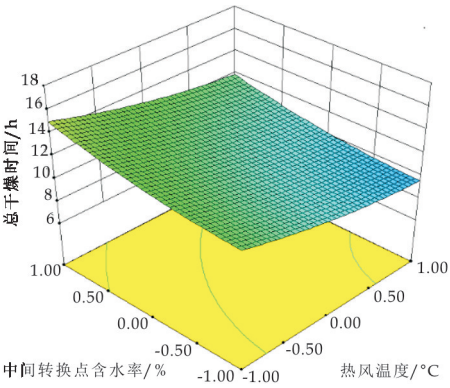
2.2.2 响应面分析

(1)干燥时间

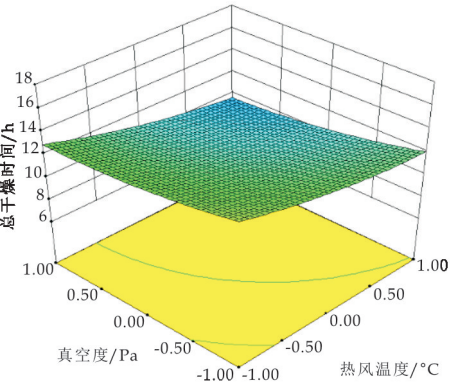
在热风温度、转换点含水率、切片厚度和真空度四个因素中,任取两个因素将其的因素水平置零,剩余的两个因素水平的变化对干燥时间的作用如图 5 所示.由图 5 可知,在土豆的干燥过程中,干燥时间会随着热风温度的增加而减小,但切片厚度、中间转化点含水率和真空度对干燥时间的影响与热风温度相反,干燥时间会随着它们的增大而增加.这是因为干燥过程中随着热风温度的升高土豆片中水分蒸发速率加快,使土豆片的干燥时间大大缩短;而切片厚度、中间转换点含水率和冷冻真空度的增大都会阻碍干燥过程中水分的蒸发,使得干燥时间大大增加.另外观察等高线可以看出热风温度和切片厚度,热风温度和真空度,切片厚度和真空度交互作用显著,其他各因素的交互作用均不显著.

(2)复水比

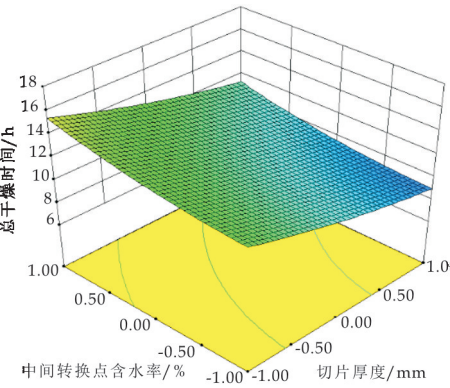
在热风温度、转换点含水率、切片厚度和真空压力四个因素中,任取两个因素将其的因素水平置零,剩余的两个因素水平的变化对复水比的作用如图 6 所示.由图 6 可知,土豆片的复水比数值的增加主要是由于切片厚度和中间转换点含水率的增大,因为伴随着它们数值的增大,干燥过程对土豆片细胞的损伤大大减小.另外,土豆片的复水比随着热风温度的增大先增加后减小,这主要是因为干燥过程中随着热风温度的增大,土豆细胞受损越来越严重,细胞渗透性越差.土豆片的复水比随着真空度的减小而增大,真空度越小,水分的饱和蒸汽压越低,这有利于水分在低温下蒸发,减少了对细胞壁的损害.另外观察等高线可以看出热风温度与切片厚度,真空度与中间转换点含水率交互作用显著,其他各因素的交互作用均不显著.



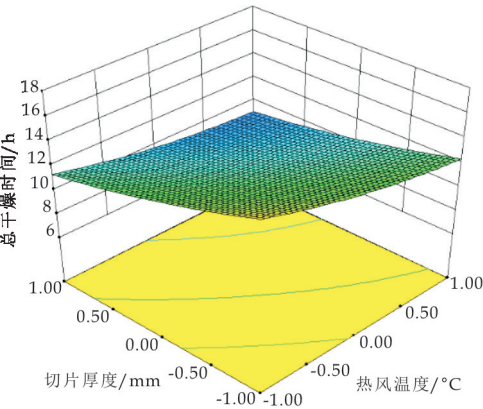
(b)转换点含水率与热风温度对干燥时间的影响



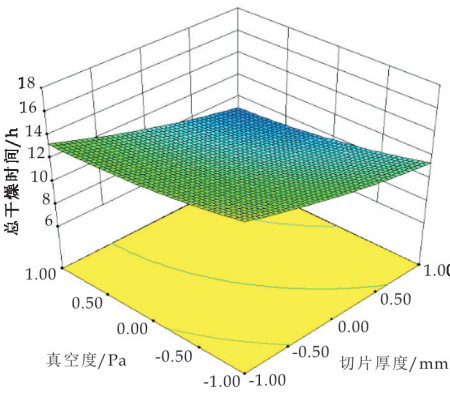
(c)真空度与热风温度对干燥时间的影响



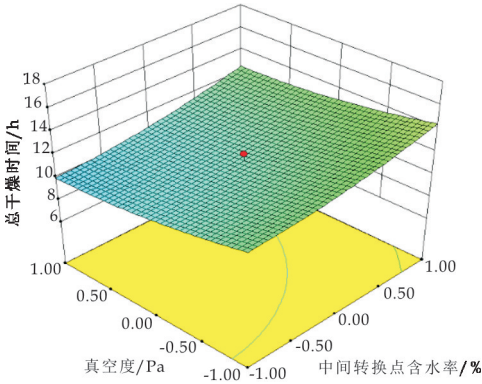
(d)转换点含水率与切片厚度对干燥时间的影响



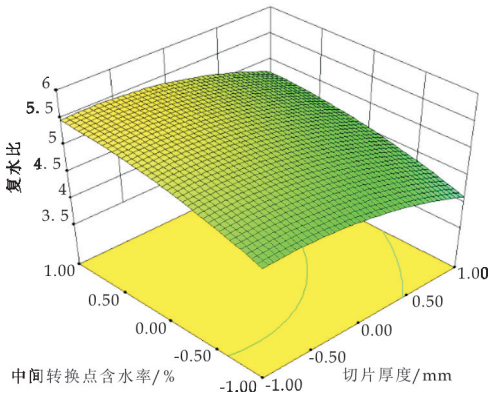
(a)切片厚度与热风温度对干燥时间的影响



(e)真空度与切片厚度对干燥时间的影响

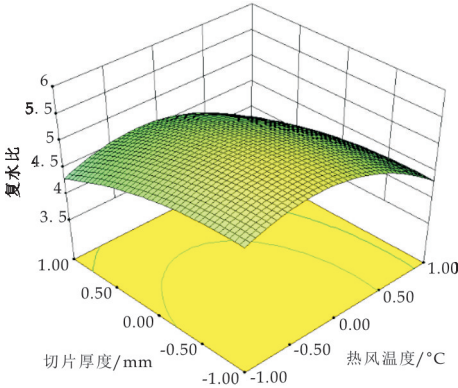


(f)真空度与转换点含水率对干燥时间的影响

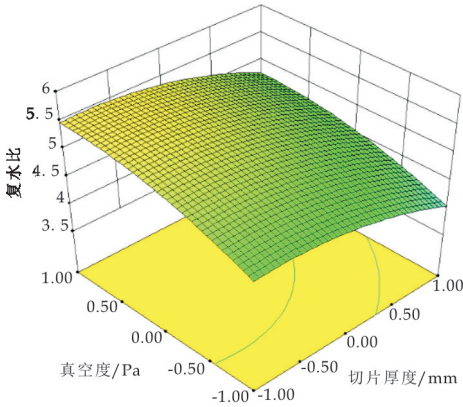


(d)转换点含水率与切片厚度对复水比的影响

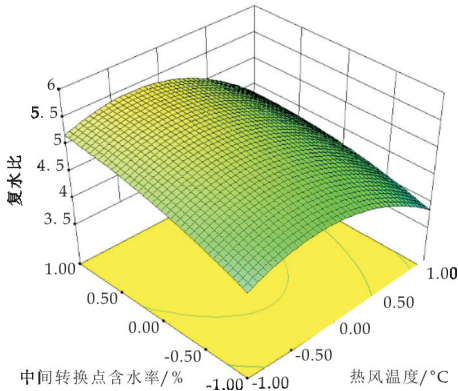
图 5 干燥时间的响应曲面图



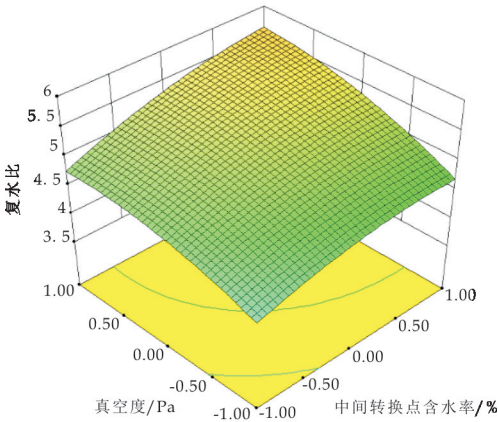
(a)切片厚度与热风温度对复水比的影响



(e)真空度与切片厚度对复水比的影响

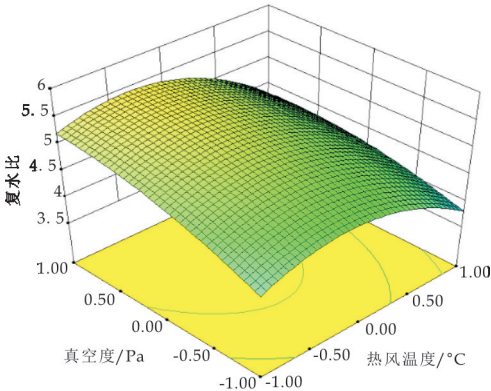


(b)转换点含水率与热风温度对复水比的影响



(f)真空度与转换点含水率对复水比的影响

图 6 复水比的响应曲面图



(c)真空度与热风温度对复水比的影响

2.3 参数优化

根据上述二次回归分析和响应面分析,对 2 个目标函数进行非线性优化,从而得出干燥时间和复水比的最优值.其目标函数是:

$$\begin{cases} Y_1 \rightarrow Y_{1\min} \\ Y_2 \rightarrow Y_{2\max} \end{cases} \quad (3)$$

约束条件为:

$$\begin{cases} Y_j \geq 0 & (j=1,2) \\ -1.546 \leq X_i \leq 1.546 & (i=1,2,3,4) \end{cases} \quad (4)$$

(下转第 160 页)



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0138-04

低分子肝素钠集束化护理预防危重症患者深静脉血栓的临床药学研究

潘世丽¹, 周 红², 梁承远³

(1. 聊城市第四人民医院 内科, 山东 聊城 252000; 2. 聊城市第三人民医院 重症监护室, 山东 聊城 252000; 3. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:本研究旨在探讨低分子肝素钠联合集束化护理对预防危重症患者形成深静脉血栓(DVT)的临床效果及应用价值。选取 2012~2014 年我院收治危重症患者 109 例,随机分为两组,对照组($n=53$)给予常规护理治疗,试验组($n=56$)在常规护理治疗基础上采用集束化护理措施。检测两组患者在治疗后 7 天的血清 D-二聚体水平、并行深静脉彩超检查。比较两组患者的住 ICU 时间、治愈出院的比例以及住院期间病情恶化发生率。结果显示,试验组仅 1 例患者出现股静脉血流滞缓,无一例发生深静脉血栓,明显优于对照组($P<0.05$)。试验组的平均住 ICU 时间以及病情恶化发生率均低于对照组,且治愈出院的比例(85.71%)高于对照组(66.04%),差异具有统计学意义($P<0.05$)。两组患者住院期间均未出现不良反应。因此,集束化护理联合低分子肝素钠可有效预防深静脉血栓的形成,可缩短住 ICU 时间,提高治愈出院比例,且安全性较高,值得临床进一步研究和应用。

关键词:低分子肝素钠;集束化护理;危重症患者;深静脉血栓;临床药学

中图分类号:R9

文献标志码:A

Clinical pharmacy study of cluster therapy plus heparin applied on the treatment of deep venous thrombosis among severe patients

PAN Shi-li¹, ZHOU Hong², LIANG Cheng-yuan³

(1. Internal Medicine, The Fourth People's Hospital of Liaocheng, Liaocheng 252000, China; 2. The Intensive Care Unit, The Third People's Hospital of Liaocheng, Liaocheng 252000, China; 3. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The objective of this clinical pharmacy study is to investigate the cluster therapy plus heparin applied on the deep venous thrombosis (DVT) prevention in patients who were hospitalized with severe disease. 109 cases of critically ill patients from 2012 to 2014 were randomly divided into two groups, the control group ($n=53$) were received routine nursing care, the experimental group ($n=56$) were treated by cluster therapy based on the routine nursing care. After one week, serum D-dimer levels of patients were collected while the deep venous color doppler ultrasound examination were actualized. Additionally, the ICU

* 收稿日期:2016-02-16

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JQ4154);陕西省教育厅专项科研项目(15JK1576)

作者简介:潘世丽(1968—),女,山东聊城人,主管护师,研究方向:临床药学、重症监护

time,the proportion of cured patients,and the incidence of the disease during hospitalization were also compared. The result indicated that,only 1 patient's femoral vein blood flow is slow in test group,and no deep venous thrombosis occurred,which was significantly better than the control group ($P<0.05$). The average ICU time in the experimental group and the incidence of the disease progression were lower than those in the control group (85.71%),and the proportion of the patients was significantly higher than that of the control group (66.04%),the difference was statistically significant ($P<0.05$). No severe adverse reaction occurred in both two groups of patients. Form all the above,we can cautiously draw a conclusion,the cluster therapy can effectively prevent the formation of deep venous thrombosis,shorten the time of ICU time,as well as improve the proportion of cured patients. According to the higher efficiency and safety,cluster therapy is worthy of further research and clinical pharmacy application.

Key words:low molecular weight heparin sodium; cluster nursing; deep venous thrombosis; severe patients; clinical pharmacy

0 引言

深静脉血栓 (Deep Vein Thrombosis, DVT) 是指深静脉管中的血液非正常凝结,其三大病理基础为血管壁损伤、血流滞缓和血液高凝。危重症患者一般长期卧床,肢体制动,且多数伴随严重创伤、感染、恶性肿瘤、术后内置导管等深静脉血栓形成的获得性高危因素。

统计表明,危重症患者发生 DVT 的比率高达 33%,明显高于其他人群。而 DVT 的发生将增加住院天数、护理难度,延长康复时间,或可导致病人瘫痪、丧失部分机体功能。近年来,针对危重症患者深静脉血栓预防的研究已取得一定成效。

张玉清等^[1]指出在对危重患者抗凝治疗基础上引入集束化护理可显著改善预后效果。集束化护理 (Bundles of Care)是在循证理念基础上将适合某种疾病的一系列护理措施集合起来以达到比单独执行效果更优的治疗方式^[2]。低分子肝素钠注射液是用于预防静脉血栓栓塞性疾病或治疗已形成的深静脉血栓的理想药物。低分子肝素钠的分子结构如图 1 所示,本文采用低分子肝素钠联合集束化护理预防重症患者的深静脉血栓风险,临床取得较好疗效。

1 资料和方法

1.1 一般资料

选取 2012 年 6 月至 2014 年 12 月本院 ICU 病房收治危重病患者 136 例。所有病例符合《中国重症加强治疗病房建设与管理指南》中 ICU 的收治标准,ICU 监护时间在 6 天以上且已意识清醒 (GCS≥10 分)。排除已发生下肢 DVT、处于充血

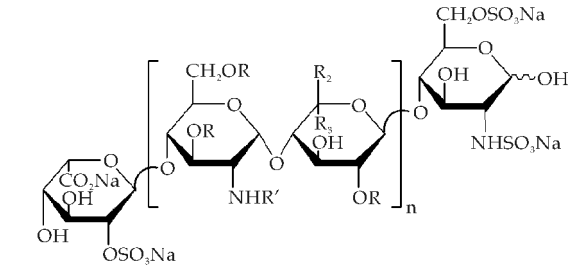


图 1 低分子肝素钠的分子结构

性心力衰竭急性期、恶性肿瘤及有静脉栓塞病史的患者 27 例,将剩余 109 例患者随机分为试验组 ($n=56$) 和对照组 ($n=53$)。两组患者在性别分布、平均年龄、原发病因、急性生理和慢性健康评分 II (APACHE II) 无显著统计学差异 ($P>0.05$)。其一般情况如表 1 所示。

组别	性别		平均年龄	急性生理和慢性健康评分 II	原发病因				
	男	女			心肺疾病	颅脑疾病	手术	感染性	其他
试验组 ($n=56$)	30	26	59±3.76	20.15±9.44	24	8	7	4	13
对照组 ($n=53$)	29	24	60±2.89	20.87±8.18	21	10	8	3	11

1.2 治疗方法

两组均按照 ICU 患者治疗指南给予常规治疗和监护,对照组遵医嘱实施双下肢气压治疗,试验组在此基础上给予集束化护理。具体包括:(1)定期培训,提高护理人员预防 DVT 护理的理论水平和方案控制管理水平,提高患者预防 DVT 的自主意识;(2)实施被动活动,每隔两小时抬高患者双下肢 20°~30°,保持外展中立位 10 分钟。三餐后半小时,对患者肢体实施按摩,由远心端至近心段,每次 20 分钟;(3)协助主动运动,指导患者进行自主踝

关节运动,每天 2 次,足背伸屈上下 60°,并在最大伸展位停留 5 秒,一回合活动 60 次。(4)使用间歇式压力充气泵,对患者实施间歇式充气治疗。从患者脚踝、小腿、大腿递增加压,压力呈 40 mmHg、10 mmHg 梯度变化。严密观察患者肢体皮肤颜色、温度和足背脉搏动情况,并问询有无压痛感;(5)改变置管位置,选择颈内或锁骨下静脉置管并加强护理,不使用刺激性强(甘露醇等)的药物,避免多次穿刺。6)预防用药,皮下注射低分子肝素钙,注射完毕按压充分,揉擦注射处。

1.3 评价指标

治疗前和治疗后 7 天遵医嘱取静脉血检查两组患者的血清 D-二聚体水平,行深静脉彩超检查。比较两组患者的住 ICU 天数、治愈出院的比例以及住院期间病情恶化发生率。

1.4 统计学方法

采用 SPSS 17.0 统计软件对数据进行统计学录入、分析、处理。计量资料用均数±标准差($\bar{x} \pm s$)表示,组间比较采用 t 检验,计量资料以 χ^2 检验, $P < 0.05$ 表示差异具有统计学意义。

2 实验结果

2.1 血清 D-二聚体与深静脉彩超比较

两组患者治疗前与治疗后 7 天的血清 D-二聚体(血栓敏感标志物)与深静脉彩超比较结果如表 2 所示。

表 2 两组患者治疗前后血清 D-二聚体与彩超比较

时间	对照组		实验组	
	DD 水平 /(mg/L)	彩超检 查结果	DD 水平 /(mg/L)	彩超检 查结果
治疗前	0.87±0.22	均为阴性 (—)	0.92±0.41	均为阴性 (—)
治疗后 7d	4.49±0.68	7 例 DVT, 3 例异常	1.86±0.85	无 DVT, 1 例异常

以上实验结果显示,治疗前两组的 DD 水平及彩超检查结果无明显差异($P > 0.05$),治疗后 7 天,试验组的 DD 水平明显低于对照组,经深静脉彩超检查,对照组出现 7 例深静脉血栓,包括 3 例腓静脉血栓、1 例大隐静脉血栓,2 例胫腓静脉血栓和 1 例股静脉血栓(如图 2 所示),3 例异常,表现为静脉血流滞缓,而试验组仅出现 1 例股静脉血流滞缓,无 DVT 形成(如图 3 所示),DVT 的发生率显著低于对照组($P < 0.05$).表明集束化护理可以有效预防 DVT 的形成.对于 DVT 患者采取制动,绷带包扎后抬高患肢,用低分子右旋糖酐后治愈。

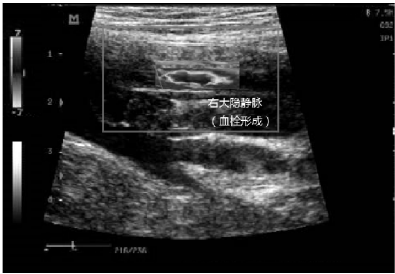


图 2 对照组患者治疗后彩超 (右大隐静脉血栓形成)

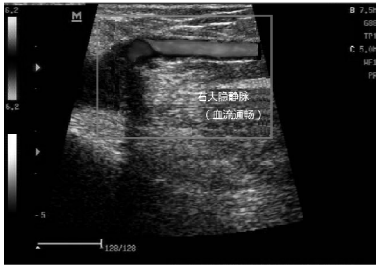


图 3 实验组患者治疗后彩超 (右大隐静脉血流通畅)

2.2 住 ICU 时间、相关病情恶化发生率及治愈出院率比较

两组患者住 ICU 时间、相关病情恶化发生率及治愈出院比例比较结果如表 3 所示.结果显示试验组的住 ICU 时间以及病情恶化发生率均明显低于对照组($P < 0.05$).经治疗,试验组治愈出院的比例(85.71%)高于对照组(66.04%),差异具有统计学意义($P < 0.05$).两组患者在住院期间均无不良反应发生。

表 3 DVT 发生率、ICU 住院天数、病情恶化发生率以及治愈出院的比例

组别	<i>n</i>	ICU 住院 天数(天)	病情恶 化例数	不良 反应	治愈出 院例数
对照组	53	13.9±1.8	9(16.98%)	0	35(66.04%)
试验组	56	6.5±2.3	2(3.57%)	0	48(85.71%)

以上实验结果显示治疗前两组的 DD 水平及彩超检查结果无明显差异,试验组患者下肢静脉血流速、主观舒适度及治疗满意度均高于对照组($P < 0.05$),平均住 ICU 时间及 DVT 的发生率均低于对照组($P < 0.05$),转出 ICU 及痊愈出院的比例高于对照组($P < 0.05$).因此,低分子肝素钠联合集束化治疗措施作为主动预防措施用于危重症患者,可有效预防 DVT 的发生,缩短住 ICU 时间,改善患者主观舒适度及满意度,从而提高临床救治的效率。

3 结论

集束化护理是由美国护理研究所(Institute

for Healthcare Improvement,IHI首先提出的,旨在为患者提供尽可能优化的医疗护理服务^[2].集束化护理在执行过程中有明确的目标,是有效实施"循证实践指南"的一种方法^[3].近年来,国内外专家对集束化干预进行了不断的研究与探讨,现已广泛地运用于临床护理的多个领域,并取得了一定的疗效^[4-9],促进了其在临床护理实践中的发展.但是,目前国外对集束化干预的研究与临床应用已趋于成熟^[10-13],而国内的相关研究还在起步阶段^[14],仍需进一步的探索.本研究探讨了集束化护理用于预防危重症患者深静脉血栓形成中的临床效果,以期证实集束化干预的应用价值以及推广集束化干预在临床护理中的应用.

本研究对危重症患者采用集束化护理,通过改善血液流变、改变血液成分、激活体内抗凝系统和保护血管内膜来达到防治DVT的疗效,由血清D-二聚物与深静脉彩超检查发现,试验组能够有效的预防DVT的形成,还能够缩短住ICU时间,一定程度上控制病情,提高治愈出院的比例.且在治疗过程中,两组患者住院期间均未出现不良反应.说明将集束化护理措施应用于危重症患者来预防DVT的形成是科学的、有效的、安全的,与传统被动预防措施相比,其目的性和针对性更明确,可显著预防DVT,尽快控制住病情,保证患者渡过疾病危重期,从而提高救治成功率,促进医疗质量的不断提升.综上所述,低分子肝素钠集束化护理预防危重症患者深静脉血栓可在临床进一步推广应用.

参考文献

[1] 张玉清,刘建锋.集束化护理措施在预防危重症患者深静脉血栓形成中的应用研究[J].河北医药,2015,37(14):2224-2226.

[2] Abdel Razeq H,Qari M,Kristensen J,et al. Guidelines for diagnosis and treatment of deep venous thrombosis and pulmonary embolism[J]. Methods in Molecular Medicine, 2004,93(10):267-292.

[3] Feldman B M,Pai M,Rivard G E,et al. Tailored prophylaxis in severe hemophilia A:Interim results from the first 5years of the canadian hemophilia primary prophylaxis study[J]. Journal of Thrombosis & Haemostasis,2006,4(6):1228-1236.

[4] Willey V J,Bullano M F,Hauch O,et al. Management patterns and outcomes of patients with venous thromboembolism in the usual community practice setting[J]. Clinical Therapeutics,2004,26(7):149-159.

[5] Pitto R,Hamer H D W,Kuehle J. Mechanical prophylaxis of deep-vein thrombosis after total hip replacement a randomised clinical trial[J]. Journal of Bone & Joint Surgery,2004,86(5):639-642.

[6] 刘长城.应用足底静脉泵或医用弹力袜预防人工关节置换术后下肢深静脉血栓形成[J].山东医药,2011,51(28):76-77.

[7] Sun L. Comparative study of bundles of care and conventional care in the prevention and treatment of ICU patients with diarrhea prevention perianal dermatitis[J]. China & Foreign Medical Treatment,2014,32(6):135-139.

[8] 戴正银,林红霞,王彤.集束化干预策略在老年卧床患者预防压疮护理中的应用[J].江苏医药,2014,40(5):2522-2523.

[9] 郝美秀.集束化治疗干预的临床应用[J].疾病监测与控制,2014,6(8):381-382.

[10] Barochia A V,Cui X,Vitberg D,et al. Bundled care for septic shock: An analysis of clinical trials[J]. Critical Care Medicine,2010,38(2):668-678.

[11] Melamed A J,Suarez J. Detection and prevention of deep venous thrombosis[J]. Drug Intelligence & Clinical Pharmacy,1988,22(2):107-114.

[12] Wei F,Jia H,Kim Y S,et al. Evaluation of ^{99m}Tc-Labeled cyclic RGD peptide with a PEG₄ linker for thrombosis imaging: Comparison with DMP444[J]. Bioconjugate Chemistry,2011,22(8):1715-1722.

[13] Xia Z h,Yin T,Hung R,et al. Application of bundles of care in the group transport of inpatients[J]. Journal of Nursing Administration,2014,15(5):361-368.

[14] 周俊文,庄舜坎,戚韶红,等.低分子肝素钠联合草木犀流浸液片治疗下肢深静脉血栓[J].中国临床药学杂志,2007,16(3):171-173.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0142-04

广义质量替代的曲柄群机构动平衡

刘言松, 曹巨江

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:根据曲柄群机构中连杆桁架的质心分布特点,利用广义质量替代法将连杆桁架质量向曲柄与连杆桁架的 3 个铰接点替代,从而将曲柄群机构分解为若干个 I 类和 II 类曲柄单元,把曲柄群机构的动平衡问题转化为 I 类曲柄单元的动平衡问题. 计算表明,当 I 类曲柄单元实现动平衡时,曲柄群机构也实现了动平衡. 结论对简化曲柄群机构的结构,减少该机构的基础振动具有较好的指导意义.

