

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0001-06

# HPLC 法检测纸张中的荧光增白剂 VBL

李志健, 苗 玉, 杜 飞, 孟卿君

(陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**建立了一种可以测定自制样品中荧光增白剂 VBL 的高效液相色谱-紫外检测器法. 样品采用 20 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺作为提取剂, 在 40 ℃下超声提取 30 min, 再用高效液相色谱进行检测; 采用 Waters Symmetry C18(4.6 mm×75 mm, 3.5 μm) 色谱柱, 以甲醇和超纯水为流动相, 等梯度洗脱, 紫外检测器的检测波长为 360 nm. 结果表明: 本方法可以快速有效地检测出纸质材料中的荧光增白剂 VBL, 仪器检出限为 6 μg · L<sup>-1</sup>, 方法定量限为 17 μg · L<sup>-1</sup>; 本方法在 40~140 μg · L<sup>-1</sup> 范围内的线性关系良好, 相关系数 *R* 大于 0.99, 方法回收率为 90.1%~93.6%, 相对标准偏差 *RSD* 为 2.14%~2.38%. 该方法样品处理简单, 检测快速准确, 是一种较好的纸张中荧光增白剂 VBL 的检测方法.

**关键词:** 荧光增白剂; 高效液相色谱; 超声振荡; 纸张; VBL

**中图分类号:** TS77                      **文献标志码:** A

## Determination of fluorescent brightener VBL in papers by HPLC method

LI Zhi-jian, MIAO Yu, DU Fei, MENG Qing-jun

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

**Abstract:** A method based on high performance liquid chromatography-UV detector was developed for determining the fluorescent brightener VBL in papers. Samples with 20 mL of N,N-dimethylformamide as the extraction agent, at 40 ℃ ultrasonic extraction 30 min, were detected by high performance liquid chromatography. In this study, use Waters Symmetry C18 (4.6 mm×75 mm, 3.5 μm) as column, using methanol and ultrapure water as the mobile phase, isocratic, UV detector detection wavelength was 360 nm. The results show that this method can quickly and effectively detect the fluorescent brighteners VBL in paper material, instrument detection limit is 6 μg · L<sup>-1</sup>, the method limit of quantitation is 17 μg · L<sup>-1</sup>, which in the 40~140 μg · L<sup>-1</sup> has good linear relationship, the correlation coefficient *R* is greater than 0.99, the recoveries are 90.1%~93.6% and the relative standard deviation (*RSD*) are 2.14%~2.38%. This method is simple, fast and detect accurately, detection of the paper is a good method for the fluorescent whitening agent VBL.

**Key words:** fluorescent brightener; high performance liquid chromatography; ultrasonic oscillations; paper; VBL

\* 收稿日期: 2015-10-23

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1109); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-14)

作者简介: 李志健(1964—), 男, 陕西蓝田人, 教授, 博士, 研究方向: 制浆造纸新技术

## 0 引言

随着社会的发展,人们的生活水平亦不断提高,对生活中一次性卫生用品的质量要求也越来越高.一次性卫生用品的质量安全与我们每个人的生活息息相关.大量的研究表明,食品包装用纸<sup>[1]</sup>、卷烟的接装纸、成形纸<sup>[2]</sup>等中均含有荧光增白剂.在一次性卫生用品、纺织用品中,为了提高浆料的白度、降低成本,往往也会加入一定量的荧光增白剂.

荧光增白剂是一种荧光染料,它可以吸收不可见的紫外光,其波长范围在 300~400 nm 之间,还可激发出可见的蓝色或蓝紫色荧光,其波长范围在 420~480 nm<sup>[2]</sup>之间.荧光增白剂 VBL 是我国生产的第一个荧光增白剂产品<sup>[3]</sup>,其分子式为  $C_{36}H_{34}N_{12}Na_2O_8S_2$ , 分子量为 872.840 3, 化学结构式如图 1 所示.

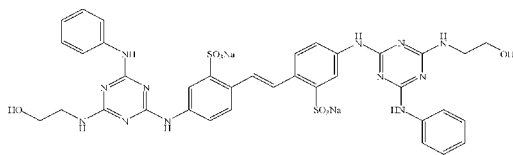


图 1 荧光增白剂 VBL 的化学结构式

目前,荧光增白剂的检测方法有紫外分光光度法<sup>[4-6]</sup>、荧光分光光度法<sup>[7,8]</sup>、高效液相色谱法<sup>[9-12]</sup>、超高效液相色谱法<sup>[13]</sup>、高效液相色谱-质谱联用法<sup>[14,15]</sup>等,主要用于检测纺织品、洗涤剂、包装纸、食品等中的荧光增白剂.

紫外分光光度法和荧光分光光度法只能粗略地检测出样品中荧光增白剂的总量,并不能将样品中的荧光增白剂进行分类;而高效液相色谱法可以有效地检测出样品中荧光增白剂的含量,灵敏度高,精密度好,样品处理也简单快速.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

(1)主要仪器:纸样抄取器(陕西科技大学机械厂);纤维解离器(陕西科技大学机械厂);KQ2200 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);高效液相色谱仪(美国, Waters 1525, 配备二元高压梯度泵(最大耐受压为 410 bar)、真空脱气机、手动进样器、柱温箱、Waters 2489 紫外可见检测器等);色谱柱 Symmetry C18(4.6 mm×75 mm, 3.5  $\mu$ m);79-2 双单磁力搅拌器(金坛市科析仪器有限公司);普利菲尔去离子水发生器.

(2)主要试剂:标准品 VBL(美国 International

al Laboratory USA);甲醇(色谱纯,德国 Merck);N'-N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水甲醇、三氯甲烷、四氢呋喃及其余试剂(皆为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司);实验用水(为去离子水).

### 1.2 实验材料

称取一定量湿浆,加入 1.5% 的荧光增白剂 VBL(对绝干浆),利用纸页快速成型器制备定量为 60 g/m<sup>2</sup> 的手抄片,平衡水分后备用.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 纸张中荧光增白剂的提取

(1)自制样品荧光增白剂的提取:将抄造成的纸张剪成 0.5~1.5 mm<sup>2</sup> 的纸屑,混合均匀,将其置于磨口广口瓶中,待水分平衡后准确称取 0.5 g (精确到 0.01 g),放入 50 mL 具塞三角瓶中,加入 25 mL 的 DMF,超声振荡 30 min,静置后上清液用 0.45  $\mu$ m 的有机滤膜过滤,滤液避光保存进行 HPLC 检测.

(2)实际样品荧光增白剂的提取:其提取方法与上述自制样品荧光增白剂的提取方法相同.

#### 1.3.2 高效液相色谱分析条件

Waters Symmetry C18(4.6 mm×75 mm, 3.5  $\mu$ m)柱;柱温:30  $^{\circ}$ C;流速:1.0 mL·min<sup>-1</sup>;检测器:紫外检测器(检测波长为 360 nm);流动相:甲醇和水(其体积比=90:10);进样量:10  $\mu$ L;运行时间:10 min.

### 1.4 标准溶液的配制

准确称取一定质量的荧光增白剂 VBL 标准品,在 100 mL 棕色容量瓶中加 N'-N-二甲基甲酰胺(DMF)溶解、定容,得到质量浓度为 4 mg·mL<sup>-1</sup> 的荧光增白剂单标准母液.吸取 1 mL 的 4 mg·mL<sup>-1</sup> 的溶液,在 100 mL 容量瓶中定容,得到浓度为 40 mg·L<sup>-1</sup> 的溶液,放入 4  $^{\circ}$ C 冰箱保存备用.

用上述母液继续稀释,得到质量浓度分别为 40  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>、60  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>、80  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>、120  $\mu$ g·L<sup>-1</sup>、140  $\mu$ g·L<sup>-1</sup> 的标准溶液.

## 2 结果与讨论

### 2.1 液相色谱条件的确定

#### 2.1.1 紫外检测器检测波长的确定

使用紫外检测器对荧光增白剂 VBL 的标准溶液进行扫描,其扫描结果如图 2 所示.从该扫描光谱图可以看出,荧光增白剂 VBL 在 280 nm 和 360

nm 处有很强的吸收峰. 由于此荧光增白剂属于双三苯氨基二苯乙烯型荧光增白剂, 其分子结构式中含有苯胺基团和二苯乙烯分子的共轭体系, 所以其会在 280 nm 和 360 nm 处出峰. 因其在 360 nm 处的出峰强度更大, 所以确定高效液相色谱中紫外检测器的检测波长为 360 nm.

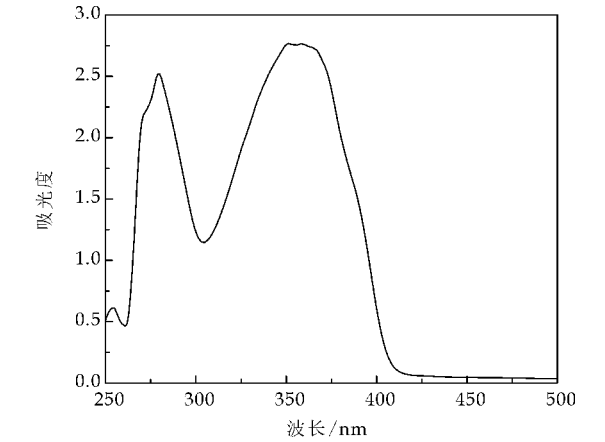


图 2 荧光增白剂 VBL 的紫外光谱图

2.1.2 流动相的确定

为了选择合适的流动相, 分别使用甲醇/水以不同的比例、流速对荧光增白剂样品进行检测. 当使用流速为  $1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 初始甲醇 : 水 = 30 : 70, 出峰很小; 提高甲醇的比例, 使甲醇 : 水 = 50 : 50, 峰形略微增大; 继续提高比例甲醇 : 水 = 70 : 30, 峰形很大, 但仍然会有杂峰出现, 且杂峰和荧光增白剂 VBL 的出峰不能很好地分离; 当甲醇 : 水 = 90 : 10 时, 出来的峰很大且峰形尖锐对称, 杂峰很小, 所以选择流动相为甲醇和水, 其比例为 90 : 10.

当流速提高至  $1.5\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  时, 虽然会减少分离时间, 但是峰形几乎没有发生改变, 且流速增大, 会增大柱压, 减低色谱柱的寿命, 故选择流速为  $1.0\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

2.2 提取条件的选择

2.2.1 提取溶剂的选择

为了获得最好的提取效果, 本文考察了纯水、三氯甲烷、无水乙醇、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等 5 种溶剂, 对自制样品中荧光增白剂的提取效果. 在相同的提取条件( $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  超声振荡提取 30 min, 样品质量为 0.5 g, 提取溶剂的体积为 25 mL)下, 采用 5 种溶剂分别进行提取, 其结果如图 3 所示.

由图 3 可以看出, 不同溶剂对自制样品中荧光增白剂 VBL 的提取率大小顺序为: DMF > 去离子

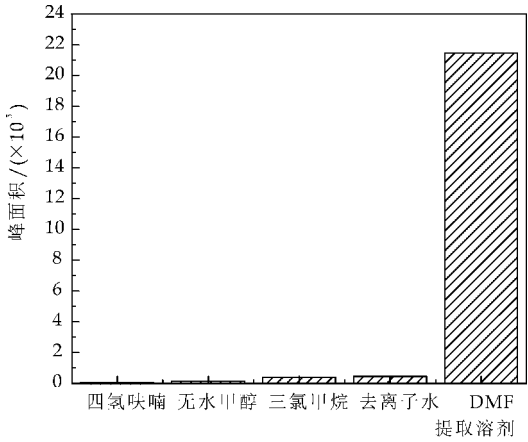


图 3 不同提取溶剂所对应的峰面积

水 > 三氯甲烷 > 无水甲醇 > 四氢呋喃. 其中, DMF 的提取效果最好, 其对荧光增白剂 VBL 的提取率超过 85%; 以三氯甲烷和去离子水作提取溶剂时, 提取效果都很差, 低于 10%; 四氢呋喃和无水甲醇作提取溶剂时, 几乎不能提取出荧光增白剂 VBL. 所以, 本实验选用 DMF 作为提取溶剂.

2.2.2 自制样品质量的选择

分别称取提前剪裁好并混合均匀的  $0.5 \sim 1.5\text{ mm}^2$  的纸屑各 0.2 g、0.5 g、0.8 g、1.1 g, 在相同的提取条件( $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  超声振荡 30 min, 加 DMF 25 mL)下, 分别对不同质量样品中 FWA 85 进行提取, 其结果如图 4 所示.

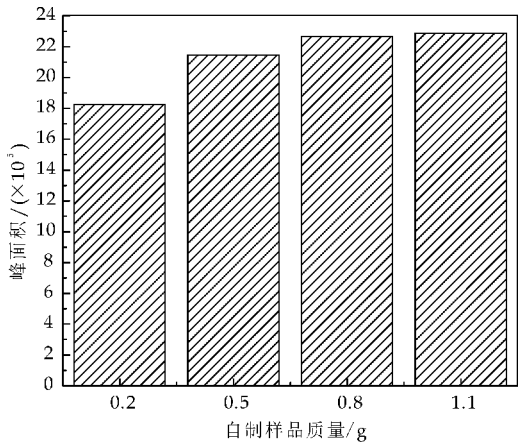


图 4 不同样品质量所对应的峰面积

从图 4 可以看出, 随着称取样品质量的增大, 峰面积逐渐增大, 即每单位体积的 FWA 85 提取量逐渐增大. 由于本实验所提取的目标物存在于纸张中, 如果样品质量过大, 可能会导致溶剂不能完全浸透样品, 影响样品在溶剂中的溶出率, 降低目标物的提取率, 所以样品的质量不能过大. 当样品质量为 0.5 g 时, 其对样品的溶出基本与样品为 0.8 g 时一样; 当样品质量继续升高为 1.1 g 时, 对目标物的溶出基本不变. 所以, 为了减低样品的消

耗,增大对目标物的溶出率,本实验选取样品的质量为0.5 g.

2.2.3 提取方式的选择

本文讨论了两种提取方式,即自然浸置和超声振荡.分别称取裁剪好并混合均匀的纸屑 0.5 g 共 10 份,加入 25 mL 的 DMF,分别自然浸置 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h,超声振荡 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min,然后冷却,用 0.45  $\mu$ m 有机滤膜过滤,滤液用 HPLC 分析,其结果如表 1 所示.

表 1 不同提取方式及时间对目标物提取的影响

| 自然浸置 |           | 超声振荡   |           |
|------|-----------|--------|-----------|
| 时间/h | 峰面积       | 时间/min | 峰面积       |
| 0.5  | 1 034 527 | 10     | 1 274 403 |
| 1    | 1 438 907 | 20     | 1 581 409 |
| 1.5  | 1 724 516 | 30     | 2 147 690 |
| 2    | 2 045 278 | 40     | 2 023 762 |
| 2.5  | 2 096 785 | 50     | 1 706 315 |

从表 1 中可以看出,随着自然浸置时间的延长,峰面积逐渐升高;而采用超声振荡 30 min 时,峰面积达到最大,这时溶剂对目标物的提取达到最大,而且此时的提取效果比自然浸置 2.5 h 的提取效果更好.所以,本实验为了节省时间、提高效率,采用超声振荡 30 min 对样品进行提取.

2.2.4 提取温度的选择

称取提前剪裁并混合均匀的纸屑 0.5 g 共 5 份,加 25 mL 的 DMF 后分别在 20  $^{\circ}$ C、30  $^{\circ}$ C、40  $^{\circ}$ C、50  $^{\circ}$ C、60  $^{\circ}$ C 下避光超声振荡 30 min,然后冷却,用 0.45  $\mu$ m 有机滤膜过滤,滤液用高效液相色谱分析,其结果如图 5 所示.

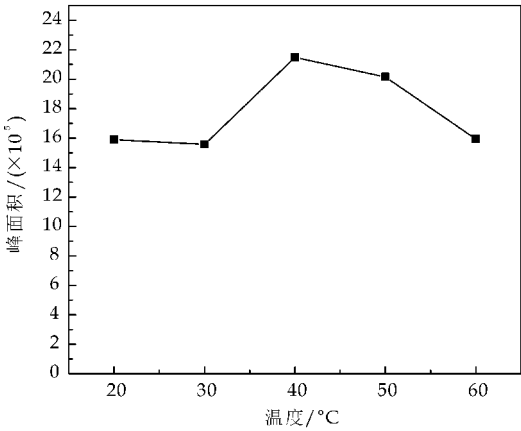


图 5 不同温度下所对应的峰面积

从图 5 可以看出,在提取时间在 20~30 min 时,样品的提取率几乎没有变化,且提取率较低;当温度升高到 40  $^{\circ}$ C 时,样品的提取率明显升高,超过

85%. 这可能是因为温度的升高,使纸张纤维可以充分地在溶剂中溶解,增大了纤维与溶剂之间的接触面积,从而使添加到纸张中的目标物更多地迁移到溶剂中,最终达到一个更大的平衡;但随着温度的继续升高,溶剂对目标物的提取效率反而降低.所以,本实验选用的最佳提取温度为 40  $^{\circ}$ C.

2.2.5 提取时间的选择

准确称取已经裁剪并混合均匀的纸屑 0.5 g 共 5 份,加 25 mL 的 DMF 后在 40  $^{\circ}$ C 下分别超声振荡 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min,然后冷却,用 0.45  $\mu$ m 有机滤膜过滤,滤液用高效液相色谱分析,其结果如图 6 所示.

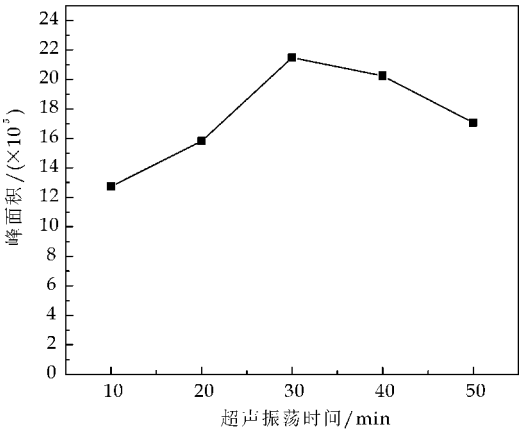


图 6 不同超声时间所对应的峰面积

从图 6 可以看出,随着超声时间的延长,溶剂 DMF 对目标物的提取率先升高后降低.在超声时间为 30 min 时,提取效果最佳,对目标物的提取率超过 85%. 所以,本实验选择 30 min 为最佳超声时间.

2.2.6 提取溶剂体积的选择

准确称取已经裁剪并混合均匀的纸屑 0.5 g 共 6 份,分别加入 DMF 各 15 mL、20 mL、25 mL、30 mL、35 mL、40 mL,在 40  $^{\circ}$ C 下超声振荡 30 min,然后冷却,用 0.45  $\mu$ m 有机滤膜过滤,滤液用高效液相色谱分析,其结果如图 7 所示.

从图 7 可以看出,当提取溶剂体积在 15~25 mL 时,溶剂对目标物的提取效果影响不是很大,但当溶剂体积增长到 30 mL 时,提取效果明显降低,再继续增大提取溶剂的体积时,提取率仍然在降低.

由于本实验是从纸张中提取目标物,如果提取溶剂的体积过小,可能不能完全将纸张纤维浸透,使纤维不能充分地与溶剂接触,从而影响纸张中目标物向溶剂中的迁移量,进而影响到溶剂对目标物



的提取率. 所以, 本实验采用提取溶剂的体积为 25 mL.

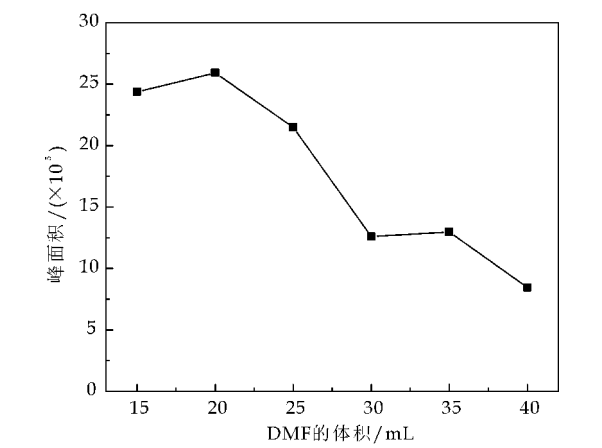


图 7 不同 DMF 体积所对应的峰面积

2.2.7 正交试验确定最佳提取条件

本实验在单因素实验的基础上, 继续做了正交试验, 验证了各因素对目标物提取的影响大小, 从而区分影响因素的主次情况.

由于影响溶剂对目标物提取效率的各因素不是独立存在, 而是互相影响的, 所以, 在单因素实验的基础上, 设计了正交试验, 验证各因素对目标物提取效率的影响大小. 正交试验因素和水平设计如表 2 所示, 正交试验结果如表 3 所示.

由表 3 可以看出, A(自制样品质量)、B(提取溶剂体积)、C(超声振荡时间)、D(超声振荡温度)四个因素对自制样品中目标物的提取效率的影响主次为  $A > B > D > C$ , 提取的最佳方案为  $A_3B_1C_2D_3$ .

由表 4 可以看出, A、B、C、D 四个因素对自制样品中目标物的提取影响显著. 如果 A 过大, 而提取溶剂的体积很小, 则不能使溶剂充分浸透样品, 进而不能使目标物充分地溶解在提取溶剂中. 所以, 本文选择影响次要的  $A_2$  作为试验方案因素之一.

最终确定目标物的提取方案为: 自制样品质量为 0.5 g, 提取溶剂体积为 20 mL, 超声振荡时间为 30 min, 超声振荡温度为 40  $^{\circ}\text{C}$ .

| 表 2 正交试验因素和水平设计 |                    |                     |                      |                    |
|-----------------|--------------------|---------------------|----------------------|--------------------|
| 水平              | A 自制<br>样品质量<br>/g | B 提取<br>溶剂体积<br>/mL | C 超声<br>振荡时间<br>/min | D 超声<br>振荡温度<br>/℃ |
| 1               | 0.2                | 20                  | 20                   | 20                 |
| 2               | 0.5                | 25                  | 30                   | 30                 |
| 3               | 0.8                | 30                  | 40                   | 40                 |

| 表 3 正交试验结果 |                |                |                |                |           |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------|
| 试验号        | A              | B              | C              | D              | 峰面积       |
| 1          | 1              | 1              | 1              | 1              | 951 391   |
| 2          | 1              | 2              | 2              | 2              | 839 708   |
| 3          | 1              | 3              | 3              | 3              | 634 781   |
| 4          | 2              | 1              | 2              | 3              | 2 833 851 |
| 5          | 2              | 2              | 3              | 1              | 1 881 819 |
| 6          | 2              | 3              | 1              | 2              | 1 589 902 |
| 7          | 3              | 1              | 3              | 2              | 3 532 236 |
| 8          | 3              | 2              | 1              | 3              | 3 225 465 |
| 9          | 3              | 3              | 2              | 1              | 2 952 143 |
| $K_1$      | 808 626, 667   | 2 439 159, 333 | 1 922 252, 667 | 1 928 451, 000 |           |
| $K_2$      | 2 101 857, 333 | 1 982 330, 667 | 2 208 567, 333 | 1 987 282, 000 |           |
| $K_3$      | 3 236 614, 667 | 1 725 608, 667 | 2 016 278, 667 | 2 231 365, 667 |           |
| R          | 2 427 988, 000 | 713 550, 666   | 2 863 14, 666  | 302 914, 667   |           |

| 表 4 试验方差分析结果 |                        |     |        |                  |
|--------------|------------------------|-----|--------|------------------|
| 因素           | 偏差平方和                  | 自由度 | F 值    | 显著性              |
| A            | 8 855 245 490 904, 891 | 2   | 3, 570 | 显著( $P < 0.05$ ) |
| B            | 783 753 169 872, 891   | 2   | 0, 316 | 显著( $P < 0.05$ ) |
| C            | 127 791 908 352, 891   | 2   | 0, 052 | 显著( $P < 0.05$ ) |
| D            | 154 795 218 176, 227   | 2   | 0, 062 | 显著( $P < 0.05$ ) |

2.3 色谱柱的选择

通过对以往文献的查阅、总结, 本文采用 C18 柱对纸张纤维中的目标物进行提取, 其标准的色谱峰如图 8 所示. 由图 8 可以看出, 使用该柱可以很好地将目标物分离出来. 所以, 本实验采用 C18 柱, 与文献查阅内容相一致.

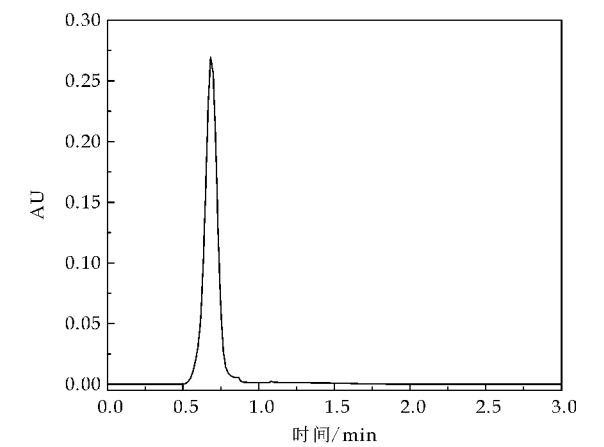


图 8 荧光增白剂 VBL 的 HPLC 图

2.4 标准曲线、检出限、定量限

分别将配置好的浓度为 40  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、60  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、80  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、100  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、120  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、140  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准荧光增白剂 VBL 溶液进行标准高效液相色谱进样, 以分析物的峰面积 Y 对质量浓度 X ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 进行线性回归. 结果表明, 荧光增白剂 VBL 在 40~140  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度范围内线性关系良好, 其相关系数 R 大于 0.99, 仪器检出限 (LOD, S/N = 3) 为 6  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 方法定量限 (MLOQ, S/N = 10) 为 17  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 其标准曲线如图 9 所示.

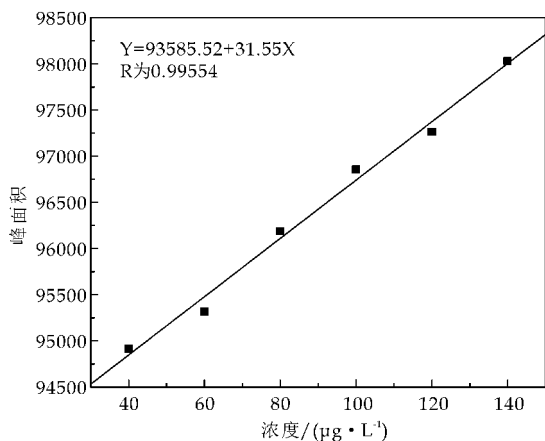


图 9 荧光增白剂 VBL 的标准曲线

## 2.5 精密度和回收率

(1)精密度:精密度是指在规定的测定条件下,用一个均匀样品,经多次取样测定所得各个结果之间的接近程度.精密度一般用偏差或相对标准偏差表示.

(2)回收率:回收率是指实际样品经过处理后,其和原先标准样品的比率.

选择原纸进行精密度和回收率实验.选取高、中、低三个浓度,三个浓度水平分别为  $40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $140 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,将原纸分别浸泡在这三个浓度水平下的标准溶液中,避光放置 2 h,用镊子将纸从溶液中夹出,平铺在表面皿上,放在通风橱内自然晾干.然后用这三个添加浓度水平下的纸张做高效液相色谱实验.每个浓度水平下的纸张分别做 6 组平行实验.通过实验得出:该方法回收率为  $90.1\% \sim 93.6\%$ ,相对标准偏差  $RSD$  为  $2.14\% \sim 2.38\%$ .

## 2.6 实际样品的测定

应用本文所建立的方法测定从超市购买的 5 种餐巾纸、5 种纸尿裤、5 种卫生巾中的荧光增白剂含量状况.其中,在 1 种餐巾纸和 1 种卫生巾中检测出了荧光增白剂 VBL.

实验表明,运用本文所建立的高效液相色谱-紫外检测器法可以有效地检测出与人们生活密切相关的一次性卫生用品中的荧光增白剂 VBL,由于 VBL 会对人体造成一定的伤害,故相关政府部门应加大监管力度.

## 3 结论

本文建立了测定纸张中荧光增白剂 VBL 的高效液相色谱-紫外检测器的检测方法.样品用  $N,N$ -二甲基甲酰胺作为提取溶剂,在  $40^\circ\text{C}$  下超声提取

30 min,可以获得最佳的提取效果;采用 Waters Symmetry C18 色谱柱,以甲醇和超纯水(其体积比为  $90:10$ )作为流动相,可以获得最好的出峰效果;通过标准工作曲线可以进行定量;通过回收率和精密度实验可以证明该方法回收率高、精密度好.所以,本实验建立的方法是一种可以快速有效地检测出纸张中荧光增白剂 VBL 含量的方法.

## 参考文献

- [1] 邓凯芬,任佳丽,彭香莲,等. ASE/HPLC 测定纸塑包装中荧光增白剂 VBL[J]. 食品与机械,2012,28(3):96-100.
- [2] 王 艳,姚孝元,韩云辉,等. 卷烟接装纸、成型纸中荧光增白剂 ABP、VBL 的 HPLC 测定[J]. 烟草化学,2007(11):40-44.
- [3] 董仲生. 荧光增白剂 VBL 国家标准 GB/T10661-2003 简介[J]. 化工标准计量质量,2004(10):7-11.
- [4] 董仲生. 荧光增白剂 ER(C. I. 荧光增白剂 199)紫外吸收测定方法的研究[J]. 印染助剂,2010,27(1):52-54.
- [5] 喻 坤,韩 熠,张承明,等. 荧光增白剂分析方法研究进展[J]. 化学试剂,2013,35(5):417-422.
- [6] 杜 悦,王振华,岳青青,等. 紫外分光光度法和高效液相色谱法检测食品塑料包装中荧光增白剂[J]. 塑料工业,2014,42(11):89-92.
- [7] 潘可亮. 荧光增白剂 VBL 的荧光光谱及测定方法研究[J]. 化学研究与应用,2010,22(9):1 210-1 213.
- [8] 罗贯中,刘 祥,汪晓东,等. 荧光分光光度法测定生活用纸制品中的荧光增白剂[J]. 中国测试,2009,35(4):68-71.
- [9] 练习中,姚梅斯,郑丽斯,等. 高效液相色谱法测定食品中荧光增白剂[J]. 现代食品科技,2011,27(10):1 281-1 284.
- [10] 孙边成,张 艳. 高效液相色谱法测定面粉中荧光增白剂[J]. 实用预防医学,1998,5(3):136-136.
- [11] 吴钟玲,陈树东,林晓佳,等. 高效液相色谱法测定食品接触材料聚苯乙烯制品中 9 种荧光增白剂[J]. 现代食品科技,2013,29(11):2 759-2 761.
- [12] 焦艳娜,丁 利,朱绍华,等. 高效液相色谱-荧光检测法测定食品接触材料塑料制品中荧光增白剂[J]. 色谱,2013,31(1):83-87.
- [13] 洗燕萍,郭新东,罗海英,等. 固相萃取-超相液相色谱分离测定洗涤用品中 4 种荧光增白剂[J]. 色谱,2013,31(2):162-169.
- [14] 吕水源,张 云,唐庆强,等. LC-MS/MS 测定塑料食品接触材料中荧光增白剂[J]. 食品工业,2014,35(10):251-255.
- [15] 杜志峰,洗燕萍,刘付建,等. LC-MS/MS 法测定发泡塑料餐具中 5 种荧光增白剂[J]. 现代食品科技,2013,29(12):3 014-3 018.

【责任编辑:晏如松】



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0007-04

# 阳离子角蛋白的制备及用于 皮革废水絮凝性能研究

王鸿儒, 王倩倩

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以水解角蛋白为底物,3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为接枝单体,在碱性条件下通过开环加成反应合成了阳离子角蛋白,采用傅立叶红外线光谱仪对自制的阳离子角蛋白的结构进行表征,研究了阳离子角蛋白絮凝剂对制革染色加脂废水的絮凝效果,考察了絮凝剂加入量、pH 和絮凝时间对絮凝效果的影响,通过场发射扫描电镜对絮凝机理进行了初步探讨.实验结果表明:制得的絮凝剂对制革染色加脂废水有较好的絮凝效果.当絮凝剂加入量为  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液 pH 为 4,絮凝时间为 4 h 时,对化学需氧量( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )的去除率达到 61%,对悬浮物(SS)的去除率可达到 95%.

**关键词:**阳离子角蛋白;制革染色加脂废水;絮凝

**中图分类号:**X789

**文献标志码:**A

## Synthesis of cationic keratin and its flocculating performance for dyeing and fatliquoring wastewater

WANG Hong-ru, WANG Qian-qian

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

**Abstract:** The synthesis of keratin-g-3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride (CHPTAC) was carried out in an alkali medium and the structure was characterized by infra-red spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy-FTIR. Flocculation performance of cationic keratin was evaluated using dyeing and fatliquoring wastewater from leather making process. The factors affected the flocculation efficiency were investigated, include optimal dosage, pH and flocculation time. Flocculation mechanism was investigated by scanning electron microscopy-SEM. The experimental results show that: the self-made cationic keratin have good effect on dyeing and fatliquoring wastewater from leather making process. The flocculant dosage  $250 \text{ mg/L}$ , the solution pH 3, the flocculant time 6 h, the removal rate of COD can reached at 61%, also the removal rate of suspended solids can reached at 95%.

**Key words:** cationic keratin; tanning dyeing and fatliquoring wastewater; flocculation

\* 收稿日期:2015-11-16

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2007B13)

作者简介:王鸿儒(1959—),男,陕西宝鸡人,教授,博士生导师,研究方向:蛋白质材料的改性与利用





2.2 废水水质测定结果

实验废水取自陕西科技大学皮革专业皮革工艺实验染色加脂工段产生的废水,测得废水指标如表 1 所示.

表 1 制革染色加脂废水水质

| 废水           | 水色外观       | pH  | COD <sub>Cr</sub><br>/(mg·L <sup>-1</sup> ) | 色度/倍 | SS 含量<br>/(mg·L <sup>-1</sup> ) |
|--------------|------------|-----|---|------|---------------------------------|
| 制革染色<br>加脂废水 | 黑浊、不<br>透光 | 4.7 | 8 620                                       | 800  | 2 960                           |

由表 1 可以看出该制革染色加脂废水具有有机物含量较高,色度高,悬浮物含量高的特点.

2.3 FTIR 表征结果

角蛋白和阳离子角蛋白的 FTIR 图谱如图 2 所示.角蛋白在 1 647 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O 伸缩振动峰,在 1 621 cm<sup>-1</sup> 处为氨基振动峰;3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵在 1 633 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O 伸缩振动峰,在 1 482 cm<sup>-1</sup> 处为 —CH<sub>2</sub>—N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 亚甲基弯曲振动峰<sup>[17]</sup>. 阳离子改性蚕角蛋白在 1 660 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O 伸缩振动峰,在 1 490 cm<sup>-1</sup> 处有明显的 —CH<sub>2</sub>—N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 亚甲基弯曲振动峰,即为 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的特征吸收峰.上述结果表明,该物质为角蛋白与季铵盐接枝反应的产物.

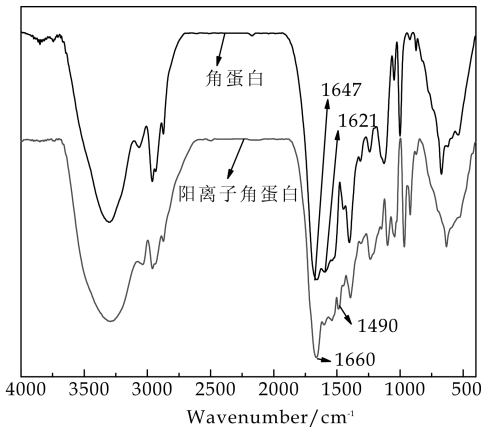


图 2 角蛋白和阳离子角蛋白的 FT-IR 图谱

2.4 絮凝剂加入量对絮凝效果的影响

实验所用皮革废水为酸性废水,不改变溶液 pH,在絮凝时间为 4 h 的条件下,絮凝剂加入量对 COD<sub>Cr</sub> 和 SS 的去除率的影响如图 3 所示.由图 3 可见,以阳离子角蛋白为絮凝剂时,絮凝剂加入量 100~250 mg·L<sup>-1</sup>,随着絮凝剂加入量的增加 COD<sub>Cr</sub> 的去除率不断增加,这是由于随着絮凝剂的加入量逐渐增加,废水中的污染物与絮凝剂充分接触而被沉降去除.絮凝剂加入量 250~350 mg·L<sup>-1</sup>,絮凝剂加入量增加,由于同种电荷的相互排

斥,原来通过电中和与架桥作用形成的脱稳胶体体系复稳,胶粒稳定性增强,导致絮凝效果下降.同时,过量的阳离子角蛋白絮凝剂溶于废液中,也增加了废水的 COD<sub>Cr</sub> 值. SS 去除率的变化趋势与 COD<sub>Cr</sub> 的变化趋势相仿,当絮凝剂浓度过大时,絮凝效果下降再加上絮凝剂本身的添加使得上清液有机物增加,同时会使得 SS 的含量上升,SS 去除率会有下降趋势.

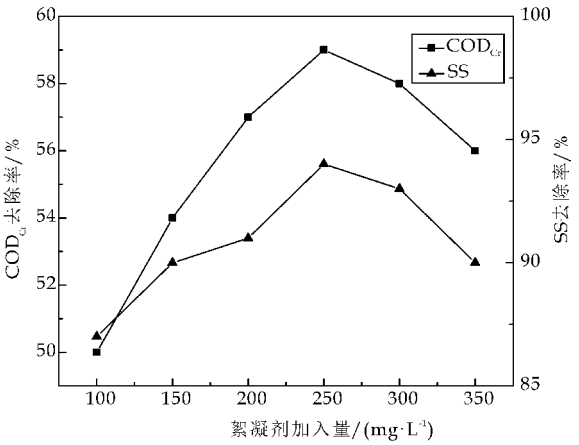


图 3 絮凝剂加入量对 COD<sub>Cr</sub> 和 SS 去除率的影响

2.5 溶液 pH 对絮凝效果的影响

在絮凝剂加入量为 250 mg·L<sup>-1</sup>、絮凝时间为 4 h 的条件下,溶液 pH 对 COD<sub>Cr</sub> 和 SS 去除率的影响见图 4.由图 4 可见,pH 在 2~4,COD<sub>Cr</sub> 和 SS 的去除率逐渐增大;当 pH 超过 4,COD<sub>Cr</sub> 和 SS 的去除率逐渐减小.以阳离子角蛋白为絮凝剂,当溶液 pH 为 4 时对 COD<sub>Cr</sub> 的去除率最高(为 61%),对 SS 的去除率达 95%.而制革染色加脂废水的 pH 为 4.7,因此,不改变废水的 pH,直接用阳离子角蛋白絮凝剂处理制革染色加脂废水即可获得较好的絮凝效果.

2.6 絮凝时间对絮凝效果的影响

在溶液 pH 为 4、絮凝剂加入量为 250 mg·L<sup>-1</sup> 的条件下,絮凝时间对 COD<sub>Cr</sub> 和 SS 的去除率的影响如图 5 所示.由图 5 可以看出随着絮凝时间的延长,COD<sub>Cr</sub> 和 SS 的去除效果增加,4 h 左右趋于平衡.这说明在 4 h 左右,絮凝体系已趋于平衡.时间过短,絮凝剂不能与废水中的污染物充分接触,因此对 COD<sub>Cr</sub> 和 SS 的去除率都不是很高,但是随着时间的延长,絮凝体系趋于平衡,絮凝效果有很大的提升.

2.7 最佳絮凝条件下的水质

根据一系列的单因素实验可以得出:以制革染

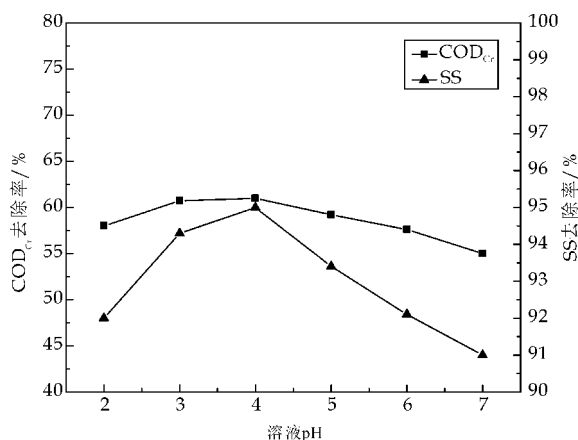


图 4 溶液 pH 对 COD<sub>Cr</sub> 和 SS 去除率的影响

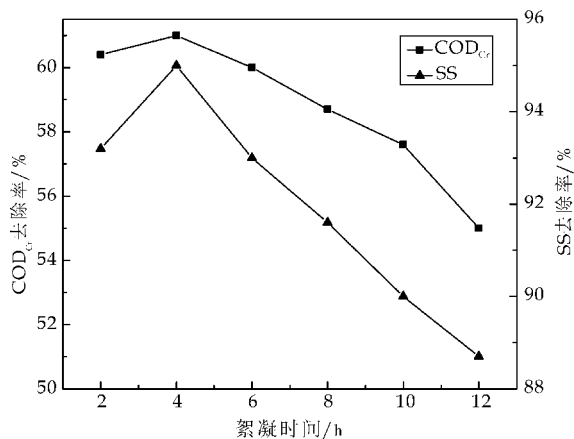


图 5 絮凝时间对 COD<sub>Cr</sub> 和 SS 去除率的影响

色加脂废液为絮凝体系,制备的阳离子角蛋白絮凝剂的最佳适用条件为:加入量  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,溶液 pH 为 4,絮凝时间为 4 h. 处理效果如图 6 所示.

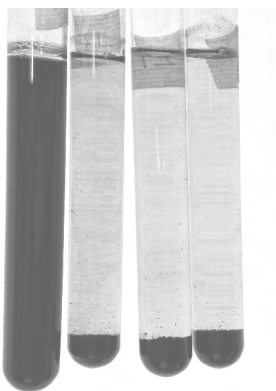


图 6 最佳絮凝条件下处理效果图

图 6 中,试管从左到右,依次编号为 1、2、3、4. 试管 1 中所装液体为制革染色加脂废液,试管 2~4 中为最佳投加量,最佳 pH,最佳絮凝时间下的出水. 由图 6 可以看出,在最佳絮凝条件下,废水由之

前的黑浊不透光变为清澈透明带有一点浅红色颜色的水,悬浮物大部分得到去除,呈现了较好的絮凝性能,为后续的生化处理减轻了负担.

## 2.8 对絮凝机理的初步探讨

利用 SEM 对在最佳条件下絮凝后所得的絮体进行表征,并对絮凝机理进行初步探讨,结果如图 7 所示.

从图 7 可以明显看出高分子架桥作用,在这个“桥”上还可以发现许多凝聚在一起的絮团状物质. 阳离子角蛋白絮凝剂用于制革染色加脂废液的絮凝时,其上所带的正电荷与制革染色加脂液中带负电荷的胶体颗粒发生电荷中和作用而凝聚在一起,到一定程度高分子物质的链状分子发生弯曲变形,在胶粒与胶粒之间架桥,污染物得到沉降去除.

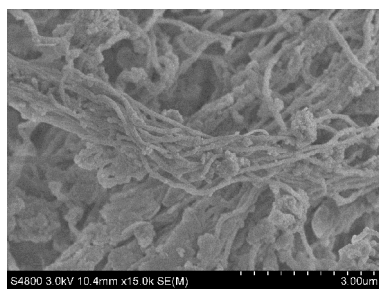


图 7 絮凝后形成的絮体 SEM

## 3 结论

(1)以水解角蛋白为底物,3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵为接枝单体,在碱性条件下通过开环加成反应成功合成了阳离子型角蛋白絮凝剂,并用傅立叶红外线光谱仪对自制的阳离子角蛋白的结构进行表征.

(2)阳离子角蛋白絮凝剂用于制革染色加脂液的絮凝,在最佳絮凝条件,絮凝剂用量为  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH 为 4,絮凝时间为 4 h 时,对 COD<sub>Cr</sub> 的去除率可达到 61%,对 SS 的去除率可达到 95%,有良好的絮凝效果. 而角蛋白作为一种绿色能源,自身能够生物降解,能够减轻污泥处理的负担,有很好的应用前景.

## 参考文献

- [1] 牛 岩,程宝箴,丁志文,等. 皮革染色加脂废水处理方法的研究[J]. 中国皮革,2013,42(1):5-8.
- [2] 赵长青,陈武勇,郑柳仙,等. 固定化黑曲霉处理制革染色加脂废液的 COD 与色度[J]. 皮革科学与工程,2009,19(4):15-20.