关键词:曲柄群机构; 广义质量替代; 曲柄单元; 动平衡

中图分类号:TH112 **文献标志码:**A

Dynamic balancing of crank group mechanism based on generalized mass substitution

LIU Yan-song, CAO Ju-jiang

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

Abstract: According to the distribution characteristics of center of mass of the crank group mechanism, the mechanism is broken into some crank units named class I crank unit or class II crank unit, by generalized mass substitution in which the mass of the connecting rod truss is substituted on the 3 hinged points, and the dynamic balancing of the crank group mechanism is converted to the dynamic balance of class I crank unit. The calculation example shows that the crank group mechanism is a dynamic balancing mechanism when each class I crank unit is a dynamic balancing rotor. The conclusions may be helpful for reducing the foundation vibration of the mechanism and simplifying the structure in the design of the crank group mechanism.

Key words: crank group mechanism; generalized mass substitution; crank unit; dynamic balancing

0 引言

曲柄群机构在专用钻床^[1]、卷烟机械中的包装设备、印刷机械等需要实现平行轴同步传动的等场合应用较为广泛^[2-4]. 曲柄群机构示意图如图 1 所示.

图 1 中,所有曲柄均具有相同的长度和运动相位,任意两个曲柄间均构成一个平行四边形机构^[5-7],因此主动曲柄和从动曲柄具有相同的运动状态,所有连杆也具有一致的运动状态,因此所有

* 收稿日期:2016-04-19
基金项目:国家自然科学基金项目(51175313)
作者简介:刘言松(1975—),男,安徽凤阳人,讲师,在读博士研究生,研究方向:机械系统动力学、自动机械、冗余机构

连杆实际上构成了一个桁架杆. 在实际生产中, 为了减少连杆桁架的质量, 连杆桁架一般都采用轻质材料及图 1 所示的杆结构. 但是根据连杆桁架的运动特点, 其对回转轴的惯性力难以消除, 由此引起的机构振动不可避免^[8]. 文献[3, 9]只对曲柄群机构在机构所在平面的平衡进行了初步研究, 并没有涉及到该机构的动平衡问题. 在曲柄群的实际应用中, 连杆桁架和曲柄所在平面并不共面, 如图 2 所示, 其中 L_2 为曲柄和连杆桁架的轴向距离.

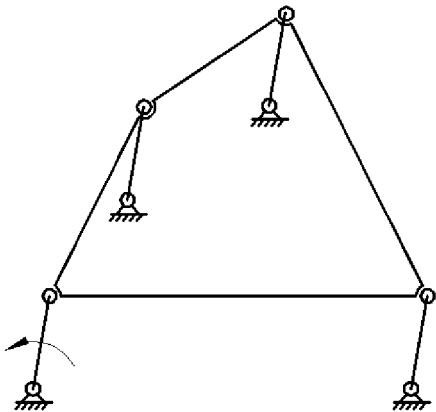


图 1 曲柄群机构示意

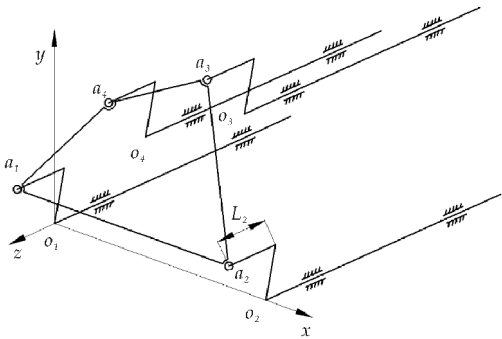


图 2 曲柄群机构空间分布示意图

曲柄和连杆桁架质量引起的惯性力虽然可以通过很多方法进行静平衡, 但是惯性力引起的力矩并不能有效消除. 本文通过利用广义质量替代法把连杆桁架的质量向曲柄与连杆桁架的铰接点替代, 将曲柄群机构分解为结构类似的两类曲柄单元, 推导第 I 类曲柄单元的动平衡时曲柄及配重的质径积与分布相位角公式, 得到曲柄单元动平衡的理论与方法, 以此得出曲柄群机构动平衡的条件, 最后以一个算例验证了本方法的正确性.

1 连杆桁架的广义质量替代

图 3 为曲柄群机构的连杆桁架示意图, a_1, a_2, a_3, a_4 点为连杆桁架与曲柄的铰接点. 对于曲柄回转中心任意分布的曲柄群, 均可以建立图 3 所示的坐标系, 其中 (x_s, y_s) 是连杆桁架质心在坐标系 $\xi a_1 \eta$ 中的坐标.

将连杆桁架质量 m 向任意多个铰接点进行质量静替代时, 需满足关系式(1)^[10]:

其中, (x_{ai}, y_{ai}) 为连杆桁架铰接点在坐标系 $\xi a_1 \eta$ 中的坐标, m_{ai} 为铰接点 a_i 处的替代质量, n 为替代的铰接点数. 对于式(1), 仅当 $n=3$ 时有实数域的确定解, 因此可以将连杆桁架的质量向任意 3 个铰接点进行替代, 得到式(2):

$$\begin{cases} m = \sum_{i=1}^n m_{ai} \\ mx_s = \sum_{i=1}^n m_{ai} x_{ai} \\ my_s = \sum_{i=1}^n m_{ai} y_{ai} \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x_{a1} & x_{a2} & x_{a3} \\ y_{a1} & y_{a2} & y_{a3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m_{a1} \\ m_{a2} \\ m_{a3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m \\ mx_s \\ my_s \end{bmatrix} \quad (2)$$

解式(2)即可得出连杆桁架向铰接点 a_1, a_2, a_3 的替代质量.

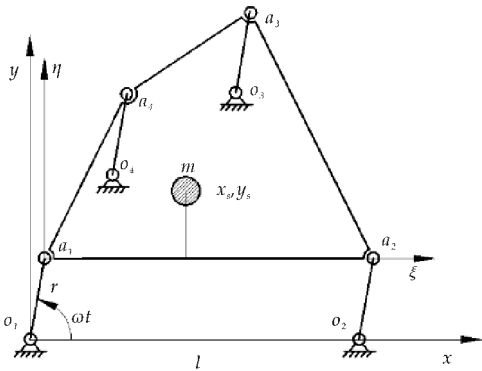


图 3 连杆桁架

完成广义质量静替代的曲柄群可以分解为两类以曲柄为核心的曲柄单元. 第 I 类曲柄单元为曲柄与连杆桁架铰接点有替代质量的曲柄单元, 如图 3 中的分别以曲柄 $o_1 a_1, o_2 a_2$ 和 $o_3 a_3$ 为核心的曲柄单元即为 I 类曲柄单元. 第 II 类曲柄单元是曲柄与连杆桁架铰接点处没有替代质量的曲柄单元, 如图 3 中的以曲柄 $o_4 a_4$ 为核心的曲柄单元即为 II 类曲柄单元. 对于第 II 类曲柄单元, 可以将曲柄的质心设计在其回转中心处, 因此该类曲柄单元不产生惯性力, 不需要进行动平衡. I 类曲柄单元组含有广义替代质量, 必须对其进行动平衡.

2 I 类曲柄单元的动平衡

根据前述分析, 如果将桁架的质量向 3 个铰接点进行广义质量替代, 曲柄群机构的动平衡问题就转化为 I 类曲柄单元的动平衡问题. I 类曲柄单元的空间布局简图如图 4 所示.

鉴于曲柄群机构的空间分布特点, 由于连杆桁

架必须分布于轴端,因此选择轴的另一端为配重面 T' . 从简化结构考虑,将曲柄视为配重,即选择曲柄所在平面为配重面 T'' ,由图 4 可得到图 5 所示的连杆桁架质量向配重面 T' 和 T'' 替换的示意图.

将式(1)表示的铰接点 a_1 、 a_2 和 a_3 的广义质量向 T' 和 T'' 两个配重平面进行替代得^[11]:

$$\begin{cases} m'_{ai} = \frac{l_2}{l_1 - l_2} m_{ai} \\ m''_{ai} = \frac{l_2}{l_1 - l_2} m_{ai} \end{cases} \quad (3)$$

替代质量在 T' 、 T'' 面的相位角分别为

$$\begin{cases} \theta'_{ai} = \theta_{ai} \\ \theta''_{ai} = -\theta_{ai} \end{cases} \quad (4)$$

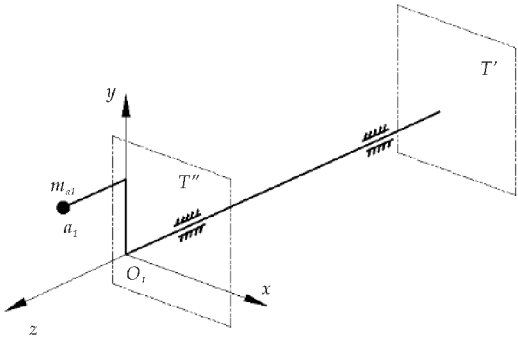


图 4 I 类曲柄单元 o_1a_1 的空间布局简图

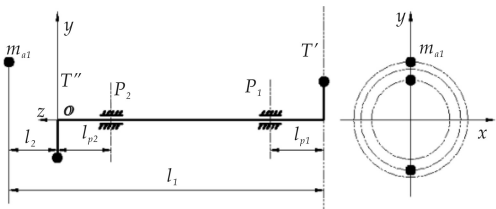


图 5 I 类曲柄单元动平衡示意图

其中 θ_{ai} 是广义质量 m_{ai} 的相位角^[11,12],这里取 $\theta_{ai} = 90^\circ$. 可得到 T' 和 T'' 内的配重质量的质径积和相位角,如式(5)、(6)所示.

$$\begin{cases} m'_{bi} r'_{bi} = \sqrt{(-m'_{ai} r_{ai} \cos \theta'_{ai})^2 + (-m'_{ai} r_{ai} \sin \theta'_{ai})^2} \\ \theta'_{bi} = \theta'_{ai} \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} m''_{bi} r''_{bi} = \sqrt{(-m''_{ai} r_{ai} \cos \theta''_{ai})^2 + (-m''_{ai} r_{ai} \sin \theta''_{ai})^2} \\ \theta''_{bi} = \theta''_{ai} \end{cases} \quad (6)$$

即在面 T' 、 T'' 面配重的质径积和相位角分别满足式(5)、(6)时,曲柄单元 i 即是动平衡的.

若不考虑重力因素,任意一个动平衡的曲柄单元在支撑处的支反力为零,也就是说对于由多个已经动平衡的 I 类曲柄单元和无需动平衡的 II 类曲柄单元组成的曲柄群机构在分别过支撑点且垂直于回转轴的两个平面 P_1 、 P_2 (如图 5 所示)内的支反力合力均为零,也就说按照式(5)、(6)对 I 类曲

柄单元进行动平衡后,曲柄群机构是动平衡的.

3 算例

对于如图 2 所示的曲柄群机构,假定 o_1a_1 , o_2a_2 和 o_3a_3 为 I 类曲柄,其重量作为配重, o_4a_4 为 II 类曲柄,质心位于回转含中心. 参数如表 1 所示.

表 1 曲柄群机构参数

m/kg	r_i/m	$\omega/(\text{rad/s})$	$\theta_i/(\text{^\circ})$	l_1/m	l_2/m	
2	0.15	628	90	0.6	0.1	
l_{p1}/m	l_{p2}/m	l/m	x_s/m	y_s/m	r'_{bi}/m	r''_{bi}/m
0.1	0.1	0.4	0.15	0.05	0.1	0.1

曲柄回转中心在坐标系 xo_1y 中的坐标(单位 m)分别为 $o_1(0,0,0)$, $o_2(0.4,0,0)$, $o_3(0.25,0.3,0)$, $o_4(0.1,0.2,0)$.

由式(8)、(9)分别求得配重面 T' 、 T'' 上的配重质量和相位角,如表 2 所示.

表 2 平面 T' 、 T'' 上的配重质量和相位角的计算值

m'_{bi}/kg	m'_{b2}/kg	m'_{b3}/kg	$\theta'_{bi}/^\circ$
0.337 5	0.162 5	0.100 0	90
m''_{bi}/kg	m''_{b2}/kg	m''_{b3}/kg	$\theta''_{bi}/^\circ$
2.025 0	0.975 0	0.600 0	-90

配重面 T' 、 T'' 上运动件的总质心在坐标系 xo_1y 中的坐标如图 6 所示,表明在配重面上机构运动件的总质心坐标保持不变,即曲柄群机构实现了动平衡. 为进一步验证方法的正确性,对本算例进行仿真,不考虑重力时,支撑点位于 P_1 、 P_2 面上的支反力大小如图 7 所示^[13-16]. 从图 6 中可以看出,动平衡配重按表 3 取值时,支撑点位于 P_1 、 P_2 面上在三个方向上的支反力合力都接近于零,当修改 $m'_{bi} = 0.4$ 时,曲柄群机构在面 P_1 、 P_2 上的支反力合力发生较大变化.

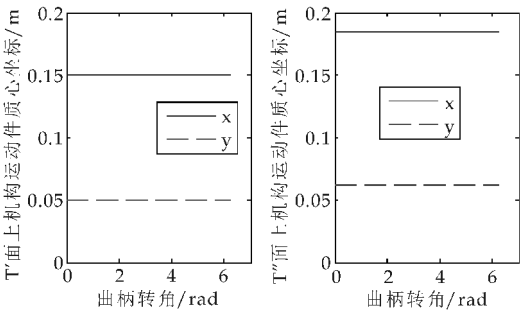


图 6 T' 、 T'' 上运动件的总质心坐标

4 结论

(1)提出了曲柄群单元化的概念. 为了在实数域中进行广义质量替代,将曲柄群机构中的连杆桁架质量向三个连杆桁架与曲柄的铰接点替代. 将包含替代质量的曲柄定义为一个 I 类曲柄单元,从而把曲柄群机构的动平衡问题简化为 I 类曲柄单元

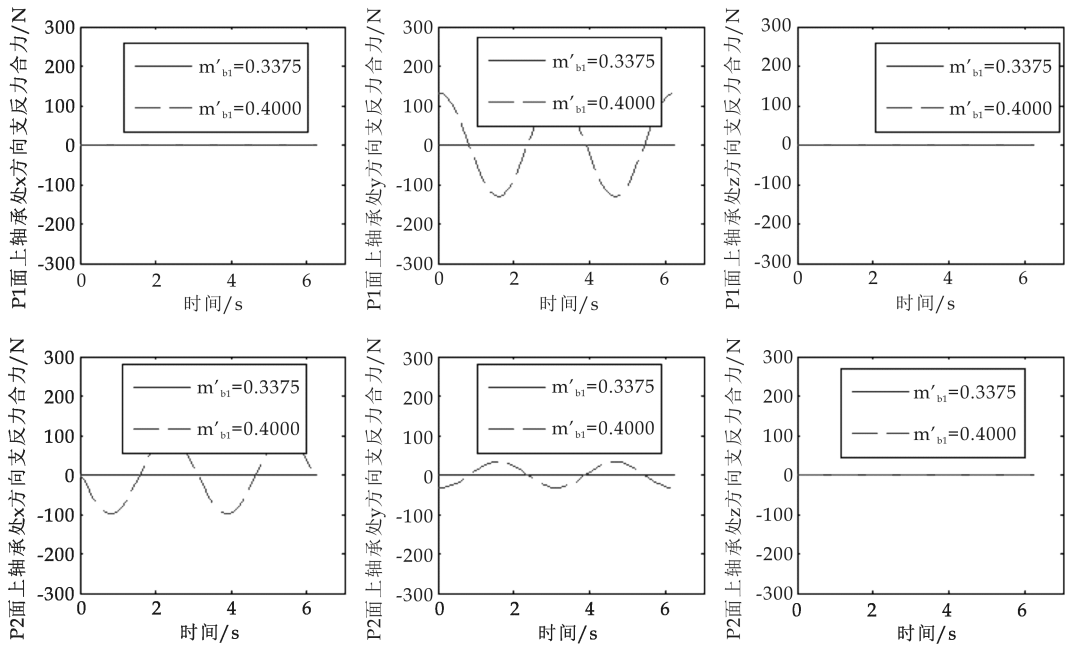


图 7 配重后曲柄群机构的支反力合力

的动平衡问题。

(2)证明了通过质量替代为手段,当 I 类曲柄单元实现动平衡时,曲柄群机构也达到了动平衡。同时也表明,对于含有 3 个及以上曲柄的曲柄群机构而言,只要通过结构设计完成三个 I 类曲柄单元的动平衡,即可实现曲柄群机构的动平衡,对于曲柄群的结构设计具有重要的指导意义。

参考文献

[1] 陆文欣. 曲柄传动多轴箱单连杆多曲柄机构的设计与应用[J]. 常州工业技术学院学报, 1996, 9(2): 46-51.
[2] 汪玉琪, 曹巨江. 曲柄群驱动机构的运动特点研究[J]. 机械传动, 2013, 37(10): 79-81.
[3] 任 升, 曹巨江, 刘言松, 等. 曲柄群驱动机构单元化平衡[J]. 轻工机械, 2015, 33(1): 9-12.
[4] Lyndon O. Barton. Mechanism analysis of a trisector[J]. Mechanism and Machine Theory, 2008, 43(2): 115-122.
[5] 汪玉琪, 曹巨江. 曲柄群驱动机构概述[J]. 机械传动, 2013, 37(4): 134-136.
[6] 柳志远, 冯占广. 小型单缸卧式发动机一阶往复惯性力整体平衡法的理论研究[J]. 农业机械学报, 1990(3): 23-28.

[7] 任 升, 曹巨江. 基于并联机构理论的曲柄群驱动机构的自由度分析[J]. 机械设计与研究, 2014, 30(4): 14-16.
[8] 任工昌, 王宏卫. 双向动平衡检测技术在汽车变速器上的应用[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(5): 137-141.
[9] Yansong Liu, Jujiang Cao, Ren Sheng. Inertia force balance of crank-group driving mechanism based on crank unit[J]. The Open Mechanical Engineering Journal, 2015(9): 601-604.
[10] 杨义勇, 金德闻. 机械系统动力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2009.
[11] 于靖宇. 机械原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2013.
[12] 马履中, 谢 俊, 尹小琴. 机械原理与设计[M]. 北京: 机械工业出版社, 2015.
[13] 曾梁彬, 孙 宇, 彭斌彬, 等. 基于振动响应的一般平面机构动平衡方法[J]. 中国机械工程, 2012, 23(13): 1 524-1 528.
[14] 刘志鹏. 动平衡机振动分析及测试系统研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
[15] 白志刚. 转子振动及动平衡检测系统的研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2001.
[16] 黄树红, 徐煜兵, 贺国强, 等. 多功能轴系动平衡及振动分析系统[J]. 振动与冲击, 2000, 19(1): 79-84.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0146-05

太阳能组合干燥系统主体设备的设计与分析

王文茹, 董继先*, 李 靖

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以太阳能组合干燥设备为例,针对组合干燥箱内热风干燥不均匀性问题以及太阳能集热器的选型问题通过对太阳能集热器的类型进行了分析,详细地计算了它们的集热面积、集热能量以及回收年限,最后优化出在西安地区选用集热器的类型和结构,并通过改变热风进风方式对热风真空组合干燥箱提出改进方案,最终实现物料干燥的均匀性及物料干燥品质进一步提高的目的.优化组合干燥设备为干燥设备更好地利用太阳能及组合干燥设备的进一步研究提供依据.

关键词:干燥设备; 太阳能; 集热器; 组合干燥

中图分类号:TH122 **文献标志码:** A

The design and analysis of the main equipment in combination of solar drying system

WANG Wen-ru, DONG Ji-xian*, LI Jing

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

Abstract:In this paper,we take the combination of drying equipment for example,For drying non-uniformity problem of the combination drying oven and solar collector selection problem,we analyze the type of solar collector that is used for it,and calculate detailedly the collector area,collection of heat energy and recovery period of them. Finally,we optimize the type and structure of the selected collector in Xi'an area,and provide the basis for drying equipment to make better use of solar energy. For the unevenness problem in the combination of hot air drying oven. To achieve the uniformity of material drying to further enhance dry material quality and provide help for further study on the combination of drying equipment, we put forward improvement scheme and carry on the reasonable design by changing the way of hot air into the combination for hot air vacuum drying oven.

Key words:drying equipment; solar energy; collector; combination drying

* 收稿日期:2016-03-29
基金项目:陕西省科技厅重大科技创新专项项目(2012ZKC10-1); 陕西省教育厅产业化培育计划项目(2012JC08)
作者简介:王文茹(1990—),女,内蒙古赤峰人,在读硕士研究生,研究方向:热能工程
通讯作者:董继先(1957—),男,陕西礼泉人,教授,博士,研究方向:轻工过程机械

0 引言

干燥行业能源消耗巨大,所用能源占国民经济总能耗的 12% 左右^[1]. 因此寻找新的能源极为必要. 我国的太阳能资源较为丰富全国平均每年的太阳能辐射量为 5 460 MJ 年,太阳能应用于干燥技术是太阳能利用的一个重要方向,因此太阳能用于干燥领域的大力发展可以实现节约能源、保护环境、改善劳动环境^[2].

目前,太阳能用于干燥果蔬所开发的设备有:

(1)整体式太阳能干燥器:即将太阳能空气集热器与干燥室两者合并成为一个整体. 物料在干燥室内直接吸收太阳辐射能,集热器起吸热板的作用. 空气则由于温室效应而被加热.

(2)集热器型太阳能干燥器:是太阳能空气集热器与干燥室组合而成的干燥装置,这种干燥器利用集热器把空气加热 60℃~70℃,然后通入干燥室,物料在干燥室内实现对流热质交换过程,达到干燥的目的^[3].

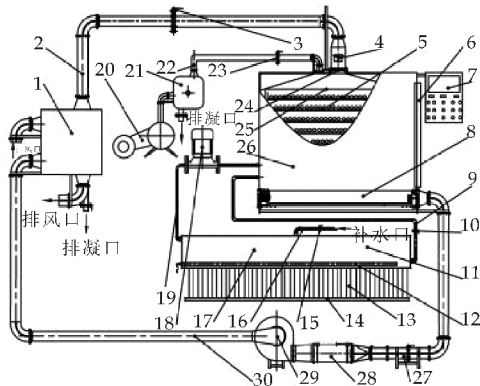
虽然集热器与干燥器的结合既可以节能环保又提高了干燥效率,但是仍然存在着干燥不均匀以及集热器的选型问题. 针对以上问题我们课题组将太阳能技术与联合干燥技术相结合,自己开发了太阳能热风真空组合干燥设备,经过大量的试验研究发现,物料在进行热风干燥时会出现干燥不均匀的问题.

本文将通过对热管真空管式、平板式、全玻璃管真空管式集热器的集热面积、集热能量以及回收年限进行分析比较,为太阳能组合干燥设备配置合适的集热器并通过改变热风进风方式提出对干燥箱的改进方案,进而实现热风在干燥箱内分布均匀达到物料干燥均匀的目的.

1 太阳能组合干燥器的结构与原理

自制太阳能果蔬热风真空组合干燥设备如图 1 所示,主要由空气预热器、排风管、排湿风机、智能控制器、太阳能热水器、水泵、真空泵、干燥箱、热风辅助加热器、引风机等组成. 此装置结合了热风干燥以及真空干燥技术. 热风干燥过程是以热空气作为干燥介质,将热量传递给物料,热量将从物料表面向中心传递,温度逐渐升高;被干物料内部的水分以气态或液态形式扩散至表面,汽化的水蒸气从表面扩散或以对流的方式传递到干燥介质主体,最后由热空气带走^[4,5]. 真空干燥过程是利用低压下水分沸点变低的原理,使具有一定形态的果蔬脱

水干燥. 真空干燥过程中,果蔬里的水分在较低的温度下蒸发,使得所加工的物料复水后基本上保持了原料的特性和营养成分. 当热风干燥结束后进入到真空干燥阶段时,这种干燥设备利用集热器把介质加热到 60℃~80℃通入到真空干燥箱内加热管,加热管将热水的热释放给物料进行真空干燥^[6].



1. 空气预热器 2. 排风管 3. 排风控制阀 4. 排湿风机 5. 物料及物料盘 6. 箱门 7. 智能控制器 8. 均风通道 9. 高温进水管 10. 给热水控制阀 11. 太阳能热水器 12. 电加热器 13. 太阳能真空水管 14. 太阳能支座 15. 补水控制阀 16. 补水管 17. 水箱 18. 水泵 19. 低温回水管 20. 真空泵 21. 补水器 22. 真空排湿管 23. 真空排湿控制阀 24. 排湿百叶窗 25. 加热盘管 26. 干燥箱 27. 风量控制阀 28. 热风辅助加热器 29. 引风机 30. 进风管

图 1 太阳能热风真空组合干燥系统结构图

太阳能组合干燥系统最重要的两个部分即太阳能集热器以及干燥箱. 本文通过对热管真空管式、平板式、全玻璃管真空管式集热器的分析计算为组合干燥设备配置合适的集热器,同时针对干燥箱内热风干燥不均匀的问题提出改进方案,进一步完善干燥设备.

2 干燥箱的优化设计

2.1 热风进风方式对被干物料的影响

传统的热风干燥设备中热风进入干燥箱的方式有两种:一种是热风从干燥箱的两边进入,从干燥箱的顶部出去. 这样会使得干燥箱内分布在中间的物料干燥速度较快,而分布于干燥箱顶部与底部的物料干燥速度较慢,在相同的干燥时间内出现了干燥不均匀的现象. 另一种是热风从干燥箱的底部进入,通过热风均匀分布器,再通过物料,然后从干燥箱的顶部出去. 这种进风方式使得分布于干燥箱底部的物料干燥速度较快,分布于干燥箱顶部的物料干燥速度较慢,因为分布于干燥箱底部的物料得

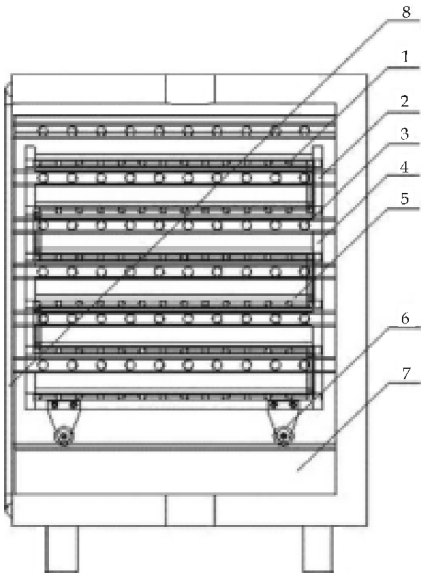
到的热风温度较高,湿度较小,热风所带走的水分较多,当热风经过分布于干燥箱顶部的物料时,热风温度较低,湿度也较大,带走的水分较少,这样就出现干燥不均匀现象,因此这两种进风方式均会产生干燥不均匀现象.