(下转第 16 页)

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0011-06

# 超支化聚氨酯/聚氨酯共混膜的 制备及其性能研究

任龙芳, 陈 婷, 强涛涛, 高文娇

(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:**采用物理复配的方法,将含活性氨基的超支化聚氨酯(HBPU)与合成革用面层 PU 树脂进行共混,在一定条件下制成干法膜.研究了不同超支化聚氨酯的用量对干法膜吸水率、透湿率、透水汽性、及力学性能的影响,并用原子力显微镜观察了薄膜表面形貌变化,扫描电镜观察了膜结构的变化.结果表明:当 HBPU 用量为 10% 时,薄膜的吸水率由 0.79% 增至 2.07%,透湿量由 94.314 g/(m<sup>2</sup>·d)增大至 471.570 2 g/(m<sup>2</sup>·d),透水汽性值由 51.3 mg·10 cm<sup>-2</sup>·24 h<sup>-1</sup> 增大至 184.7 mg·10 cm<sup>-2</sup>·24 h<sup>-1</sup>;薄膜的拉伸强度减小,断裂伸长率增大.当 HBPU 用量大于 10% 时,二者变化幅度不大;AFM 图显示:共混膜的表面粗糙度有所增加.共混膜断面 SEM 图显示:共混膜内部形成了较多的孔隙,有利于水分子的通过.

**关键词:**超支化聚氨酯; 聚氨酯; 共混; 性能  
**中图分类号:**TQ323.8      **文献标志码:**A

## Study on the preparation and properties of HBPU/PU blend films

REN Long-fang, CHEN Ting, QIANG Tao-tao, GAO Wen-jiao

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

**Abstract:** The synthetic leather PU resin and the hyperbranched polyurethane containing reactive amino (HBPU) were blended in the form of physical distribution. And the blend films were prepared successfully under certain conditions. The effect of hyperbranched polyurethane content on the properties of the films was studied. The results showed that the water absorption rate, water vapor transmission rate and water vapor permeability significantly improved after adding 10% HBPU, which increased from 0.79% to 2.07%, from 94.314 g/(m<sup>2</sup>·d) to 471.570 2 g/(m<sup>2</sup>·d) and from 51.3 mg·10 cm<sup>-2</sup>·24 h<sup>-1</sup> to 184.7 mg·10 cm<sup>-2</sup>·24 h<sup>-1</sup>, respectively. The tensile strength of membrane decreased, and then the elongation at break increased. While the HBPU content greater than 10%, the changes were not much; AFM showed that the surface roughness of the mixed membranes increased; SEM showed that the blend films formed inside more pore, in favour of water molecules through.

\* 收稿日期:2015-10-18  
基金项目:陕西省科技厅青年科技新星计划项目(2013KJXX-78); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1090); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04)  
作者简介:任龙芳(1981—),女,山东聊城人,副教授,博士,研究方向:高分子材料、轻纺助剂

**Key words:** hyperbranched polyurethane; polyurethane; blend; properties

## 0 引言

聚氨酯(PU)是聚氨基甲酸酯的简称,是高分子主链的重复单元中,含有氨基甲酸酯基( $-\text{NH}-\text{COO}-$ )结构的一类高分子材料的总称<sup>[1,2]</sup>.其制品具有优良的强度和韧性、耐低温、耐化学药品等特点,被广泛用于制鞋、服装、箱包、皮件等行业.然而由于聚氨酯干法膜的表面致密性,导致其吸湿性、透水汽性较差,直接影响了成品的使用舒适性<sup>[3]</sup>.针对于这一问题,目前国内外研究者们主要通过化学改性或物理改性来解决<sup>[4-8]</sup>.

超支化聚氨酯是一类具有三维椭球状立体结构的高度支化聚合物<sup>[9]</sup>.由于其独特的核壳结构,如分子的壳层高度支化、末端聚集大量的活性官能团、分子之间无缠结等,被广泛应用于原位聚合共混材料、固体电解质材料、相变储热材料、光固化涂料、皮革涂饰材料等领域<sup>[10-15]</sup>.

本文旨在通过物理共混的方法,将自制的含活性氨基超支化聚氨酯添加到聚氨酯中,增加 PU 薄膜中的活性亲水基团,从而提高 PU 膜的吸湿透气性.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

(1)试剂:含活性氨基的超支化聚氨酯(HB-PU,固含量 30%);实验室自制;N,N-二甲基甲酰胺(DMF,AR);天津市福晨化学试剂厂;聚氨酯树脂 6303B(溶剂型,固含量 30%);烟台华大化学工业有限公司.

(2)仪器:BS 224S0 分析天平(沈阳电子称量仪器有限公司);SDF400 实验型多用分散磨砂机(常州自力化工机械有限公司);DZ-2BC 型真空干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司);TS-2000-S 型多功能材料试验机(高铁科技股份有限公司);YG501D 型透湿实验仪(温州方圆仪器有限公司);TM-1000 型扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司)等.

### 1.2 含活性氨基超支化聚氨酯的制备

在配有冷凝装置的三口烧瓶中加入 20.00 g 聚四氢呋喃醚二醇(PTMG-2000)、1.62 g 1,4-丁二醇(BDO),80 °C 加热熔融,滴加 5.55 g 异氰酸酯二异氰酸酯(IPDI),以 0.07% 二月桂酸二丁基

锡(DBTDL)为催化剂,升温 85 °C 反应 4 h;加入定量的无水乙醇(EtOH),80 °C 反应 2 h,合成出了部分-NCO 封端的线性聚氨酯预聚体(LPPU),测定-NCO%含量<sup>[16]</sup>,再通过接枝使部分-NCO 封端的线性聚氨酯预聚体与端氨基超支化聚合物( $\text{NH}_2\text{-HBP}$ )共聚反应(冰水浴条件下,反应 0.5 h),制备得到一种含活性氨基的超支化聚氨酯.反应示意图如图 1 所示.

### 1.3 共混聚氨酯薄膜的制备

本实验采用干法成膜的方法制备聚氨酯薄膜.在固含量为 30% 的聚氨酯溶液中加入不同比例的超支化聚氨酯(HBPU,固含量 30%),并用 DMF 稀释,使得最终溶液固含量为 20%,高速搅拌 30 min 后,离心脱泡,静置 12 h;将铸膜液倒于洁净干燥的聚四氟乙烯玻璃板上,用玻璃棒刮涂均匀后置于 80 °C 的烘箱中烘干 2 h,取出即得 HBPU/PU 共混膜.

### 1.4 样品性能测试

#### (1)乳液的固含量

参照 GB-1725-79 标准.称取试样 1~2(精确至 0.01 g)于已烘干至恒重的称量瓶内,置于 120 ± 2 °C 恒温箱中烘干 4 h,直至恒重(两次称重相差不大于 0.01 g,取最小值,计算公式如下:

$$S = \frac{W_2 - W_1}{W} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $W$ —试样质量(g); $W_1$ —称量瓶质量(g); $W_2$ —称量瓶和干燥物总质量(g).

#### (2)薄膜的水接触角

将薄膜裁剪成 50 mm × 10 mm 的试样贴于载玻片上,用玻璃棒反复轻碾压至表面平整后,用接触角测定仪测定试样的接触角.每一个试样表面滴 3 滴测定液体,每个液滴估读 3 个数据,这 9 个数据取平均值,即为该液体在试样上所成的接触角.

#### (3)薄膜的吸水率

将制得的薄膜裁成 2 cm × 2 cm 大小,置于真空干燥箱中烘至恒重,准确称量其质量为  $m_1$ ,然后把样品放置于去离子水中,室温下浸泡 24 h 后取出,吸去薄膜表面的游离水份,迅速称量薄膜质量为  $m_2$ ,计算公式如下:

$$\text{吸水率} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: $m_1$ —样品浸水前的质量,g; $m_2$ —样品浸水后的质量,g.



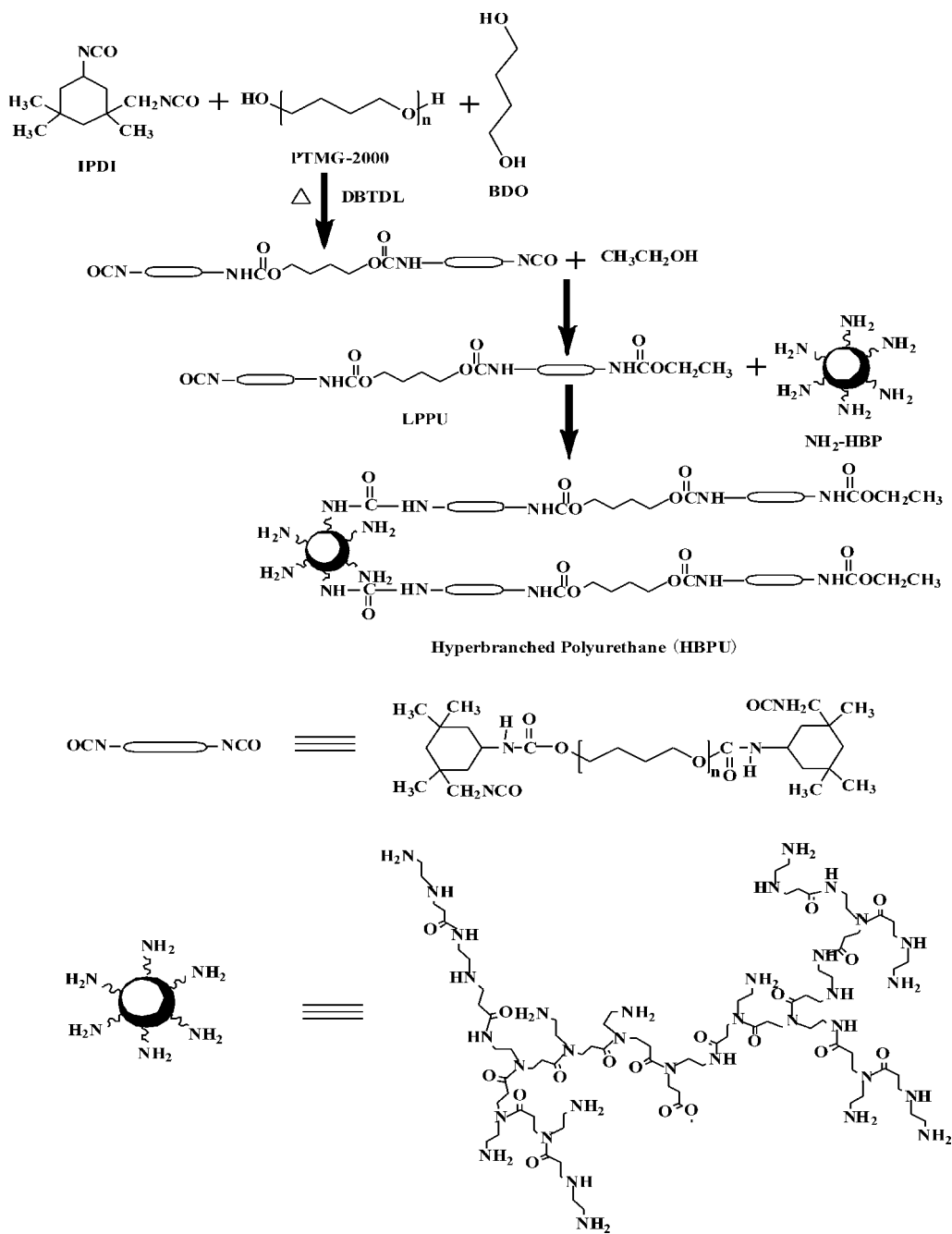


图 1 HBPU 的合成路线示意图

(4) 薄膜的透湿率

参照 GB/T-12704-1991 标准. 在清洁的透湿杯中注入 12 mL 去离子水, 并将聚氨酯薄膜试样平铺于杯口, 装上垫圈和压环, 旋上螺帽, 并用乙烯胶密封杯口四周, 组成试验组合体. 将其放置在已达到规定实验条件的试验箱(温度  $38 \pm 2^\circ\text{C}$ , 湿度  $50 \pm 2\%$ )内, 经过 1 h 平衡后, 迅速取出称其质量(精确至 0.001 g). 24 h 后, 取出再精确称重. 两次的质量差即为 24 h 通过有效试样面积的透湿量, 计算公式如下:

$$WVP = \frac{24 \cdot \Delta m}{S \cdot t} \quad (3)$$

式(3)中: WVP—每平方米每天(24 h)的透湿量,  $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ;  $\Delta m$ —同一试样两次称量之差, g; S—试样面积,  $\text{m}^2$ ; t—试验时间, h.

(5) 薄膜的透水性

采用静态法为测定方法. 量取 30 mL 蒸馏水于皿内, 依次放上橡皮垫圈和试样, 然后将铝质螺旋盖上紧, 不得漏气, 于天平上称量总量, 然后将试验皿放入盛有相对密度为 1.84 的浓硫酸的干燥器中, 再将干燥器置于  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  的空气中, 静置 24 h 后再称量. 两次质量之差即为所求. 计算公式如下:

$$\text{透水性}(\text{mg}/10 \text{ cm}^2 \cdot 24 \text{ h}) = w_1 - w_2 \quad (4)$$

式(4)中:  $w_1$ —试样及皿在放入干燥器前之质

量(mg); $w_2$ —试样及皿在放入干燥器后之质量(mg).

### (6) 薄膜的力学性能

先将共混薄膜样品在恒温恒湿条件下放置 24 h,再用模具取样,测定其厚度,最后在 TS-2000-S 万能拉力试验机上测试试样力学性能,每组取 3 个样,取平均值.

### (7) 原子力显微镜观察(AFM)

本实验采用日本精工 SPA400-SPI30N 原子力探针显微镜(AFM)观察聚氨酯材料的表面形貌,测试温度 25 ℃,扫描速率 1 Hz,观察范围  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ .

### (8) 扫描电镜观察(SEM)

将试样在液氮中冷冻脆断后,真空镀金,扫描电子显微镜观察膜形貌变化,加速电压 1.00 Kv,断面放大倍率 1.0 K 倍.

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的水接触角分析

图 2 为不同 HBPU 用量下共混膜的水接触角.由图 2 可以看出,随着 HBPU 用量的增大,胶膜的水接触角先减小后增大.这是由于 HBPU 的引入,增加了胶膜表面亲水基团,使得胶膜表面吸附水的能力增大,接触角数据减小.而当 HBPU 用量超过 10%时,超支化聚氨酯与聚氨酯分子间产生的氢键交联程度增加,空间结构紧实,使得膜表面变得粗糙,接触角有一定程度的增大.

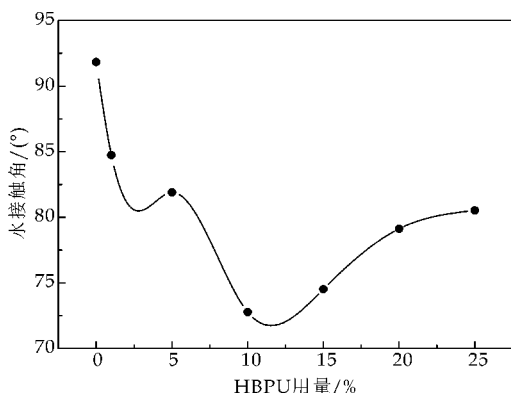


图 2 HBPU 用量对薄膜水接触角的影响

### 2.2 薄膜的吸水率和透湿率分析

图 3 为不同 HBPU 用量下共混膜的吸水率和透湿量.由图 3 可以看出,随着 HBPU 用量的增大,胶膜的吸水率、透湿量逐渐变大,但是斜率逐渐变小.由于 HBPU 为含大量活性氨基的超支化聚氨酯,引入聚氨酯体系后,使得胶膜表面亲水基团含量增多,从而使共混膜的吸水性增大.另一方面,

聚氨酯与超支化聚氨酯间形成了界面微孔,有助于水汽的透过,提高了膜的透湿量.

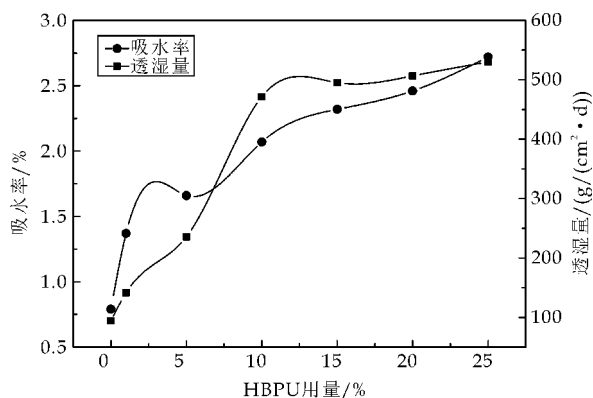


图 3 HBPU 用量对薄膜吸水率、透湿量的影响

### 2.3 薄膜的透水汽性分析

图 4 为不同 HBPU 用量下的聚氨酯胶膜的透水汽性.由图 4 可以看出,随着 HBPU 用量的增大,胶膜的透水汽性先增大后趋于稳定.纯 PU 膜的透水汽性值为  $51.3\ \text{mg} \cdot 10\ \text{cm}^{-2} \cdot 24\ \text{h}^{-1}$ .当 HBPU 用量为 10%时,HBPU/PU 共混膜的透水汽性值增大到  $184.7\ \text{mg} \cdot 10\ \text{cm}^{-2} \cdot 24\ \text{h}^{-1}$ ,比纯 PU 膜提高了 260.0%.这是由于加入的 HBPU 含有大量的活性氨基,使得胶膜表面亲水基团含量增大,从而有利于水分子的运输;随着 HBPU 含量的继续增加,胶膜的透水汽性值趋于平稳.这是由于 HBPU 用量的增大,导致分子内部的交联密度增大,使得水分子不易透过.

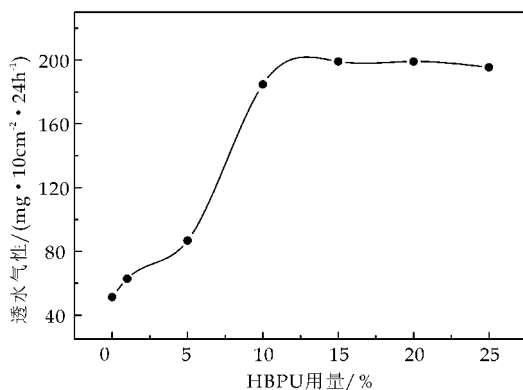


图 4 HBPU 用量对薄膜透水汽性的影响

### 2.4 薄膜的力学性能分析

图 5 为不同 HBPU 用量下共混膜的拉伸强度和断裂伸长率.由图 5 可以看出,随着 HBPU 用量的增大,胶膜的拉伸强度呈现不断减小的趋势.这是因为 HBPU 特殊的超支化结构,使得分子间存在空隙,影响了分子链间的紧密堆砌,从而使胶膜的拉伸强度降低.而当 HBPU 用量超过 10%时,

活性氨基产生氢键结合的作用增强,分子链间不易相对滑移,进而胶膜的拉伸强度降低,幅度变小.而胶膜的断裂伸长率呈现不断增大的趋势,这是由于 HBPU 的软段为端羟基聚醚部分,分子链旋转容易,变得舒展,分子链间滑移增大;另一方面,当 HBPU 用量超过 10% 时,分子链间的过度交联使得分子链间作用力增大,阻碍了分子链的运动,使得分子链滑移困难,断裂伸长率增大幅度变小.

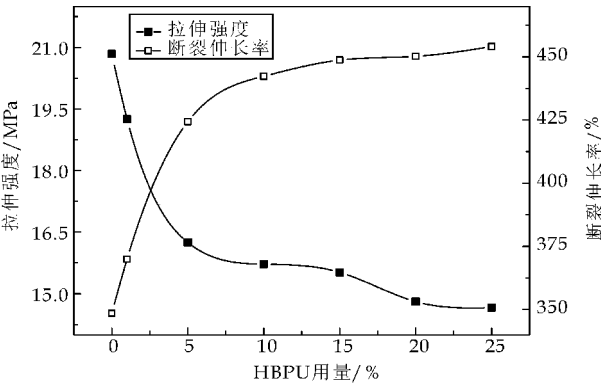


图 5 HBPU 用量对薄膜拉伸强度、断裂伸长率的影响

2.5 薄膜的 AFM 分析

图 6 分别为纯 PU 膜和 HBPU/PU 共混膜的 AFM 相图 6(a,c)及三维立体图 6(b,d),从膜的相图 6(a,c)可以看出,薄膜表面呈现明暗分区,在三维立体图 6(b,d)中同样呈现明显的凹陷和凸起,图中颜色较亮、凸起部分为薄膜中的硬段,颜色较暗、凹陷部分为胶膜中的软段<sup>[17,18]</sup>. 图中的硬段和软段形成了微相分离结构. 对比两种薄膜的 AFM 图可以发现,共混膜显示出非均匀的表面形貌,表面粗糙度为 9.572 nm,而纯聚氨酯膜的表面粗糙度为 7.287 nm.

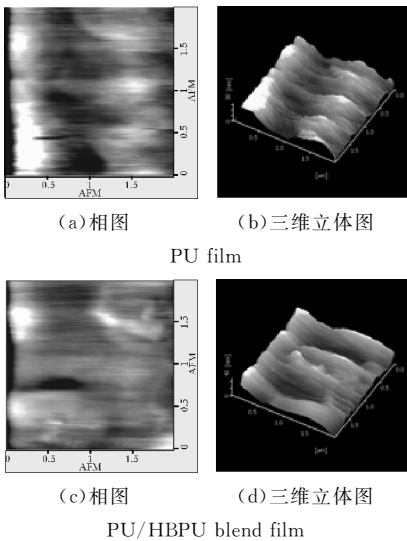
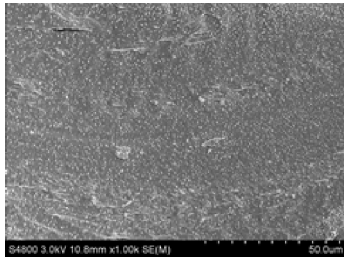


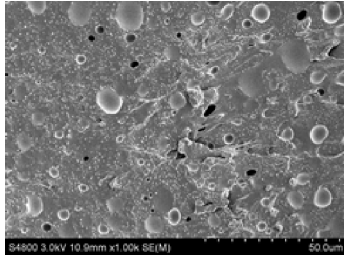
图 6 PU 膜和 PU/HBPU 共混膜的 AFM 图

2.6 薄膜的 SEM 分析

图 7 为纯 PU 膜及 HBPU/PU 共混膜断面的 SEM 图,放大倍数为 1.0K. 从图中可以看出:浅色区域是聚氨酯硬段相富集区,形成分散相;深色区域是聚氨酯软段相富集区,形成连续相<sup>[18]</sup>. 对比图 7(a)、(b)可以看出,二者有明显差异:纯聚氨酯膜断面平整,几乎看不到任何孔隙,而添加 HBPU 的膜则明显有孔洞出现. 添加 HBPU 后薄膜内部形成了更多的孔隙,增加了薄膜内部的自由体积,即增加了水分子传递通道,薄膜的透湿性更好.



(a)PU 膜



(b)PU/HBPU 共混膜

图 7 膜断面的 SEM 图

3 结论

通过共溶剂法,将自制的 HBPU 与合成革面层用 PU 树脂进行物理复配,并在一定条件下干法成膜,并对其性能进行了检测. 结果表明:当 HBPU 用量为 10% 时,共混膜的水接触角为 72.78°,吸水率和透湿量分别提高了 162.03% 和 400.00%;透水汽性提高了 260.04%,拉伸强度降低,而断裂伸长率升高. 纯聚氨酯膜和共混膜的 AFM 图表明:共混膜的表面粗糙度增加;共混膜纵切面 SEM 图显示:添加 HBPU 后薄膜内部形成了更多的孔隙,增加了薄膜内部的自由体积,有利于水分子的通过,提高了薄膜的透湿性.

参考文献

[1] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2011.  
[2] 李秦龙,殷雯青,王辉强,等. 聚碳酸酯型聚氨酯研究进展[J]. 皮革与化工,2014,31(1):21-24.

- [3] 张卫昌,肖 波,章于川,等. 聚氨酯干法转移涂层树脂对合成革吸湿透气性能的影响因素的探讨[J]. 化工时刊, 2007,21(1):15-18.
- [4] Tan K, Obendorf S K. Surface modification of microporous polyurethane membrane with poly (ethylene glycol) to develop a novel membrane[J]. J Membrane Sci, 2006, 274(4):150-158.
- [5] Xu Weilin, Wang Xin, Li Wenbin, et al. Characterization of superfine wool powder/poly (propylene) blend film[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292(5): 674-680.
- [6] 刘 燕,石欢欢,范浩军,等. 聚酯/聚醚型聚氨酯共混对薄膜透汽性的影响[J]. 皮革科学与工程, 2008, 18(4): 11-15.
- [7] 郝文涛,王小明,朱德强,等. 糊精在透湿型聚氨酯合成革中的应用[J]. 塑料助剂, 2010(4): 26-29.
- [8] 张玉州,王全杰,杨 旸,等. 聚乙二醇作致孔剂对聚氨酯微孔膜通透性能的影响[J]. 中国皮革, 2011, 40(13): 43-47.
- [9] 康 永. 超支化聚氨酯的性能及应用[J]. 西部皮革, 2011, 33(16): 33-36.
- [10] 王学川,卢先博,强涛涛,等. 超支化聚氨酯的研究进展[J]. 西部皮革, 2009, 31(7): 3-7.
- [11] 陈 琦,周佑亮,黄世强,等. 超支化聚氨酯的研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2009, 24(5): 7-10.
- [12] 吴 彬,罗运军. 超支化聚氨酯与线型聚氨酯共混物相容性及力学性能分子模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 18(6): 52-56.
- [13] Bao Fenfen, Shi Wenfang. Synthesis and properties of hyperbranched polyurethane acrylate used for UV curing coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68(4): 334-339.
- [14] 王 黎,唐进伟,童身毅. 超支化聚氨酯水分散体的合成及其涂膜性能[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10(4): 14-16.
- [15] 曹 琪. 超支化聚氨酯储能和形状记忆材料的研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2006.
- [16] 熊 军,孙 芳,杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析实验室, 2007, 26(8): 73-76.
- [17] 周成飞. 聚氨酯微相分离研究及其主要发展[J]. 化工时刊, 2012, 26(12): 20-26.
- [18] 陈晓东,周南桥,许佳润,等. 微观镜像分析法在聚氨酯微相分离结构研究中的应用[J]. 橡胶工业, 2010, 57(9): 564-570.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 10 页)

- [3] 邹 静. 新型无机-有机复合高分子絮凝剂的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2012.
- [4] 孙翠珍. 新型聚合铝铁-有机复合絮凝剂的混凝性能及其絮体特性研究[D]. 济南:山东大学, 2012.
- [5] 袁 博. 两性型淀粉改性絮凝剂的制备及其在水处理中的应用研究[D]. 南京:南京大学, 2013.
- [6] 王 艳,苗康康,胡登卫,等. 絮凝剂的研究进展[J]. 化工时刊, 2010, 24(8): 53-58.
- [7] 鲁文杰,申松梅,孙 楠,等. 某沿海城市固体污泥废物现状与处理处置技术[J]. 科技创新导报, 2013(32): 95.
- [8] 贾如琰,何玉凤,王荣民,等. 角蛋白的分子构成、提取及应用[J]. 化学通报, 2008(4): 265-271.
- [9] 苟明霞,杨旭红,孟广利. 羊毛角蛋白的提取方法[J]. 毛纺科技, 2011, 39(3): 18-21.
- [10] S. Mishra, S. Sinha, K. Prasad Dey. Synthesis, characterization and applications of bpoly(methylmethacrylate) grafted psyllium as flocculant[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 462-468.
- [11] Z. Yang, Hjiang Li, H. Yan. Evaluation of a novel chitosan-based flocculant with high flocculation performance, low toxicity and good floc properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 276: 480-488.
- [12] Z. Yang, Jean Regis, Degorce Dumas. Flocculation of escherichia coli using a quaternary ammonium salt grafted carboxymethyl chitosan flocculant[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48: 6 867-6 873.
- [13] 李锐琴,张文华,廖学品,等. 阳离子型胶原蛋白絮凝剂的制备及性能研究[J]. 皮革科学与工程, 2014, 24(3): 5-10.
- [14] 唐俊玲,王雪燕. 阳离子明胶蛋白在棉织物练漂中的应用[J]. 西安工程大学学报, 2015, 29(2): 146-152.
- [15] 王学川,宗奕珊,强涛涛. 胶原蛋白的改性原理及其应用研究进展[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(5): 28-34.
- [16] 邱涌涛. 有机高分子絮凝剂的絮凝特征及絮凝机理初探[D]. 北京:中国地质大学, 2007.
- [17] 马林林. 蚕蛹蛋白的提取与阳离子化改性研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2013.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0017-06

# 四元混合油脂氧化亚硫酸化及其产物加脂性能

强西怀<sup>1</sup>, 黄启恒<sup>1</sup>, 陈渭<sup>1</sup>, 孙哲<sup>2</sup>, 陈苗苗<sup>1</sup>, 许伟<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**将三油酸甘油酯、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯和油酸甲酯按 1 : 1 : 1 : 3(摩尔比)混合好后,采用目前大生产常用的工艺技术路线对这四元混合油脂体系进行氧化亚硫酸化. 实验结果发现:氧化过程稳定,氧化程度控制点的过氧化值(POV)重现性好;其氧化亚硫酸化产物批次间品质稳定性好,加脂效果优良. 将液体猪油作为研究对象进行验证,表明该工艺技术思路完全可以推广应用于其它四元混合油脂(动植物油脂、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯和相应动植物油的脂肪酸甲酯)体系的氧化亚硫酸化过程,对于显著改善氧化亚硫酸化动植物油批次间的品质稳定性有良好的借鉴作用.

**关键词:**三油酸甘油酯;天然动植物油;氧化;亚硫酸化;加脂剂

**中图分类号:**TS52      **文献标志码:**A

## The oxidate-sulfite process of the oil system of mixed four oil and fatliquoring performance of its reaction product

QIANG Xi-huai<sup>1</sup>, HUANG Qi-heng<sup>1</sup>, CHEN Wei<sup>1</sup>,  
SUN Zhe<sup>2</sup>, CHEN Miao-miao<sup>1</sup>, XU Wei<sup>1</sup>

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

**Abstract:** The oil system of mixed four oils was obtained by mixing simply olein, dioleoylglycerol, glycerol monooleate and methyl oleate according to the corresponding molar ratio of 1 : 1 : 1 : 3, and was oxidized and sulfonated by the technological route adopted frequently by factories. It shows stable oxidation process and good repeatability of peroxide value(POV); Meanwhile, the reaction product from the technological route of oxidation-sulfonation shows good stability of the batch and good fatliquoring performance. The verifying experiment based on liquid lard oil showed the technological route can be promoted to oxidation-sulfonation process of other oil system route of mixed four oils such as natural animal and plant oil, dioleoylglycerol, glycerol monooleate and fatty acid methyl ester of corresponding natural animal and plant oil, which sets a good example for keeping the stability of the batch based on oxidizing and sulfonating natural animal and plant oil.

**Key words:** olein; natural animal and plant oil; oxidation; sulfonation; fatliquoring agent

\* 收稿日期:2015-10-26  
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2012JM6013)  
作者简介:强西怀(1963—),男,陕西眉县人,教授,博士,研究方向:轻工助剂开发

## 0 引言

皮革生产中的加脂是仅次于鞣制的重要工序,其目的在于防止革干燥时革纤维彼此粘结而变僵硬<sup>[1]</sup>,增加革纤维之间的润滑性;同时,部分加脂剂加脂后,还具有一些鞣制作用<sup>[2,3]</sup>。目前,对于天然动植物油脂的氧化亚硫酸化类加脂材料,工厂一般采用氧化与亚硫酸化两步法工艺进行批量生产<sup>[4]</sup>。该工艺国外的研究仅限于高碘值的海产动物油,而我国已将油脂原料扩大到低碘值的动植物油脂<sup>[5-7]</sup>,其中液体猪油、菜油由于碘值指标适中<sup>[8]</sup>,油润感好,且价格低廉,成为我国氧化亚硫酸化加脂剂生产的主要原料油脂。若将其直接氧化亚硫酸化,因其本身的三甘油分子骨架较大,氧化反应较为困难,氧化亚硫酸化产物乳化性欠佳,乳液加脂过程中渗透性缓慢,油脂吸净率较低,表面油腻感重,软度不佳,最终成革加脂效果不理想。

目前,生产中解决这一难题的唯一简便方法是首先采用价格低廉的甲醇对其进行轻度部分甲酯化处理<sup>[5]</sup>,控制适当的酯交换程度,适当降低油脂体系的平均相对分子质量和粘度<sup>[9]</sup>,得到液体猪油或菜油的脂肪酸单甘油酯、液体猪油或菜油的脂肪酸双甘油酯、液体猪油或菜油的脂肪酸甲酯以及未酯化的液体猪油或菜油四元结构组分的混合油脂体系,然后进行氧化亚硫酸化工艺技术处理,所得到的这种氧化亚硫酸化产物乳化性良好。这种混合油脂体系组成兼顾了加脂材料的渗透性和油润感的双重要求,是目前规模化生产与应用的氧化亚硫酸化天然动植物油脂类主要加脂原材料<sup>[10]</sup>。

在对液体猪油或菜油进行甲酯化处理中,由于其酸值、甲醇回流状态与挥发程度、工艺操作等差异,在生产中批量批次之间甲酯化程度难以一致,且即使为同一批液体猪油或菜油,甲酯化程度也很难通过工艺控制而达到批次间一致,最终会造成甲酯化油脂的四元结构混合油脂体系各组分含量具有差异性;另外液体猪油或菜油的甲酯化混合产物中,也经常有一定量的胶质状伴生物出现<sup>[11]</sup>,容易堵塞氧化设备的空气分布器微孔。上述两种主要原因将会促使亚硫酸化工艺也极不稳定,为规模化工业生产品质较为稳定的氧化亚硫酸化油带来了一定的困难。

本研究将三油酸甘油酯、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯和油酸甲酯按一定比例混合,用这种混合油脂体系模拟天然油脂甲酯化反应产物,旨在消除天然油脂甲酯化批次工艺控制等原因造成甲酯化

产物混合体系成分的差异性,以保证氧化亚硫酸化原料结构与组成的一致性。通过考察氧化程度控制点过氧化值(POV)的重现性以及亚硫酸化产物乳化状态的变化,探讨氧化过程的稳定性以及亚硫酸化产物批次间品质稳定性差异。研究中也该理论应用于液体猪油、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯和相应液体猪油甲酯的四元混合体系进行验证。研究表明:该工艺技术思路完全可以推广应用于其它四元混合油脂(动植物油脂、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯和相应动植物油的脂肪酸甲酯)体系的氧化亚硫酸化过程,对于显著改善氧化亚硫酸化动植物油批次间的稳定性有良好的借鉴作用和推广价值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要药品与仪器

(1)药品:三油酸甘油酯,单油酸甘油酯,双油酸甘油酯,油酸甲酯,液体猪油(凝固点 17℃)及相应的猪油甲酯,工业级,上海千为油脂化工有限公司;牛皮蓝湿革,河北东明皮革有限公司。

(2)仪器:空气泵,ACO-008,森森集团有限公司;空气流量计,LZB-10,常州双环热工仪表有限公司;氧化塔,自制;MJD-A300 台式有机玻璃控温实验转鼓,无锡市新达轻工机械有限公司;纳米粒度表面电位分析仪,Zetasizer NANO-ZS90,英国 Malvern 公司。

### 1.2 氧化实验装置

氧化反应装置图如图 1 所示。

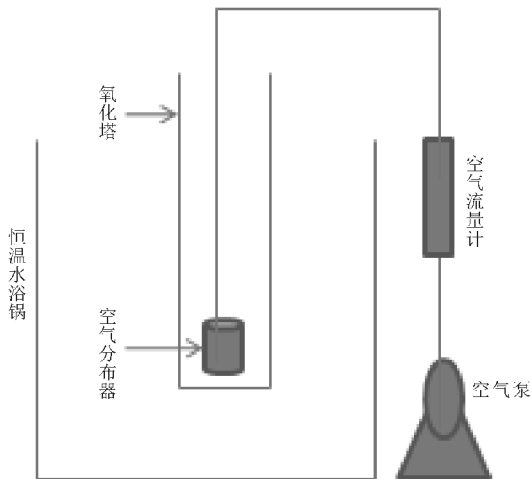


图 1 氧化反应装置示意图

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 三油酸甘油酯的甲酯化处理

将 600 g 三油酸甘油酯加入带有搅拌与冷凝

器的三口烧瓶中, 并加入 21.6 g 甲醇与 0.6 g 甲醇钠(用甲醇溶解), 升温至 80 °C~90 °C 搅拌回流 3~4 h, 待甲醇搅拌无回流现象时, 降温后出料, 可获得甲酯化三油酸甘油酯。

### 1.3.2 液体猪油的甲酯化处理

按照 1.3.1 中的实验方法进行。

### 1.3.3 甲酯化三油酸甘油酯的氧化亚硫酸化

将 600 g 甲酯化三油酸甘油酯投入自制氧化塔中(反应装置如图 1 所示)后, 再加入一定质量的过氧化苯甲酰(BPO), 待体系升温至规定温度后通入空气, 并计时进行氧化。每过 2 h 取样分析氧化油体系的 POV 值, 待达到要求后将氧化油移至带有搅拌与冷凝器的三口烧瓶中, 加入氧化油重 3% 的十二烷基硫酸钠, 控制体系温度在 40 °C~60 °C, 缓慢加入 164 g 焦亚硫酸钠水溶液(质量分数为 22%), 待加完焦亚硫酸钠水溶液后升温至 90 °C, 保温搅拌 4 h, 降温至 40 °C~50 °C 之间, 用烧碱液调节体系 pH 为 6~7, 可得到氧化亚硫酸化产物。

### 1.3.4 甲酯化猪油的氧化亚硫酸化

按照 1.3.3 中的实验方法进行。

### 1.3.5 基于三油酸甘油酯的四元混合油脂的氧化亚硫酸化

将三油酸甘油酯、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯和油酸甲酯按一定比例混合均匀, 取样 600 g 投入自制氧化塔中后, 按照 1.3.3 中的实验方法进行。

### 1.3.6 基于猪油的四元混合油脂的氧化亚硫酸化

将液体猪油、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯和液体猪油甲酯按照一定的比例混合均匀, 取样 600 g 投入自制氧化塔中后, 按照 1.3.3 中的实验方法进行。

### 1.3.7 氧化油过氧化值(POV)的测定

按照文献[12]中的方法进行。

### 1.3.8 乳液粒径大小分析

将氧化亚硫酸化油脂 10% 乳化液用蒸馏水稀释 250 倍, 采用纳米粒度表面电位分析仪 Zetasizer NANO-ZS90 进行乳液粒径及其分布测试。

### 1.3.9 皮革加脂工艺

削匀牛皮蓝湿革称重, 在实验转鼓中按常规铬复鞣中和后, 进行加油操作, 工艺如下:

水(50 °C), 150%; 氧化亚硫酸化油脂 10%, 60 min; 甲酸(85%), 1%, (水稀释 10 倍, 两次加入, 间隔 15 min), 加完后转 30 min, pH 3.5~4.0, 然后排液, 水洗出鼓。出鼓挂晾干燥后, 进行机械助

软。

### 1.3.10 加脂坯革物理机械性能及其油脂分布检测

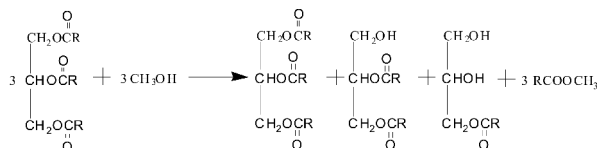
按照文献[13]中的方法对加脂干燥后的坯革进行抗张强度、伸长率、撕裂强度的检测。

对加脂干燥的坯革用刀片将样块切割为粒面层、中层、肉面层三部分, 采用文献[10]中的方法分别对革样三部分中的油脂含量进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 四元混合油脂体系中各组分比例的确定

在天然油脂进行氧化亚硫酸化工艺中, 对油的酯化前处理是很有必要的, 工业大生产常用甲醇进行轻度酯化反应处理, 酯化反应程度一般控制为 33% 左右, 根据酯化反应程度与油醇摩尔比之间的关系可以确定<sup>[14]</sup>, 油与甲醇摩尔比理论上为 1:1, 其反应物料与产物各组分之间的摩尔比符合下列化学反应方程平衡关系:



从上述反应关系可以看出, 酯化程度为 33% 左右时, 油脂原料有三分之一摩尔量未被醇解, 三分之二摩尔量的油脂被酯化为脂肪酸的甲酯、单甘酯和双甘酯衍生物。因此, 针对四元混合油脂体系模拟天然油脂轻度甲酯化的物料组成, 按照反应计量系数可得出四元混合油脂体系中各成分的摩尔比为  $n(\text{油脂}) : n(\text{双油酸甘油酯}) : n(\text{单油酸甘油酯}) : n(\text{相应油脂的脂肪酸甲酯}) = 1 : 1 : 1 : 3$ 。

### 2.2 温度对基于三油酸甘油酯的四元混合油脂体系 POV 值的影响

油脂氧化是一个复杂的自由基链式反应。首先生成相应不稳定的氢过氧化物, 由于氧化温度提高有利于双键相邻  $\alpha$ -碳原子上的活性氢转移及其双键的异构化和顺反式的构型转化, 促使氢过氧化物的形成, 最终促进氧化反应的进行。在固定空气通量 1.0 L/min 和 BPO 用量 0.10% (以油重计) 的条件下, 温度对氧化油 POV 值影响的实验结果(如图 2 所示)也显示了这一规律的存在。但随着温度的进一步升高, 也会导致氢过氧化物的分解, 部分氧化产物将分解转化形成小分子醛或酮类物质<sup>[15]</sup>, 不利于氧化磺化产物品质的提高。从能源经济的角度考虑, 四元混合油脂体系氧化温度控制在 90 °C 为宜。

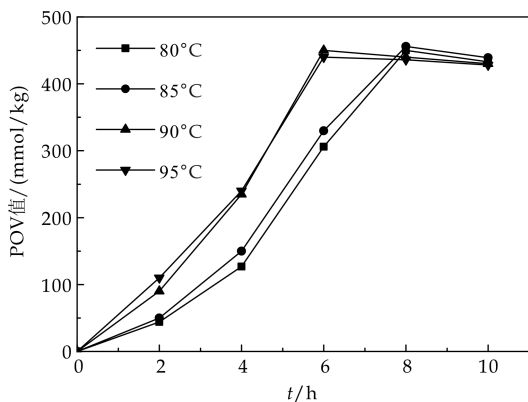


图 2 温度对氧化油 POV 值变化的影响

### 2.3 通气量对基于三油酸甘油酯的四元混合油脂体系 POV 值的影响

根据化学反应碰撞理论, 化学反应速率由分子间有效碰撞几率决定. 氧化反应中, 空气中的  $O_2$  必须与油脂分子碰撞而发生氧化反应. 增加通气量, 氧气分子的扩散速度增加, 可使  $O_2$  与油脂分子碰撞的几率更大, 从而提高反应速率; 但随着通气量的增大, 气体分子扩散速度增大,  $O_2$  与油脂分子有效碰撞几率趋于平衡, 过量的  $O_2$  来不及与油脂分子发生碰撞就已经逸出, 而且也会使氧化油过度氧化而发生部分分解, 反而使氧化反应速率降低, 最终表现为氧化油的 POV 值趋于一致<sup>[16]</sup>. 实验固定氧化温度  $90\text{ }^\circ\text{C}$  和 BPO 用量  $0.10\%$  (以油重计) 的条件, 考察通气量  $V$  对氧化油 POV 的影响. 从图 3 可以看出, 当通气量  $V$  由  $0.5\text{ L/min}$  增加到  $1.0\text{ L/min}$  时, 反应速率明显增大; 当通气量  $V$  为  $1.5\text{ L/min}$  时, 反应速率不再升高, 反而 POV 的峰值有所降低. 因此, 此条件下通气量  $V$  为  $1.0\text{ L/min}$  较佳.