2.2 干燥箱的优化设计方案

为克服热风干燥的进风方式所带来的缺点,我们通过改变热风进风方式而提出一种新的干燥箱优化设计方案,即在每层的热水管盘上方安置物料,盘下方安置热风布风管.热风布风管上开有若干朝下方向的出风口,热风布风管的两端通过热风布风管接头与热风风腔相连,这样当进行热风干燥时热风通过热风布风管孔直接吹向物料.由于每层都步有热风布风管,所以吹向每层物料的热风都是均匀的,这样便实现了热风分布均匀进而使得物料干燥均匀.改进结构如图 2 所示.

由图 2 可知,一种新型热风真空组合干燥箱,包括物料盘、热风布风管、物料车、热风布风管接头、密封圈、热水管盘以及热风风腔,其中物料车位于箱内,底部安装有物料车车轮,物料盘、热风布风管和热水管盘安装于物料车内,热水管盘盘旋设置成多层结构,每层热水管盘的上方设置一个物料盘,每层热水管盘的下方设置一个热风布风管,热风布风管上开有朝向下方的物料盘的出风孔,每个热风布风管的两端均通过热风布风管接头与热风风腔连通.

从图 2 可以看出,在干燥箱的顶部有热风出口,物料盘 5 放在物料车 4 上,且位于每层热水管 1 的上方,热风布风管 3 的下方,物料盘内放有需要干燥的物料.热风布风管 3 固定于物料车 4,且热风布风管 3 上的出风孔向下正对物料盘 5,使



(b) 右视图

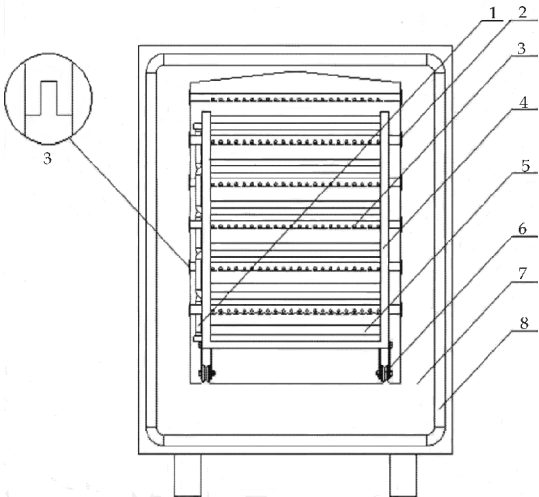
1. 热水盘管 2. 热风布风管接头 3. 热风布风管 4. 物料车 5. 物料盘 6. 物料车车轮 7. 热风风腔 8. 密封圈

图 2 一种新型热风真空组合干燥箱的主视图和右视图

热风直接吹向物料,两头与热风布风管接头 2 相连接,热风布风管接头 2 与热风风腔 7 通过公母槽配合连接.密封圈 8 装在干燥箱开口箱壁上,用于箱门与干燥箱的密封.热水管盘 1 固定于物料车 4 上并通过不锈钢卡箍与外界热水供应管路连接,物料车车轮 6 装在物料车 4 的底部,用于物料车的移动.热风风腔 7 位于干燥箱内壁的下部及两侧,留有一定的空间,用于将热风输送至各个热风布风管 3 内.

2.3 优化方案的理论分析

将要干燥的物料均匀地平铺在有筛网的物料盘内,关闭箱门.先进行热风干燥,打开热风进出口阀门使达到一定温度的热风通过热风入口进入干燥箱的底部,再通过相互连通的热风风腔到达热风布风管内部,热风通过热风布风管上的出风孔,直接将热风吹向物料,利用热风与物料之间的热对流、热传导、热辐射将热风的温度传递给物料,物料获得温度后,其表面的水分不断汽化并扩散到周围介质中,然后物料所含的水分从内部逐渐向表面转移,使物料含水量下降.在干燥箱内的热风一部分温度传递给物料,用于物料温度的升高及水分的蒸发,另一部分热量随热风经热风出口排除,同时热风带走了物料所蒸发的水分,同时热水通过热水盘管给物料进行传热.热风与物料进行传质传热后从干燥箱的内部通过箱顶部开有的热风出口流出,当



(a) 主视图

进行真空干燥时关闭热风进出口阀门,通过热风出口两连接的管路上开有的抽真空管道进行抽真空干燥.

3 集热器的分析计算

太阳能组合干燥设备的核心部件之一便是太阳集热器. 本文通过对三种集热器的分析计算,使得水温达到 60℃~80℃供干燥设备使用. 分别对热管真空管式、平板式、全玻璃管式太阳能集热器(使用年限为 15 年)进行了分析比较,为该组合干燥设备选择较为合适的集热器.

3.1 平板型集热器

3.1.1 结构原理

平板型集热器的结构如图 3 所示. 当太阳照射到集热器时,集热器板上水道中的水被加热,水在集热器中受热由于密度减小而上升,由集热器底部上升至顶部. 再经上循环管流入保温水箱,水箱下部的冷水由下循环管流入集热器底部^[7]. 如此循环,使整个水箱中的水温升高.

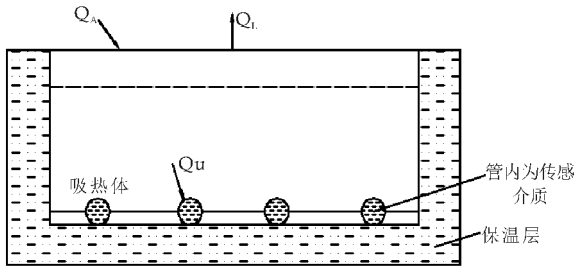


图 3 平板型太阳集热器的结构

3.1.2 分析计算

(1)间接系统集热器面积(依据国家标准《民用建筑太阳能热水系统应用技术规范》(标准号:GB50364-2005))

$$A_c = \frac{Q_w C_w (t_{end} - t_i) f}{J_T \eta_{cd} (1 - \eta_L)} = 7.42 \text{ m}^2 \quad (1)$$

$$A_{IN} = A_c \left(1 + \frac{F_R U_L A_c}{U_{hx} A_{hx}} \right) = 7.44 \text{ m}^2 \quad (2)$$

集热器选择铜管铝翼承压平板集热器,单个集热器规格为 2 000×1 000×65 mm,采用 4 个集热板串联方式连接. 储热水箱的容积 V_s 的取值为 7.44×60~7.44×80 L,即选定为 V_s=500 L.

(2)年节约能量

$$\Delta Q_{save} = A_c \cdot J_t \cdot (1 - \eta_L) \cdot \eta_{cd} \cdot L = 13\,165.56 \text{ MJ} = 3\,657.39 \text{ kW} \cdot \text{h} \quad (3)$$

(3)回收年限

$$N_e = \frac{l_n [I - PI(d - e)]}{l_n \left(\frac{1 + e}{1 + d} \right)} = 6.61 \text{ (年)} \quad (4)$$

3.1.3 优缺点

优点:工艺最简单,加工成本低,整体性能好,具备承压能力.

缺点:当环境温度与集热温度差距大时,散热快,抗冻性能差.

3.2 热管真空管式太阳能集热器

3.2.1 结构原理

热管式真空管太阳集热器的结构如图 4 所示. 太阳辐射透过真空管玻璃,然后投射到吸热板上,将太阳辐射能转化为热能,再通过导热块将热量传递给集热管内的载热介质^[8]. 上述过程重复循环,使集热管内的载热介质不断升温.

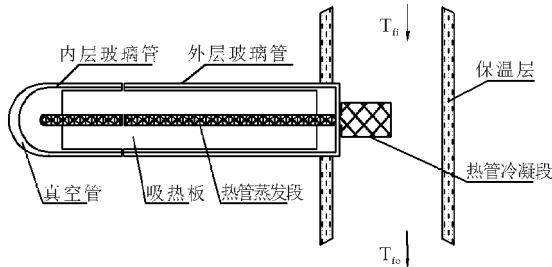


图 4 热管式真空管太阳集热器的结构

3.2.2 分析计算

(1)间接系统集热器面积

根据公式(1)、(2)可得:

$$A_c = 7.04 \text{ m}^2; A_{IN} = 7.06 \text{ m}^2$$

集热器选择 2 组 30 支 Φ58×1 800 mm 的热管式真空管集热器. 储热水箱 V_s 的取值为 7.06×60~7.06×80 L,确定为 500 L.

(2)年节约能量

根据公式(3)可得:

$$\Delta Q_{save} = A_c \cdot J_t \cdot (1 - \eta_L) \cdot \eta_{cd} \cdot L = 13\,195.16 \text{ MJ} = 3\,665.62 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

(3)回收年限

根据式(4)可得:

$$N_e = 10.34 \text{ (年)}$$

3.2.3 优缺点

优点:集热温度高且不受外界环境因素影响,规格可以变动以适应不同要求,耐冰冻,保温好.

缺点:生产成本低,技术要求高.

3.3 全玻璃管真空管式集热器

3.3.1 结构原理

全玻璃管真空管式集热器的结构如图 5 所示. 真空集热管内水被太阳辐射加热后,水的密度减小上升而联箱内的冷水下降补充形成自然循环^[9]. 经过一段时间太阳光照射,联箱中的水就会被加热成

热水,从而提供所需热水.

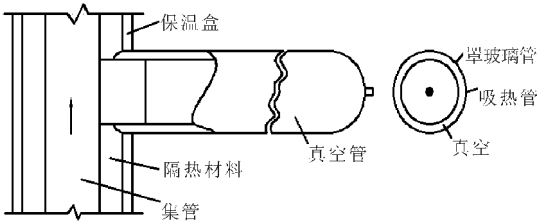


图 5 全玻璃管真空管式集热器的结构

3.3.2 分析计算

(1)直接系统集热面积

根据公式(1)可得: $A_c=7.55\text{ m}^2$.

集热器选择 2 组 35 支 $\Phi 58\times 1\,800\text{ mm}$ 的全玻璃真空管式集热器,热水箱的容积 $V_s=7.55\times 60\sim 7.55\times 80\text{ L}$,确定为 500 L.

(2)年节约量

$$\Delta Q_{\text{save}}=A_c\cdot J_t\cdot (1-\eta_L)\cdot \eta_{cd}\cdot L=13\,103.28\text{ MJ}=3\,640.09\text{ Kw}\cdot \text{h}$$

(3)回收年限

根据公式(4)可得: $N_e=6.35\text{ (年)}$.

3.3.3 优缺点

优点:真空管内直接对水进行加热,吸热效率最高;寿命长;成本低;适用范围广.

缺点:不具备承压能力,一根集热管破损,整个集热器不能使用.

3.4 结果分析

以上三种集热器的分析计算结果如表 1 所示.

表 1 三种集热器计算结果对比

集热器类型	规格/mm及数量	水箱容积/L	$\Delta Q_{\text{save}}/\text{MJ}$	$N_e/\text{年}$
热管真空管式	$\Phi 58\times 1\,800$ 60(支)	500	13 195.16	10.34
平板式	$2\,000\times 1\,000$ 4(个)	500	13 165.56	6.61
全玻璃管真空管式	$\Phi 58\times 1\,800$ 70(支)	500	13 176.40	5.25

4 结论

(1)根据 3 种集热器的计算结果,通过对太阳能集热器在节约能源以及回收年限方面的综合考虑,全玻璃管真空管式集热器优于其它类型集热器,因此采用规格为 2 组 $\Phi 58\times 1800\text{ mm}\times 30$ (支),水箱容积 500 L 的全玻璃管真空管式太阳能集热系统应用于此组合干燥设备,经济效益更高.

(2)根据理论分析可知所设计的真空热风干燥箱的改进方案与现有技术相比,具有物料干燥均匀性好且物料干燥效率高的特点,为进一步研究组合干燥设备的优化设计提供帮助.

参考文献

[1] 刘登瀛,曹崇文.探索我国干燥技术的新型发展道路[J].通用机械,2006(7):15-17.

[2] 刘相臣.国内外干燥设备的现状与发展趋势[J].化工装备技术,2000,21(6):13-16.

[3] 崔璐,王香英,窦志浩,等.国内外太阳能干燥农副产品的研究现状与展望[J].农产品加工业,2010(5):37-39.

[4] 裴坤,孔晓玲,段凤江,等.太阳能蒸汽热风干燥技术的研究[J].包装与食品机械,2012,30(1):10-13.

[5] 刘晓娟,赵长滨,林君堂,等.隧道式蔬菜热风脱水干燥机的研究[J].农机化研究,2008(7):113-115.

[6] 童亚子,杨福孙.香蕉太阳能热风真空组合干燥设备设计[J].农机化研究,2014(8):87-90.

[7] 赵冰,王志峰,刘荣厚,等.两种太阳集热器的热性能对比分析[J].可再生能源,2006(3):59-60,62.

[8] 何梓年,蒋富林,葛洪川,等.热管式真空管集热器的热性能研究[J].太阳能学报,1994,15(1):73-82.

[9] 田琦.水在玻璃管真空管太阳集热器热性能计算与分析[J].能源技术,2007,28(3):144-147,151.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0151-05

基于改进型双二阶广义积分器 的软件锁相环实现

孟彦京, 吴 辉, 王素娥

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:传统的软件锁相环(SPLL)容易受电网电压扰动的影响,其锁相结果误差大且对频率变化响应慢.本文分析了双二阶广义积分器软件锁相环(DSOGI-SPLL)的工作原理,并对比了DSOGI-SPLL与改进型DSOGI-SPLL的性能;利用Matlab/Simulink搭建了改进型DSOGI-SPLL系统模型,并进行仿真研究;运用基于模型的设计方法自动生成了改进型DSOGI-SPLL代码,并下载到自行设计的3 KW有源电力滤波器(APF)实验平台进行实验.仿真和实验结果表明,在电网电压不平衡、含有大量低次谐波、频率跳变等状况下,改进型DSOGI-SPLL能够准确、快速地锁定三相电网电压的相位,其性能满足APF等系统的应用要求.

关键词:SPLL; 电网电压扰动; 双二阶广义积分器; 模型设计; 有源电力滤波器

中图分类号:TM930

文献标志码:A

Realization of SPLL based on improved double second order generalized integrator

MENG Yan-jing, WU Hui, WANG Su-e

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

Abstract: Traditional SPLL is easily affected by grid disturbances, the result of phase lock has big error and response to frequency change slowly. This paper has analyzed working principle of double second order generalized integrator SPLL(DSOGI-SPLL) and compared the performance of DSOGI-SPLL with improved DSOGI-SPLL. Used Matlab/Simulink to built improved DSOGI-SPLL pattern and simulate. By using model-based design to auto-generated improved DSOGI-SPLL code, download to self-designed 3 KW APF experimental platform and do experiments. The simulation and experimental results was indicated that improved DSOGI-SPLL was precisely and rapidly locked three-phase grid voltage's phase in the conditions of unbalanced grid voltage, contain large low harmonic and frequency hopping, it's performance can meet requirements of APF etc.

Key words: SPLL; grid disturbances; DSOGI; model design; APF

* 收稿日期:2016-01-09

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关项目(2015GY038); 陕西省教育厅专项科研计划项目(2013JK1065)

作者简介:孟彦京(1956—),男,河北宁晋人,教授,研究方向:现代电力电子装置、新能源并网发电及储能

0 引言

随着电子设备的广泛应用,电网中各种冲击性和非线性负荷不断增加,使得电力系统的电压和电流波形畸变,严重威胁着电力系统的安全、稳定运行^[1-3].通过采用串联型或并联型 APF,可以有效地抑制由电网侧或负载侧产生的电压或电流谐波,使滤波后的电压或电流满足供电与用电要求^[4].但 APF 与电网的同步是控制系统遇到的最重要问题之一,其性能的好坏直接影响着整个系统的工作性能^[5,6].因此,为了更好地抑制谐波,APF 需要在电网电压不平衡、大量谐波的幅值和频率跳变等状况下准确、快速地锁定三相电网电压的相位.

目前,获取电网电压相位的软件锁相环方案有以下几种:(1)单/双同步坐标系软件锁相环.仅当电网电压平衡时,电网电压的相位、频率和幅值才可以准确地检测^[7];(2)基于对称分量法的单同步坐标系软件锁相环系统^[8].仅能抑制电网电压中的负序分量所导致的 2 次谐波影响;(3)基于双同步坐标系的解耦软件锁相环.可以有效地克服频率变化对锁相环的影响^[9],但其解耦算法较为复杂. APF 基本工作在电网不平衡、大量谐波的幅值和频率跳变的场合,对实时性要求高,故对锁相环提出了更高的要求.显然,上述传统锁相环难以满足要求.

为了克服上述问题,本文首先分析了 DSOGI-SPLL 和改进型 DSOGI-SPLL 的工作原理,并对比了两者的性能;通过 Matlab 对改进型 DSOGI-SPLL 系统进行仿真;然后,采用基于模型设计的方法,在 Matlab 平台上自动生成代码并验证了代码的性能;最后,下载到自行设计的 3 KW APF 实验平台进行实验.其结果表明,改进型 DSOGI-SPLL 在三相电网电压不平衡、含有大量谐波、频率跳变的状况下,能够准确、快速地锁定电网电压的相位.

1 DSOGI-SPLL 的原理与模型

当三相电网电压不平衡时,采用对称分量法可分离出三相电网电压 V_{abc} 的正序分量 V_{abc}^+ ,经 Clark 变换,得到了两相正交的电压正序分量 $V_{\alpha\beta}^+$ ^[10-13],其表达式为

$$\begin{aligned} V_{\alpha\beta}^+ &= [T_{\alpha\beta}] V_{abc}^+ = [T_{\alpha\beta}] [T^+] V_{abc} = \\ &[T_{\alpha\beta}] [T^+] [T_{\alpha\beta}]^{-1} V_{\alpha\beta}^+ = \\ &\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & -q \\ q & 1 \end{bmatrix} V_{\alpha\beta}^+ \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{其中, } [T_{\alpha\beta}] = \frac{2}{3} \begin{bmatrix} 1 & -1/2 & -1/2 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & -\sqrt{3}/2 \end{bmatrix},$$

$$[T^+] = \frac{2}{3} \begin{bmatrix} 1 & \alpha & \alpha^2 \\ \alpha^2 & 1 & \alpha \\ -\alpha & \alpha^2 & 1 \end{bmatrix} \quad (\alpha = e^{j2\pi/3} = -\frac{1}{2} + j\frac{\sqrt{3}}{2}),$$

q 是指在时域内对原信号的相位偏移 90° , $q = e^{-j\frac{\pi}{2}}$.

由式(1)可得,在两相静止坐标系下,为获得电网电压正序分量,需要对输入的电压信号进行 90° 相移,从而构造出两相正交电压信号.因此,可通过采用基于 DSOGI 的 90° 相角偏移方案来构造两相正交信号.该方案不仅可以实现对信号的 90° 相角偏移,还可以滤除高频干扰信号.设计了 DSOGI-SPLL 系统,其结构框图如图 1 所示.

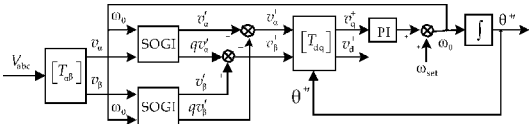


图 1 DSOGI-SPLL 系统的结构框图

其中, SOGI 单元为基于二阶广义积分器的正交发生器. DSOGI-SPLL 的工作过程是:三相电网电压信号经过 $3/2$ 变换,得到两相正交信号 v_α 和 v_β ,分别通过 SOGI 系统后得到两相正交的电压正序分量 v_α^+ 和 v_β^+ ,经 $2s/2r$ 变换到 dp 旋转坐标系下,对 q 轴电压进行 PI 控制,将结果进行积分,即可获得电网电压正序分量的相位.

由于正弦信号的 s 域模型为二阶谐振环节模型,也称为二阶广义积分器,故可根据内模原理,构造出基于 SOGI 的自适应滤波器,其框图如图 2 所示.

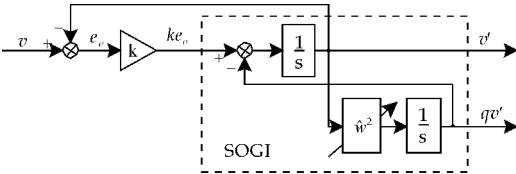


图 2 SOGI 自适应滤波器的框图

图 2 所示的 DSOGI 系统的品质因数为 $Q_{D1} = \frac{\omega}{k}$ ^[11].可以看出,系统的品质因数不仅与参数 k 有关,还与 SOGI 的谐振频率 ω 有关.当 k 一定时,系统的品质因数会随着输入信号频率的波动而影响系统的动态性能.为解决上述问题,构造出了一种改进型 SOGI 方案^[14-16],其结构框图如图 3 所示.

改进型 SOGI 系统的传递函数为:

$$D_2(s) = \frac{v'}{v}(s) = \frac{k\omega s}{s^2 + k\omega s + \omega^2} \quad (2)$$

$$Q_2(s) = \frac{qv'}{v}(s) = \frac{k\omega^2}{s^2 + k\omega s + \omega^2} \quad (3)$$

将频率为 ω 的正弦信号 v 用矢量 \bar{v} 形式来表

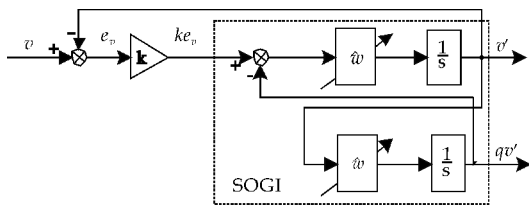


图 3 改进型 SOGI 的结构框图

示,则可由式(2)和(3)得到系统的幅频和相频特性表达式,如式(4)和(5)所示。

$$\bar{v}' = \bar{D}_2 \bar{v} \begin{cases} |\bar{D}_2| = \frac{K\omega\omega}{\sqrt{(\hat{\omega}^2 - \omega^2) + (k\hat{\omega}\omega)^2}} \\ \angle \bar{D}_2 = \arctan\left(\frac{\hat{\omega}^2 - \omega^2}{k\hat{\omega}\omega}\right) \end{cases} \quad (4)$$

$$\bar{qv}' = \bar{Q}_2 \bar{v} \begin{cases} |\bar{Q}_2| = \frac{\hat{\omega}}{\omega} |\bar{D}_2| \\ \angle \bar{Q}_2 = \angle \bar{D}_2 - \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (5)$$

由式(4)和(5)可知,当系统进入稳态时,有 $\hat{\omega} = \omega$,得到 $|\bar{D}_2| = |\bar{Q}_2| = 1$,这表明图 3 所示的系统可以实现对给定频率为 $\hat{\omega}$ 的正弦信号的无静差跟踪。另外,由相角关系 $\angle \bar{Q}_2 = \angle \bar{D}_2 - \frac{\pi}{2}$ 可知, qv' 比 v' 滞后 90° ,从而实现输出信号 qv' 比 v' 正交。通过将锁相环输出的频率作为 SOGI 的谐振频率,可以实现频率自适应功能。

式(2)所对应的品质因数 Q_{D2} 为:

$$Q_{D2} = \frac{1}{k} \quad (6)$$

由式(6)可知,系统的品质因数只与参数 k 有关。当 k 一定时,系统的品质因数也随之确定。通过比较 $Q_{D2} = \frac{1}{k} < \frac{\hat{\omega}}{k} = Q_{D1}$,可以发现改进后系统具有较宽的通频带,在锁相过程中,系统稳定性好。

改进前、后系统 $D_1(s)$ 与 $D_2(s)$ 的通带滤波特性如图 4 所示;参数 k 变化对改进型 SOGI 系统频率响应的影响进行了仿真研究,其结果如图 5 所示。考虑到系统的响应速度和滤波效果,参数 k 选择为 $\sqrt{2}$ 。

2 仿真研究

为了验证改进型 DSOGI-SPLL 原理的可行性和正确性,在 Matlab/simulink 中搭建改进型 DSOGI-SPLL 系统模型,如图 6 所示。其仿真条件为三相电网电压含有大量低次谐波、不平衡且含有谐波、频率跳变,并观察系统的动态性能。其中,电网基波频率设定为 50 Hz,PI 控制器中的 $K_p = 5$ 、 $K_i = 21$ 。

系统仿真结果如图 7~9 所示。其中,波形图中

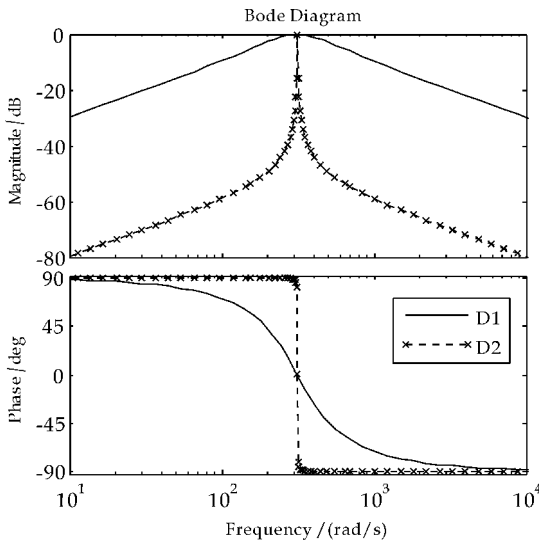


图 4 SOGI 改进前、后的 $D_1(s)$ 与 $D_2(s)$ 的波特图

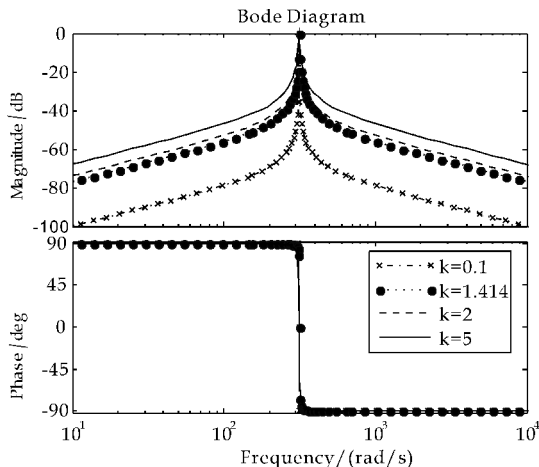


图 5 频率响应特性 $D_2(s)$ 与系统增益变化的关系图

的上半部分为三相电网电压波形,下半部分为改进型 DSOGI-SPLL 的输出锁相结果。从图 7~9 可以看出,在三相电网电压处于含有大量低次谐波、不平衡且含有谐波、频率由 50 Hz 跳变到 40 Hz 的状况下,改进型 DSOGI-SPLL 仍能准确、快速地获取电网电压的频率和锁定电网电压的相位,对电网电压的扰动不敏感,其范围为 $0 \sim 2\pi$ 。

3 实验研究

本实验采用 TI TMS320F28335 作为核心控制器自行设计了 3 KW APF 实验平台,如图 10 所示。左边为电网模拟器,右边为 APF。其中,电网模拟器用来模拟各种电网电压波形,为测试提供条件,其输出三相交流电压的最大有效值可达 150V。

将改进型 DSOGI-SPLL 仿真模型离散化,通过采用基于模型设计的方法,在 Matlab 软件上自动生成改进型的 DSOGI-SPLL 代码,并在该软件

上完成代码的性能测试,性能满足要求后,再下载到 APF 实验平台. 锁相结果通过由 TLC5616 DA

芯片与运算放大器构成的电路输出. 测试仪器采用型号为 TPS2024B 的四通道隔离型泰克示波器.