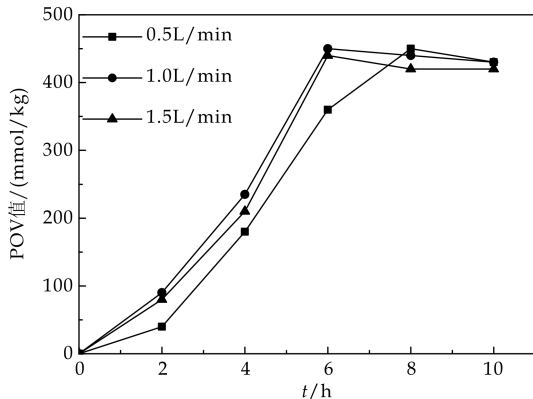


图 3 通气量对氧化油 POV 值的影响

### 2.4 BPO 用量对基于三油酸甘油酯的四元混合油脂体系 POV 值的影响

实验在固定氧化温度  $T=90\text{ }^\circ\text{C}$  和通气量  $V=1.0\text{ L/min}$  条件下, 考察了 BPO 用量对氧化油

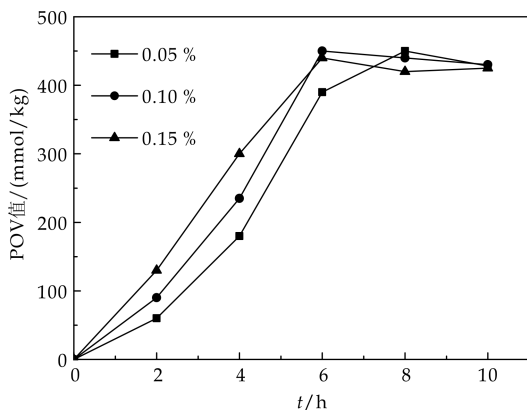


图 4 BPO 用量对氧化油 POV 值的影响

POV 值的影响. 从图 4 可以看出, 由于油脂氧化为复杂的自由基链式反应, BPO 用量由  $0.05\%$  提高至  $0.1\%$ , 生成的初级自由基数量相应增多, 氧化形成油脂氢过氧化物速度加快; 但随着 BPO 用量由  $0.1\%$  增加至  $0.15\%$ , 可能由于受通气量和氧化副反应等因素的制约, 氧化反应速率增幅不大, 而且油脂 POV 值的变化规律与趋势基本接近一致. 同时过量的 BPO 对油脂过度产生氧化, 将会给氧化亚硫酸化油脂产品带来气味等质量风险. 在此条件下 BPO 用量控制在  $0.10\%$  较为适宜.

### 2.5 四元混合油脂与甲酯化油脂的氧化亚硫酸化过程中批次的品质稳定性

为了考察油脂(三油酸甘油酯、液体猪油)甲醇酯化反应对产物批次氧化值稳定性及其亚硫酸化结果差异性的影响, 以批次酯化油脂的氧化值变化与其亚硫酸化产物乳化粒径大小等指标衡量酯化反应批次之间的稳定性和实验结果的重现性, 并与三油酸甘油酯、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯、油酸甲酯四元混合油脂体系和液体猪油、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯、液体猪油甲酯四元混合油脂体系进行对比.

#### 2.5.1 氧化油 POV 值重现性

油脂甲酯化处理过程中, 由于甲醇回流状态与挥发程度、工艺操作等差异, 想要通过工艺控制而达到批次间的相互统一, 即保证甲酯化产物中四元结构混合体系的结构与组成的一致性, 是较为困难的. 由于甲酯化油脂的四元混合体系中组成差异, 会直接影响氧化产物中氢过氧化物的含量和状态分布, 从而影响 POV 值重现性, 表现为在同一氧化条件下不同批次的甲酯化油脂 POV 值波动较大(见表 1 及表 3 所示). 但从表 2 和表 4 可以看出, 四元混合的油脂体系批次间 POV 值波动性较小, 其 POV 值方差始终远小于甲酯化油脂, 更进



一步说明由于四元混合的油脂体系结构与组成稳定,使其氧化产物的 POV 值重现性较好.

表 1 甲酯化三油酸甘油酯氧化反应中 POV 值重现性分析结果

| 批次 | POV 值/(mmol/kg) |       |       |       |       |
|----|-----------------|-------|-------|-------|-------|
|    | 2 h             | 4 h   | 6 h   | 8 h   | 10 h  |
| 1  | 80              | 240   | 430   | 430   | 420   |
| 2  | 90              | 220   | 405   | 395   | 390   |
| 3  | 97              | 250   | 452   | 430   | 425   |
| 4  | 88              | 230   | 415   | 405   | 398   |
| 5  | 100             | 250   | 438   | 425   | 410   |
| 方差 | 49.6            | 136.0 | 275.6 | 206.0 | 171.8 |

表 2 基于三油酸甘油酯的四元混合油脂氧化反应中 POV 值重现性分析结果

| 批次 | POV 值/(mmol/kg) |      |      |     |      |
|----|-----------------|------|------|-----|------|
|    | 2 h             | 4 h  | 6 h  | 8 h | 10 h |
| 1  | 90              | 235  | 450  | 440 | 430  |
| 2  | 85              | 228  | 442  | 440 | 428  |
| 3  | 97              | 240  | 445  | 440 | 436  |
| 4  | 95              | 235  | 451  | 438 | 435  |
| 5  | 92              | 230  | 440  | 435 | 430  |
| 方差 | 17.4            | 17.8 | 18.6 | 3.8 | 9.8  |

表 3 甲酯化猪油氧化反应中 POV 值重现性分析结果

| 批次 | POV 值/(mmol/kg) |       |       |       |      |
|----|-----------------|-------|-------|-------|------|
|    | 2 h             | 4 h   | 6 h   | 8 h   | 10 h |
| 1  | 65              | 225   | 361   | 354   | 343  |
| 2  | 80              | 233   | 352   | 340   | 340  |
| 3  | 58              | 202   | 380   | 362   | 351  |
| 4  | 70              | 190   | 394   | 375   | 362  |
| 5  | 48              | 217   | 357   | 341   | 339  |
| 方差 | 116.9           | 241.8 | 248.5 | 173.8 | 74.0 |

表 4 基于猪油的四元混合油脂氧化反应中 POV 值重现性分析结果

| 批次 | POV 值/(mmol/kg) |       |      |      |      |
|----|-----------------|-------|------|------|------|
|    | 2 h             | 4 h   | 6 h  | 8 h  | 10 h |
| 1  | 70              | 216   | 390  | 384  | 379  |
| 2  | 53              | 208   | 385  | 378  | 377  |
| 3  | 65              | 227   | 375  | 372  | 361  |
| 4  | 51              | 235   | 368  | 365  | 362  |
| 5  | 60              | 202   | 377  | 370  | 368  |
| 方差 | 50.9            | 145.8 | 59.6 | 43.4 | 55.4 |

2.5.2 氧化亚硫酸化产物乳液粒径状态的变化

加脂剂主要成分可归结为中性油和活性物(乳化剂)两大部分.一般认为,活性物含量越大,乳液粒径越小;反之,乳液粒径越大.氧化油的亚硫酸化过程为亚硫酸盐进攻氢过氧化物的反应,其反应程度与氢过氧化物的含量和状态分布息息相关.油脂结构与组成的不稳定性,氧化油中氢过氧化物含量和状态分布也将不同,也将直接影响亚硫酸化反应的程度,从而导致亚硫酸化产物中活性物含量的差异.

实验中对四种油脂 5 次批次实验的氧化亚硫酸化产物(在相同条件均氧化 10 h)分别进行了乳液粒径分布及其平均粒径的测试.对比图 5 和图 6 可知,5 次批次实验中图 5 乳液粒径分布明显变化

较大,各样分布曲线峰值的横坐标从约 20 nm 到 95 nm;同时其中一个样的分布曲线中甚至还出现了两个分布区间;而图 6 中五条分布曲线波动性明显较小,各样分布曲线峰值的横坐标从约 60 nm 到 85 nm,且无两个分布区间现象存在.由表 5 中 A 和 B 样品的五次批次实验中,甲酯化三油酸甘油酯氧化亚硫酸化产物平均乳液粒径波动明显较大,其粒径极差达 77.35 nm,而基于三油酸甘油酯的四元混合油脂体系氧化亚硫酸化产物乳液粒径极差只有 26.72 nm,这与图 5 和图 6 的实验结果基本吻合.

在基于猪油的四元混合油脂的验证性批次实验中,对比图 7 和图 8,明显观察到基于猪油的四元混合体系乳液粒径分布变化较小,各样分布曲线峰值的横坐标仅从约 85 nm 到 120 nm,而甲酯化猪油则从约 85 nm 到 140 nm,并且有向双峰发展的趋势.对比表 5 中 C 和 D 样品的分析结果,也明显观察到批次实验中甲酯化猪油氧化亚硫酸化产物平均乳液粒径波动较大,其极差达 53.15 nm,而基于猪油的四元混合体系只有 33.78 nm,这也与图 7 和图 8 反映的情况较为吻合.因此,由于四元混合油脂体系的油脂各组分比例基本一致,故氧化亚硫酸化产物乳液粒径分布及其平均粒径波动较小,即乳液粒径状态重现性较好,产品批次品质稳定.

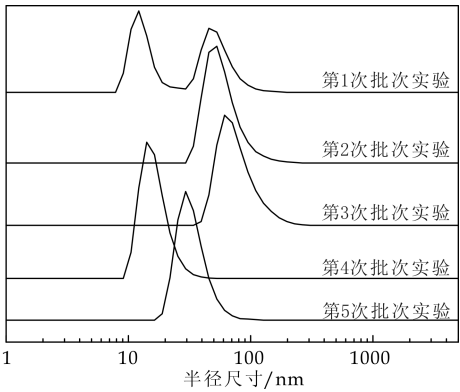


图 5 甲酯化三油酸甘油酯氧化亚硫酸化产物批次乳液的粒径分布状态

表 5 不同油脂氧化亚硫酸化产物批次间平均乳液粒径\*

| 样品种类 | r/nm   |        |        |       |        |
|------|--------|--------|--------|-------|--------|
|      | 1      | 2      | 3      | 4     | 5      |
| A**  | 82.66  | 93.92  | 105.9  | 28.55 | 99.33  |
| B**  | 84.33  | 70.12  | 81.82  | 82.66 | 57.61  |
| C**  | 139.70 | 107.26 | 124.79 | 91.53 | 86.55  |
| D**  | 84.82  | 102.60 | 103.97 | 86.47 | 118.16 |

注: \* 在最佳氧化条件下氧化 10 h 时氧化油的亚硫酸化产物乳液粒径. \*\* A—甲酯化三油酸甘油酯氧化亚硫酸化油;B—基于三油酸甘油酯的四元混合油脂体系氧化亚硫酸化油;C—甲酯化猪油氧化亚硫酸化油;D—基于猪油的四元混合油脂体系氧化亚硫酸化油.

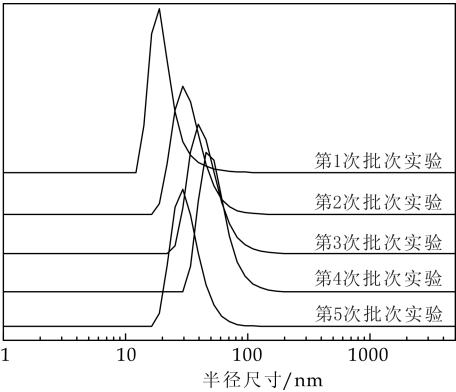


图 6 基于三油酸甘油酯的四元混合油脂体系氧化亚硫酸化产物批次乳液的粒径分布状态

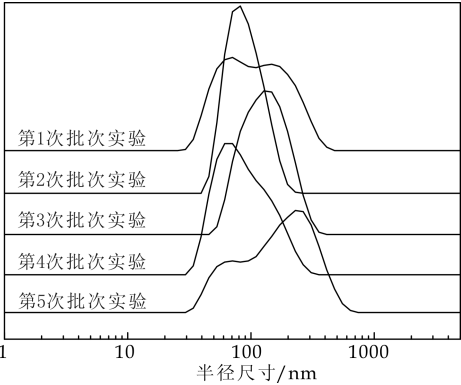


图 7 甲酯化猪油氧化亚硫酸化产物批次乳液的粒径分布状态

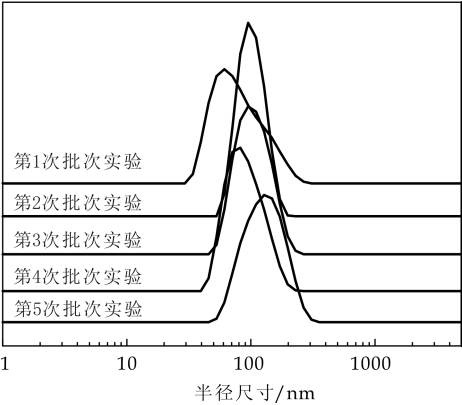


图 8 基于猪油的四元混合油脂体系氧化亚硫酸化产物批次乳液的粒径分布状态

2.6 加脂坯革的物理机械性能与油脂分布比较

从表 6 可知,A、B、C、D 四个样品加脂坯革的物理机械性能较为接近,但其油脂在坯革的厚度方向分布有差异,其中四元混合油脂的坯革油脂分布较酯化油脂均匀.乳液加脂是加脂剂乳液自粒面层和肉面层向皮中层渗透的过程,乳液粒径小,分布窄,渗透性越好,革的中层结合油脂量越多;反之,中层

结合油脂量越少.甲酯化油脂由于组分比例的不稳定性,最终产物的乳液粒径分布较宽,导致加脂过程中渗透的均匀性相对较差;而四元混合油脂体系基本不存在这种结构与组成上的缺陷,产物的加脂乳液粒径分布窄,加脂过程中渗透的均匀性相对要好.

表 6 加脂坯革的物理机械性能及油脂在革中的含量分布\*

| 样品  | 抗张强度<br>/MPa | 伸长率<br>/% | 撕裂强度<br>/MPa | 粒面层<br>/% | 中层<br>/% | 肉面层<br>/% |
|-----|--------------|-----------|--------------|-----------|----------|-----------|
| A** | 10.2         | 32.0      | 44.0         | 3.8       | 2.2      | 4.4       |
| B** | 10.0         | 32.5      | 44.7         | 3.6       | 3.2      | 4.6       |
| C** | 11.0         | 31.0      | 44.8         | 3.4       | 2.1      | 3.5       |
| D** | 10.7         | 31.3      | 45.6         | 3.3       | 2.8      | 3.6       |

注: \* 在最佳氧化条件下氧化 10h 时氧化油的亚硫酸化产物加脂. \*  
\* A—甲酯化三油酸甘油酯氧化亚硫酸化油;B—基于三油酸甘油酯的四元混合油脂体系氧化亚硫酸化油;C—甲酯化猪油氧化亚硫酸化油;D—基于猪油的四元混合油脂体系氧化亚硫酸化油.

3 结论

(1)将三油酸甘油酯、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯和油酸甲酯按 1 : 1 : 1 : 3(摩尔比)混合,该四元混合油脂体系在结构与组成方面的稳定性要优于同样组成比的甲酯化三油酸甘油酯,其氧化过程稳定,POV 值重现性好;氧化亚硫酸化产物批次间品质稳定性好,乳液粒径大小波动较小,加脂效果优良.

(2)将猪油作为研究对象进行验证,表明该工艺技术思路完全可以推广应用于其它四元混合油脂(动植物油脂、双油酸甘油酯、单油酸甘油酯和相应动植物油的脂肪酸甲酯)体系的氧化亚硫酸化过程,可以完全消除目前天然油脂甲酯化过程批次间不稳定而带来的氧化亚硫酸化油脂品质稳定性差的缺陷,对改善提高这类加脂材料品质稳定性有良好的借鉴作用和推广价值.

参考文献

[1] Bajza Z,V I Vinkovic, Fatliquoring agent and drying temperature effects on leather properties[J]. Journal of Materials Scance,2001,36(21):5 265-5 270.  
[2] Prabhavathy C,De S. Treatment of fatliquoring effluent from a tannery using membrane separationprocess;Experimental and modeling[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,176(1-3):434-443.  
[3] Kronick P L. Leather processing, Bailey's industrial oil and fat products[M]. New York: John Wiley & Sons,1996: 309-316.  
[4] 周华龙. 皮革化工材料[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000:104-108.



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0023-05

## 湿法 PVDF 多孔膜的制备

王海军<sup>1,2</sup>, 雷乐乐<sup>1</sup>, 强西怀<sup>1</sup>, 王学川<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以 DMF 为溶剂、以 PVA 为添加剂,采用传统浸没沉淀法制备了改性 PVDF 多孔膜,并考察了 DMF 浓度、PVDF 固含量、PVA 含量和凝固浴温度等因素对多孔膜外部孔径及内部微球尺寸的影响.结果表明:随凝固浴中 DMF 浓度的增加,PVDF 膜结构的泡孔尺寸变小,指形孔结构也相对变小;随 PVDF 固含量的增大,DMF 从铸膜液中析出的量变少,膜内空间置换变缓,表面指形孔和内部微孔结构均变小;随成膜温度的升高,三相交换变剧烈,PVDF 微滤膜的孔径变大.此外,随凝固浴中 DMF 和 PVA 浓度的增加,PVDF 微球的晶体结构会变得光滑,尺寸增大;多孔膜的拉伸强度随 PVDF 固含量的升高和铸膜液中 DMF 浓度的降低而增大;PVA 的加入改善了 PVDF 薄膜的亲水性,使其水接触角从 108.3°降低至 63°,亲水性有所提高.

**关键词:**PVDF 多孔膜;制备;微球控制

**中图分类号:**TQ028.8

**文献标志码:**A

## Preparation of wet porous PVDF membrane

WANG Hai-jun<sup>1,2</sup>, LEI Le-le<sup>1</sup>, QIANG Xi-huai<sup>1</sup>, WANG Xue-chuan<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**Using DMF as solvent and PVA as modifying additives,PVDF porous membrane with well hydrophilic was prepared by conventional immersion precipitation method. The effects of DMF concentration,PVDF solids content,PVA content and coagulation temperatures on the internal structure of porous membranes were investigated. It was shown that the cell size and finger pore of PVDF membrane decreases with increasing the concentration of DMF in coagulation bath. In addition,with the addition of PVDF concentration,the double diffusion rate slows down,which results in the formation of smaller finger shaped hole. However,the pore size increases with the temperature of the coagulation bath because of the increased exchange rate. With the increase of the coagulation bath concentration of DMF and PVA, PVDF microspheres become smoother and bigger. Tensile strength of PVDF microfil-

\* 收稿日期:2015-10-27

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21204045);陕西省科技厅科研创新团队计划项目(2013KCT-08);陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04)

**作者简介:**王海军(1978—),山东东平人,副教授,博士,研究方向:高分子材料聚集态结构

tration membrane increases with escalating of PVDF solid concentrations and reducing of DMF concentration in casting solution. PVA was added to improve the hydrophilic property of PVDF films and the water contact angle reduced from  $108.3^{\circ}$  to  $63^{\circ}$  as expected.

**Key words:** PVDF porous membrane; preparation; microspheres control

## 0 引言

膜分离作为现代化水处理中不可缺少的一步,已在污水处理和淡水净化等方面有了广泛的应用,备受人们关注<sup>[1,2]</sup>.其用于油水分离,可以有效去除油污,工艺简单、操作方便、分离效率高<sup>[3,4]</sup>;用于海水淡化,盐分截留率可达到 99% 以上,充分显示了膜分离的高效性<sup>[5]</sup>,这是海水淡化的主要手段.

膜作为膜分离的关键因素,选材十分重要.包括无机、有机、杂化膜等各种类型,其中, PVDF 是近年来应用最广的膜材料. PVDF 的机械性能优异,具有良好的耐冲击性、耐磨性、抗蠕变性和化学稳定性等,是做多孔膜材料的优选<sup>[1]</sup>.

现代制膜工艺主要分为两大类:复合膜工艺和相转化工艺.其中,相转化法应用最为广泛,浸没沉淀法(同湿法<sup>[6]</sup>)是工业制膜的主要手段.近年来,大量的焦点均放在多孔膜的改性<sup>[7-9]</sup>上,而对于基本原材料的制备工艺和控制则缺乏正面且深入的介绍和报道.

本文利用湿法制备得到了 PVDF 多孔膜,通过对 PVDF 多孔膜基本成型工艺影响因素的探讨,得出了在多孔膜制备过程中孔形貌和微球尺寸结构的影响规律,进而为多孔膜性能的评价提供了理论基础.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与设备

PVDF(工业级),  $M_n = 10\ 000$ ; 聚乙烯醇(PVA), 分析纯, 市售; N, N-二甲基甲酰胺(DMF), 化学纯, 天津市红岩试剂厂.

场发射扫描电镜(SEM), S4800 型, 日本理学; 万能拉力机, TH-8203S 型; Operating manual OCA 接触角测试仪.

### 1.2 制备与检测

(1)制备:将 PVDF 和 DMF 按一定的比例加入到三口瓶中,搅拌加热至完全溶解得铸膜液,静置脱泡,在玻璃板上用玻璃棒刮膜并立即浸入室

温、一定浓度的 PVA 和 DMF 的水溶液中,待膜从玻璃板上脱落下以后,用水清洗干净并在蒸馏水中浸泡 2 天,最后恒温干燥待用.

另外,凝固浴中 DMF 浓度为质量比, PVDF 固含量比为质量比, PVA 浓度为质量比.按照 GB1040-79 制得待拉伸检测的 PVDF 样品备用.

(2)检测:利用场发射扫描电镜来说明该实验条件下多孔膜的形貌和内部微球的尺寸;该膜状态下抗拉伸能力按照国标进行测量;水接触角测试时,水滴体积为  $1\ \mu\text{L}$ ,测试温度为  $25\ ^{\circ}\text{C}$ ,平均测量 5 次取平均值.

## 2 结果与讨论

PVDF 的铸膜液在进入凝固浴后,铸膜液中溶剂 DMF 的浓度远高于凝固浴中的浓度,而凝固浴中水的浓度也远高于铸膜液中的浓度,两种浓度差驱动铸膜液中的 DMF 溶剂向凝固浴中扩散,而凝固浴中的水则向铸膜液内部扩散,这种双扩散过程决定了 PVDF 薄膜的孔结构.在此双扩散过程中,凝固浴的浓度、温度、铸膜液的固浓度等均会影响双扩散速率,进而影响到孔结构.

### 2.1 凝固浴中 DMF 浓度对多孔膜的影响

PVDF/DMF 铸膜液在 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  凝固浴中析出时,形成了包含致密层、过渡层和泡孔层等三层不同结构的微孔结构,并且各层的长度随着凝固浴浓度的变化而改变.

如图 1 所示,随凝固浴中 DMF 含量的增大,外表面的致密层厚度减小,较为明显的是对过渡层指形孔的影响.在 PVDF 溶胶凝胶 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  交换过程中,凝固浴中 DMF 浓度的增加致使膜内的 DMF 与凝固浴中的  $\text{H}_2\text{O}$  相互置换速度减小,即双向扩散速度减慢,缓慢凝固,表面与内部的速度梯度减小,DMF/PVDF/ $\text{H}_2\text{O}$  的溶解与凝固缓慢达到平衡的时间延长,指形孔的长度从  $28\ \mu\text{m}$  减小到了  $12\ \mu\text{m}$ .而交换速度的减小使得内部出现了更多的泡孔层,如图 2 所示.由于多孔膜的内部孔道断面结构,使得进入的过滤成分会在弯曲孔道产生滞留与分级,从而过滤分离效果更佳.