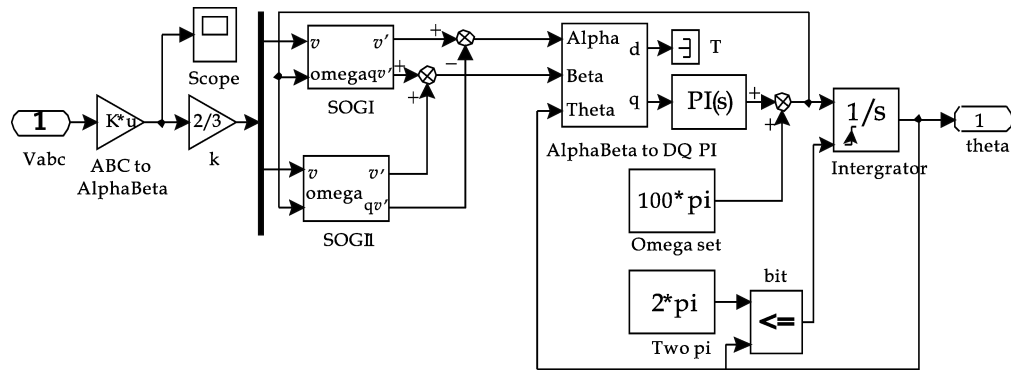


图 6 改进型 DSOGI-SPLL 系统的仿真图

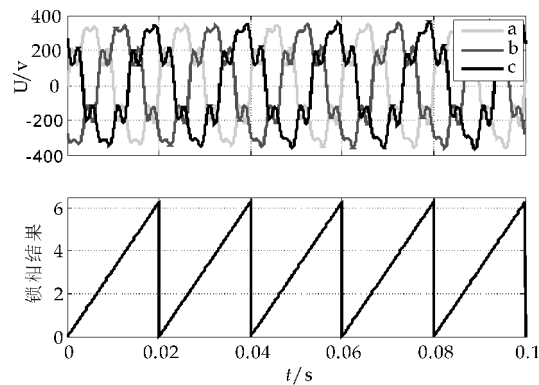


图 7 电网含有低次谐波的仿真结果

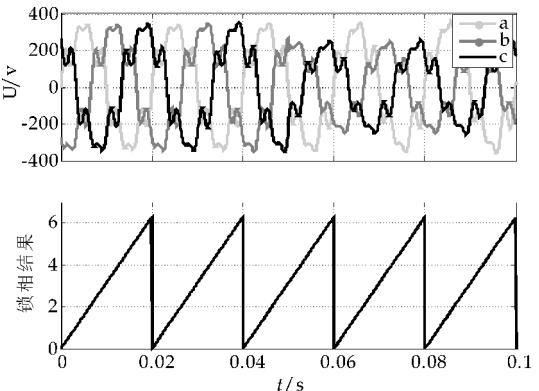


图 8 电网不平衡且含有低次谐波的仿真结果

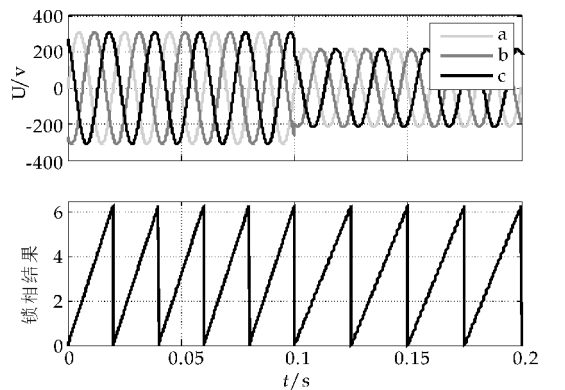


图 9 电网频率跳变的仿真结果

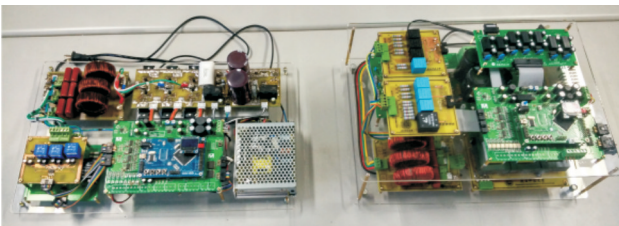


图 10 APF 实验平台

测试条件为:图 11 为三相基波电压为 120 V, 加入各为 20% 的 5、7、11 次谐波情况;图 12 为电压频率由 50 Hz 突变到 40 Hz 情况;图 13 为基波 $u_a=121\text{ V}$ 、 $u_b=u_c=59\text{ V}$, 且加入各为 20% 的 5、7、11 次谐波情况. 其中,波形图中的上半部分为电网模拟器输出的三相电压波形,下半部分为改进型 DSOGI-SPLL 输出的锁相结果.

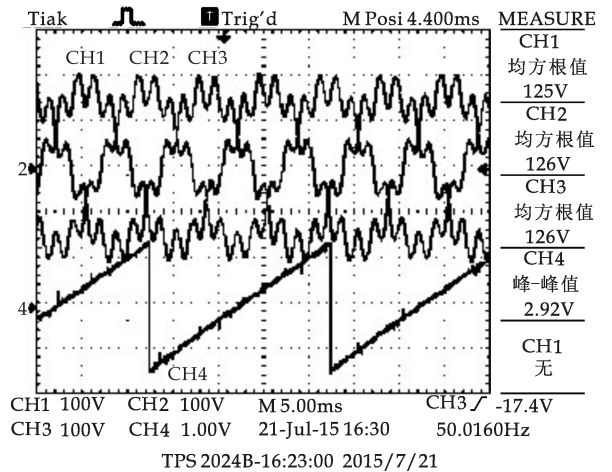


图 11 电网含有低次谐波时的测试结果

实验结果分析:图 11 为电网电压注入各为 20% 的 5、7、11 次谐波的合成状况;图 12 为电网电压频率从 50 Hz 跳变到 40 Hz 的状况;图 13 为电网电压不平衡且含有多个低次谐波的合成状况. 可以看出,改进型 DSOGI-SPLL 在上述状况下,仍能准确、快速地锁定三相电网电压的相位,其范围为 $0\sim 2\pi$,与仿真结果一致,从而验证了本方案的可

行性、正确性以及可实现性。

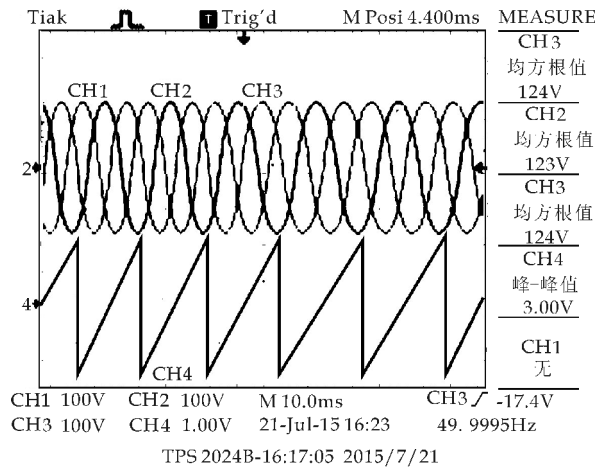


图 12 电网频率跳动时的测试结果

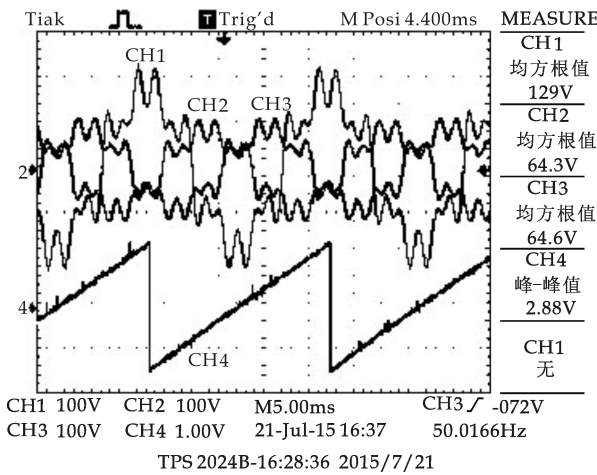


图 13 电网不平衡且含有谐波时的测试结果

4 结论

本文分析了 DSOGI-SPLL 的工作原理,并与改进型 DSOGI-SPLL 进行了性能对比.同时,还对改进型 DSOGI-SPLL 进行了仿真.通过采用基于模型设计的方法自动生成了代码,提高了方案验证的准确性与快速性.

仿真和实验结果表明:改进型 DSOGI-SPLL 能够在电网电压不平衡、含有大量谐波、频率跳变的状况下,准确、快速地锁定电网电压的相位.因其稳定性好,对电网电压扰动不敏感,具有较好的电网适应能力,故可应用于 APF 等需要锁定三相电网电压相位的系统.

参考文献

[1] 楚 焱,涂春鸣,罗 安,等.不同类型谐波源综合补偿的串联混合型 APF 设计[J].电力系统自动化,2013,37(8):123-128.

[2] 李新宇,邓先明,李德路,等.并联型 APF 三相四线制系统的控制策略研究[J].电力电子技术,2010,44(2):49-50,91.

[3] 林志勇,江道灼,周月宾,等.基于级联 H 桥换流器的 APF-STATCOM 的控制与调制[J].电力系统保护与控制,2014,42(7):91-96.

[4] 周卫平,吴正国,夏 立.基波相位和频率的高精度检测及在有源电力滤波器中的应用[J].中国电机工程学报,2004,24(4):91-96.

[5] 胡应占,郭素娜.适用于电网不平衡时的广义积分器锁相环设计[J].电力系统保护与控制,2014,42(11):148-154.

[6] 刘述奎,韩 莹,李 奇,等.基于双二阶广义积分锁相环的燃料电池并网系统研究[J].电力系统保护与控制,2014,42(5):122-128.

[7] 张治俊,李 辉,张 煦,等.基于单/双同步坐标系的软件锁相环建模和仿真[J].电力系统保护与控制,2011,39(11):138-144.

[8] Bueno E J, Espinosa F J, Cobrecas F, et al. SPLL design to fluxoriented of a VSC interface for wind power applications[C]//31st Annual Conference of IEEE Industrial Electronics Society. USA:Raleigh, 2005:2 451-2 456.

[9] 王颖雄,马伟明,肖 飞,等.双 dq 变换软件锁相环的数学模型研究[J].电工技术学报,2011,26(7):237-241.

[10] 张 兴,张崇巍.PWM 整流器及其控制[M].北京:机械工业出版社,2014.

[11] 应展烽,吴军基,易文俊.滑动窗积分法在谐波电流检测中的应用[J].电力系统及其自动化学报,2010,22(6):152-156.

[12] 辛 振,赵仁德,陈 晨,等.基于双二阶广义积分器-锁频环的异步电机同步角频率估计方法[J].中国电机工程学报,2014,34(27):4 676-4 682.

[13] 谢 聪,吴新开,雷雅云.基于双二阶广义积分锁相的风电并网系统仿真[J].电气传动自动化,2015,37(2):1-5.

[14] 陆 原,汪周玮,郭素兵.基于单二阶广义积分器的三相数字锁相环设计[J].电测与仪表,2015,52(6):96-101.

[15] 姬秋华,杜 炜,陈灵奎,等.光伏并网逆变器的锁相环设计及预同步控制[J].电力电子技术,2013,47(11):25-26,32.

[16] 孔飞飞,袁铁江,晁 勤,等.基于二阶广义积分的变流器电网同步法[J].电力系统保护与控制,2012,40(12):116-120.

【责任编辑:晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0156-05

基于扰动观察法结合模糊控制法 MPPT 控制策略研究

康家玉, 周 猛, 王素娥, 王 旭

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:分析了光伏阵列的输出特性及最大功率点跟踪控制原理,将模糊控制应用到光伏阵列的最大功率点跟踪控制中,以达到快速跟踪的目的;再引入改进的扰动观察法,优化最大功率点处的稳态特性. 在外界环境突变的情况下,仿真结果表明组合式的控制方法可以提高系统的快速性、稳定性和能量转换效率.

关键词:光伏阵列; 扰动观察法; 模糊控制法; 最大功率点跟踪

中图分类号:TM615

文献标志码:A

The research of MPPT control strategy based on the P&O method combined with fuzzy control method

KANG Jia-yu, ZHOU Meng, WANG Su-e, WANG Xu

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

Abstract: Analysis of the output characteristics of the Photovoltaic array and maximum power point tracking control principle, fuzzy control is applied to the control of PV array maximum power point tracking, in order to achieve the purpose of the fast track; then, an improved perturbation and observation method is introduced to optimize the steady-state characteristics of the maximum power point. In the case of mutation of the external environment, the simulation results show that the combined control methods can improve quickly, stability and energy conversion efficiency of the system.

Key words: photovoltaic array; perturbation and observation method; fuzzy logic control; maximum power point tracking (MPPT)

0 引言

太阳能是人类取之不尽用之不竭的可再生能源. 光伏发电是人类利用太阳能的一种重要方式. 光伏发电对于改善气候环境、缓解能源危机具有重要的意义, 目前已成为国内外学术界和工业界研究

的热点^[1]. 然而, 光伏阵列是一种非线性元件, 光照强度、环境温度、负载等条件的变化会影响其输出功率的大小. 因此, 为了提高光伏电池的转换效率, 使其在同样光照和环境温度下输出尽可能多的电能^[2], 需要对光伏电池阵列的最大功率点进行快速、准确的跟踪.

* 收稿日期: 2016-03-25

基金项目: 陕西省科技厅工业攻关项目(2015GY038)

作者简介: 康家玉(1969—), 女, 江西泰和人, 副教授, 博士, 研究方向: 新能源与电能变换技术

在实际应用中,早期常用的最大功率点跟踪算法主要是恒定电压法和扰动观察法^[3].近年来国内研究较多的主要是改进的扰动观察法^[4]、导纳增量法、模糊控制法^[5,6]及组合式的控制方法.扰动观察法优点是算法简单、容易实现和跟踪效率比较高,所以在工程中应用比较广泛.模糊控制法实现 MPPT 控制能快速响应外部环境变化^[7],以达到快速跟踪的目的.

本文将扰动观察法和模糊控制法的优点相结合,在光照或环境温度突变时,首先采用模糊控制算法快速地跟踪到光伏阵列的最大功率点附近,之后采用新型的变步长扰动观察法可以使系统稳定在最大功率点处.仿真结果表明,组合算法极大地减小了最大功率点处的振荡,提高了系统的稳定性和能量转换效率.

1 光伏阵列的输出特性

太阳能光伏电池的 I-U 特性随着外界环境的变化而变化,其输出电流-电压数学模型^[8]可表示为:

$$I = I_{ph} - I_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(IR_s + U)}{AKT} \right] - 1 \right\} - \frac{U + IR_s}{R_{sh}} \quad (1)$$

式(1)中: I_{ph} 为光生电流, I_0 为反向饱和电流; U 是负载端电压; R_s 和 R_{sh} 分别为等效串并联电阻; A 为二极管品质因子; K 为玻耳兹曼常数; T 为绝对温度; q 为单位电荷数; I 为光伏电池输出电流.

太阳能电池供应商会提供四个重要的基本参数:开路电压(V_{oc})、短路电流(I_{sc})、最大功率点电流(I_m)、最大功率点电压(V_m).可将(1)式简化为^[9]:

$$I = I_{sc} \left\{ 1 - C_1 \left[\exp \left(\frac{V}{C_2 V_{oc}} \right) - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

$$C_1 = \left(1 - \frac{I_m}{I_{sc}} \right) \exp \left(\frac{-V_m}{C_2 V_{oc}} \right) \quad (3)$$

$$C_3 = \left(\frac{V_m}{V_{oc}} - 1 \right) \left[\ln \left(1 - \frac{I_m}{I_{sc}} \right) \right]^{-1} \quad (4)$$

基于上述光伏电池数学模型,在 Simulink 中建立光伏电池模型,其光伏阵列输出特性仿真如下:

由图 1 可以看出,在标准温度条件下,随着光照强度的加强,光伏电池的输出功率也随之提高,且在一定的光照条件下存在唯一一个最大功率点.在该点的左侧,光伏电池的输出功率随着输出电压的增加而提高;在该点右侧,光伏电池的输出功率随着输出电压的增加而降低^[10].

由图 2 可以看出,在标准的光照条件下,随着温度的变化,最大功率点的位置也随之改变.温度

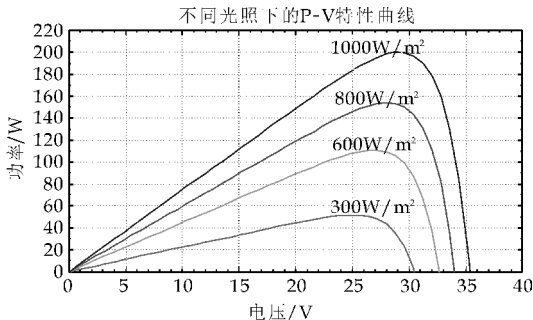


图 1 光照强度变化 P-U 曲线(温度为 25 °C)

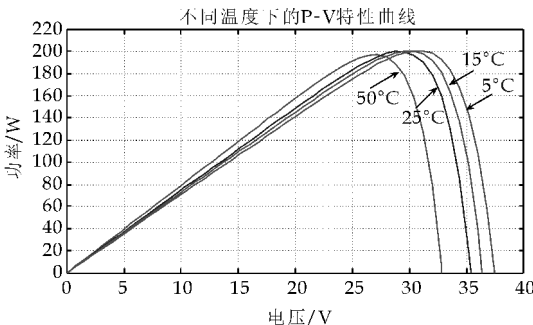


图 2 温度变化 P-U 曲线(光照强度为 1 000 W/m²)

越高,光伏电池的开路电压越小,光伏电池的最大功率点也随之降低.

由以上分析可知,光照强度和温度的变化是影响光伏电池输出功率的主要因素.在不同的外界条件下,需要对光伏电池进行最大功率点跟踪控制,以提高光伏阵列的发电效率.

2 光伏电池最大功率点跟踪控制原理

当外界的条件发生变化时,如光照强度的改变和环境温度的变化,需要依据控制方法实时地调整光伏电池的工作点,使光伏电池始终工作在最大功率点处,这一过程称之为 MPPT.

本文以 DC-DC 升压电路为基础,来实现最大功率点跟踪功能.Boost 升压电路一方面可以提高输出电压,作为后级逆变电路的输入电压;另一方面在光伏电池和负载之间加入 DC-DC 电路可以实现阻抗变换.由 Boost 电路的阻抗变换关系可知 $R_m = (1-D)^2 R_L$, R_m 为 Boost 电路的等效输入阻抗, R_L 为负载阻抗, D 为 Boost 电路开关管的占空比.通过改变 DC/DC 工作的占空比,使光伏电池负载匹配光伏电池输出阻抗,最终使光伏电池工作在 MPP 处^[11].

3 组合式 MPPT 控制方案设计

3.1 扰动观察法原理

扰动观察法是一种常用的最大功率点跟踪控制算法,相应的改进算法也有许多.其基本工作原

理是:首先测量当前时刻的光伏电池输出电压和输出功率,然后在原来输出电压的基础上增加一个小的电压分量(或称之为扰动量).由图 2 和图 3 可知,此时光伏电池的输出功率会发生改变,测量此时的输出功率,比较两次测量的输出功率即可知道功率变化的方向.如果功率增大就继续保持原扰动方向不变;如果功率减小了则改变原扰动方向^[12].扰动观察法的缺点就是在最大功率点处会产生振荡,无法兼顾跟踪速度和稳定精度.

3.2 模糊控制器的原理和设计

模糊控制器的工作原理是将输入的数字信号经过模糊化变成模糊量,然后输入到模糊推理模块得出模糊集合,之后通过反模糊模块转换成清晰数字量以控制被控对象^[13].由图 2 和图 3 可以看出,在最大功率点处 $dP/dV=0$, dP/dV 可以看成 $P-V$ 曲线的斜率,斜率的绝对值比较大说明离最大功率点越远,斜率的绝对值比较小说明离最大功率点越近^[14].由此规律结合功率的变化量和扰动步长的变化情况,建立模糊控制规则表.可以将 dP/dV 和 dP 作为模糊控制器的输入量,扰动步长的变化值 dS 作为模糊控制器的输出量,通过对扰动步长的控制来实现对电路占空比的调整,使系统工作在最大功率点处.

在 MATLAB 中建立 mamdani 型模糊控制器,将 dP/dV 、 dP 和 dS 均定义为 7 个相同的模糊子集 {NB,NM,NS,Z,PS,PM,PB},分别表示为负大、负中、负小、零、正小、正中、正大,并为各模糊子集选择合适的隶属度函数.模糊输入输出量的论域为 {−6,−5,−4,−3,−2,−1,0,+1,+2,+3,+4,+5,+6}.

模糊化:将输入的误差量 ΔP 、 $\Delta P/\Delta V$ 经量化因子 K_2 、 K_1 处理后得到 dP 、 dP/dV 即为论域中的数值,该数值对应到模糊子集中.

输入变量经模糊化以后可以求出该值的相对隶属度,再依据上文的模糊控制规则进行模糊推理,并决策出模糊输出量.模糊输出量是一个模糊集合,通过解模糊化方法输出一个精确的控制量.

解模糊:在 mamdani 型控制器中选择重心法作为解模糊化算法,该算法直观合理,利用了模糊集合的所有信息^[15].

模糊控制器模型如图 3 所示.

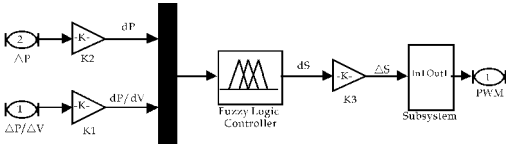


图 3 模糊控制器模型

模糊控制规则如表 1 所示.

表 1 模糊控制规则表

dS	dP						
	NB	NM	NS	Z	PS	PM	PB
dP/dV	NB	PB	PB	PB	NS	NS	NS
	NM	PB	PB	PB	NS	NS	NS
	NS	PB	PB	PB	NS	NS	NS
	Z	PS	PS	PS	Z	NS	NS
	PS	NB	NS	NS	PS	PS	PB
	PM	NB	NS	NS	PS	PS	PB
	PB	NB	NM	NS	PS	PS	PB

3.3 扰动观察法结合模糊控制法的组合控制算法

两种控制算法的切换通过选择开关实现,当外界光照强度或温度突变致使光伏电池的工作点远离最大功率点时,首先应用模糊控制方法,依据模糊控制规则迅速地将光伏电池的输出功率调整到最大功率点附近;再引入改进的扰动观察法,优化最大功率点处的稳态特性,两种算法结合不仅提高了跟踪的快速性,而且还准确、平稳地跟踪到光伏阵列的最大功率点.

本文改进的扰动观察法是:采用变步长的扰动观察法,以 $\Delta P * \Delta V$ 作为步长变化的基准,分别判断 ΔV 、 ΔP 和 $\Delta P * \Delta V$ 的符号,由三者的符号关系即可确定所需步长 D 的大小和变动的方向,保证光伏电池的输出电压为其最大功率点处的电压.不断进行此扰动,直到 ΔP 近似达到零,这时就可以表明系统是工作在最大功率点处^[16].这种算法简单、控制精度高,所以在最大功率点处振荡很小.

4 仿真结果与分析

在 Matlab/Simulink 中建立组合式控制算法的仿真模型.光伏阵列参数为:开路电压 $V_{oc}=44.136\text{ V}$;短路电流 $I_{sc}=5.384\text{ 6 A}$;最大功率点电压 $V_m=35\text{ V}$;最大功率点电流 $I_m=4.686\text{ A}$;标准光照强度 $S_{ref}=1\text{ 000 W/m}^2$;标准温度 $T_{ref}=25\text{ }^\circ\text{C}$.在标准状况下,理论上光伏电池输出的最大功率为 164.01 W .设置仿真时间为 1 s ,采用 ode23tb(stiff/TR-BDF2)算法.仿真模型如图 4 所示.

仿真模拟外界环境是:标准温度条件下,用 Simulink 中 Signal Builer 模块构建光照强度的变化情况, $0\sim 0.3\text{ s}$ 为 1 000 W/m^2 , $0.3\sim 0.6\text{ s}$ 为 600 W/m^2 , $0.6\sim 1.0\text{ s}$ 为 800 W/m^2 .单一的扰动观察法的仿真波形如图 5 所示,扰动观察法结合模糊控制法的仿真波形如图 6 所示.各图中横坐标的电压、功率、电流分别代表光伏电池输出的电压、功率和电流.

由图 5 可知,采用模糊控制算法可以快速地跟踪到最大功率点附近,标准状况下用时仅需 0.04 s

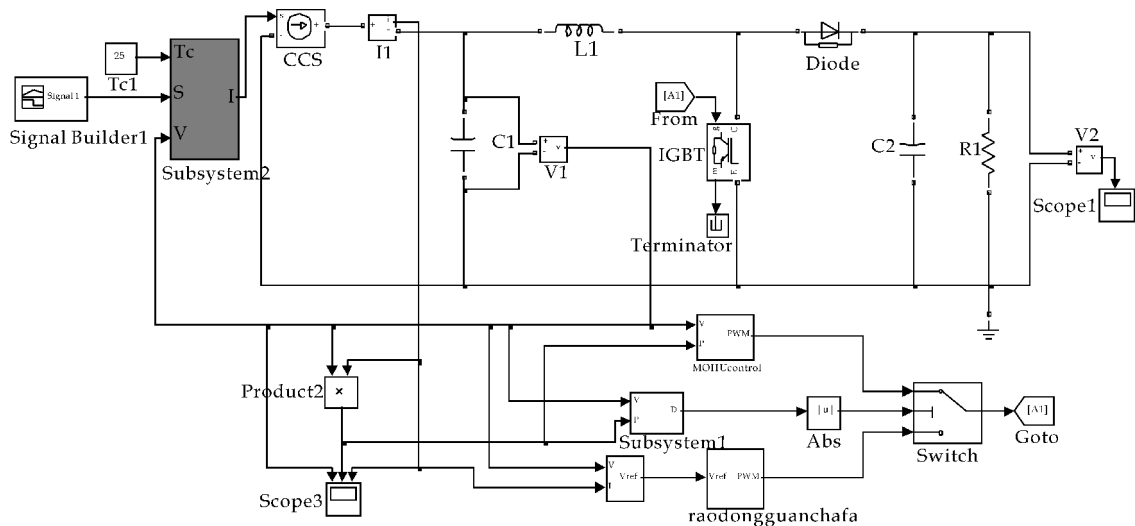


图 4 组合式控制算法仿真模型

左右,在光照突变的情况下也可以达到快速跟踪的目的.稳定后对其局部放大可知,标况下输出功率最高只能达到 143 W,跟踪精度比较差.

由图 6 可以看出,采用没有改进的扰动观察法对光伏电池进行最大功率点跟踪,在 $0 \sim 0.3 \text{ s}$ 对仿真图形局部放大可知光伏电池的输出功率在 $152 \sim 164 \text{ W}$ 范围内振荡,此外其输出电压和输出电流的振荡幅度也都比较大.在光照突变的情况下,光伏电池的输出量在短时间内出现比较大的波动情况,这就有可能会造成误判现象.

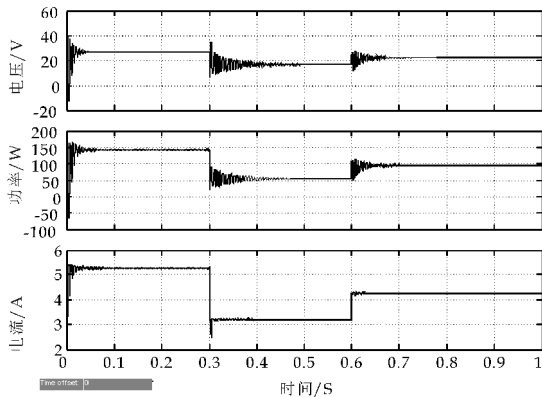


图 5 模糊控制法仿真波形

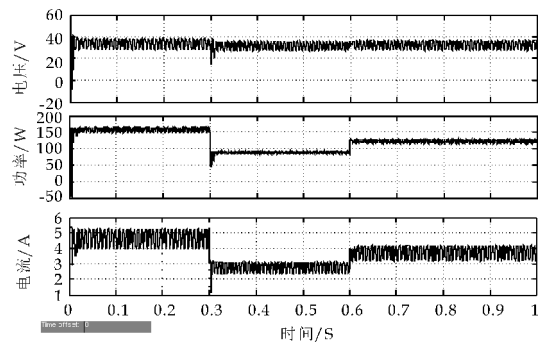


图 6 扰动观察法仿真波形

法对光伏电池进行最大功率点跟踪控制,在最大功率点处基本无波动,振荡很小.标况下,稳定用时约为 0.019 s,最大功率为 164.1 W.并且在光照突变的情况下也可以实现快速跟踪,消除误判现象.光伏电池的输出电压和电流的振荡幅度都比扰动观察法小很多,这在实际的应用中具有重要的意义,可以提高传感器采集数据的精度.

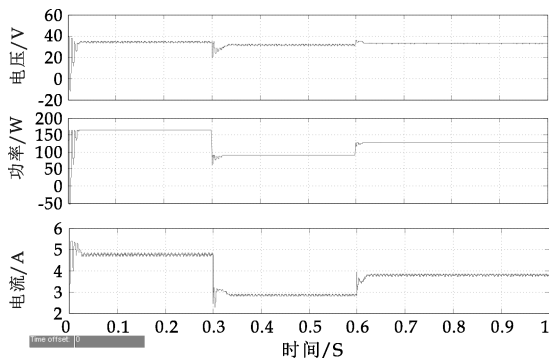


图 7 组合式控制算法仿真波形

5 结论

本文分析了光伏阵列的输出特性,介绍了扰动观察法和模糊控制法在最大功率点跟踪上的应用.针对扰动观察法和模糊控制法各自的优点,提出了基于扰动观察法结合模糊控制法的组合控制算法.在环境突变的情况下,首先采用模糊控制算法快速逼近光伏电池的最大功率点,到达最大功率点附近之后,采用新型的扰动观察法.仿真结果表明,采用组合式的控制算法可以快速跟踪到光伏电池的最大功率点,且能极大地减小在最大功率点处的振荡,提高了系统的稳定性和发电的效率.

参考文献

[1] 张超,何湘宁.非对称模糊PID控制在光伏发电MPPT

中的应用[J]. 电工技术学报, 2005, 20(10): 72-75.

[2] 李 娟, 孙 莹. 光伏发电 MPPT 控制方法研究综述[J]. 机电一体化, 2013, 19(2): 13-18, 54.

[3] 吴华波. 基于扰动观察法的最大功率跟踪的实现[J]. 电测与仪表, 2010, 47(11): 42-46.

[4] 路 晓, 秦立军. 自适应扰动观察法在光伏 MPPT 中的应用与仿真[J]. 现代电力, 2011, 28(1): 80-84.

[5] 尤 , 郑建勇. 基于模糊 PI 调节 Boost 电路的光伏系统最大功率点跟踪控制[J]. 电力自动化设备, 2012, 32(6): 94-98.

[6] 杨 , 曾成碧, 陈 . 基于广义动态模糊神经网络的光伏电池 MPPT 控制[J]. 电力系统保护与控制, 2010, 38(13): 22-25.

[7] 徐明亮, 唐玉兰, 徐德云. 在线扰动优化光伏 MPPT 模糊控制器[J]. 计算机工程与应用, 2012, 48(1): 216-218.

[8] 傅 , 周 , 郭 , 等. 光伏电池工程用数学模型研究[J]. 电工技术学报, 2011, 26(10): 211-216.

[9] 苏建徽, 余世杰, 赵 , 等. 硅太阳能电池工程用数学模型[J]. 太阳能学报, 2001, 22(4): 409-412.

[10] 杜 . 太阳能光伏发电控制系统的研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2008.

[11] Irmak E, Guler N. Application of a high efficient voltage regulation system with MPPT algorithm[J]. Electrical Power and Energy Systems, 2013(44): 703-712.

[12] 纪 . 并网光伏发电系统最大功率点跟踪技术的研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.

[13] 何海华, 郑寿森, 祁新梅, 等. 基于模糊控制的最大功率点跟踪的仿真研究[J]. 系统仿真学报, 2012, 24(2): 398-403.

[14] 程兴权. 移动式风光互补发电集成装备关键技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.

[15] 董慧颖, 白 . 基于模糊控制的太阳电池最大功率点跟踪算法研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(8): 1 416-1 421.

[16] 项金山, 许忠仁, 边重阳. 基于固定电压法结合 P&O 法 MPPT 控制策略研究[J]. 自动化与仪器仪表, 2014(12): 13-15.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 137 页)

由 matlab 软件分析可得到土豆联合干燥工作较优的参数是: 热风温度 63 ℃(编码 0. 438 9), 中间转换点含水率 36%(编码—0. 672 3), 切片厚度 3 mm(编码 1. 54 6), 绝对压力 40 Pa(编码 1. 483 4), 此时干燥时间为 12. 2 h, 复水比为 4. 7.

3 结论

本文将热风与冷冻干燥联合在一起应用于土豆片的脱水加工过程, 既克服了热风干燥品质差, 冷冻干燥时间长、成本高的缺点, 又发挥了热风干燥效率高, 冷冻干燥品质好的优点, 较大的提升了土豆片干燥加工的效率和品质. 其次, 本文通过单因素实验得到了各个因素对土豆联合干燥的影响规律, 再通过二次回归正交旋转组合试验得到了每个指标的回归方程, 最后基于响应面分析及目标函数参数优化获得了土豆片联合干燥较优的工艺参数为: 热风温度 63 ℃, 中间含水率 36%, 切片厚度 3 mm, 绝对压力 40 Pa. 此时干燥时间为 12. 2 h, 复水比为 4. 7.

参考文献

[1] 程远霞, 陈素芝, 朱文学, 等. 土豆冷冻干燥的试验研究[J]. 食品科学, 2005, 26(3): 113-116.

[2] 王 , 成 , 巢 , 等. 辐照土豆片热风干燥工艺的试验研究[J]. 农业机械学报, 2001, 32(3): 61-63, 67.

[3] 吴亚丽, 郭玉明. 高压脉冲电场预处理对土豆真空冷冻干燥的影响[J]. 山西农业大学学报, 2010, 30(5): 464-467.

[4] 黄小丽, 杨 , 王 . 脉冲电场预处理对马铃薯微波干燥特性的影响[J]. 农产品加工, 2004(3): 189-192.

[5] M O Ngadi, M I Bazhal, G S V Raghavan, et al. Impact of pulsed electric fields on the dehydration and physical properties of apple and potato slices[J]. Drying Technology, 2004, 22(5): 1 233-1 246.

[6] Lebovka, Nikolai I, Shynkaryk, et al. Pulsed electric field enhanced drying of potato tissue[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(2): 606-613.

[7] Ade Omowaye I B O, Angersbach A, Knorr D, et al. Use of pulsed electric field pre-treatment to improve dehydration characteristics of plant based foods[J]. Trends in Food Science and Technology, 2001, 12(8): 285-295.

[8] 赖海涛. 马铃薯热风干燥前预处理方法研究[J]. 宁德师专学报, 2005, 17(1): 8-9.

[9] 吴明晖, 余 , 郭 , 等. 真空与热风联合干燥香菇的研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(2): 29-33.

[10] 袁越锦, 赵 , 曹博涛, 等. 响应面法优化西芹热风真空组合干燥工艺[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(4): 313-319.

[11] 袁越锦, 徐英英, 党新安, 等. 热风真空组合干燥苹果片试验研究[J]. 食品科技, 2012, 37(4): 80-82, 85.

[12] 徐英英, 曹博涛, 袁越锦, 等. 莴苣组合干燥工艺参数的响应面法优化[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(3): 110-114.

[13] 邢 , 周国燕, 蓝 . 食品冷冻干燥物料共晶、共熔点测量[J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 19-21, 49.

[14] 朱红英, 初 , 吴桂萍. 青胡椒真空冷冻干燥工艺研究[J]. 食品与机械, 2012, 28(4): 213-216.

[15] 马川兰, 欧仕益, 黄才欢. 减少复合薯片中还原糖和天冬酰胺的工艺研究[J]. 食品与机械, 2008, 24(4): 50-52, 64.

[16] 姚智华, 张 , 易克传. 胡萝卜冷冻干燥能耗和生产率的多目标优化[J]. 食品与机械, 2013, 29(1): 213-215.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0161-05

基于 BP 神经网络的地表水 污染指标短期预测分析

郑 昊¹, 薛惠锋¹, 冯海涛²

(1. 西北工业大学 自动化学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:取渭河兴平点位 2008 年至 2014 年的地表水监测数据,对溶解氧、高锰酸盐指数、生化需氧量、氨氮、化学需氧量这 5 项污染指标的变化规律进行分析,分别建立双隐层 BP 神经网络,预测未来一年的水质变化情况. 预测结果显示 BP 神经网络对各项指标的短期预测有较高的精度,而长期预测的精度差异明显,溶解氧和高锰酸盐指数的预测精度较高,生化需氧量、氨氮、化学需氧量的预测精度较差. 总体上看网络可以有效反映各项指标的增长变化趋势,能够为监测方案的制定和实施提供重要参考.

关键词:BP 神经网络; 渭河地表水; 环境预测

中图分类号:X830.3 **文献标志码:**A

Pollution index of surface water predicting analysis based on BP neural network

ZHENG Hao¹, XUE Hui-feng¹, FENG Hai-tao²

(1. College of Automation, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710054, China; 2. College of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Surface water data of Wei River was collected from 2008 to 2014 to analyze concentrations of DO, COD_{Mn}, BOD₅, COD_{Cr}, NH₃-N. Double hidden layer BP neural network models were established respectively to forecast relative surface water index next year. The results illustrated that BP neural network models can be used in short-term forecast with higher precision. However, long-term forecast had diversity among different elements, DO and COD_{Mn} had higher precision to compare with BOD₅, NH₃-N and COD_{Cr}, which was difficult to forecast reliable index. Therefore, adapting BP neural network was an efficient way to predict the trend of surface water index. The method can be referenced in terms of making monitoring projects.

Key words:BP neural network; Wei river surface water; environmental prediction

* 收稿日期:2016-01-04

基金项目:陕西省科技厅社会发展科技攻关项目(2016SF-454)

作者简介:郑 昊(1988—),男,陕西咸阳人,在读博士研究生,研究方向:资源环境系统工程

0 引言

由于近年来人类生产生活的程度逐步加剧,流域生态环境质量逐年下降,生态环境承载力严重超载.随着国家对环境监测的重视和各个学科对环境预测方法的提出,地表水水质预测成了环境保护领域里的热点研究问题.环境监测是测定影响环境质量因素的代表值,及时准确的获取环境监测数据,客观反映水质和污染物的变化趋势,为环境管理、环境规划、污染源控制等提供了科学依据.从信息技术的角度上看,环境监测首先要获取环境信息,然后传递给检测部门进行分析,最后综合数据定量研究^[1].

由于时间、气候、工业发展、人群流动等不确定因素的影响,监测数据有着非线性特点.传统的预测方法建立在实验判断和经验公式的基础上,难以从具有相关性的多项指标中剥离出相对独立的影响因素,以至无法建立普遍适用的数学模型^[2].21 世纪以来,对于地表水污染指标的预测已经在各个学科中广泛开展,在定量研究的过程中,很多学者运用多种研究方法对水质的变化情况做出了预测分析.目前水质预测主要有灰色预测法、支持向量机和神经网络等.在水质数据随机且复杂的条件下建立 GM(1,1) 灰色预测模型,可以预测未来较长时间内的水质变化趋势^[3,4];支持向量机能够利用少量的水质样本构建回归函数,并且具有较强的泛化能力,对于水质评价和预测有较高的实用价值^[5-7];RBF 神经网络在预测管网水质余氯浓度时具有网络快速收敛的特点,预测精度较高的并具备一定的泛化能力^[8];运用遗传算法来优选 RBF 神经网络参数,对渭河陕西段的水质参数进行模拟评价^[9];BP 神经网络运用 L-M 算法克服了传统神经网络收敛速度慢和局部极小的问题,利用 Matlab 的 GUI 建立并验证了天津于桥水库水质的预测模型^[10-12];在对洞庭湖叶绿素-a 含量的测定中,贝叶斯正则化神经网络有效避免了过拟合问题,提升了网络的鲁棒性,对于水生态数据预测有一定的借鉴作用^[13].

本文主要利用了 BP 神经网络的自适应与自组织能力,对渭河咸阳段水质数据进行模拟并验证准确性,以确定此方法用来预测水质变化情况是否可行.渭河是黄河流域最大的支流,发源于甘肃省定西市,主要流经天水、宝鸡、咸阳、西安,在渭南潼关汇入黄河,其流域总面积 13.43 万平方公里,全长 818 公里.其中,渭河咸阳段位于渭河中下游地

区,研究对于西安咸阳两市的地表水监测和西咸新区的绿色开发有着重要意义.

1 研究方法

1.1 BP 神经网络原理

人工神经网络是一种模仿动物神经网络行为特征,并进行分布式并行信息处理的数学模型.1986 年,以 Rumelhart 和 McClelland 为首的科学家小组提出了一种按照误差逆传播算法训练的多层前馈网络,即 BP(Back Propagation)网络^[14].BP 网络是由不同的层级和其中所包含的人工神经元构成,网络结构包含了一个输入层,若干隐藏层和一个输出层,如图 1 所示.

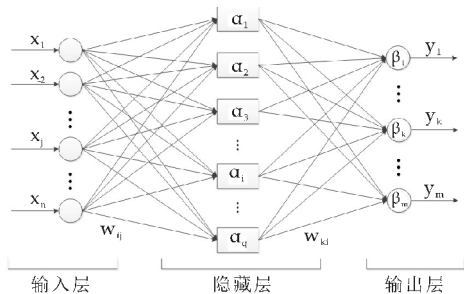


图 1 神经网络结构

其中, x_1, x_2, \dots, x_n 为网络的输入向量,同一层级中的神经元无关联,其传递函数是连续可微的非线性函数,通常采用 S 形的对数或正切函数,如 logsig 函数和 tansig 函数.而层与层之间的神经元通过权值 w_{ij} 、 w_{kl} 和阈值 α_i 、 β_k 连接,阈值的取值范围通常为 $(-1, 1)$.

1.2 BP 神经网络学习过程

BP 网络的信息传导分为信号的前向传播和误差的反向传播.在图 1 的网络中,输入信号的函数计算按照网络层级由输入到输出正向进行,而权值和阈值则反向进行修正.

1.2.1 信号的正向传播模型

激活函数采用值域在 $(0, 1)$ 内连续的 Sigmoid 函数:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (1)$$

信号由输入层 x_j 传递到隐藏层第 i 个节点函数为:

$$P_j = \sum_{j=1}^n w_{ij} x_j - \alpha_i \quad (2)$$

因此,信号从隐藏层输出的计算模型为:

$$O_j = f(P_j) = f\left(\sum_{j=1}^n w_{ij} x_j - \alpha_i\right) \quad (3)$$

而输出层第 k 个节点的输入为:

$$S_k = \sum_{i=1}^q w_{ki} \times O_j - \beta_k = \sum_{i=1}^q w_{ki} \times f(\sum_{j=1}^n w_{ij} x_j - \alpha_i) - \beta_k \quad (4)$$

所以输出层节点的计算模型为:

$$Y_k = h(S_k) = h[\sum_{i=1}^q w_{ki} \times f(\sum_{j=1}^n w_{ij} x_j - \alpha_i) - \beta_k] \quad (5)$$

1.2.2 误差的反向传播模型

网络误差是从输出层开始反向逐层传递,用一个均方误差 MSE(mean square error)函数 E 来表示每一个样本预期输出 (T_k) 与实际计算输出 (Y_k) 之间的误差,则有:

$$E = \frac{1}{2} \times \sum_{k=1}^m (T_k - Y_k)^2 \quad (6)$$

而 p 个样本的总误差函数为:

$$E_p = \frac{1}{2} \times \sum_{p=1}^p \sum_{k=1}^m (T_k^p - Y_k^p)^2 \quad (7)$$

1.2.3 权值修正模型

BP 网络的学习过程是指通过修正各层间的权值和神经元的阈值,最终使网络输出逼近期望值. BP 网络通常采用梯度下降法来计算隐藏层及输出层的权值修正量和阈值修正量,由于网络学习时间较长,采用动量 BP 算法 MOBP(momentum back-propagation)提升网络收敛效率.

由于网络输出误差对权值经过 t 次迭代后的梯度向量为:

$$\Delta w(t) = \frac{\partial E(t)}{\partial w(t)} \quad (8)$$

而经过 t 次迭代后的权值向量为:

$$w(t+1) = w(t) - \eta \times \frac{\partial E(t)}{\partial w(t)} \quad (9)$$

其中, η 为学习速率.

为了减少网络的学习时间,采用动量 BP 算法,即引入动量系数 $mc \in (0, 1)$

$$\Delta w(t+1) = mc + \Delta w(t) + \eta(1 - mc) \times \frac{\partial E(t)}{\partial w(t)} \quad (10)$$

1.2.4 阈值修正模型

阈值的修正算法和权值相同,因此在阈值的修正公式为:

$$\Delta \alpha(t+1) = mc + \Delta \alpha(t) + \eta(1 - mc) \times \frac{\partial E(t)}{\partial \alpha(t)} \quad (11)$$

根据误差调整了网络参数之后,再对算法进行迭

代,直到产生最小误差并最终确定权值、阈值,神经网络训练即告停止.

2 数据处理及网络设计

2.1 数据来源

本文的数据来源为咸阳市环保局环境监测站 2008 年至 2014 年环境质量报告,渭河咸阳段有四个主要监测点位,分别是兴平、南营、铁路桥、中隆,其中兴平断面位于咸阳市区上游,其监测数据能够较好的反应渭河进入咸阳市区时的地表水水质状况. 本文选取了渭河咸阳段上游的兴平点位作为研究对象,根据《地表水环境质量标准》(GB3838-2002),对溶解氧(DO)、高锰酸盐指数(COD_{Mn})、生化需氧量(BOD₅)、氨氮(NH₃-N)、化学需氧量(COD_{Cr})这五项指标的未来变化趋势做出合理预测.

数据获取主要包括样品采集和水质分析,渭河流经两省五地市,每年监测次数不少于 12 次,每次监测时间间隔 3 日以上,故每月月初进行一次采样分析. DO 采用电化学探头法现场测量(HJ 506-2009),测量时确保无空气泡截留;COD_{Mn}测定参照 GB/T 11914-1989,采样后加入 H₂SO₄ 使样品 pH1~2 并避光低温保存;BOD₅ 采用稀释与接种法进行测量(HJ 505-2009),用水样充满并完全密闭的溶氧瓶在避光低温的条件下保存运输. NH₃-N 采用纳氏试剂分光光度法测量(HJ 535-2009),样品采集后加入 H₂SO₄ 使样品 pH<2 并在 2℃~5℃ 保存;COD_{Cr}采用重铬酸盐法进行测量(GB 11914-89),采样后需加入 H₂SO₄ 使样品 pH<2 并低温保存^[15]. 采样频率每月一次,从 2008 年 1 月至 2013 年 12 月,五个地表水监测项目共分析获得 360 个监测数据.

2.2 数据处理

将 360 个数据按照类别分为 5 组,每组样本包含 72 个数据. 由于监测数据受环境气候条件、采样点位、监测方法、仪器校准以及突发情况的影响,监测数据有着非线性特点. 但是根据每年平水期、枯水期、丰水期的平均值和环境治理工作的进展情况来判断,本数据又存在季节性规律和指数同比降低的规律性特征.

将 2008 年至 2013 年的监测数据作为训练样本,确定网络结构;然后利用 2014 年的实测值来验证预测模型,最终实现利用 BP 神经网络的渭河水水质预测. 为了加快网络训练速度,首先对各组数据

进行归一化处理.

采用 Matlab 中的 zscore 函数对原始样本进行归一化处理,表达式为:

$$Z(x)=\frac{x-\bar{x}}{\sqrt{\frac{(x-\bar{x})^2}{n}}}$$

(12)

2.3 网络设计

网络的设计思路是分析第 N 组、 $N+1$ 组、 $N+2$ 组和 $N+3$ 组的各项指标,进而预测第 $N+4$ 组的数值.表达式为:

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ x_2 & x_3 & x_4 & x_5 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_n & x_{n+1} & x_{n+2} & x_{n+3} \end{bmatrix} \cdots \begin{bmatrix} x_5 \\ x_6 \\ \vdots \\ x_{n+4} \end{bmatrix}$$

(13)

设计一个双隐层 BP 神经网络,包含一个输入层,两个隐藏层和一个输出层.其中输入层包含四个神经元,分别输入第 N 组、 $N+1$ 组、 $N+2$ 组和 $N+3$ 组的各项指标;输出层为一个神经元,输出第 $N+4$ 组的数据;隐藏层神经元理论上个数越多,网络的预测精度就会越高,但是过多的神经元会加大网络的泛化误差并使训练速度大打折扣^[16].因此,采取实验比对的方法来确定隐藏层神经元数目.使两个隐层神经元数目分别在 $[10,50]$ 的范围内取值,使其网络训练的均方误差(MSE)最小.

5 项监测指标中每项包含 72 个数据,数据内容参照 2008 年 1 月至 2013 年 12 月每个月进行一次的地表水例行监测结果.用 Matlab 实现网络设计,隐层传递函数均为 tansig,输出层传递函数为 purelin,训练函数为 trainlm,最大训练次数 1000 次,设定网络的目标误差为 0.001.经过多次实验验证,得到表 1 中的五种网络结构,均方误差通过 MSE 函数计算得出,MSE 值越小,训练的网络模型精度越高,性能越稳定,逼近真实数据的变化规律.

表 1 网络结构及均方误差

分析项目	网络结构	训练步数	均方误差(MSE)
DO	4-25-25-1	14	0.002 8
COD _{Mn}	4-25-15-1	115	0.018 5
BOD ₅	4-25-15-1	39	0.001 7
NH ₃ -N	4-35-25-1	80	0.014 1
COD _{Cr}	4-25-30-1	32	0.078 0

3 结果与讨论

3.1 网络预测结果

在 Matlab 中运行表 1 的各组网络,由于网络的预测原理是通过输入前 4 组数据来预测第 5 组数据,所以 2014 年 1 月至 4 月各项指标每月初一次例行监测产生的 4 个实测数据作为网络初始输入,则每项指标对应的 BP 神经网络可以依次输出 5 月至 12 月的 8 个预测值,通过 Matlab 将输出结果与真实值做出对比,预测结果和实测值的对比如图 2~6 所示.

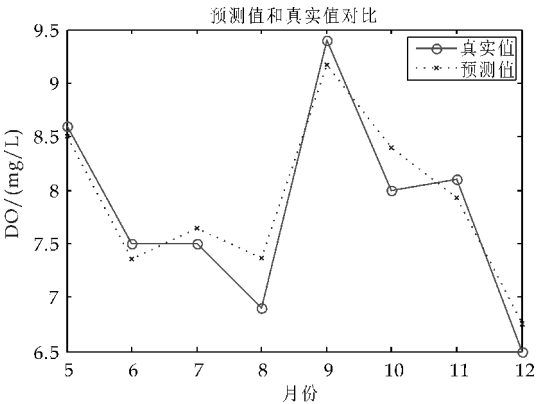


图 2 溶解氧(DO)的预测值与真实值对比

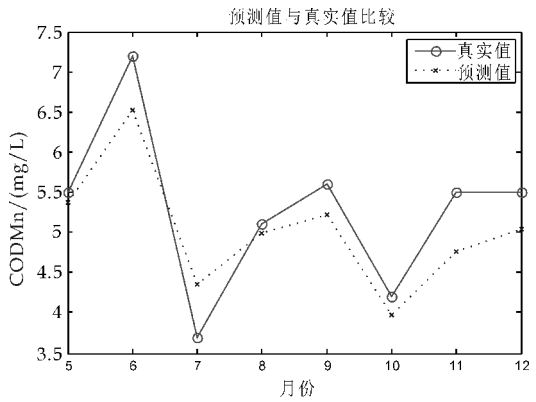


图 3 高锰酸盐指数(COD_{Mn})的预测值与真实值对比

3.2 网络预测评价

根据图 2~6 的实验结果得出预测结果的相对误差如表 2 所示.