图 3 为不同凝固浴 DMF 浓度下制备的



PVDF 薄膜内部出现的微球结构的 SEM 图. 从图 3 可以看出,随凝固浴中 DMF 浓度的增大,PVDF 微球表面粗糙度越来越小,微球排列越来越紧密. 铸膜液与凝固浴的浓度差越来越小,使得 DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  双向扩散速率减缓,凝固条件变得缓和,有利于形成较为光滑的致密晶体结构.

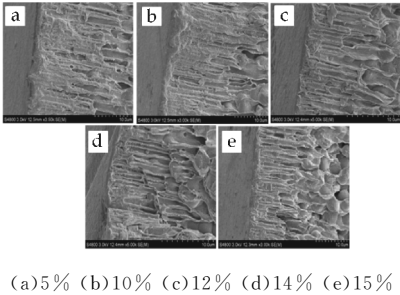


图 1 凝固浴中 DMF 浓度影响多孔膜的 SEM 断面图

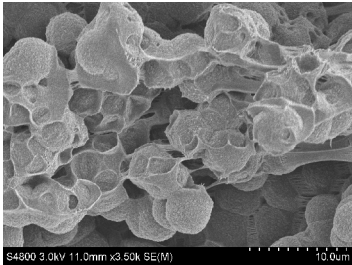


图 2 PVDF 多孔膜的内部孔道断面

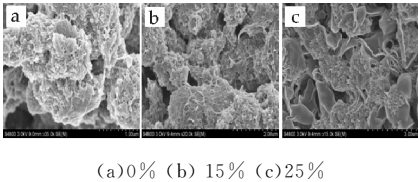


图 3 凝固浴中 DMF 浓度对 PVDF 微球的影响

如表 1 所示,PVDF 膜的拉伸强度随 DMF 浓度的增加而增大. 由于 PVDF 与 DMF 不相容,而 DMF 和水互溶,因此 DMF 与水之间相互渗透扩散,使得 DMF 从原溶液体系中置换出来,从而导致 PVDF 高聚物大分子随着 DMF 的减少而沉淀凝胶化,最终形成微孔膜结构. 在这个过程中,随着凝固浴体系中 DMF 浓度的增加,DMF 和水的双向扩散减慢,形成了致密微孔结构,从而增大了膜的拉伸强度.

| 表 1 不同 DMF 浓度下膜的拉伸强度 |      |      |      |      |
|----------------------|------|------|------|------|
| DMF 浓度/%             | 5    | 10   | 15   | 20   |
| 拉伸强度/MPa             | 2.29 | 2.56 | 2.62 | 2.94 |

如表 2 所示,凝固浴中 DMF 浓度的变化对 PVDF 多孔膜的接触角并无明显的影响,其含量增大减缓了三相交换的速度,亲水性并未改变.

| 表 2 不同 DMF 浓度下膜的接触角 |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|
| DMF 浓度/%            | 5    | 10   | 15   |
| 接触角/( $^{\circ}$ )  | 67.0 | 66.9 | 63.5 |

2.2 PVDF 固含量对多孔膜的影响

如图 4 所示,当 PVDF 固含量较低时,溶剂所占的比例较大,三相交换所成孔道为较长的指形孔结构;当 PVDF 固含量增大到 40% 时,形成了致密的海绵状微孔结构.

随着铸膜液浓度的增大,铸膜液内部 DMF 浓度相对减小,凝固浴与铸膜液中 DMF 浓度差也随之减小,导致了 DMF 的扩散速率减小,于是生成了与指形孔不同的致密型海绵微孔结构;反之,铸膜液浓度低,凝固浴与铸膜液中 DMF 浓度差较大,DMF 从铸膜液中析出的量增多,析出速度快,所成膜内的空间被水置换的速率大,成膜的孔径大,更容易形成大的指形泡孔结构.

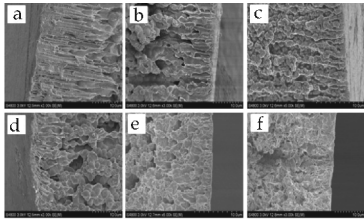


图 4 PVDF 固含量影响多孔膜的 SEM 断面图

由表 3 可知,PVDF 膜的拉伸强度随其固含量的增加而增大. 当铸膜液中 PVDF 固含量增大时,相对而言 DMF 浓度便减少,湿法成膜过程中 DMF 与水双向扩散的过程也随之减缓,膜微孔变得细小,膜结构更加致密. 相较于低浓度形成的大泡孔结构的膜而言,其拉伸强度增大.

| 表 3 不同 PVDF 固含量下膜的拉伸强度 |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|
| PVDF 固含量/%             | 20   | 25   | 30   | 35   |
| 拉伸强度/MPa               | 2.95 | 3.19 | 3.34 | 3.65 |

由表 4 可知,铸膜液中 PVDF 固含量的变化影响了三相交换的速度,但 PVDF 微滤膜的亲水性受铸膜液浓度影响不大,所以接触角并无变化.

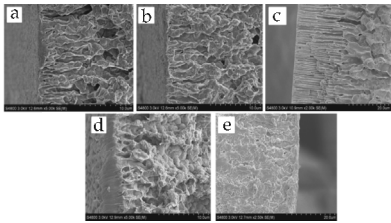
| 表 4 不同 PVDF 固含量下膜的接触角 |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|
| PVDF 固含量/%            | 20   | 30   | 40   |
| 接触角/( $^{\circ}$ )    | 65.2 | 73.1 | 67.8 |

2.3 铸膜液中 PVA 含量对多孔膜的影响

如图 5 所示,当 PVA 浓度较低时,PVDF 膜呈规整的指形微孔结构;当 PVA 浓度较高时,如图 5 (d)所示,即形成了致密的海绵状微孔结构.

PVA 是水溶性的高分子,在凝固浴中溶于水后使得凝固浴的浓度增大,凝固浴与铸膜液中

DMF 浓度差逐渐减小,膜内的 DMF 与凝固浴中水的双向扩散速率降低,膜的凝固速率变缓.缓慢凝固使得 PVDF 大分子的可流动时间加长,对周围已经固化部分造成的空隙进行填充,从而抑制了大泡孔的产生.因此,在缓慢凝固时会形成细密的微孔结构.

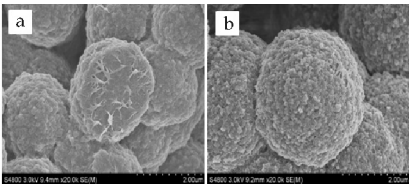


(a)0% (b)1% (c)4% (d)6% (e)10%

图 5 铸膜液中 PVA 含量影响多孔膜的 SEM 断面图

如图 6 所示,随着凝固浴中 PVA 浓度的增大,PVDF 微球尺寸随之增大.聚合物的结晶过程包括晶核的生长和晶体的生长,而晶核的生成速度和晶体的生长速度均具有温度依赖性.由于铸膜液和凝固浴均为 25 ℃,所以 PVDF 在形成晶体过程中,晶核生成的速度和晶体的生长速度不变.

PVDF 晶体的生长需要分子链扩散进入晶相得以实现,具有时间依赖性.当 PVA 浓度从 0% 增加到 15% 时,铸膜液与凝固浴浓度差变小,凝固条件变得缓和,凝固速率下降,需要经过更长的时间使得膜才能凝固,PVDF 晶体的生长会更加完善.因此,球晶尺寸会随着凝固浴中溶剂浓度的增多而变大.



(a)0% (b)15%

图 6 PVA 含量对 PVDF 微球的影响

如表 5 所示,当凝固浴中的 PVA 浓度升高时,PVDF 膜的拉伸强度增大. PVA 是水溶性的高分子,在凝固浴中溶于水后使得膜内的 DMF 与凝固浴中水的双向扩散速率降低. PVA 分子量较大,不易随水渗入膜内.双向扩散速率降低,膜的凝固速度缓慢.缓慢凝固使得 PVDF 大分子的可流动时间加长,对周围已经固化部分造成的空隙进行补充,从而抑制了大泡孔的产生.因此,在缓慢凝固时会形成细密的微孔结构,从而增大了膜的拉伸强

度.

表 5 不同 PVA 浓度下膜的拉伸强度

| PVA 浓度/% | 0    | 10   | 20   | 30   |
|----------|------|------|------|------|
| 拉伸强度/MPa | 2.29 | 2.69 | 2.59 | 3.05 |

如表 6 所示,随着凝固浴中 PVA 浓度的增加,PVDF 多孔膜的水接触角减小,膜的亲水性有一定地改善. PVA 为亲水性聚合物,分子链上含大量羟基(亲水性基团),易溶于水.在湿法成膜的过程中,通过 DMF 和 H<sub>2</sub>O 的双向扩散渗透到 PVDF 微滤膜中,多孔膜的孔径内部和外表面都会有 PVA 的残留,增加了膜的亲水性,使得其从没有 PVA 加入的 108.3 °降到了 63 °.

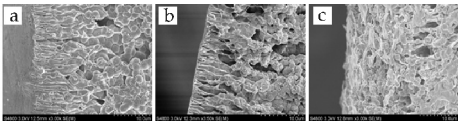
表 6 不同 PVA 浓度下膜的接触角

| PVA 浓度/% | 0     | 10 | 20   | 30   |
|----------|-------|----|------|------|
| 接触角/(°)  | 108.3 | 63 | 60.7 | 58.9 |

2.4 凝固浴温度对多孔膜的影响

如图 7 所示,当凝固浴温度较低时,随着凝固浴温度的增加,PVDF 膜的微孔由图 7(a)的指形微孔结构转变为图 7(b)的较大泡孔结构;当温度达到一定程度时,又会由较大泡孔结构变为图 7(c)的较为紧密的海绵微孔结构.

当温度升高时,DMF 与 H<sub>2</sub>O 的交换速率加快,形成了大泡孔结构.随着温度的不断升高,PVDF 的溶解性、可塑性也同时提高,当温度上升到一定程度后,PVDF 的溶解性起主导作用.这样,越是高温凝固,凝固速率就越缓慢,成为缓慢凝固.因此,此时便形成了较为致密的海绵状微孔结构.



(a)25 °C (b)30 °C (c)45 °C

图 7 凝固浴温度对多孔膜影响的 SEM 断面图

如表 7 所示,当凝固浴温度为 25 ℃ 时,PVDF 膜的拉伸强度为 2.76 MPa;当凝固浴温度为 40 ℃ 时,膜的拉伸强度达到最小,为 2.05 MPa;当凝固浴温度继续升高到 45 ℃ 时,膜的拉伸强度反而增大至 2.37 MPa.

凝固浴温度升高后,DMF 和 H<sub>2</sub>O 的双向扩散速度增加,形成了大泡孔结构.当温度升高到一定程度时,PVDF 的溶解性、可塑性也得到了提高,且成为主导作用.这样,越是凝固温度高,凝固速率就越缓慢.而缓慢凝固导致了细小微孔结构,使得膜的拉伸强度较大.

表 7 不同凝固浴温度下膜的拉伸强度

|          |      |      |      |      |
|----------|------|------|------|------|
| 凝固浴温度/℃  | 25   | 30   | 40   | 45   |
| 拉伸强度/MPa | 2.76 | 2.53 | 2.05 | 2.37 |

如表 8 所示,随着凝固浴温度的增加,PVDF 微滤膜的水接触角无明显递变规律.因此,PVDF 微滤膜的亲水性受凝固浴温度的影响较小.

表 8 不同凝固浴温度下膜的接触角

|         |      |      |      |
|---------|------|------|------|
| 凝固浴温度/℃ | 20   | 30   | 40   |
| 接触角/(°) | 71.4 | 65.2 | 68.3 |

3 结论

PVDF 膜的微孔结构受凝固浴中 DMF 浓度、铸膜液中 PVDF 浓度、凝固浴温度和外来添加剂等因素的影响.

当凝固浴中 DMF 浓度增大时,微孔结构变小;当铸膜液中 PVDF 浓度增大时,微孔长度变小;当凝固浴中 PVA 浓度增大时,PVDF 微球尺寸也随之增大;当凝固浴温度增大时,微孔结构变大,但当温度上升到一定程度后,PVDF 的溶解性起到主导作用,其凝固速率变缓,反而形成了较为致密的海绵状微小孔结构.

参考文献

[1] Guo dong Kang, Yi ming Cao. Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes; A review[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463: 145-

165.

[2] A. Bottino, G. Capannelli, O. Monticelli, et al. Poly(vinylidene fluoride) with improved functionalization for membrane production[J]. Journal of Membrane Science, 2000, 166: 23-29.

[3] Lei Wang, Kai Pan, Li Li, et al. Surface hydrophilicity and structure of hydrophilic modified PVDF membrane by nonsolvent induced phase separation and their effect on oil/water separation performance [J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2014, 53(15): 6 401-6 408.

[4] 徐 俊,于水利,贾凌志,等. 改性聚偏氟乙烯超滤膜深度处理采油污水[J]. 中国给水排水, 2010, 26(1): 74-76.

[5] Sadhana Devi, Paramita Ray, Kripal Singh, et al. Preparation and characterization of highly micro-porous PVDF membranes for desalination of saline water through vacuum membrane distillation[J]. Desalination, 2014, 346: 9-18.

[6] S. Loeb, S. Sourirajan. High flow porous membranes for separating water from saline solutions[P]. US: 3133132, 1964-05-12.

[7] Fu Liu, N. Awanis Hashim, Yutie Liu, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375: 1-27.

[8] 陈天放,唐祖萍,梅 凯,等. 聚偏氟乙烯有机膜的共混改性及性能研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(11): 15-19.

[9] Y. W. Park, N. Inagaki. Surface modification of poly(vinylidene fluoride) film by remote Ar, H<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> plasmas [J]. Polymer, 2003, 44(5): 1 569-1 575.

【责任编辑:晏如松】

(上接第 22 页)

[5] 张世平,王照临,黄良莹. 菜籽油亚硫酸化[J]. 中国皮革, 1998, 27(2): 31-35.

[6] 杨建州,强西怀. 皮革化学品配方与生产工艺[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001: 185-192.

[7] 樊国栋. 低碘值鱼油氧化亚硫酸化新工艺的研究[D]. 咸阳: 西北轻工业学院, 1999.

[8] 马建中. 皮革化学品的合成原理与应用技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 277, 280-281.

[9] 周华龙. 皮革化学品[M]. 北京: 中国物资出版社, 1999: 390-391.

[10] 吕 斌. 改性菜籽油/蒙脱土纳米复合加脂剂的合成及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.

[11] 贝 蕾. 油脂化学与工艺学[M]. 5 版. 徐生庚, 裴爱泳.

北京: 中国轻工业出版社, 2001: 34-35.

[12] 高志晓,强西怀,樊国栋. 氧化亚硫酸化新工艺的研究 [J]. 中国皮革, 2002, 31(3): 8-11.

[13] 丁绍兰,罗晓民,周 越. 革制品分析检验[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 10-15, 331-333.

[14] 王学川,强西怀,丁其云,等. 菜油脂肪酸甲酯及其衍生物加脂特性研究[J]. 皮革化工, 1995, 13(4): 6-10.

[15] 兰云军,谷雪贤. 氧化亚硫酸化植物油的研制[J]. 西部皮革, 2003, 26(6): 39-41.

[16] 强西怀,樊国栋,李晓星. 结合型氧化亚硫酸化菜油加脂剂的制备与性能[J]. 精细化工, 2002, 19(6): 346-349.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0028-04

# 多孔锆改性蒙脱土的制备及吸铬性能研究

马宏瑞, 郭颖艳

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**将锆改性蒙脱土通过凝胶注模的方法成型,在成型过程中加入聚苯乙烯球形形成多孔结构,制得 4 种多孔改性蒙脱土.结果表明,吸附剂内部形成直径约为 1~1.2 mm 的圆孔,增大了多孔改性蒙脱土与废水的接触面积,当 Zr : MMT=1 : 5 时,成型后的多孔改性蒙脱土吸附剂的收缩率最小为 30.27%,孔隙率最大为 85.04%,对 Cr(Ⅲ)的吸附性能最好,吸附量为 10.01 mg/g.

**关键词:**锆; 改性蒙脱土; 吸铬

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

## Preparation and adsorption for Cr(Ⅲ) of porous Zr modified MMT

MA Hong-rui, GUO Ying-yan

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

**Abstract:**The four kinds of porous modified montmorillonite was prepared using gelcasting, and adding polystyrene balls to form porous structure. Results show that the inside of four porous modified montmorillonite holes with diameter of about 1 to 1.2 mm,increasing the contact area with wastewater. When Zr : MMT = 1 : 5, porous modified montmorillonite has a minimum shrinkage of 30.27%,maximum porosity of 80.94%, the best adsorption capacity of 10.01 mg/g.

**Key words:**Zr; modified MMT; adsorption of Cr(Ⅲ)

### 0 引言

铬鞣法广泛应用于制革工业,铬鞣中能与皮胶原结合达到鞣制效果的铬大约有 90%,仍有约 10%的铬未被吸收、固定.因此,重金属铬是制革工业所排放的废水和污泥中的主要污染物质<sup>[1]</sup>.铬鞣废水的处理方法很多,碱沉淀法由于其工艺成熟、适应性广泛等优点,是目前应用最广泛的方法.但常规碱沉淀处理后的鞣制废水中铬含量在 2~10 mg/L,不能达到国家规定的排放标准<sup>[2,3]</sup>.对于残余的低浓度铬,吸附法以其成本低廉、运行方式简便、环境亲和度良好等优点而被广泛应用<sup>[4]</sup>.蒙脱

土作为一种硅酸盐结构的天然矿物,是一种很好的吸附剂. Tie Li<sup>[5]</sup>、Daimei Chen<sup>[6]</sup>、Jianbing Zhou<sup>[7]</sup>等均研究了不同物质改性蒙脱土后对铬的吸附.

锆是优良的重金属吸附剂,经常与其他有机物或无机载体配合后制成载体吸附材料<sup>[8,9]</sup>. Krishna G Bhattacharyya 等<sup>[10]</sup>采用 ZrO<sub>2</sub> 插层改性蒙脱土,大大提高了蒙脱土的比表面积.但上述改性吸附剂多为粉体,如用于实际废水处理工艺中,吸附后不易与废水分离,容易流失,吸附剂利用率下降,为解决粉体吸附剂易流失的问题,可将粉体吸附剂成型.林永波等人采用聚乙烯醇-海藻酸钠凝胶球作为吸附剂,对废水中无机磷的去除率可达

\* 收稿日期:2015-11-21

基金项目:国家自然科学基金项目(21177079)

作者简介:马宏瑞(1963—),男,山西太原人,教授,博士,研究方向:化工污染治理及资源化利用



90%<sup>[11]</sup>. 余佳等利用聚乙烯醇作为包埋剂,制备了蒙脱土颗粒吸附剂,并研究其对水中氨氮的吸附效果<sup>[12]</sup>. 凝胶注模<sup>[13,14]</sup>工艺还鲜少用于制备多孔吸附材料. 本研究拟采取凝胶注模的方法将铅改性蒙脱土成型,制成多孔块状蒙脱土吸附剂,有效解决了工业应用中粉体易流失的问题.

1 实验部分

1.1 多孔改性蒙脱土的制备

将一定比例的  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  和钠基蒙脱土溶于 20 mL 去离子水中,搅拌均匀后静置陈化 18 h,再将 6.1 g 单体丙烯酰胺、0.625 g 交联剂  $\text{N},\text{N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺、0.625 mL 分散剂聚丙烯酸铵盐溶解到 5 mL 水中,再加入铅-蒙脱土浸渍液中,搅拌均匀. 依次加入 30 mL 聚苯乙烯微球,微球的直径约为 1.0~1.2 mm,1.25 g 起泡剂月桂醇硫酸酯 TEA 盐,0.014 5 g 引发剂过硫酸铵,2 滴催化剂  $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基乙二胺. 搅拌均匀后,将浆料均匀致密的填充到  $\phi=4.5\text{ cm}$ , $H=1.7\text{ cm}$  的圆柱形模具中,在 50 °C 下干燥后烧结. 烧结温度为从室温以 5 °C/min 升温到 380 °C,在 380 °C 保温 6 h,再以 2 °C/min 升温到 600 °C,在 600 °C 保温 2 h,随炉冷却,制得多孔改性蒙脱土,成型流程图如图 1 所示.

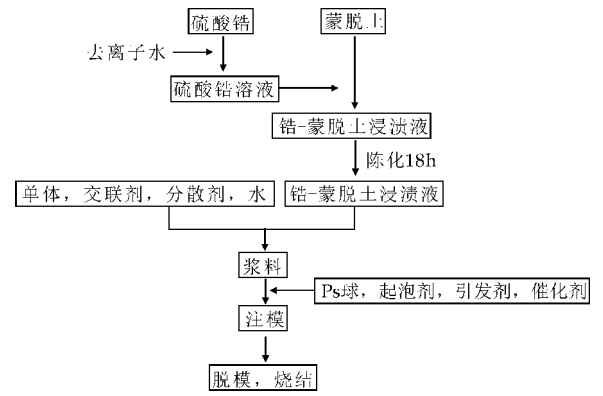


图 1 铅改性蒙脱土凝胶注模成型流程图

1.2 多孔改性蒙脱土的结构表征

1.2.1 收缩率

本实验的收缩率采用体收缩率进行表征. 分别测量样品烧结前后的直径和高度,烧结前样品的体积为 27.02 cm<sup>3</sup> 计算体积,则样品的收缩率  $S$  可用下式计算:

$$S = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中: $S$  表示收缩率,%; $V_0$  表示烧结前样品的体积,cm<sup>3</sup>;  $V$  表示烧结后样品的体积,cm<sup>3</sup>.

1.2.2 孔隙率

样品孔隙率是根据表观密度计算的<sup>[13,14]</sup>,具

体的计算方法如下:

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{2}$$

$$p = (1 - \frac{\rho}{\rho_0}) \times 100\% \tag{3}$$

式(2)~(3)中: $\rho$  表示样品的表观密度,g/cm<sup>3</sup>;  $m$  表示样品的质量,g;  $v$  表示烧结后样品的体积,cm<sup>3</sup>;  $p$  表示样品的孔隙率,%;  $\rho_0$  表示改性蒙脱土的表观密度,g/cm<sup>3</sup>.

1.2.3 X 射线衍射(XRD)表征

采用日本理学公司 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪测定样品的层间距,Cu 靶  $K\alpha$  线、加速电压 40 kV、管流 40 mA、扫描速度 8 °/min,分析吸附剂的层间距.

1.2.4 SEM 分析

采用美国 FEI Q45 环境扫描电子显微镜观察样品的表观形貌,二次电子成像,加速电压 30 kV.