表 2 预测值与实际值的相对误差

	DO/%	COD _{Mn} /%	BOD ₅ /%	NH ₃ -N/%	COD _{Cr} /%
5 月	-1.16	-2.26	-8.23	-6.49	-1.70
6 月	-1.90	-9.44	-2.64	-4.14	-13.28
7 月	1.86	17.61	29.02	35.12	6.82
8 月	6.75	-2.06	19.96	-8.20	-6.52
9 月	-2.43	-6.86	6.58	18.63	15.00
10 月	4.92	-5.49	27.58	27.06	9.11
11 月	-2.13	-13.53	-2.88	-28.12	45.72
12 月	3.92	-8.45	3.29	-45.37	7.09

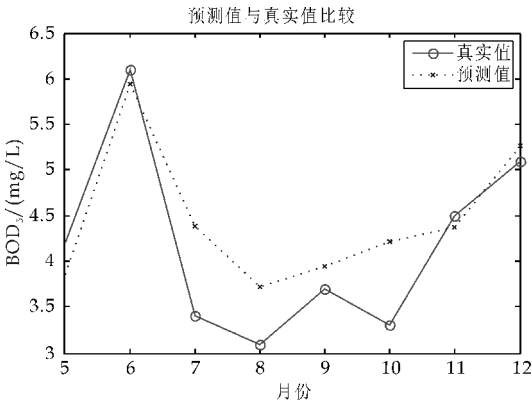


图 4 五日生化需氧量(BOD₅)的预测值与真实值对比

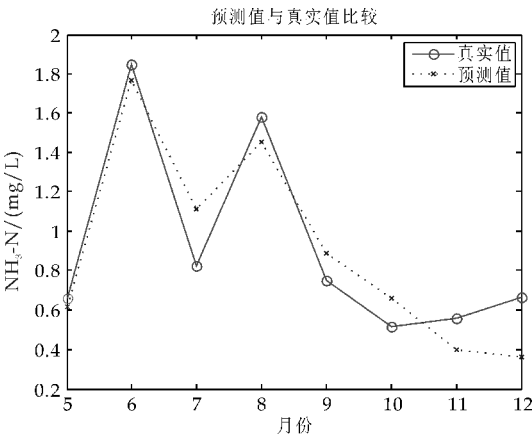


图 5 氨氮(NH₃-N)的预测值与真实值对比

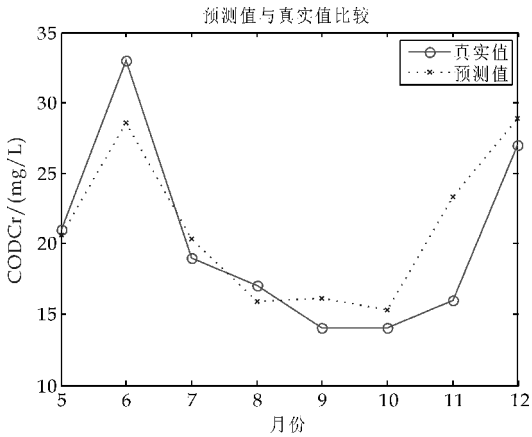


图 6 化学需氧量(COD_{Cr})的预测值与真实值对比

分析预测结果的相对误差.从时间上看,5月份的预测精度相对较高,6月份的预测精度略微降低,7~12月份预测精度较差.预测精度随着时间推移逐步降低,说明了本文中建立的 BP 神经网络模型对于监测目标的长期预测性能较差,但对于一个采样期内的短期预测有着较高的预测精度.由于适用于各个分析项目的神经网络结构不同,每项指

标的预测精度也存在差异性特征.从表 2 可以看出,DO 的预测精度相对较高,且能反映未来 8 个月的指数变化特征;COD_{Mn}次之,基本可以反映预测指标的改变趋势;BOD₅、NH₃-N、COD_{Cr}的预测精度较差,除 5 月和 6 月的预测值较满意外,7~12 月的预测值仅能反映其指标的未来变化趋势.

本文所建立的 BP 神经网络的预测结果基本实现了对五项污染指标的短期预测,输入四个月的实测值能够较好的预测第五个月的数值,而后续的预测精度随着时间逐步降低,相对误差较大,无法为实际应用提供有效参考.从每项指标的预测图形上可以看出,采用 BP 神经网络进行数据预测可以反映相关污染指标的变化趋势,能够为环境监测工作的实施提供合理信息,但无法将预测精度控制在较小的范围内.

4 结论

本文采用了 BP 神经网络分析了渭河咸阳段兴平点位的五项污染指标的变化规律.首先利用 Matlab 中的 zscore 函数对原始数据进行归一化处理,然后建立包含双隐层的 BP 神经网络对 5 项指标的变化趋势进行模拟,逐一实验测试两个隐藏层的神经元数量,使网络 MSE 相对最低,最后经过训练确定 5 个不同结构的神经网络.利用训练完成的神经网络对 2014 年 5~12 月的数值进行预测,预测结果显示本文中建立的 BP 神经网络对于短期预测表现良好,对于长期预测性能较差,仅能反映变化趋势.预测地表水污染物的含量可以为环境监测工作开辟一条更为合理便捷的道路,然而如何提高预测精度和预测范围仍然是亟待解决的问题.由于本文可用的训练样本数量较少是影响预测精度的主要原因,在未来的研究中如何采用有限的样本,取得较高的预测精度仍是值得考虑的问题.

参考文献

[1] 奚旦立,孙裕生.环境监测[M].北京:高等教育出版社,2010.
[2] 苏彩虹,向娜,金梅林.基于 ABC 优化算法的神经网络水溶解氧预测[J].计算机仿真,2013,30(11):325-329.
[3] 张冉,孙宝盛,王永亮,等.黄河入海口水质评价与预测[J].环境工程学报,2013,7(8):3 089-3 093.

(下转第 170 页)



* 文章编号:1000-5811(2016)03-0166-05

基于小波分析的雾霾天气分析与预测

杨文光¹, 林连海¹, 田立勤²

(1. 华北科技学院 基础部, 河北 三河 065201; 2. 华北科技学院 计算机学院, 河北 三河 065201)

摘要:随着社会的发展,雾霾天气已经成为中国一种常见的环境灾害. 本文选择雾霾天气产生源头之一的工业废气的处理作为主要研究对象,将我国 2000~2013 年的二氧化硫排放量、烟尘排放量以及每年在工业治理废气上的投放资金作为预测指标,运用小波分析方法,将二氧化硫排放量以及烟尘排放量数据分解到两个不同的高低频道上,根据其周期性建立预测模型,从工业废气的排放角度来预测我国未来的雾霾发展趋势;对我国每年在工业治理废气上的投放资金建立了线性模型,以用于我国未来雾霾天气投资情况的决策分析. 预测结果表明,我国近年在废气治理方面的投资略显不足,未来我国的二氧化硫污染会减轻,但是烟尘污染却会稍稍加重. 因此,有必要增大对废气治理的投资.

关键词:雾霾; 小波分析; 工业废气; 预测

中图分类号:X701

文献标志码:A

The haze weather analysis and prediction based on the wavelet analysis

YANG Wen-guang¹, LIN Lian-hai¹, TIAN Li-qin²

(1. Department of Basic Course, North China Institute of Science and Technology, Sanhe 065201, China; 2. College of Computer, North China Institute of Science and Technology, Sanhe 065201, China)

Abstract: With the development of Chinese society, fog and haze have become a common environmental disaster. The sulfur dioxide emissions, soot emissions and China's annual investment funds on industrial waste gas treatment from 2000 to 2013 is used for forecasting. The sulfur dioxide emissions and soot emissions data is decomposed to two different frequency channels by wavelet analysis. According to the periodicity of data to establish prediction model, and forecast China's future haze situation. In order to analyze the future haze weather conditions, a linear model for China's annual investment funds on industrial waste gas treatment was built. The prediction results show that the Chinese waste gas investment is slightly less in recent years. The sulfur dioxide pollution will reduce in the future, but the soot pollution will increase slightly. Therefore, it is necessary to increase the investment for waste gas treatment.

Key words: haze weather; wavelet analysis; industrial waste gas; forecast

* 收稿日期: 2016-01-24

基金项目:国家自然科学基金项目(61472137); 华北科技学院重点学科资助项目(HKXJZD201402); 华北科技学院教学研究资助项目(HKJYZD201565)

作者简介:杨文光(1981—),男,河北涞水人,讲师,硕士,研究方向:模糊系统与神经网络

0 引言

在中国经济社会不断发展、城市化进程日渐加快的当今,雾霾天气逐渐被人们所熟知. 雾霾造成了城市大面积低能见度的天气现象,这种现象又分成雾和霾两种. 雾霾天气对城市发展和人体健康具有较大影响,如影响人的身体健康以至于心理健康,形成酸雨以及导致农业减产等^[1].

雾霾的成因复杂,主要是由大气相对湿度、风速、气温等气象要素和 PM2. 5/PM10 浓度等环境要素共同作用而形成^[2,3]. 此外,雾霾污染情况还受到政府政策的影响. 因此,对于雾霾的预测存在很多不确定因素,直接对其预测的难度较大.

近年来,已有不少学者运用非线性的预测方式对雾霾天气进行了预测,其中,运用神经网络方法进行预测的模型较多^[4-10],考虑的雾霾影响指标比较单一. 艾洪福和石莹等^[5]运用 BP 神经网络,设计了连接权和阈值的修正方法,对长春市的 PM2. 5 进行预测,建立了基于时间序列的 BP 神经网络雾霾天气预测模型;白鹤鸣等^[6]对北京市的 API 指数分春、夏、秋、冬四季分别建立 BP 神经网络模型,借此消除雾霾预测的季节性.

侯琼煌和杨航等^[11]对二氧化硫排放量、烟尘排放量以及环境污染总治理投资三者建立了时间序列预测模型,运用三次指数平滑法加以预测,实现了对我国雾霾情况的趋势预测;王海鹏等^[12]运用一维连续 Morlet 小波变换研究了兰州市大气污染时间多尺度变化特征、主周期和影响因素,得到了较全面的分析结果. 为进一步提高预测精度,本文选择了小波分析方法,运用小波多维度分解的能力建立了非线性模型,将雾霾研究中的影响因素进行缩减,将工业废气排放量作为研究指标.

本文以二氧化硫排放量、烟尘排放量以及我国每年在工业治理废气上的投放资金作为预测指标,使用离散小波分析将二氧化硫排放量、烟尘排放量分别分解到高频和低频两个频道. 对低频上的数据建立线性模型和周期曲线模型,其中,线性模型用于预测总体发展趋势,而周期曲线模型则用于模拟雾霾预测的不确定性;将高频上的数据视作噪音数据,只建立周期函数模型进行拟合预测;然后,进行离散小波逆变换得到最终预测值. 将我国每年在工业治理废气上的投放资金用最小二乘法做线性拟合,用以分析我国废气治理的投资情况;最后,结合我国雾霾天气主要参数指标进行实例分析,表明本文所提方法的可行性与有效性.

1 小波分析

小波分析或称小波变换,是指用有限长或快速衰减的母小波的振荡波形来表示信号. 小波变换分为离散小波变换和连续小波变换两种类型. 最早产生的小波变换是哈尔小波,由 Haar 在 1910 年提出,但那时候小波的概念还没有产生. 自 1981 年之后,小波分析就进入了快速发展阶段,同时小波分析也在多个领域发挥作用^[13]. 通过小波分析,分解后信号的平稳性比原先的信号要好,对某些非平稳的时间序列分解后,便可以采用平稳时间序列进行预测^[14].

常用的离散小波分析 (Discrete Wavelet Transform, DWT), 是对基本小波的尺度和平移进行离散化,其实现过程可描述为^[15]:

$z(t)$ 的连续小波变换,即将 $L^2(R)$ 空间中的函数 $z(t)$ 在小波基下展开,表达如下:

$$\begin{aligned} WT_z(a,b) &= \langle z(t), \phi_{a,b}(t) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{a}} \int_R z(t) \phi\left(\frac{t-b}{a}\right) dt \end{aligned}$$

称 $WT_z(a,b)$ 为小波变换系数,其中, a 称为尺度, b 称为平移, $\phi(t)$ 称为小波基函数. 在连续小波变换中,将小波基函数中的尺度和平移限定在一些离散值上,即得到离散小波分析. 其中,将尺度按幂级数进行离散是常见的处理方法,即令 $a_m = a_0^m$ (m 为整数, $a_0 \neq 1$, 一般取 $a_0 = 2$), 即将小波基函数变为:

$$\varphi_{m,n}(t) = 2^{-m/2} \varphi(2^{-m}t - n)$$

则关于任意函数 $z(t)$ 的离散小波变换为:

$$\begin{aligned} WT_z(m,n) &= \langle z(t), \phi_{m,n}(t) \rangle \\ &= 2^{-m/2} \int_R z(t) \phi(2^{-m}t - n) dt \end{aligned}$$

在 MATLAB 编程中,离散小波分析可以用 MATLAB 的 dwt 函数来实现,逆变换可以用 $idwt$ 函数来实现.

2 基于小波分析的雾霾天气预测模型

将二氧化硫排放量和烟尘排放量作为输入,运用离散小波分析,将其分解成低频系数向量 $cA(t)$ 和高频系数向量 $cD(t)$,将 $cA(t)$ 作为二氧化硫排放量与烟尘排放量各自预测的主要组成部分;将 $cD(t)$ 作为预测的噪音部分,分别对这两者建立模型进行预测,然后,通过离散小波分析的逆变换获得预测值,即预测值 F 的表达式如下:

$$F(t) = idwt(cA(t), cD(t)) \tag{1}$$

其中, $idwt$ 表示离散小波分析的逆变换.

对于能够表示预测数据主体部分的低频系数向量 $cA(t)$, 将其分解成两部分: 一部分是线性递增或递减的部分, 具体操作方式是求它的线性回归方程; 另一部分是随着时间变化而呈现周期变化的部分. 为了操作简便, 首先求出回归方程, 然后从 $cA(t)$ 中减去回归方程的预测值, 用得到的数据做周期曲线拟合, 再通过逆运算预测 $cA(t)$:

$$L(t) = a_L t + b_L$$

(2)

$$T(t) = cA(t) - L(t)$$

(3)

其中, $L(t)$ 是 $cA(t)$ 向量的回归曲线方程; $T(t)$ 是从 $cA(t)$ 中减去回归方程的预测值.

在对 $T(t)$ 函数进行曲线拟合时, 本文采用由 MATLAB 软件提供的 Fourier 曲线拟合功能, 并且采取下述预测形式:

$$T(t) = a_0 + a_1 \cos(\omega t) + b_1 \sin(\omega t) + a_2 \cos(2\omega t) + b_2 \sin(2\omega t)$$

(4)

对于高频系数向量 $cD(t)$, 视作噪音数据, 直接运用式(4)作为预测方程进行预测. 整个雾霾天气预测模型的预测步骤如图 1 所示.

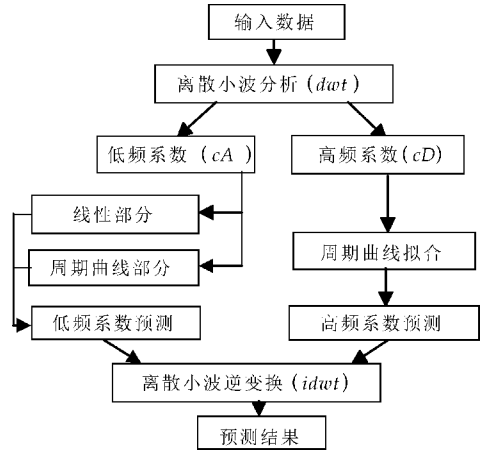


图 1 预测步骤

3 雾霾天气预测

以中华人民共和国国家统计局编写的《中国统计年鉴 2014》上的数据作为数据源^[16], 侯琼煌和杨航^[11]依据上述数据进行雾霾天气主要指标预测的相对误差较大. 在此, 为了比较本文与参考文献^[11]的预测效果差异, 选用《中国统计年鉴 2014》^[16]给出的 2002~2012 年共计 11 组数据中的 SO_2 排放量与烟尘排放量作为输入, 并将 2013 年的 SO_2 排放量与烟尘排放量作为验证数据, 以检验预测精度. 同时, 为了更好地进行废气治理决策, 选择了工业废气治理投放资金作为第三个指标, 以表征环境污染治理投资总额. 原始数据如表 1 所示.

表 1 2002~2013 年各指标数值^[16]

时间/年	SO_2 排放量 /万吨	烟尘排放量 /万吨	工业废气治理 投资/万元
2002	1 926.60	1 012.00	697 864
2003	2 158.50	1 048.00	921 222
2004	2 254.90	1 095.00	1 427 975
2005	2 549.40	1 183.00	2 129 571
2006	2 588.80	1 088.60	2 332 697
2007	2 468.09	986.63	2 752 642
2008	2 321.23	901.63	2 656 987
2009	2 214.40	847.65	2 324 616
2010	2 185.15	829.13	1 881 883
2011	2 217.90	1 278.83	2 116 811
2012	2 117.63	1 235.77	2 577 139
2013	2 043.92	1 278.14	6 409 109

选取 2002~2012 年的数据, 运用 MATLAB 的离散小波分析函数, 将二氧化硫排放量和烟尘排放量分解到低频和高频, 其分解情况见表 2 (精确到小数点后一位) 所示, 图 2、图 3 是二氧化硫排放量和烟尘排放量分解后折线图. 图 2、图 3 中的重构值与真实值两条曲线几乎完全重合.

表 2 二氧化硫和烟尘排放量的分解系数

$cA_{\text{二氧化硫}}$	$cD_{\text{二氧化硫}}$	$cA_{\text{烟尘}}$	$cD_{\text{烟尘}}$
2 888.6	-164.0	1 456.6	25.5
3 397.2	208.2	1 610.8	62.2
3 575.8	85.4	1 467.4	72.1
3 207.2	75.5	1 236.9	38.2
3 113.4	23.2	1 490.6	-318.0
2 994.8	0	1 747.6	0

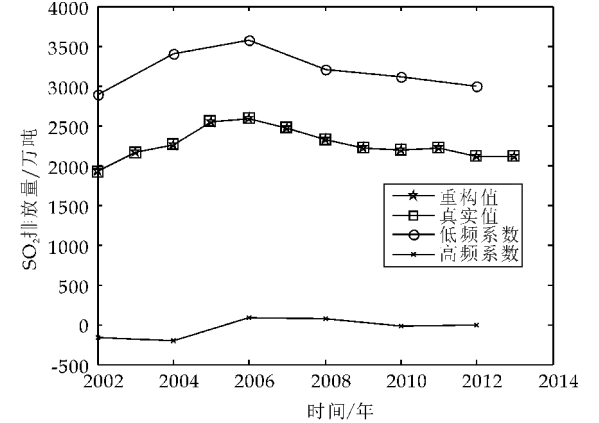


图 2 二氧化硫排放量分解折线图

设数据在未进行小波分解前的真实数据是 η_ω , 小波分解、重构后的数值是 $\hat{\eta}_\omega$, 用误差平方和 (SSE) 表示小波分解、重构的误差, 表示为:

$$SSE = \sum_{\omega=1}^n (\eta_\omega - \hat{\eta}_\omega)^2$$

(5)

根据式(5), 得出二氧化硫排放量小波分解的误差平方和是 $1.447\ 6 \times 10^{-24}$; 烟尘排放量小波分解的误差平方和是 $1.809\ 5 \times 10^{-25}$. 由此可以得出结论: 对于原先精确度只达到百分位的数据而言,

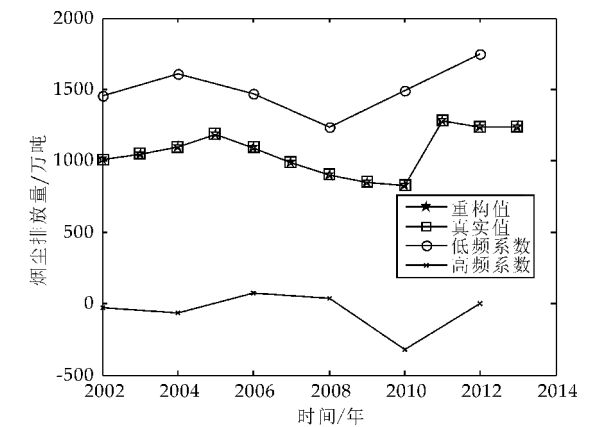


图 3 烟尘排放量分解折线图

小波分解重构基本不影响数据的精确程度.

采用 MATLAB 工具箱中的 CFTOOL 对 $cA_{\text{二氧化硫}}$ 与 $cA_{\text{烟尘}}$ 建立线性回归模型,得到两者的线性拟合方程如下:

$$L_{\text{二氧化硫}}(t) = -19.68t + 3\,265 \quad (6)$$

$$L_{\text{烟尘}}(t) = 24.68t + 1\,415 \quad (7)$$

分别代入式(3),即从各自的低频系数中减去各自的线性回归方程的预测值,使得到的数据整体的期望接近于零.然后,运用 MATLAB 中的线性拟合工具箱 CFTOOL 中的 Fourier 曲线拟合功能,选择式(4)作为预测模型,得到两者的 Fourier 拟合曲线.由于高频系数也是采用 Fourier 曲线拟合法,因此,在表 3 中给出了 4 个 Fourier 曲线的系数.

表 3 四个 Fourier 拟合曲线的系数

	a_0	a_1	a_2	b_1	b_2	w
$cA_{\text{二氧化硫}}$	-20.25	-293	52.13	-8.619	-161.3	0.990 8
$cD_{\text{二氧化硫}}$	-38.66	-28.13	76.11	-128.8	52.06	1.078
$cA_{\text{烟尘}}$	7.381	121.6	-26.83	77.14	-139.2	0.94
$cD_{\text{烟尘}}$	-52.46	-127	-115.8	45.01	74.46	2.482

运用拟合的曲线进行预测,然后进行逆变换,即可得到相应的二氧化硫排放量和烟尘排放量结果.经过曲线拟合之后,得到 $cA_{\text{二氧化硫}}$ 预测值为 2 727.00, $cD_{\text{二氧化硫}}$ 预测值为 -2 01.97; $cA_{\text{烟尘}}$ 预测值为 1 633.88, $cD_{\text{烟尘}}$ 预测值为 -9.74.

运用小波分析逆变换,得到二氧化硫排放量的三个预测值为 2 117.63、1 785.47、2 071.10. 在小波分解时,分解的数据是 11 组,是奇数,由于小波变换的特性(将一个数据分成两部分,因此最后的合成也是两个数据合成一个数据.如果输入数据的数量是偶数,则高频系数将不是 0),所以得到的最后一个高频系数是 0,相当于缺失.因此,对预测之后两个频道的数据进行重构的时候,有一个数据会接续之前的数据,即所得预测值的第一个数值和 2012 年的真实值是一致的.在此,不妨对这三者取

平均值,得到的数值用以估计 2013 年的二氧化硫排放量,即预测得到的 2013 年的二氧化硫排放量是 1 991.40;对烟尘排放量也采用二氧化硫排放量相同的处理方式,得到的三个预测值是 1 235.77、1 148.44、1 162.21,最终得到 2013 年烟尘排放量的预测值是 1 182.14.

结合侯琼煌和杨航分析结果^[11],两者的相对误差见表 4 所示.其中,相对误差用式(8)进行计算:

$$\text{相对误差} = \frac{\text{预测值} - \text{真实值}}{\text{真实值}} \times 100\% \quad (8)$$

表 4 预测结果与比较

	预测值	真实值	相对误差
本文二氧化硫	1 991.40	2 043.92	-2.57%
本文烟尘	1 182.14	1 278.14	7.510%
参考文献[11]二氧化硫	2 293.11	2 043.92	12.19%
参考文献[11]烟尘	1 042.23	1 278.14	-18.46%

从表 4 不难发现,本文与参考文献^[11]比较可知:本文的预测方式拥有较高的精确度.

4 分析

从表 1 我国对工业废气治理投资的数据可以看出,我国一直都比较重视废气治理,但 2008~2012 年的投放资金却没有跟上以前发展的趋势,因此导致了我国雾霾天气的加重.这也可以由图 2 和图 3 反映出来,我国二氧化硫的排放量在近年来的下降趋势有所减缓,而烟尘排放量却有所升高;从两个回归方程式(6)和式(7)也能估算出,二氧化硫排放量每年只减少 20 万吨左右,相对于 2 000 万吨的基数来说非常少,而烟尘的排放量甚至呈每年近 20 万吨速度递增.

为了对我国废气治理投资情况进行分析,运用 MATLAB 的最小二乘法拟合函数 polyfit,对我国 2002~2007 年在工业废气治理的投资数据建立模型,对于线性、二次函数、三次函数这三者而言,二次函数的误差最小,因此,假设工业废气治理投资在满足二次多项式的情况下,我国雾霾情况会有相当好转,则我国从 2008 年来每年相差的投资是(万元):30 325、535 737、1 269 595、2 105 547、2 255 563、217 191、-1 291 654,即从 2008 年到 2012 年,我国在废气治理上的投资稍显不足,但是在 2013 年,我国加大了有关于废气治理的投资.因此,我国在未来一段时间里,雾霾情况会有所好转,二氧化硫排放量的下降速度会加快,烟尘排放量也会从每年不确定的波动转向逐年递减.

5 结束语

本文运用小波分析的多维度特点,将我国雾霾天气产生源头之一的工业废气分解到两个频道,分别建立模型进行预测,充分考虑了雾霾预测的非线性特性.运用 Fourier 曲线的周期特性进行拟合,得到了较精确的预测效果,得出了我国正逐渐加大对雾霾治理力度的结论.我国的雾霾情况未来几年会有所好转,空气中二氧化硫的含量会逐年递减,而粉尘的含量也会从波动转向递减.本文为雾霾短期预测提供了一种新的预测方法,为科学决策提供了智力支撑.

参考文献

[1] 孙 亮. 灰霾天气成因危害及控制治理[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(10): 71-75.

[2] 潘本锋, 汪 巍, 李 亮, 等. 我国大中型城市秋冬季节雾霾天气污染特征与成因分析[J]. 环境与持续发展, 2013 (1): 33-36.

[3] 王 勇, 刘严萍, 李江波, 等. 水汽和风速对雾霾中 PM_{2.5}/PM₁₀ 变化的影响[J]. 灾害学, 2015, 30(1): 5-7.

[4] 郭庆春, 何振芳, 李 力. 西安市空气污染指数的神经网络预测模型[J]. 河南科学, 2011, 29(7): 863-868.

[5] 艾洪福, 石 莹. 基于 BP 人工神经网络的雾霾天气预测研究[J]. 计算机仿真, 2015, 32(1): 402-405.

[6] 白鹤鸣, 沈润平, 师华定, 等. 基于 BP 神经网络的空气污染指数预测模型研究[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(3): 186-189.

[7] 王坤龙. 天津地区雾霾的成因及预测模型建立的研究[J]. 天津职业院校联合学报, 2014, 16(8): 25-29.

[8] 杨 云, 付彦丽. 基于 T-S 模型模糊神经网络的 PM_{2.5} 质量浓度预测[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(6): 162-166.

[9] 刘 杰, 杨 鹏, 吕文生, 等. 基于气象因素的 PM_{2.5} 质量浓度预测模型[J]. 山东大学学报(工学版), 2015, 45(6): 76-83.

[10] 石灵芝, 邓启红, 路 婵. 基于 BP 人工神经网络的大气颗粒物 PM₁₀ 质量浓度预测[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(5): 1 969-1 974.

[11] 侯琼煌, 杨 航. 基于三次指数平滑模型的雾霾天气分析与预测[J]. 环境保护科学, 2014, 40(6): 73-77.

[12] 王海鹏, 张 斌, 刘祖涵, 等. 基于小波变换的兰州市近十年空气污染指数变化[J]. 环境科学学报, 2011, 31(5): 1 070-1 076.

[13] 朱希安, 金声震, 宁书年, 等. 小波分析的应用现状及展望[J]. 煤田地质与勘探, 2003, 31(2): 51-55.