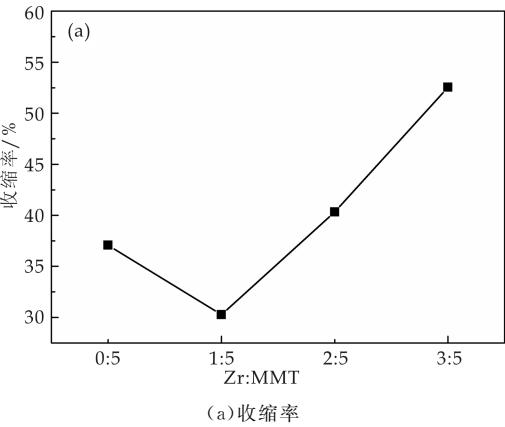
1.3 多孔改性蒙脱土的吸附性能

取一定量的多孔改性蒙脱土吸附剂于 200 mL  $\text{Cr}(\text{III})$  为 10 mg/L 的铬液中,60 °C 搅拌 1 h,离心,根据 GB7466-1987 二苯酰胺二肼风光光度法测定上清液中的  $\text{Cr}(\text{III})$  浓度.

2 结果与讨论

2.1 不同  $\text{Zr}:\text{MMT}$  对多孔改性蒙脱土收缩率和孔隙率的影响

图 2 为不同  $\text{Zr}:\text{MMT}$  对多孔改性蒙脱土收缩率和孔隙率的影响. 随着  $\text{Zr}$  含量的增大,多孔改性蒙脱土的收缩率随之增大,但孔隙率减小. 当  $\text{Zr}:\text{MMT}=1:5$  时,收缩率达到最小值为 30.27%. 孔隙率达到最大值 85.04%. 多孔改性蒙脱土的收缩性能是由于蒙脱土自身具有吸水膨胀性能,单元层间能吸附和排放水分子. 配制浆料时蒙脱土吸水膨胀,烧结后水分蒸发,蒙脱土收缩,外加离子会抑制钠基蒙脱土的膨胀<sup>[15]</sup>,同一种离子而言,铅浓度越大,晶层间膨胀量越大,收缩率越大,成型后的体



(a) 收缩率

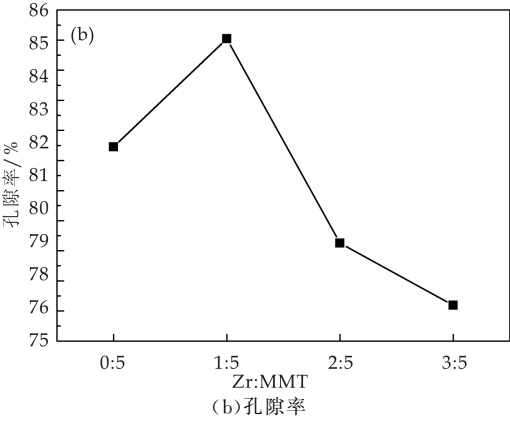


图 2 不同 Zr : MMT 对多孔改性蒙脱土收缩率和孔隙率的影响

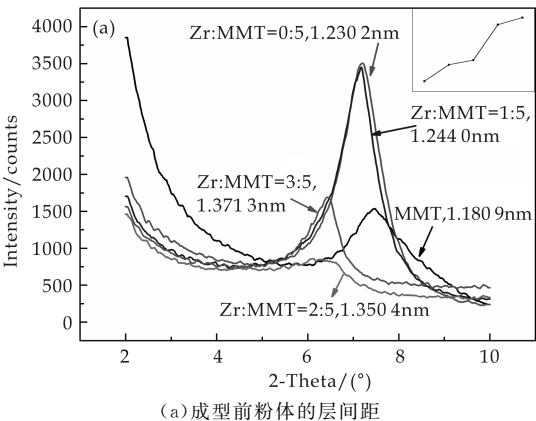
积越小,孔隙率越小.当 Zr : MMT=1 : 5 时,多孔改性蒙脱土的收缩率最小,成型后的体积最大,故其孔隙率最大,透水性增强,与废水的接触面积也相应最大,最利于吸附反应的进行.

2.2 多孔改性蒙脱土的 XRD 和表观形貌

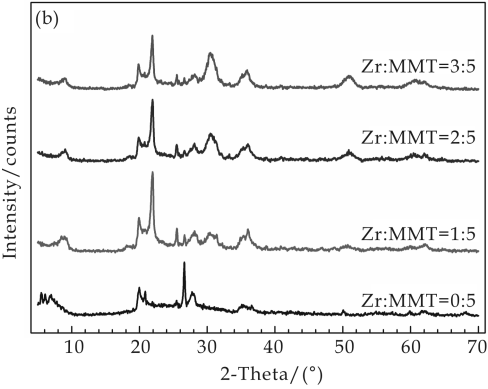
图 3 为不同 Zr : MMT 的多孔改性蒙脱土的 XRD.由图 3(a)可以看出,随着锆含量增大,成型后多孔改性蒙脱土的  $2\theta$  逐渐向左移动,层间距逐渐增加,分别增加了 0.049 nm、0.063 1 nm、0.169 5 nm、0.190 4 nm.图 3(b)中,经过煅烧,Zr : MMT 为 1 : 5、2 : 5 和 3 : 5 的样品,均出现  $\text{ZrO}_2$  的特征衍射峰( $2\theta=28.1^\circ$ 、 $31.4^\circ$ ).但图 3(c)中,成型后的锆改性多孔蒙脱土,(001) 面层间距( $d_{001}$ )均有不同程度的减小,Zr : MMT=1 : 5 时,多孔改性蒙脱土的  $d_{001}$  最大为 0.983 9 nm ,Zr : MMT=3 : 5 时,多孔改性蒙脱土的  $d_{001}$  最小为 0.975 2 nm,未改性的蒙脱土烧结后的层间距较大,为 1.23 89 nm.

蒙脱土晶层间以范德华力结合,键能较弱.水分子能够进入晶层间,使晶层键断裂、层间距增加<sup>[16]</sup>.所以当 Zr : MMT=0 : 5 时,蒙脱土的层间距也有增加.在锆改性过程中,锆的羟基阳离子与蒙脱土层间可交换的阳离子进行交换,这些阳离子平衡了硅氧四面体上所带的负电荷,同时由于层间溶剂的作用下可以剥离,分散成更薄的单晶片,导致层间距增大.500℃时,Zr 会转化为稳定的  $\text{ZrO}_2$ <sup>[17,18]</sup>.600℃烧结可能是导致层间的  $\text{ZrO}_2$  颗粒长大,致使蒙脱土的层状结构受到破坏.

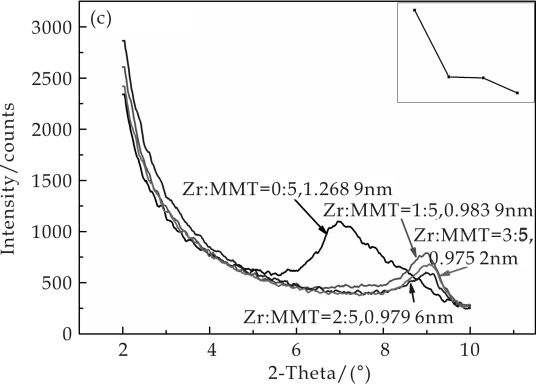
图 4 为不同 Zr : MMT 对多孔改性蒙脱土表观形貌的影响.由图 4 中可以看出,5 种制备的多孔改性蒙脱土均可形成多孔结构,吸附剂内部是直径约为 1.0~1.2 mm 左右的空心球.球的形成是由于在浆料中加入聚苯乙烯球,聚苯乙烯球表面被蒙脱土及一些有机物包裹,在烧结过程中聚苯乙烯球及有机物被分解,改性蒙脱土仍在,烧结完后球



(a)成型前粉体的层间距

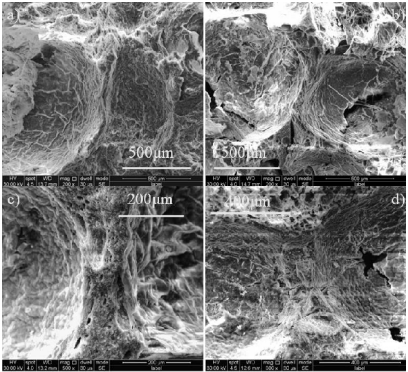


(b)成型后多孔改性蒙脱土的物相



(c)成型后多孔改性蒙脱土的层间距

图 3 不同 Zr : MMT 对多孔改性蒙脱土层间距的影响



(a) Zr : MMT=0 : 5 (b) Zr : MMT=1 : 5 (c) Zr : MMT=2 : 5 (d) Zr : MMT=3 : 5

图 4 不同 Zr : MMT 对多孔改性蒙脱土表观形貌的影响

所在的位置便形成空心球,表面的改性蒙脱土作为支撑形成多孔结构.图 5(a)、(b)中,聚苯乙烯球之间的球壁比较薄,图 5(c)、(d)的球壁比较厚,可能是由于搅拌过程聚苯乙烯球分散的不均匀导致的.

2.3 不同 Zr : MMT 对吸附性能的影响

图 5 为不同 Zr : MMT 对多孔改性蒙脱土吸附量的影响.锆改性后,多孔改性蒙脱土的吸附量由原来的 9.41 mg/g 分别增加到 10.01 mg/g、9.97 mg/g 和 9.68 mg/g,而且随着锆含量的增大,多孔改性蒙脱土对 Cr(Ⅲ)的吸附量不断减小.当 Zr : MMT = 1 : 5 时,多孔改性蒙脱土对 Cr(Ⅲ)的吸附量最大.

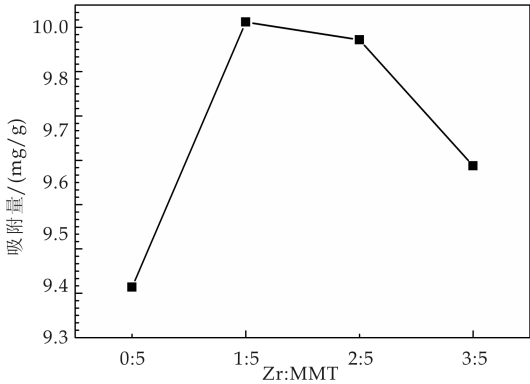


图 5 不同 Zr : MMT 对多孔改性蒙脱土吸附量的影响

3 结论

在制备的五种多孔改性蒙脱土中,锆或铝改性均能有效地增大蒙脱土的层间距,但成型后烧结的过程中又使层间距有一定程度的减小.由于烧结过程中聚苯乙烯球的挥发,吸附剂内部形成直径约为 1.0~1.2 mm 的圆孔.大大增大了多孔改性蒙脱土与废水的接触面积,同时由于孔的存在,废水与多孔改性蒙脱土的接触面积增大.锆改性的蒙脱土通过凝胶注模成型后具有更好的收缩率、孔隙率和吸附 Cr(Ⅲ)的性能.成型最优的锆与蒙脱土的比例为 Zr : MMT = 1 : 5,此时成型后多孔改性蒙脱土的收缩率最小为 30.27%,孔隙率最大为 80.94%,对 Cr(Ⅲ)的吸附性能最好,吸附量为 10.01 mg/g.可见,将多孔改性蒙脱土吸附剂用于处理碱沉淀后的低浓度鞣制废水是可行的,出水达到国家规定的排放标准.

参考文献

[1] 熊 珊,熊道文.皮革废水处理技术分析[J].广州化工,2014,42(4):35-37.

[2] 张光明,张锡辉,方建德,等.皮革含铬废水加碱处理研究[J].环境污染治理技术与设备,2003,4(5):90-92.

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

[4] Qianqian Zhong, Qinyan Yue, Qian Li, et al. Removal of Cu(II) and Cr(VI) from wastewater by an amphoteric sorbent based on cellulose-rich biomass[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 111(20):788-796.

[5] Tie Li, Jianfeng Shen, Shutong Huang, et al. Hydrothermal carbonization synthesis of a novel montmorillonite supported carbon nanosphere adsorbent for removal of Cr(VI) from waste water[J]. Applied Clay Science, 2014, 93(5):48-55.

[6] Daimei Chen, Wa Li, Yanru Wu, et al. Preparation and characterization of chitosan/montmorillonite magnetic microspheres and its application for the removal of Cr(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 221(4):8-15.

[7] Jianbing Zhou, Pingxiao Wu, Zhi Dang, et al. Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(3):1 035-1 044.

[8] Jung K T, Bell A T. The effects of synthesis and pretreatment conditions on the bulk structure and surface properties of zirconia[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, 163(1-2):27-42.

[9] Darban A K, Kianinia Y, Taheri Nassaj E. Synthesis of nano-alumina powder from impure kaolin and its application for arsenite removal from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Health Sciences & Engineering, 2013, 11(1):19-30.

[10] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 50(3):388-397.

[11] 林永波,谢新宇,蔡体久.聚乙烯醇-海藻酸钠凝胶球去除废水中无机磷的研究[J].环境科学与技术,2009,32(10):25-29.

[12] 余 佳.蒙脱土颗粒吸附剂制备及其吸附水中氨氮的试验研究[D].武汉:武汉理工大学,2005.

[13] 张秀丽,贾广成,贾 贤,等.凝胶注模成型法制备多孔铝及其性能研究[J].功能材料,2010(S3):401-405.

[14] Haibo Wu, Zhengren Huang, Gang Wang, et al. Alumina heat insulator through poring mechanisms[J]. Applied Ceramic Technology, 2014, 11(6):1 061-1 067.

[15] 刘向君,刘 锟,苟绍华,等.钠蒙脱土晶层间膨胀影响因素研究[J].岩土工程学报,2013,35(12):2 342-2 345.

[16] 刘剑锋.柱撑蒙脱土的合成及吸附性能研究[D].天津:天津大学,2006.

[17] 熊 健,陈 鹏,付昭浩,等.掺杂/改性蒙脱土的研究进展及应用[J].广州化工,2014,42(19):6-8.

[18] 马宏瑞,马 秀. Zr、Al、Ti 复合氧化物的制备及其对 EDTA-Cr 的吸附性能研究[J].化工新型材料,2013,41(12):98-101.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0032-05

# 黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附机制初探

范春辉, 周 冉, 高雅琳, 贺 磊

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**通过吸附动力学和吸附等温线研究了黄土源粘土矿物对氯吡硫磷的吸附行为,并结合 X 射线衍射光谱(XRD)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)初步探讨了氯吡硫磷的吸附机制. 结果表明:黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附过程符合准二级动力学方程,反应初始阶段(30 min 内)吸附速率较快,之后趋于变缓,反应控速步骤可能为化学吸附;Langmuir 等温线方程可以更好地描述反应过程,吸附过程涉及单分子层的物理吸附. 反应后,粘土矿物晶层间距 d001 增大,证明了氯吡硫磷分子可能与粘土矿物表面发生反应;-OH 特征峰略有偏移(从 3 614 cm<sup>-1</sup>移动至 3 620 cm<sup>-1</sup>),这可能是由于-OH 与氯吡硫磷分子结构中的 O 形成氢键. 黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附过程兼具物理吸附和化学吸附的贡献,本研究结果对于场地修复工作具有参考价值.

**关键词:**粘土矿物; 氯吡硫磷; 吸附机制; 黄土  
**中图分类号:**O647.3      **文献标志码:**A

## Adsorption mechanism of chlorpyrifos on clay minerals derived from loess

FAN Chun-hui, ZHOU Ran, GAO Ya-lin, HE Lei

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

**Abstract:** The adsorption kinetics and isotherms were used to reveal the removal behavior of chlorpyrifos on clay minerals derived from loess, and X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) were applied to investigate the adsorption mechanism. The results showed: the reaction fit better the pseudo-second order kinetic equation, the adsorption process is faster at the beginning of 30 min, and then decreases gradually; the chemical adsorption effect might be the key procedure. The Langmuir isotherm is more effective to describe the reaction, and the physical adsorption effect might be involved. The inter-lamellar spacing value of d001 increases after the adsorption process, which might be the evidence of surface reaction between clay minerals and chlorpyrifos molecules. The adsorption peak of -OH moves from 3 614 cm<sup>-1</sup> to 3 620 cm<sup>-1</sup>, and it might be caused by the hydrogen-bonding interaction between -OH and oxygen atom in chlorpyrifos molecules. The physical and chemical adsorption effect plays an important role in the adsorption process of

\* 收稿日期:2015-10-25  
基金项目:中国博士后科学基金面上项目(2012M511968); 陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0474)  
作者简介:范春辉(1982—),男,黑龙江汤原人,讲师,博士,研究方向:污染环境生态修复技术



chlorpyrifos on clay minerals derived from loess, significant for site remediation.

**Key words:** clay minerals; chlorpyrifos; adsorption mechanism; loess

## 0 引言

随着我国农业生产的提速以及工业产能的升级,土壤污染日趋呈现出污染范围广、污染负荷大、污染类型多样化等特点<sup>[1]</sup>.据保守估计,我国每年因土壤污染导致粮食减产 100 亿 Kg 以上,直接经济损失数百亿元.农药污染是典型的面源污染,其存在极易导致生态关系失衡,严重干扰农业生产的可持续发展<sup>[2]</sup>.其中,氯吡硫磷是土壤中具有代表性的广谱有机磷杀虫剂,是目前全球生产和销售最大的农药品种之一.现阶段,对于氯吡硫磷的相关研究主要集中在生物毒性、药效评估、残留检测等方面,尚缺少氯吡硫磷与土壤组分间环境行为的相关研究<sup>[3]</sup>.

黄土是多孔性具柱状节理的黄色粉性土,广泛分布于我国西北(半)干旱地区.我国的黄土区是全球生态系统的重要组成部分,研究体系中典型污染物的环境化学行为与过程具有特殊的理论意义<sup>[4]</sup>.粘土矿物是存在于所有类型土壤中的代表性组分,具有优良的粒度分布和结构特点,对污染物的迁移转化过程贡献较大.

前期,本课题组对黄土粘土矿物的官能团(FT-IR)、晶型(XRD)、微观形貌(SEM)、孔隙结构(BET)等指标进行了深入分析<sup>[5]</sup>,本文则重点探讨黄土粘土矿物与氯吡硫磷的结合行为和规律,力图为后续的场地修复研究提供基本依据.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

电子天平(TE124S 型,赛多利斯);紫外可见分光光度计(UV-2600 型,尤尼柯);恒温振荡箱(ZD-85 型,常州国华);X 射线衍射仪(D/max2200PC 型,Rigaku);傅里叶变换红外光谱仪(VECTOR-22 型,Bruker).

KBr 为光谱纯,其余化学试剂均为分析纯,实验用水为桶装纯净水.

### 1.2 实验方法

实验用黄土采自陕西科技大学教学区南侧树林草坪植被带,分别去除黄土碳酸盐和有机质后,再将纯净水洗涤后的混合物烘干,即得黄土粘土矿物样品.

(1)以石油醚为溶剂,配制浓度为 50 mg/L 的氯吡硫磷溶液.将 0.10 g 粘土矿物置于三角瓶中,向其中加入 200 mL 的氯吡硫磷溶液;将三角瓶用保鲜膜封口放入恒温摇床中振荡,其中温度为 25 ℃、摇床转速为 150 r/min、反应时间为 3 h;将不同时间点获得的溶液样品过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜后测定其吸光度,明确其吸附动力学特性.其它浓度和温度的吸附动力学特性已在本课题组的其它文章中有所体现,本文则不再重复.

(2)配制浓度分别为 0 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L、40 mg/L、50 mg/L、60 mg/L、70 mg/L、80 mg/L、90 mg/L 的氯吡硫磷-石油醚溶液,将 0.03 g 粘土矿物置于三角瓶中,向其中加入 20 mL 氯吡硫磷溶液;将三角瓶放入恒温摇床中振荡,其中温度为 25 ℃、摇床转速为 150 r/min、反应时间为 24 h;将反应结束获得的溶液样品过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜后测定其吸光度,明确其吸附等温线特性.其它温度条件下的吸附等温线特性已在本课题组的其它文章中有所体现,本文则不再重复.

(3)X 射线衍射分析采用 Cu K $\alpha$  射线,其扫描范围为 2°~10°,扫描速率为 8°/min、管压/管流为 40 kV/40 mA.使用 MDI Jade5.0 分峰,将无定型区散射与各晶面衍射峰分开;采用 KBr 压片法分析吸附氯吡硫磷前后的黄土粘土矿物样品,其扫描范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,黄土粘土矿物与 KBr 的质量比约为 1:200.

### 1.3 分析方法与质量控制

氯吡硫磷检测方法为本课题组建立的紫外可见分光光度法,波长为 292.5 nm,标准曲线方程为  $y=0.009\ 2x-0.002\ 6$ <sup>[6]</sup>.所有玻璃器皿使用前均经 10%  $\text{HNO}_3$  浸泡 24 h,再经纯净水洗净后备用.实验时每个样品做 3 个平行,每个样品测定 3 次,以平均值为结果.采用 Origin 软件进行数据处理和绘图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附动力学

黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附动力学曲线如图 1 所示.由图 1 可知,在反应初始阶段的 30 min,粘土矿物对氯吡硫磷的吸附量迅速增加;之后的吸附速率逐渐变缓,吸附量变化不大,并在 60

~70 min 左右达到吸附过程的初步平衡。

造成这种现象的原因是由吸附行为的本质属性决定的,其吸附过程可以分为两个阶段:第一阶段为快速的表面吸附过程,主要为吸附质分子从溶液体系扩散至吸附剂表面的动态过程.这一阶段吸附剂表面活性位点较多、吸附质浓度较低,溶液体系的吸附质分子可以轻易地扩散到吸附剂表面;随着吸附过程的进行,吸附剂表面的剩余位点减少,同时吸附剂表面和溶液体系的吸附质浓度差逐渐缩小,吸附质分子需要克服较大阻力“渗透”到吸附剂内部,此为第二阶段,是一个缓慢、长期的反应过程<sup>[7]</sup>.