[14] 徐 科, 徐金梧, 班晓娟. 基于小波分解的某些非平稳时间序列预测方法[J]. 电子学报, 2001, 29(4): 566-568.

[15] 葛哲学, 陈仲生. Matlab 时频分析技术及其应用[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2006.

[16] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2014[M]. 北京: 中国统计出版社, 2014.

【责任编辑: 晏如松】

(上接第 165 页)

[4] 尚晓懿, 林卫东, 唐艳葵. 指数平滑和 GM(1,1) 组合法在水质预测中的应用——以邕江水源地铁、锰浓度为例[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1): 191-195.

[5] 李祚泳, 张正健. 基于回归支持向量机的指标规范值的水质评价模型[J]. 中国环境科学, 2013, 33(8): 1 502-1 508.

[6] 王成杰, 张 森. 基于主成分和粒子群优化支持向量机的水质评价模型[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4 545-4 549.

[7] 房 平, 邵瑞华, 司全印, 等. 最小二乘支持向量机应用于西安霸河口水质预测[J]. 系统工程, 2011, 29(6): 113-117.

[8] 谢 昕, 郭鹏飞, 詹小丽. 基于 RBF 神经网络的余氯浓度预测模型研究[J]. 传感器与微系统, 2012, 31(8): 64-65.

[9] 何同弟, 李见为, 黄 鸿. 基于 GA 优选参数的 RBF 神经网络水质评价[J]. 计算机工程, 2011, 37(11): 13-15.

[10] Zhao Ying, Nan Jun, Cui Fuyi, et al. Water quality forecast through application of BP neural network at Yuqiao reservoir[J]. Journal of Zhejiang Univeristy Science A, 2007, 8(9): 1 482-1 487.

[11] 崔东文. 水质综合评价的 LM-BP 神经网络通用模型应用[J]. 水资源保护, 2013, 29(6): 18-25.

[12] 赵 英, 崔福义, 郭 亮, 等. 基于 BP 神经网络的天津于桥水库 COD_{Mn} 预测研究[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2008, 32(3): 377-380.

[13] Xu Min, Zeng Guangming, Xu Xinyi, et al. Application of bayesian regularized BP neural network model for analysis of aquatic ecological data-A case study of chlorophyll-aprediction in Nanzui water area of Dongting lake[J]. Journal of Environmental Sciences, 2005, 17(6): 946-952.

[14] 史忠植. 神经网络[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.

[15] 中国环境监测总站. 水环境监测技术[M]. 北京: 中国环境出版社, 2014.

[16] 申浩洋, 韦安磊, 王小文, 等. BP 人工神经网络在环境空气 SO₂ 质量浓度预测中的应用[J]. 环境工程, 2014, 32(6): 117-121.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0171-04

周期三对角 Toeplitz 矩阵的 求逆算法及其稳定性

蔺小林, 蔺彦玲

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘要:提出了一种求解周期三对角 Toeplitz 矩阵逆的新算法,其思想为通过周期三对角 Toeplitz 矩阵的特殊结构,利用矩阵的 LU 分解,以及矩阵方程的求解方法,先求出逆矩阵的第一列和最后一列,然后依次求出逆矩阵的其他列.该算法不需要对矩阵的各阶顺序主子式进行限制,同时适用于计算机实现的代数系统.算法稳定性较好并且算法复杂性较低,最后通过数值例子验证了算法的有效性和较强的稳定性.

关键词:周期三对角 Toeplitz 矩阵; LU 分解; 逆矩阵; 稳定性

中图分类号:O151.21 **文献标志码:**A

An algorithm for computing the inverse of a periodic tridiagonal toeplitz matrix and the steadiness

LIN Xiao-lin, LIN Yan-ling

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

Abstract:In this article, we presents a new algorithm for solving a periodic tridiagonal Toeplitz matrix inversion, which is thought by the special structure of a periodic Toeplitz tridiagonal matrix and using the LU factorization,as well as a method for solving the matrix equations. We get the first column and the last column of the inverse matrix firstly,then obtain the others. By using this method, the condition that each principal minor sequence of the matrix must nonzero is unnecessary. What's more,the algorithm is suited for implementation using computer algebra systems with better algorithm steadiness and low algorithmic complexity. Finally, illustrative examples are given to demonstrates the effectiveness and steadiness of the algorithm.

Key words:a periodic tridiagonal Toeplitz matrix; LU factorization; inverse matrix; steadiness

0 引言

在现代数据处理中,往往要求解决一些对角线

性方程问题,包括三对角、五对角、七对角,以及三对角 Toeplitz、五对角 Toeplitz 等线性方程问题.早期,便有学者研究了三对角、五对角及七对角线

* 收稿日期:2016-03-30

基金项目:陕西省科技厅重点实验室科研计划项目(2011HBSZS014); 陕西科技大学学术团队计划项目(2013XSD39)

作者简介:蔺小林(1961—),男,陕西洛川人,教授,博士,研究方向:数值计算理论及其应用

性方程问题,并给出了各种求解对角矩阵的逆矩阵的方法,在文献[1-11]中给出了三对角和五对角矩阵以及其周期对角矩阵和块对角矩阵的逆矩阵,在文献[12-14]中给出了七对角矩阵和广义七对角矩阵的逆,而其中利用 LU 分解和 Doolittle 分解进行求解逆矩阵的见文献[3-5,7,9,10,12-14]. 同时,三对角 Toeplitz、五对角 Toeplitz 线性方程问题也在不断研究中,见文献[15-17]. 其中文献[15]先将 Toeplitz 矩阵扩展为循环矩阵,通过求出循环矩阵的逆以及对循环矩阵的分块求出原 Toeplitz 矩阵的逆,同时讨论了算法的稳定性. 文献[16]给出了对角 Toeplitz 矩阵逆元素的解析计算表达式.

在以上文献的启发下,本文给出一个求解周期三对角 Toeplitz 矩阵的逆矩阵的快速稳定算法,该算法适用于多种计算机代数系统,如:Mathematics,Macsyma,Matlab 和 Mapla 等. 并且该算法具有较低的复杂度和好的稳定性.

本文其他部分组成结构为:在第 1 节中,给出求解周期三对角 Toeplitz 矩阵的逆的求解方法,并讨论了新算法的复杂度;在第 2 节中,通过 2 个数值例子验证了算法的有效性,并证明了该算法的稳定性;最后,进行小结.

1 主要结论

周期三对角 Teopltiz 矩阵如下

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} a & b & 0 & \cdots & c \\ c & a & b & & \vdots \\ 0 & c & a & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \ddots & b \\ b & \cdots & 0 & c & a \end{pmatrix} \tag{1}$$

其中 $abc \neq 0$.

定理 若 $n \times n$ 阶广义周期三对角矩阵 \mathbf{T} 的顺序主子式 $D_k \neq 0, k = 1, 2, \cdots, n$, 则 \mathbf{T} 有唯一的 LU 分解.

$$\mathbf{T} = \mathbf{L}\mathbf{U}$$

其中

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \gamma_2 & 1 & \ddots & & & & \vdots \\ 0 & \gamma_3 & 1 & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \gamma_4 & 1 & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & & & & 0 & \gamma_{n-1} & 1 \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 & \cdots & \cdots & \mu_{n-2} & \mu_{n-1} & 1 \end{pmatrix} \tag{2}$$

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & v_1 \\ 0 & \alpha_2 & \beta_2 & \ddots & & & \vdots & v_2 \\ \vdots & \ddots & \alpha_3 & \beta_3 & \ddots & & \vdots & v_3 \\ \vdots & & \ddots & \alpha_4 & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & \beta_{n-2} & v_{n-2} \\ \vdots & & & & & \ddots & \alpha_{n-1} & v_{n-1} \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & \alpha_n \end{pmatrix} \tag{3}$$

从而,有

$$\det(\mathbf{T}) = \prod_{i=1}^n \alpha_i \tag{4}$$

该定理详细证明过程略,可参阅文献[17,18]相关内容.

由 $\mathbf{T} = \mathbf{L}\mathbf{U}$ 可得以下方程

$$\alpha_i = \begin{cases} a, & i = 1 \\ a - \beta_{i-1} \gamma_i, & i = 2, 3, \cdots, n - 1 \\ a - \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i v_i, & i = n \end{cases} \tag{5}$$

$$\beta_i = b, \quad i = 1, 2, \cdots, n - 2 \tag{6}$$

$$\gamma_i = \frac{c}{\alpha_{i-1}} \quad i = 2, 3 \cdots, n - 1 \tag{7}$$

$$\mu_i = \begin{cases} \frac{b}{\alpha_1}, & i = 1 \\ -\frac{\beta_{i-1} \mu_{i-1}}{\alpha_i}, & i = 2, 3, \cdots, n - 2 \\ \frac{c - \mu_{n-2} \beta_{n-2}}{\alpha_{n-1}}, & i = n - 1 \end{cases} \tag{8}$$

$$v_i = \begin{cases} c, & i = 1 \\ -v_{i-1} \gamma_i, & i = 2, 3, \cdots, n - 2 \\ b - v_{n-2} \gamma_{n-2}, & i = n - 1 \end{cases} \tag{9}$$

假设矩阵 \mathbf{T} 非奇异且其逆矩阵为

$$\mathbf{T}^{-1} = (\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \cdots, \mathbf{S}_n)$$

其中 \mathbf{S}_j 表示 \mathbf{T}^{-1} 的第 j 列, $j = 1, 2, \cdots, n$. 这里 \mathbf{S}_j 可以写成

$$\mathbf{S}_j = (\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \cdots, \mathbf{S}_n) \mathbf{E}_j$$

其中 $\mathbf{E}_j = (\delta_{1j}, \delta_{2j}, \cdots, \delta_{nj})^t, j = 1, 2, \cdots, n$, 且 δ_{ij} 为 Kronecker 符号.

通过 $\mathbf{T}^{-1} \mathbf{T} = \mathbf{I}_n$ (这里的 \mathbf{I}_n 是 $n \times n$ 单位矩阵), 可以得到以下关系

$$\mathbf{S}_i = \begin{cases} (\mathbf{E}_n - a\mathbf{S}_n - c\mathbf{S}_1)/b, & i = n - 1 \\ (\mathbf{E}_{i+1} - a\mathbf{S}_{i+1} - c\mathbf{S}_{i+2})/b, & i = n - 2, \cdots, 2 \end{cases} \tag{10}$$

由(10)式可以看出,只要求出 \mathbf{S}_n 和 \mathbf{S}_1 , 便可迭代求出 $\mathbf{S}_{n-1}, \mathbf{S}_{n-2}, \cdots, \mathbf{S}_2$, 以下进行求解 \mathbf{S}_n 和 \mathbf{S}_1 .

由于

$$\mathbf{T}\mathbf{T}^{-1} = \mathbf{T}(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \cdots, \mathbf{S}_n) = (\mathbf{E}_1, \mathbf{E}_2, \cdots, \mathbf{E}_n),$$

从而由第一个和最后一个方程可得 $\mathbf{T}\mathbf{S}_1 = \mathbf{E}_1$ 和

$\mathbf{TS}_n = \mathbf{E}_n$, 即 $\mathbf{L}(\mathbf{US}_1) = \mathbf{E}_1$ 和 $\mathbf{L}(\mathbf{US}_n) = \mathbf{E}_n$, 那么可得出以下四个方程

$$\mathbf{LY} = \mathbf{E}_1 \tag{11}$$

$$\mathbf{US}_1 = \mathbf{Y} \tag{12}$$

$$\mathbf{LX} = \mathbf{E}_n \tag{13}$$

$$\mathbf{US}_n = \mathbf{X} \tag{14}$$

其中 $\mathbf{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)^t, \mathbf{S}_1 = (s_{11}, s_{21}, \dots, s_{n1})^t,$
 $\mathbf{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^t, \mathbf{S}_n = (s_{1n}, s_{2n}, \dots, s_{nn})^t.$

由式(11)得

$$y_i = \begin{cases} 1, & i = 1 \\ -\gamma_i y_{i-1}, & i = 2, 3, \dots, n-1 \\ -\sum_{i=1}^{n-1} \mu_i y_i & i = n \end{cases} \tag{15}$$

由式(12)和(15)可得

$$s_{i1} = \begin{cases} \frac{y_n}{\alpha_n}, & i = n \\ \frac{y_{n-1} - v_{n-1} s_{n1}}{\alpha_{n-1}}, & i = n-1 \\ \frac{y_i - \beta_i s_{i+1} - v_i s_{n1}}{\alpha_i}, & i = n-2, \dots, 1 \end{cases} \tag{16}$$

同样, 根据式(13)和(14)可得

$$\mathbf{X} = (0, 0, \dots, 0, 1)^t \tag{17}$$

$$s_{in} = \begin{cases} \frac{1}{\alpha_n}, & i = n \\ -\frac{v_{n-1} s_{nn}}{\alpha_{n-1}}, & i = n-1 \\ -\frac{\beta_i s_{i+1,n} + v_i s_{nn}}{\alpha_i}, & i = n-2, \dots, 1 \end{cases} \tag{18}$$

因此, 将 \mathbf{S}_n 和 \mathbf{S}_1 带入式(10), 便可迭代得到 \mathbf{T}^{-1} 的其他列向量 $\mathbf{S}_{n-1}, \mathbf{S}_{n-2}, \dots, \mathbf{S}_2$, 如此便得出周期三对角 Toeplitz 矩阵 \mathbf{T} 的逆矩阵.

矩阵 \mathbf{T} 求逆算法

输入: 矩阵的阶 n , 矩阵元素 a, b, c ;

输出: 逆矩阵 \mathbf{T}^{-1} ;

步骤 1: 当 $i = 1, 2, \dots, n-2$ 时, 令 $\beta_i = b$;

步骤 2: 令 $\alpha_1 = a$, 当 $i = 2, 3, \dots, n-1$ 时, 计算

$$\gamma_i = \frac{c}{\alpha_{i-1}}, \alpha_i = a - \beta_{i-1} \gamma_i;$$

步骤 3: 令 $v_1 = c$, 当 $i = 2, 3, \dots, n-2$ 时, 计算

$$v_i = -v_i \gamma_i, \text{并令 } v_{n-1} = b - v_{n-2} \gamma_{n-1};$$

步骤 4: 令 $\mu_1 = \frac{b}{a}$, 当 $i = 2, 3, \dots, n-2$ 时, 计

$$\text{算 } \mu_i = \frac{b\mu_{i-1}}{\alpha_i}, \text{并令 } \mu_{n-1} = \frac{c - b\mu_{n-2}}{\alpha_{n-1}};$$

步骤 5: 令 $\alpha_n = a - \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i v_i$;

步骤 6: 求 $\det(\mathbf{T}) = \prod_{i=1}^n \alpha_i$, 若矩阵 \mathbf{T} 为奇异矩阵, 那么输出“奇异矩阵”, 停机;

步骤 7: 令 $y_1 = 1$, 当 $i = 2, 3, \dots, n-1$ 时, 计算

$$y_i = -\gamma_i y_{i-1}, \text{并令 } y_n = -\sum_{i=1}^{n-1} \mu_i y_i;$$

步骤 8: 令 $s_{n1} = \frac{y_n}{\alpha_n}$ 和 $s_{n-1,1} = \frac{y_{n-1} - v_{n-1} s_{n1}}{\alpha_{n-1}}$, 当 $i = n-2, n-3, \dots, 1$ 时, 计算

$$s_{i1} = \frac{y_i - \beta_i s_{i+1,1} - v_i s_{n1}}{\alpha_i};$$

步骤 9: 令 $s_{nn} = \frac{1}{\alpha_n}$ 和 $s_{n-1,n} = -\frac{v_{n-1} s_{nn}}{\alpha_{n-1}}$, 当 $i = n-2, n-3, \dots, 1$ 时, 计算

$$s_{in} = \frac{\beta_i s_{i+1,n} + v_i s_{nn}}{\alpha_i};$$

步骤 10: 将 \mathbf{S}_n 和 \mathbf{S}_1 带入式(10), 依次求出 $\mathbf{S}_{n-1}, \mathbf{S}_{n-2}, \dots, \mathbf{S}_2$.

算法复杂度

步骤 1 和步骤 10 的算法复杂度均为 $n-2$ 阶, 步骤 2 的算法复杂度为 $2n-3$ 阶, 步骤 3 至步骤 5 的算法复杂度均为 $n-1$ 阶, 步骤 6 至步骤 9 的算法复杂度均为 n 阶. 综上所述, 该算法的算法复杂度为 $11n-10$ 阶, 因此该算法的复杂度仅仅与矩阵的大小 n 有关, 而文献[15]中求三对角与五对角 Toeplitz 矩阵求逆的算法中的算法 2 的复杂度为 $O(n \log_2 n)$ 阶.

2 数值例子

例 1 考虑 6×6 周期三对角 Toeplitz 矩阵

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 3 \\ 3 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 0 & 0 & 3 & 1 \end{pmatrix}$$

的逆矩阵.

通过矩阵 \mathbf{T} 求逆算法可得

$$\beta = (2, 2, 2, 2) \tag{步骤 1}$$

$$\gamma = (0, 3, -0.6, 1.3637, -1.7368) \tag{步骤 2}$$

$$v = (3, -9, -5.4, 7.3636, 14.7895) \tag{步骤 3}$$

$$\mu = (2, 0.8, -0.7273, -0.8421, 1.0471) \tag{步骤 4}$$

$$\alpha = (1, -5, 2.2, 1.7273, 4.4737, -11.0118) \tag{步骤 2, 5}$$

$$\det(\mathbf{T}) = -936 \tag{步骤 6}$$

$$y = (1, -3, -1.8, 2.4545, 4.2632, -3.3059) \tag{步骤 7}$$

$$\mathbf{S}_1 = (-0.09081196581197, 0.09508547008547, 0.08867521367521, -0.18696581196581, -0.03952991452991, 0.30021367521368) \tag{步骤 8}$$

$$S_n = (0.09508547008547, 0.08867521367521, \\ -0.18696581196581, -0.03952991452991, \\ 0.300213675368, -0.09081196581197)$$

(步骤 9)

因此,由步骤 10 可得

$$\mathbf{T}^{-1} = \left\{ \begin{array}{ll} -0.09081196581197 & 0.30021367521368 \\ 0.09508547008547 & -0.09081196581197 \\ 0.08867521367521 & 0.09508547008547 \\ -0.18696581196581 & 0.08867521367521 \\ -0.03952991452991 & -0.18696581196581 \\ 0.30021367521368 & -0.03952991452991 \\ -0.03952991452991 & -0.18696581196581 \\ 0.30021367521368 & -0.03952991452991 \\ -0.09081196581197 & 0.30021367521368 \\ 0.09508547008547 & -0.09081196581197 \\ 0.08867421367521 & 0.09508547008547 \\ -0.18696581196581 & 0.08867521367521 \\ 0.08867521367521 & 0.09508547008547 \\ =0.18696581196581 & 0.0886751367521 \\ -0.03952991452991 & -0.18696581196581 \\ 0.30021367521368 & -0.03952991452991 \\ -0.09081196581197 & 0.30021367521368 \\ 0.09508547008547 & -0.09081196581197 \end{array} \right\}$$

例 2 考虑 $n \times n$ 阶的周期三对角 Toeplitz 矩阵

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 0.2 & 1 & 0 & \cdots & 0.1 \\ 0.1 & 0.2 & 1 & & \vdots \\ 0 & 0.1 & 0.2 & \ddots & 0 \\ \vdots & & \ddots & \ddots & 1 \\ 1 & \cdots & 0 & 0.1 & 0.2 \end{pmatrix}$$

各阶逆对应的相对误差,计算出相对误差如表 1 所示.其中 $\hat{\mathbf{T}}^{-1}$ 表示 \mathbf{T} 的标准逆, $\|\cdot\|$ 表示矩阵的范数.

表 1 求周期三对角 Toeplitz 矩阵各阶逆对应的相对误差

n	$\frac{\ \mathbf{T}^{-1}\ - \ \hat{\mathbf{T}}^{-1}\ }{\ \mathbf{T}^{-1}\ }$
5	3.860859389807949e-016
10	0
20	7.586370084383189e-016
50	3.791909104843203e-016
80	3.792486833332007e-016
100	4.360695470569685e-015

例 2 的数据表明,对于正常态周期三对角 To-

eplitz 矩阵的逆,矩阵 \mathbf{T} 求逆算法是稳定的.

3 结论

本文主要给出了一个求解周期三对角 Toeplitz 矩阵的快速稳定的新算法,该算法既结合了求解对角矩阵的逆矩阵的 LU 分解方法,又结合了求解 Toeplitz 矩阵的逆矩阵的思想,不仅求解出了周期三对角 Toeplitz 矩阵的逆,同时也保证了算法的高度稳定性. 为该类问题的求解提供了新的方法.

参考文献

[1] Ahmed Driss Aiat Hadj, Mohamed Elouafi. A fast numerical algorithm for the inverse of a tridiagonal and pentadiagonal matrix[J]. Applied Mathematics and Computation, 2008, 202: 441-445.

[2] M. E. Kanal, N. A. Baykara, M. Demiralp. Theory and algorithm of the inversion method for pentadiagonal matrices[J]. J Math Chem, 2012, 20: 289-299.

[3] Emrah Kihc. Explicit formula for the inverse of a tridiagonal matrix by backward continued fractions[J]. Applied Mathematics and Computation, 2008, 197: 345-357.

[4] Moawwad El Mikkawy, El Desouky Rahmo. A new recursive algorithm for inverting general periodic pentadiagonal and anti-pentadiagonal matrices[J]. Applied Mathematics and Computation, 2009, 207: 164-170.

[5] A. A. Karawia. A computational algorithm for solving periodic penta-diagonal linear systems[J]. Applied Mathematics and Computation, 2006, 174: 613-618.

[6] 余承依, 陈跃辉. 周期三对角矩阵逆的一种新算法[J]. 数学的实践与认识, 2010, 40(22): 192-198.

[7] 冉瑞生, 黄廷祝, 刘兴平, 等. 三对角矩阵求逆的算法[J]. 应用数学和力学, 2009, 30(2): 238-244.

[8] 唐 达. 周期三对角矩阵求逆的快速算法[J]. 上海电机学院学报, 2013, 16(5): 300-304.

[9] Moawwad El Mikkawy, El Desouky Rahmo. Symbolic algorithm for inverting cyclic pentadiagonal matrices recursively-derivation and implementation[J]. Computer and Mathematics with Applications, 2010, 59: 1 386-1 396.

[10] 冉瑞生, 黄廷祝. 块三对角矩阵的逆[J]. 电子科技大学学报, 2007, 36(2): 341-342.

[11] 陈 芳, 陆 全, 袁志杰. 分块五对角矩阵求逆的快速算法[J]. 合肥工业大学学报, 2008, 31(11): 1 904-1 907.

[12] Lin Xiao-lin, Huo Pei-pei, Jia Ji-teng. A new recursive algorithm for inverting general periodic sevendagonal and anti-sevendagonal matrices[J]. Far East Journal of Applied Mathematics, 2014, 86(1): 41-55.

(下转第 179 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)03-0175-05

矩阵方程 $AX=B, XC=D$ 的 (M,N) -反对称解

刘巍, 王柏育*

(长沙学院 数学与计算机科学系, 湖南 长沙 410022)

摘要:利用奇异值分解和广义奇异值分解,得到了矩阵方程 $AX=B, XC=D$ 的 (M,N) -反对称解存在的充要条件,给出了通解表达式及其最佳逼近问题的解,并提供了数值例子来说明理论结果的正确性.

关键词: (M,N) -反对称矩阵; 最佳逼近; 广义奇异值分解

中图分类号: O241.6 **文献标志码:** A

The (M,N) -antisymmetric solutions of the
matrix equations $AX=B, XC=D$

LIU Wei, WANG Bai-yu*

(Department of Mathematics and Computer Science, Changsha University, Changsha 410022, China)

Abstract: In this paper, based on the singular value decomposition (SVD) of a matrix and the generalized singular value decomposition (GSVD) of a matrix pair, we establish the solvability conditions of matrix equations $AX=B, XC=D$ for (M,N) -antisymmetric matrices, give the expressions of general solutions and the solution of corresponding optimal approximation problem, and give a numerical example to verify the correctness of the theoretical results.

Key words: (M,N) -antisymmetric matrix; optimal approximation; generalized singular value decomposition

0 引言

令 $R^{n \times m}$ 、 $R_r^{n \times m}$ 、 $OR^{n \times n}$ 、 $SR^{n \times n}$ 、 $ASR^{n \times n}$ 和 $ASR_{(M,N)}^{p \times q}$ 分别表示所有 $n \times m$ 阶实矩阵、 $n \times m$ 阶秩为 r 的实矩阵、 n 阶实正交矩阵、 n 阶实对称矩阵、 n 阶实反对称矩阵和 $p \times q$ 阶 (M,N) -反对称矩阵的全体构成的集合. $r(A)$ 、 A^+ 、 A^T 和 $\|A\|$ 分别表示矩阵 A 的秩、Moore-Penrose 广义逆、转置和 Frobenius 范数.

定义 1^[1] 对矩阵 $A=(a_{ij}) \in R^{n \times m}$ 和 $B=(b_{ij}) \in R^{n \times m}$, 称 $A * B=(a_{ij} b_{ij}) \in R^{n \times m}$ 是 A 与 B 的 Hadamard 乘积.

定义 2 给定 $M \in R^{n \times p}$, $N \in R^{q \times n}$, 如果 $(MXN)^T = -MXN$, 称 X 是 (M,N) -反对称矩阵.

近些年来,文献[2-16]讨论了矩阵方程的无约束解、(反)对称解、广义(反)对称解、广义自反解、

* 收稿日期:2016-01-13

基金项目:湖南省教育厅科研计划项目(15C0120)

作者简介:刘巍(1982—),男,辽宁建平人,讲师,硕士,研究方向:数值代数

通讯作者:王柏育(1981—),女,辽宁建平人,讲师,博士,研究方向:数值代数、偏微分方程, wangbaiyumath@163.com

(R,S)-对称解、(R,S)-共轭解、Hermitian 自反解和最小二乘解等,并得到了很好的结果.

本文研究以下问题:

问题 I 给定矩阵 $M \in R^{n \times p}$ 、 $N \in R^{q \times n}$ 、 $A \in R^{m \times p}_{r_1}$ 、 $B \in R^{m \times q}$ 、 $C \in R^{q \times s}_{r_2}$ 、 $D \in R^{p \times s}$,求 $X \in ASR^{p \times q}_{(M,N)}$ 使得

$$AX=B, XC=D \tag{1}$$

问题 II 给定 $X^* \in R^{p \times q}$,求 $\hat{X} \in S_E$ 使得

$$\|\hat{X}-X^*\|=\min_{X \in S_E}\|X-X^*\| \tag{2}$$

其中, S_E 是问题 I 的解集合.

1 问题 I 的解

在本节中,利用矩阵的 SVD 分解和 GSVD 分解^[2],给出问题 I 有解的充要条件以及一般解的表达式.

引理 1 若矩阵 $A \in R^{m \times p}_{r_1}$ 、 $C \in R^{q \times s}_{r_2}$,则:

$$A=U_1\begin{pmatrix}\Sigma_1 & 0 \\ 0 & 0\end{pmatrix}V_1^T=U_{11}\Sigma_1V_{11}^T, \tag{3}$$

$$C=U_2\begin{pmatrix}\Sigma_2 & 0 \\ 0 & 0\end{pmatrix}V_2^T=U_{21}\Sigma_2V_{21}^T,$$

其中:

$$U_1=(U_{11} \quad U_{12}) \in OR^{m \times m},$$

$\begin{matrix} r_1 & m-r_1 \end{matrix}$

$$V_1=(V_{11} \quad V_{12}) \in OR^{p \times p},$$

$\begin{matrix} r_1 & p-r_1 \end{matrix}$

$$\Sigma_1=\text{diag}(\sigma_{11}, \cdots, \sigma_{1r_1}) > 0,$$

$$U_2=(U_{21} \quad U_{22}) \in OR^{q \times q},$$

$\begin{matrix} r_2 & q-r_2 \end{matrix}$

$$V_2=(V_{21} \quad V_{22}) \in OR^{s \times s},$$

$\begin{matrix} r_2 & s-r_2 \end{matrix}$

$$\Sigma_2=\text{diag}(\sigma_{21}, \cdots, \sigma_{2r_2}) > 0.$$

引理 2 给定 $M \in R^{n \times p}$ 、 $N \in R^{q \times n}$,令 V_{12} 、 U_{22} 如引理 1 中所定义,则矩阵对 $(MV_{12})^T, U_{22}^T N$ 的 GSVD 分解如下:

$$(MV_{12})^T=P_1\Gamma_1Q^T, U_{22}^T N=P_2\Gamma_2Q^T \tag{4}$$

其中:

$$Q \in R^{n \times n}_{r_1}, P_1 \in OR^{(p-r_1) \times (p-r_1)},$$

$$P_2 \in OR^{(q-r_2) \times (q-r_2)},$$

$$\Gamma_1=\begin{pmatrix} I_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} t \\ s \\ p-r_1-t-s \\ n-l \end{matrix},$$

$$\Gamma_2=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & I_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} q-r_2-l+t \\ s \\ l-t-s \\ n-l \end{matrix}, \tag{5}$$

$$l=r(MV_{12}, (U_{22}^T N)^T),$$

$$t=l-r(U_{22}^T N),$$

$$s=r(MV_{12})+r(U_{22}^T N)-l,$$

$$\Omega_1=\text{diag}(\alpha_1, \cdots, \alpha_s) > 0,$$

$$\Omega_2=\text{diag}(\beta_1, \cdots, \beta_s) > 0,$$

$$1 > \alpha_1 \geq \cdots \geq \alpha_s > 0,$$

$$0 < \beta_1 \leq \cdots \leq \beta_s < 1, \alpha_i^2 + \beta_i^2 = 1, i=1, \cdots, s.$$

引理 3 若矩阵 $F \in R^{n \times n}$ 、 $G_0 \in SR^{n \times n}$ 满足 $G_0=F+F^T$, 则:

$$F=\frac{1}{2}G_0+G$$

其中, $G \in ASR^{n \times n}$.

引理 4^[3] 给定矩阵 $A \in R^{m \times p}_{r_1}$ 、 $B \in R^{m \times q}$ 、 $C \in R^{q \times s}_{r_2}$ 、 $D \in R^{p \times s}$,则方程(1)的解集 S_1 非空的充要条件是:

$$AA^+B=B, DC^+C=D, BC=AD \tag{6}$$

并且其一般解的表达式为:

$$X=A^+B+(I-A^+A)DC^++V_{12}X_{22}U_{22}^T \tag{7}$$

其中, X_{22} 是任意的 $(p-r_1) \times (q-r_2)$ 阶实矩阵, V_{12} 、 U_{22} 如引理 1 中所定义.

定理 1 给定矩阵 $M \in R^{n \times p}$ 、 $N \in R^{q \times n}$ 、 $A \in R^{m \times p}_{r_1}$ 、 $B \in R^{m \times q}$ 、 $C \in R^{q \times s}_{r_2}$ 、 $D \in R^{p \times s}$,令:

$$H=Q^{-1}(-M_0^T-M_0)Q^{-T},$$

$$M_0=M(A^+B+(I-A^+A)DC^+)N,$$

矩阵 H 的分块如下

$$H=\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{pmatrix},$$

其中, Q 如引理 2 中所定义, $H_{ii} (i=1, 2, 3, 4)$ 是对称矩阵. 则问题 I 的解集 S_E 非空的充要条件是:

$$(i) AA^+B=B, DC^+C=D, BC=AD.$$

$$(ii) H_{11}=0, H_{33}=0, H_{i4}=0, H_{4i}=0,$$

$$1 \leq i \leq 4.$$

当问题 I 有解时,其一般解的表达式为:

$$X=A^+B+(I-A^+A)DC^++V_{12}P_1\tilde{X}P_2^TU_{22}^T, \tag{8}$$

其中:

$$\tilde{X}=\begin{pmatrix} \tilde{X}_{11} & H_{12}\Omega_2^{-1} & H_{13} \\ \tilde{X}_{21} & \Omega_1^{-1}(\frac{1}{2}H_{22}+G)\Omega_2^{-1} & \Omega_1^{-1}H_{23} \\ \tilde{X}_{31} & \tilde{X}_{32} & \tilde{X}_{33} \end{pmatrix},$$

$$\tilde{X}_{11} \in R^{t \times (q-r_2-l+t)}, \tilde{X}_{21} \in R^{s \times (q-r_2-l+t)},$$

$$\tilde{X}_{31} \in R^{(p-r_1-t-s) \times (q-r_2-l+t)}, \tilde{X}_{32} \in R^{(p-r_1-t-s) \times s},$$

$\tilde{X}_{33} \in R^{(p-r_1-t-s) \times (l-t-s)}$, $G \in ASR^{q \times s}$ 是任意的,
 $V_{12}, U_{22}, P_1, P_2, \Omega_1, \Omega_2$ 如引理 1 和引理 2 中所定义.

证明:由引理 4 可得 $AX=B, XC=D$ 有解的充要条件是 $AA^+B=B, DC^+C=D, BC=AD$. 且 $X=A^+B+(I-A^+A)DC^+ + V_{12}X_{22}U_{22}^T, \forall X_{22} \in R^{(p-r_1) \times (q-r_2)}$.

由 $(MXN)^T = -MXN$, 有:
 $MV_{12}X_{22}U_{22}^TN + (MV_{12}X_{22}U_{22}^TN)^T = QHQ^T$,

由引理 2 可得:
 $I_2^T P_2^T X_{22}^T P_1 \Gamma_1 + I_1^T P_1^T X_{22} P_2 \Gamma_2 = H$ (9)

将 $P_1^T X_{22} P_2$ 作如下分块:

$$P_1^T X_{22} P_2 = \begin{pmatrix} \tilde{X}_{11} & \tilde{X}_{12} & \tilde{X}_{13} \\ \tilde{X}_{21} & \tilde{X}_{22} & \tilde{X}_{23} \\ \tilde{X}_{31} & \tilde{X}_{32} & \tilde{X}_{33} \end{pmatrix} \begin{matrix} t \\ s \\ p-r_1-t-s \end{matrix} \quad (10)$$

将式(5)和式(10)代入式(9),得:

$$\begin{pmatrix} 0 & \tilde{X}_{12}\Omega_2 & \tilde{X}_{13} & 0 \\ \Omega_2\tilde{X}_{12}^T & \Omega_1\tilde{X}_{22}\Omega_2 + \Omega_2\tilde{X}_{22}^T\Omega_1 & \Omega_1\tilde{X}_{23} & 0 \\ \tilde{X}_{13}^T & \tilde{X}_{23}^T\Omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{pmatrix},$$

所以:
 $H_{11}=0, H_{33}=0, H_{i4}=0, H_{4i}=0, 1 \leq i \leq 4$ (11)
 $\tilde{X}_{12}\Omega_2 = H_{12}, \tilde{X}_{13} = H_{13}, \Omega_1\tilde{X}_{23} = H_{23}$ (12)
 $\Omega_1\tilde{X}_{22}\Omega_2 + \Omega_2\tilde{X}_{22}^T\Omega_1 = H_{22}$ (13)

式(11)即条件(ii).
 由式(12)式可得 $\tilde{X}_{12} = H_{12}\Omega_2^{-1}, \tilde{X}_{13} = H_{13}$,
 $\tilde{X}_{23} = \Omega_1^{-1}H_{23}$; 由引理 3 和式(13)可得 $\tilde{X}_{22} = \Omega_1^{-1}(\frac{1}{2}H_{22} + G)\Omega_2^{-1}$. 从而, 可得问题 I 的解的一般表达式为式(8).

2 问题 II 的解

注意到问题 I 的解集是一个闭凸集. 因此, 问题 II 存在唯一解. 先给出以下引理.

引理 5 令 $L \in R^{n \times n}, \Lambda_i = \text{diag}(\lambda_{i1}, \dots, \lambda_{in}) > 0, i=1, 2$. 则存在唯一的 $\hat{K} \in ASR^{n \times n}$ 使得 $\|\Lambda_1 \hat{K} \Lambda_2 - L\|^2 = \min_{K \in ASR^{n \times n}} \|\Lambda_1 K \Lambda_2 - L\|^2$, 且 \hat{K} 可以表示为:

$$\hat{K} = \Phi * (\Lambda_1 \Lambda_2 - \Lambda_2 L^T \Lambda_1) \quad (14)$$

其中, $\Phi = (\varphi_{ij}) \in SR^{n \times n}, \varphi_{ij} = \frac{1}{\lambda_{1i}\lambda_{2j}^2 + \lambda_{1j}\lambda_{2i}^2}$.

证明: 设 $K = (k_{ij}) \in ASR^{n \times n}, L = (l_{ij}) \in R^{n \times n}$, 则:

$$F(K) = \|\Lambda_1 K \Lambda_2 - L\|^2 = \sum_{i=1}^n l_{ii}^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq n} ((\lambda_{1i}\lambda_{2j}k_{ij} - l_{ij})^2 + (\lambda_{1j}\lambda_{2i}k_{ij} + l_{ji})^2),$$

 且 $F(K)$ 是连续可微函数, 根据函数在某点处取极小值的必要条件, 可得:

$$k_{ij} = \frac{\lambda_{1i}\lambda_{2j}l_{ij} - \lambda_{1j}\lambda_{2i}l_{ji}}{\lambda_{1i}^2\lambda_{2j}^2 + \lambda_{1j}^2\lambda_{2i}^2},$$

 且 $\hat{K} = \Phi * (\Lambda_1 \Lambda_2 - \Lambda_2 L^T \Lambda_1)$ 是 $F(K)$ 的唯一极小值点.

定理 2 给定矩阵 $X^* \in R^{p \times q}, M \in R^{n \times p}, N \in R^{q \times n}, A \in R^{m \times p}, B \in R^{m \times q}, C \in R^{q \times s}, D \in R^{p \times s}$, 令
 $S = P_1^T V_{12}^T (X^* - A^+ B - (I - A^+ A)DC^+) U_{22} P_2$ 的分块如下:

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} \quad (15)$$

则问题 II 存在唯一解 \hat{X} , 且 \hat{X} 可以表示为:
 $\hat{X} = A^+ B + (I - A^+ A)DC^+ + V_{12}P_1\hat{X}_0P_2^T U_{22}^T$ (16)

其中:

$$\hat{X}_0 = \begin{pmatrix} S_{11} & H_{12}\Omega_2^{-1} & H_{13} \\ S_{21} & \Omega_1^{-1}(\frac{1}{2}H_{22} + \hat{G})\Omega_2^{-1} & \Omega_1^{-1}H_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix}, \hat{G} = \Psi * (\Omega_1^{-1}(S_{22} - \frac{1}{2}\Omega_1^{-1}H_{22}\Omega_2^{-1})\Omega_2^{-1} - \Omega_2^{-1}(S_{22} - \frac{1}{2}\Omega_1^{-1}H_{22}\Omega_2^{-1})^T\Omega_1^{-1})$$
 (17)

其中, $\Psi = (\psi_{ij}) \in SR^{n \times n}, \psi_{ij} = \frac{\alpha_i^2 \alpha_j^2 \beta_i^2 \beta_j^2}{\alpha_i^2 \beta_j^2 + \alpha_j^2 \beta_i^2}$,
 $V_{12}, U_{22}, P_1, P_2, \Omega_1, \Omega_2$ 如引理 1 和引理 2 中所定义.

证明: 令 $R = X^* - A^+ B - (I - A^+ A)DC^+, S = P_1^T V_{12}^T R U_{22} P_2$, 根据式(8)和 Frobenius 范数的正交不变性, 可得:

$$\|X - X^*\|^2 = \left\| \begin{pmatrix} \tilde{X}_{11} & H_{12}\Omega_2^{-1} & H_{13} \\ \tilde{X}_{21} & \Omega_1^{-1}(\frac{1}{2}H_{22} + G)\Omega_2^{-1} & \Omega_1^{-1}H_{23} \\ \tilde{X}_{31} & \tilde{X}_{32} & \tilde{X}_{33} \end{pmatrix} - S \right\|^2 + \|V_{12}^T R U_{21}\|^2 + \|V_{11}^T R U_{22}\|^2, \text{ 从而问题 II 等价于 } \left\| \begin{pmatrix} \tilde{X}_{11} & H_{12}\Omega_2^{-1} & H_{13} \\ \tilde{X}_{21} & \Omega_1^{-1}(\frac{1}{2}H_{22} + G)\Omega_2^{-1} & \Omega_1^{-1}H_{23} \\ \tilde{X}_{31} & \tilde{X}_{32} & \tilde{X}_{33} \end{pmatrix} - S \right\|^2 =$$

$$\min \tag{18}$$

对 S 作形如式(15)的分块,则式(18)等价于

$$\tilde{X}_{i1}=S_{i1}, i=1,2,3; \tilde{X}_{3j}=S_{3j}, j=1,2.$$

$$\|\Omega_1^{-1}(\frac{1}{2}H_{22}+G)\Omega_2^{-1}-S_{22}\|^2=\min \tag{19}$$

根据引理 5,存在唯一的 \hat{G} 使得式(19)成立,其中 \hat{G} 的表达式为式(17). 则问题 II 有唯一解 \hat{X} ,且表达式为式(16).

3 数值例子

在本节中,给出相应的数值例子,说明所得理论结果的正确性.

例 1 考虑矩阵方程 $AX=B, XC=D$, 其中

$$M=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\end{pmatrix}, N=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1\end{pmatrix},$$

$$A=\begin{pmatrix}-0.21 & 0.08 & -0.11 & 0.24 & 0.32 & -0.47 & 0.51 & -0.10 \\ 0.26 & -0.03 & -0.01 & 0.07 & -0.07 & -0.08 & 0.12 & -0.11 \\ 0.18 & -0.02 & 0 & 0.04 & -0.06 & -0.04 & 0.07 & -0.07 \\ 0.43 & -0.07 & 0.04 & -0.01 & -0.23 & 0.09 & -0.06 & -0.10 \\ -0.05 & -0.02 & 0.06 & -0.17 & -0.12 & 0.29 & -0.33 & 0.12 \\ -0.20 & 0.02 & 0.01 & -0.07 & 0.04 & 0.09 & -0.12 & 0.09 \\ -0.41 & 0.04 & 0.01 & -0.12 & 0.11 & 0.14 & -0.20 & 0.17\end{pmatrix},$$

$$B=\begin{pmatrix}-0.21 & -0.08 & 1.46 & 0.57 & 0.31 & -0.32 & 0.88 \\ 0.26 & 0.03 & 0.28 & 0.19 & -0.10 & 0.07 & -0.08 \\ 0.18 & 0.02 & 0.16 & 0.11 & -0.07 & 0.06 & -0.07 \\ 0.43 & 0.07 & -0.25 & 0 & -0.25 & 0.23 & -0.46 \\ -0.05 & 0.02 & 0.90 & -0.40 & -0.10 & 0.12 & -0.40 \\ -0.20 & -0.02 & -0.30 & -0.18 & 0.06 & -0.04 & 0.01 \\ -0.41 & -0.04 & -0.47 & -0.31 & 0.14 & -0.11 & 0.10\end{pmatrix},$$

$$C=\begin{pmatrix}-0.01 & -0.12 & 0.05 & 0.05 & 0.02 & 0.02 \\ 0 & 0.02 & -0.01 & -0.01 & 0 & 0 \\ 0 & 0.04 & -0.02 & -0.02 & -0.01 & -0.01 \\ 0.01 & 0.07 & -0.03 & -0.03 & -0.01 & -0.01 \\ 0.01 & 0.12 & -0.05 & -0.05 & -0.03 & -0.02 \\ -0.02 & -0.15 & 0.06 & 0.06 & 0.03 & 0.02 \\ 0.01 & 0.09 & -0.04 & -0.04 & -0.02 & -0.01\end{pmatrix},$$

$$D=\begin{pmatrix}-0.01 & -0.12 & 0.05 & 0.02 & 0.02 & 0.02 \\ 0 & -0.02 & 0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.01 & 0.09 & -0.04 & -0.02 & -0.02 & -0.01 \\ 0.04 & 0.33 & -0.14 & -0.07 & -0.07 & -0.05 \\ -0.02 & -0.15 & 0.06 & 0.03 & 0.03 & 0.02 \\ 0.02 & 0.16 & -0.07 & -0.03 & -0.03 & -0.02 \\ 0.02 & 0.18 & -0.08 & -0.04 & -0.04 & -0.02\end{pmatrix}.$$

经验证,满足定理 1 的条件,在式(8)中,取可任意取值的矩阵均为零矩阵,可得问题 I 的一个解

为:

$$X=\begin{pmatrix}0.35 & 0 & 0.02 & 0.14 & -0.15 & 0.46 & 0 \\ 0 & -0.35 & 0.32 & -0.01 & -0.06 & 0.11 & 0 \\ -0.15 & -0.08 & -0.60 & -0.22 & 0.03 & -0.38 & -0.42 \\ 0.81 & 0.50 & 2.42 & 1.05 & 0.16 & 0.63 & 0.90 \\ -1.12 & -0.12 & 0.36 & 0.29 & 0.43 & 0.43 & 1.94 \\ 0.06 & 0.15 & -0.74 & -0.36 & 0 & 0.61 & 0 \\ 0.01 & -0.14 & 0.61 & 0 & 0.36 & -0.66 & 0 \\ -0.32 & -0.02 & 0 & -0.61 & 0.74 & -0.62 & 0\end{pmatrix},$$

且有:

$$\|AX-B\|=9\times 10^{-16}, \|XC-D\|=6\times 10^{-17},$$

$$\|(MXN)^T+MXN\|=5\times 10^{-15}$$

给定

$$X^*=\begin{pmatrix}0.26 & 0.24 & 0.61 & 0.25 & 0.04 & 0.30 & 0.21 \\ 0.69 & 0.84 & 0.69 & 0.12 & 0.27 & 0.50 & 0.29 \\ 0.43 & 0.88 & 0.08 & 0.67 & 0.30 & 0.13 & 0.50 \\ 0.32 & 0.93 & 0.71 & 0.28 & 0.66 & 0.90 & 0.63 \\ 0.05 & 0.56 & 0.30 & 0.25 & 0.63 & 0.24 & 0.39 \\ 0.31 & 0.30 & 0.23 & 0.57 & 0.71 & 0.07 & 0.68 \\ 0.43 & 0.77 & 0.32 & 0.05 & 0.28 & 0.37 & 0.13 \\ 0.62 & 0.51 & 0.28 & 0.82 & 1.00 & 0.99 & 0.07\end{pmatrix},$$

根据式(16),可得问题 II 的解为:

$$\hat{X}=\begin{pmatrix}0.49 & 0 & 0.25 & 0.25 & -0.12 & 0.49 & 0 \\ 0 & -0.49 & 0.66 & 0.09 & -0.04 & 0.25 & 0 \\ 0.54 & 0.99 & -0.15 & 0.45 & 0.34 & 0.24 & 0.11 \\ 0.53 & 0.66 & 1.41 & 0.87 & 0.48 & 0.87 & 1.03 \\ -0.57 & 0.21 & 0.59 & 0.49 & 0.24 & 0.08 & 2.02 \\ 0.04 & 0.12 & -1.32 & -0.51 & 0 & 0.40 & 0 \\ -0.09 & -0.25 & 0.56 & 0 & 0.51 & -0.49 & 0 \\ -0.66 & -0.25 & 0 & -0.56 & 1.32 & 0.13 & 0\end{pmatrix},$$

且有:

$$\|A\hat{X}-B\|=7\times 10^{-16}, \|\hat{X}C-D\|=6\times 10^{-17},$$

$$\|(M\hat{X}N)^T+M\hat{X}N\|=4\times 10^{-15}$$

参考文献

[1] R. A. Horn, C. R. Johnson. 矩阵分析(英文版)[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2005.
[2] K. W. E. Chu. Singular value and generalized singular value decomposition and the solution of linear matrix equations[J]. Linear Algebra Appl., 1987, 88-89: 83-98.
[3] S. K. Mitra. A pair of simultaneous linear matrix equations $A_1XB_1=C_1, A_2XB_2=C_2$ and a matrix programming problem[J]. Linear Algebra Appl., 1990, 131: 107-123.
[4] S. K. Mitra. The matrix equations $AX=C, XB=D$ [J]. Linear Algebra Appl., 1984, 59: 171-181.
[5] A. Navarra, P. L. Odell, D. M. Yong. A representation of the general common solution to the matrix equations $A_1XB_1=C_1, A_2XB_2=C_2$ with applications[J]. Computers and Mathematics with Applications, 2001, 41(7-8): 929-935.
[6] W. F. Trench. Inverse eigenproblems and associated ap-

proximation problems for matrices with generalized symmetry or skew symmetry [J]. Linear Algebra Appl. , 2004,380:199-211.

[7] X. Y. Peng, X. Y. Hu, L. Zhang. An iterative method for symmetric solutions and optimal approximation solution of the system of matrix equations $A_1XB_1=C_1, A_2XB_2=C_2$ [J]. Applied Mathematics and Computation, 2006, 183 (2):1 127-1 137.

[8] F. L. Li, X. Y. Hu, L. Zhang. The generalized reflexive solution for a class of matrix equations $(AX=B, XC=D)$ [J]. Acta Mathematica Scientia, 2008, 28B(1):185-193.

[9] S. F. Yuan, A. P. Liao, Y. Lei, Least squares Hermitian solution of the matrix equation $(AXB, CXD)=(E, F)$ with the least norm over the skew field of quaternions [J]. Math. Comput. Modelling, 2008, 48(1-2):91-100.

[10] Y. Y. Qiu, A. D. Wang. Least squares solutions to the equations $AX=B, XC=D$ with some constraints [J]. Applied Mathematics and Computation, 2008, 204(2):872-880.

[11] Y. T. Li, W. J. Wu. Symmetric and skew-antisymmetric solutions to systems of real quaternion matrix equations [J]. Computers and Mathematics with Applications, 2008, 55(6):1 142-1 147.

[12] M. Dehghan, M. Hajarian. Matrix equations over (R, S) -symmetric and (R, S) -skew symmetric matrices [J]. Computers and Mathematics with Applications, 2010, 59:3 583-3 594.

[13] H. X. Chang, Q. W. Wang, G. J. Song. (R, S) -conjugate solution to a pair of linear matrix equations [J]. Applied Mathematics and Computation, 2010, 217(1):73-82.

[14] Y. X. Yuan. Least-squares solutions to the matrix equations $AX=B$ and $XC=D$ [J]. Applied Mathematics and Computation, 2010, 216(10):3 120-3 125.

[15] F. X. Zhang, Y. Li, J. L. Zhao. Common Hermitian least squares solutions of matrix equations $A_1XA_1^*=B_1$ and $A_2XA_2^*=B_2$ subject to inequality restrictions [J]. Computers and Mathematics with Applications, 2011, 62(6):2 424-2 433.

[16] S. Zhou, S. T. Yang. The Hermitian reflexive solutions and the anti-Hermitian reflexive solutions for a class of matrix equations $(AX=B, XC=D)$ [J]. Energy Procedia, 2012, 17:1 591-1 597.

【责任编辑:晏如松】

(上接第 174 页)

[13] 贾纪腾, 蔺小林. 广义周期七对角矩阵求逆的新算法 [J]. 纯粹数学与应用数学, 2010, 26(6):1 040-1 046.

[14] A. A. Karawia. Inversion of general cyclic heptadiagonal matrices [J]. Mathematics Problems in Engineering, 2013 (2013):1-9.

[15] 刘 刚, 黄廷祝. 三对角与五对角 Toeplitz 矩阵求逆的算法 [J]. 纯粹数学与应用数学, 2010, 26(2):292-299.

[16] 宋以胜, 张传定, 张书华. 三对角、五对角对称 Toeplitz 矩阵的解析逆阵 [J]. 测绘学院学报, 2004, 21(2):82-84.

[17] Diele F, Lopez L. The use of the factorization of five-diagonal matrices by tridiagonal Toeplitz matrices [J]. Appl. Math. Lett., 1998, 11:61-69.

[18] Rao S. Applied numerical methods for engineers and scientists [M]. Prentice-Hall: Upper Saddle River, 2002.

【责任编辑:蒋亚儒】

《陕西科技大学学报》获评教育部 “中国科技论文在线”优秀期刊二等奖

2015 年 12 月 26 日,教育部科技发展中心发布了《关于公布 2014 年度“中国科技论文在线优秀期刊”暨“中国科技论文在线科技期刊优秀组织单位”评选结果的通知》,《陕西科技大学学报(自然科学版)》首次获评工程技术类优秀期刊二等奖。

按照“中国科技论文在线优秀期刊”评选指标体系,教育部科技发展中心对几百种期刊进行了严格评审,共评选出“中国科技论文在线优秀期刊”一等奖 111 项,二等奖 183 项。其中,工程技术类共有 34 种期刊荣获二等奖,包括北京工业大学学报、南京航空航天大学学报、武汉大学学报(工学版)、西安建筑科技大学学报(自然科学版)等高校学报。

自 2012 年 2 月以来,《陕西科技大学学报》进行了全新改版,实施“精品化”、“栏目化”战略。目前,已经走上了科学化、规范化、制度化的良性发展轨道,在组稿质量、编校质量、印刷质量等多个方面均取得了良好成效,期刊影响因子亦日益提升。

据《中国科技期刊引证报告(核心版)》统计数据显示:《陕西科技大学学报》2012~2014 年在 1989 种中国科技核心期刊中的综合排名提升了 400 余位;据《中国学术期刊影响因子年报(自然科学与工程技术)》统计数据显示:《陕西科技大学学报》2012~2014 年在中国知网的复合影响因子增长了 30.31%。



图 1 《陕西科技大学学报(自然科学版)》获评教育部优秀期刊二等奖证书



图 2 陕西科技大学教学楼群近景一览