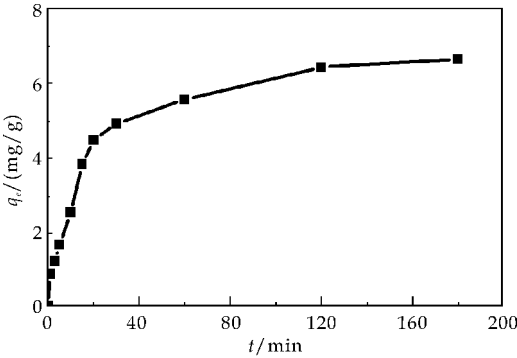


图 1 黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附动力学

采用准一级(公式(1))和准二级(公式(2))动力学方程深度剖析吸附过程的动力学属性,其相关公式如下<sup>[8]</sup>:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \tag{1}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{2}$$

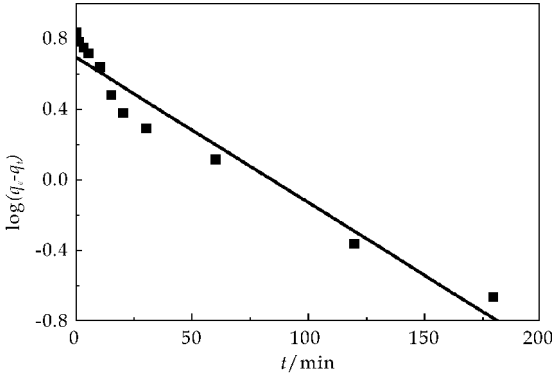
式(1)~(2)中: $q_e$  和  $q_t$  分别为平衡吸附量和  $t$  时刻吸附量(mg/g); $t$  为反应时间(min); $k_1$  和  $k_2$  分别为准一级和准二级动力学常数。

黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附动力学结果如表 1 和图 2 所示.结果表明:准二级动力学方程能够更好地描述氯吡硫磷的吸附过程,拟合系数  $R^2$  为 0.993;由准二级动力学方程计算得到的  $q_{cal}$  与实测吸附量更加接近.这说明吸附过程为准二级反应,吸附过程的控速步骤可能为化学吸附<sup>[9]</sup>.

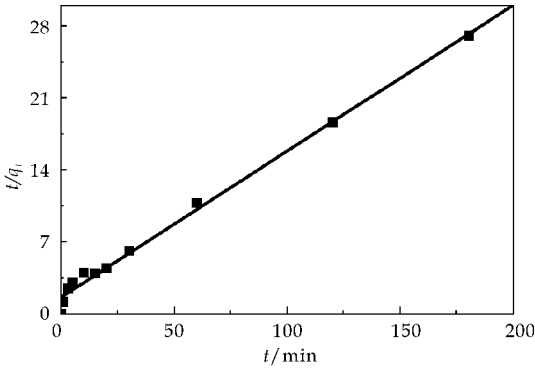
表 1 黄土粘土矿物对氯吡硫磷吸附过程的动力学参数

| 准一级动力学方程 |           |       | 准二级动力学方程 |           |       |
|----------|-----------|-------|----------|-----------|-------|
| $k_1$    | $q_{cal}$ | $R^2$ | $k_2$    | $q_{cal}$ | $R^2$ |
| 0.018 9  | 4.92      | 0.949 | 0.011 8  | 7.04      | 0.993 |

注: $q_{cal}$  为最大理论吸附值



(a) 准一级动力学



(b) 准二级动力学

图 2 黄土粘土矿物对氯吡硫磷吸附的准一级和准二级动力学

2.2 吸附等温线

黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附等温线如图 3 所示.由图 3 可知,随着氯吡硫磷浓度的升高,黄土粘土矿物对其平衡吸附量  $q_e$  也逐渐增加,这主要源于氯吡硫磷分子的浓度差驱动力效应;在氯吡硫磷初始浓度为 90 mg/L 时,粘土矿物对氯吡硫磷的吸附量达到 9.38 mg/g.

菲克定律认为:大多数情况下的扩散行为总是自高浓度向低浓度进行;浓度梯度差越大,扩散通量越大<sup>[10,11]</sup>.但从图 3 曲线走势看出,氯吡硫磷浓度的持续升高对吸附量增加的贡献度逐步降低,这可能导致氯吡硫磷去除率下降.故在实际操作中,要综合考虑吸附量和去除率的参数优化。

为了进一步揭示吸附过程的等温线特性,引入 Langmuir(公式(3)和(4))和 Freundlich(公式(5))方程进行拟合,其相关公式如下<sup>[12]</sup>:

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \tag{3}$$

$$R_L = \frac{1}{1 + b c_0} \tag{4}$$

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log c_e \tag{5}$$

式(3)~(5)中: $R_L$  为分离因子; $q_e$  和  $q_m$  分别

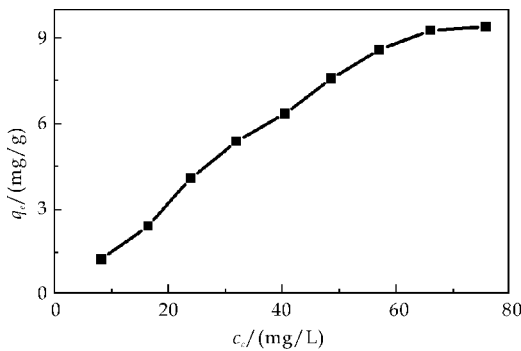


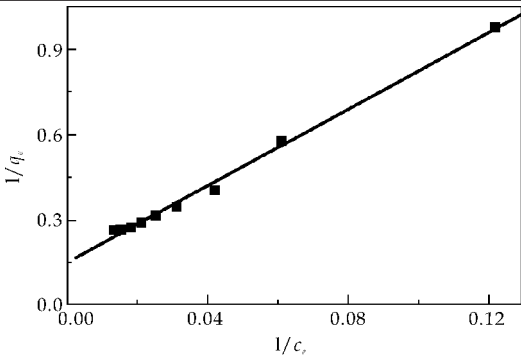
图 3 黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附等温线

为平衡吸附量和最大吸附量 (mg/g);  $c_e$  为平衡浓度 (mg/L);  $b$ 、 $k_f$  和  $n$  为特征常数。

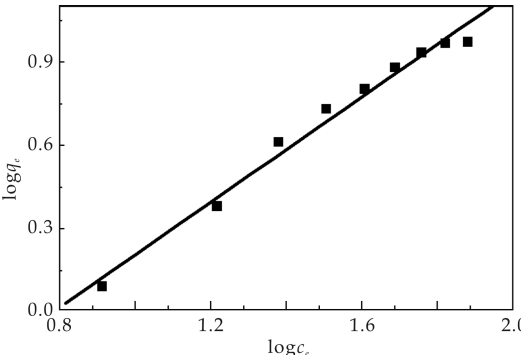
黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附等温线结果如表 2 和图 4 所示。结果表明:Langmuir 和 Freundlich 方程都能较好地描述氯吡硫磷的吸附过程;相比之下,Langmuir 方程的拟合系数更高( $R^2$  为 0.995),推测吸附过程可能以单分子层的物理吸附为主;此外,黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附参数  $n$  大于 1,表明吸附过程为优惠吸附<sup>[13]</sup>。

表 2 黄土粘土矿物对氯吡硫磷吸附过程的等温线参数

| Langmuir 方程 |         |       | Freundlich 方程 |       |       |
|-------------|---------|-------|---------------|-------|-------|
| $q_m$       | $b$     | $R^2$ | $n$           | $k_f$ | $R^2$ |
| 9.53        | 0.015 6 | 0.995 | 1.049         | 0.177 | 0.983 |



(a)Langmuir 等温线



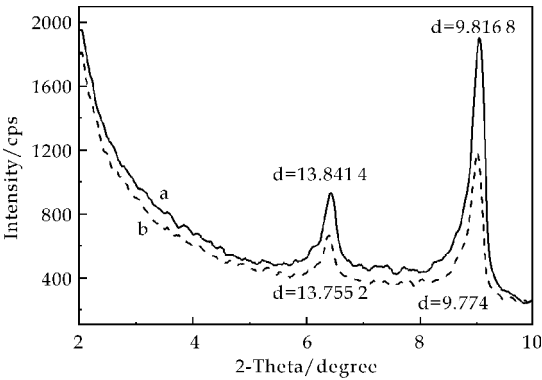
(b)Freundlich 等温线

图 4 黄土粘土矿物对氯吡硫磷吸附的 Langmuir 和 Freundlich 等温线

2.3 XRD 分析

吸附氯吡硫磷前后黄土粘土矿物的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可知,吸附反应后,黄土粘土矿物内层空间间距  $d_{001}$  有所增大,但增幅不明显,这说明氯吡硫磷分子并没有实质性进入粘土矿物内层产生内键结合,而主要是在粘土矿物表面发生了反应效应。通常认为,粘土矿物对农药离子团或分子的吸附作用主要归功于电荷不平衡的巨大表面,吸附能力的大小则取决于农药分子表面活性基团数量以及表面电荷密度<sup>[14]</sup>。

同时,粘土矿物的自由孔径也是影响吸附效能的重要因子。如果被吸附的农药离子团或分子直径大于粘土矿物的自由孔径,离子团或分子将难以渗入粘土矿物内表面,导致吸附作用主要发生在外表面,吸附量随之降低。吸附动力学(章节 2.1 所述)和吸附等温线(章节 2.2 所述)的实测结果也表明黄土粘土矿物对氯吡硫磷的吸附量不高,其 XRD 结果能在一定程度上为之提供解释证据。



a:吸附后; b:吸附前

图 5 吸附前后黄土粘土矿物的 XRD 图谱

2.4 FT-IR 分析

吸附氯吡硫磷前后黄土粘土矿物的 FT-IR 图谱如图 6 所示。研究发现:在黄土粘土矿物原样(如图 6(b)所示)中,3 614  $\text{cm}^{-1}$  处的弱峰为高岭石晶格铝氧八面体—OH 伸缩振动峰<sup>[15]</sup>;3 474~3 419  $\text{cm}^{-1}$  区间吸收带鉴定为粘土矿物层间吸附水和自由水中—OH 伸缩振动;1 020  $\text{cm}^{-1}$  处的强峰源于 Si—O 键的伸缩振动;789  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰为石英特征峰。

当吸附氯吡硫磷后(如图 6(a)所示),3 474~3 419  $\text{cm}^{-1}$  特征峰强明显下降;—OH 伸缩振动峰由 3 614  $\text{cm}^{-1}$  移动至 3 620  $\text{cm}^{-1}$  处,可能是一 OH 与氯吡硫磷分子结构中的 O 形成氢键;2 023  $\text{cm}^{-1}$  处亚胺盐特征峰的弱化可能是由于亚胺盐上





\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0037-03

# 摇摆鞋和慢跑鞋对足底压力分布影响的对比研究

汤运启<sup>1</sup>, 秦 蕾<sup>2</sup>, 徐娇萍<sup>1</sup>, 王幽幽<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 总后勤部军需装备研究所, 北京 100082)

**摘 要:**采用 Novel pedar-X 鞋垫式足底压力测试系统,对 10 名女大学生穿着摇摆鞋和普通慢跑鞋两种状态下分别进行足底压力测试. 对比分析峰值压强、峰值压力/体重、足底接触面积、压强-时间积分等测试指标的差异. 通过对比分析得出以下结论:(1)摇摆鞋和普通慢跑鞋的足底压力的各个测量指标分析表明,在脚趾区摇摆鞋的各项指标占整足的比重均大于普通慢跑鞋.(2)摇摆鞋和普通慢跑鞋足底分区的研究结果表明各项测试指标分别在 T1、T2-5、M2-3、MF 等区域存在显著差异.

**关键词:**摇摆鞋; 慢跑鞋; 足底压力分布  
**中图分类号:**TS943.1      **文献标志码:**A

## Comparative study of plantar pressure distribution on unstable shoes and running shoes

TANG Yun-qi<sup>1</sup>, QIN Lei<sup>2</sup>, XU Jiao-ping<sup>1</sup>, WANG You-you<sup>1</sup>

(1. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Quartermaster Equipment Institute of the General Logistics Department, Beijing 100082, China)

**Abstract:**In this paper, 10 female college students were participated in this study, planter pressure were tested under the condition of wearing unstable shoes and running shoes by using Novel pedar-X insole system. The parameters of peak pressure, ratio of max force and body weight, contact area and pressure time integral were analyzed with similarities and differences. Conclusions were the followings: (1) Each index of plantar pressure was analyzed and showed that every index accounts for the whole foot of unstable shoes were more than ordinary running shoes in the toe area. (2) Compared with the ordinary running shoes, each biomechanical parameter of unstable shoes with running shoes had significant difference only on the zone of T1, T2-5, M2-3 and MF.

**Key words:**unstable shoes; running shoes; plantar pressure distribution

0 引言

众所周知,穿鞋不当会导致足部变形甚至发生

病变,特别是爱穿高跟鞋的女性产生足部疾病的原因常常与长时间穿高跟鞋或者不合脚的鞋有关.足底压强过大会导致足底溃疡、应力性骨折、足底筋

\* 收稿日期:2015-10-25  
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1092); 国家级大学生创新创业训练项目(201510708158)  
作者简介:汤运启(1980—),男,河南商丘人,副教授,研究方向:鞋靴结构与功能、运动生物力学

膜炎、足跟骨刺、跖骨痛等<sup>[1,2]</sup>. 人体在行走时足底前掌负重过大会导致跖骨应力性骨折和跖骨痛,这在爱好运动的人群特别是跑步爱好者中时常发生,导致这些伤害的一个潜在原因就是足底前掌区域局部压力过大,因此减少此区域的足底压力可能是比较有效的改善手段<sup>[3,4]</sup>.



图 1 摇摆鞋

研究发现改变鞋子的设计可以显著改变足底特定区域的压力<sup>[5]</sup>. 如图 1 所示的摇摆鞋,其鞋底底面形状在前后方向呈弧线弯曲,在足底中部与地面接触,这和普通慢跑鞋的触地方式十分不同.

据厂家介绍,摇摆鞋具有运动中自由摇摆,帮助人体减肥、塑身、瘦腿、提臀、矫正身姿、减少膝盖腰部压力功能. 它可以强化肌肉神经系统,减少踝关节、髌关节等行走时引起的损伤. 摇摆鞋可以有效减少健康人群和患有跖骨痛的病患人群在行走时足底前掌区域的负荷,这方面已有相关报道<sup>[6-13]</sup>,但是这些研究论文关注的焦点在于摇摆鞋对人体下肢动力学、运动学和下肢肌肉活动的影响. 目前,摇摆鞋在行走时对足底压力的影响尚未见报道,为进一步探究摇摆鞋对足底压力分布的影响,本论文通过测试人体穿着摇摆鞋和普通慢跑鞋的各种足底压力参数,分析摇摆鞋和普通慢跑鞋在人体行走时的差异,为评判摇摆鞋的功能提供科学依据.

## 1 试验部分

### 1.1 试验对象

本实验的受试者为 10 名在校女大学生,年龄为 $(22.9 \pm 0.3)$ 岁,身高为 $(156.4 \pm 3.6)$ cm,体重为 $(49.5 \pm 5.0)$ kg,BMI 指数为 $(20.5 \pm 1.4)$ ,鞋码均为法国码 37 号,并且要求所有的受试者足部无病史,下肢无伤残史,理解本试验意图并签署同意书.

### 1.2 试验仪器

(1)德国 Novel pedar-X 鞋垫式足底压力测试系统,所采用压力鞋垫的鞋码大小根据受试者鞋码

选择法码 37 号,厚度为 1.2 mm,采样频率为 100 Hz,此系统能够实时记录动态足底压力的变化情况.

(2)英派斯跑步机,型号为 Sierra501,用于控制受试者的行走速度,以减少实验中由于行走速度带来的误差.

### 1.3 试验方法及数据分析

采用德国 Novel pedar-X 足底压力分析测试系统,受试者分别穿着摇摆鞋和普通慢跑鞋以 2.5 km/h 的速度在跑步机上进行足底压力测试.

为便于数据分析,将足底分为 T1(大拇趾区)、T2-5(第 2-5 脚趾区)、M1(第 1 跖骨区)、M2-3(第 2-3 跖骨区)、M4-5(第 4-5 跖骨区)、MF(足弓区)、H(足后跟区)七个区,分区情况如图 2 所示.

本试验分析的足底压力参数有峰值压力、峰值压强、足底接触面积、压强-时间积分等. 足底接触面积是指定区域在一次测量中压力所分布的面积大小<sup>[4]</sup>. 压强-时间积分反映足底压强的大小和累计时间的长短,通过分析它可以了解在相同时间内地面反作用力对足底的累积影响效应,从而判断鞋子对人体的影响情况<sup>[5]</sup>. 对采集的数据用统计学分析软件 SPSS17.0 进行分析,以得出摇摆鞋和普通慢跑鞋在足底压力方面的差异性.

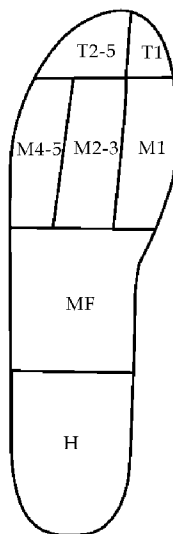


图 2 足底分区

## 2 结果与讨论

### 2.1 峰值压力/体重

由表 1 可知,在步行速度相同的情况下,摇摆鞋和普通慢跑鞋的足部峰值压力分布不同,两者相

比,在 T1 前者增加 12.64%;T2-5 前者增加 15.45%;M1(第 1 跖骨区)前者下降 14.91%;在 M2-3 前者下降 13.33%;M4-5 前者下降 4.97%;MF 前者增加 7.64%;H 前者下降 24.67%.

表 1 峰值压力与体重的比值

| 足底分区 | 慢跑鞋   | 摇摆鞋   | 差值     | 变化百分比/% |
|------|-------|-------|--------|---------|
| T1   | 0.123 | 0.141 | 0.018  | 12.64   |
| T2-5 | 0.117 | 0.138 | 0.021  | 15.45   |
| M1   | 0.348 | 0.303 | -0.045 | -14.91  |
| M2-3 | 0.361 | 0.318 | -0.042 | -13.33  |
| M4-5 | 0.187 | 0.178 | -0.009 | -4.97   |
| MF   | 0.412 | 0.446 | 0.034  | 7.64    |
| H    | 0.617 | 0.495 | -0.122 | -24.67  |

2.2 峰值压强

由表 2 可知,在步行速度相同的情况下,摇摆鞋和普通慢跑鞋的足部峰值压强分布不同,两者相比,在 T1 前者增加 3.79%;T2-5 前者增加 21.61%;M1 前者下降 30.88%;在 M2-3 前者下降 10.93%;M4-5 前者下降 14.77%;MF 前者下降 8.37%;H 前者下降 52.85%.

表 2 峰值压强 kPa

| 足底分区 | 慢跑鞋    | 摇摆鞋    | 差值     | 变化百分比/% |
|------|--------|--------|--------|---------|
| T1   | 252.25 | 262.19 | 9.938  | 3.79    |
| T2-5 | 102.50 | 130.75 | 28.25  | 21.61   |
| M1   | 305.25 | 233.22 | -72.03 | -30.88  |
| M2-3 | 205.50 | 185.25 | -20.25 | -10.93  |
| M4-5 | 176.75 | 154.00 | -22.75 | -14.77  |
| MF   | 129.50 | 119.50 | -10.00 | -8.37   |
| H    | 163.55 | 107.00 | -56.55 | -52.85  |

2.3 足底接触面积

由表 3 可知,摇摆鞋和普通慢跑鞋的足部接触面积分布不同,两者相比,从整足来看,前者增加 2.55%;从各个分区来看,T1 前者增加 3.40%;T2-5 前者增加 5.50%;M1 前者减少 0.93%;在 M2-3 前者减少 1.67%;M4-5 前者减少 2.74%;MF 前者增加 4.92%;H 前者减少 1.29%.

表 3 接触面积 cm<sup>2</sup>

| 足底分区 | 慢跑鞋   | 摇摆鞋   | 差值    | 变化百分比/% |
|------|-------|-------|-------|---------|
| T1   | 3.58  | 3.71  | 0.13  | 3.40    |
| T2-5 | 7.81  | 8.26  | 0.45  | 5.50    |
| M1   | 10.19 | 10.10 | -0.09 | -0.93   |
| M2-3 | 15.31 | 15.06 | -0.25 | -1.67   |
| M4-5 | 9.63  | 9.38  | -0.25 | -2.74   |
| MF   | 37.22 | 39.15 | 1.93  | 4.92    |
| H    | 31.31 | 30.91 | -0.40 | -1.29   |

2.4 压强-时间积分

由表 4 可知,在步行速度相同的情况下,摇摆鞋和普通慢跑鞋的足部压强-时间积分分布不同,两者相比,从整足来看,前者减少 24.06%;从各个分区来看,T1 前者增加 7.10%;T2-5 前者增加 27.69%;M1 前者减少 34.17%;在 M2-3 前者增

加 0.95%;M4-5 前者减少 12.04%;MF 前者增加 15.31%;H 前者减少 14.62%.

表 4 压强-时间积分 kPa·s

| 足底分区 | 慢跑鞋   | 摇摆鞋   | 差值     | 变化百分比/% |
|------|-------|-------|--------|---------|
| T1   | 56.02 | 60.30 | 4.28   | 7.10    |
| T2-5 | 24.85 | 34.36 | 9.51   | 27.69   |
| M1   | 74.32 | 55.39 | -18.93 | -34.17  |
| M2-3 | 58.59 | 59.15 | 0.56   | 0.95    |
| M4-5 | 43.60 | 38.91 | -4.68  | -12.04  |
| MF   | 41.32 | 48.79 | 7.47   | 15.31   |
| H    | 39.40 | 34.37 | -5.03  | -14.62  |

2.5 足底分区相关性分析

本文重点研究的是摇摆鞋和普通慢跑鞋对足底压力的分布影响.基于这一点,有必要对两种鞋在足部各区的各项指标进行相关性分析.相关性分析的实验结果如表 5 所示.Pearson 简单相关系数  $r$  具有如下性质:当  $-1 \leq r \leq 1$  时, $r$  的绝对值越大,表明两个变量之间的相关程度越强;当  $0 < r \leq 1$  时,表明两变量之间存在正相关.若  $r = 1$ ,则表明两变量之间存在完全正相关的关系;若  $-1 \leq r < 0$ ,则表明两变量之间存在负相关.若  $r = -1$ ,则表明两变量之间存在完全负相关的关系;若  $r = 0$ ,则表明两变量之间无线性相关关系.在进行数据检验时一般有以下三个步骤:①提出原假设和备择假设;②构造并计算相关的统计量;③比较  $P$  值和显著性水平  $\alpha$  的差异.在相关性关系中, $P < 0.05$  表示在 0.05 水平上有显著相关, $P < 0.01$  表示在 0.01 水平上有高度显著相关<sup>[14,15]</sup>.

由表 5 可知,摇摆鞋和普通慢跑鞋的峰值压力足底各个区均不存在显著差异;峰值压强在 T2-5、M2-3 存在高度显著差异,其他区不存在显著差异;足底接触面积在 T1 存在高度显著性差异,M2-3 存在显著性差异,其他各个区均不存在显著差异;压强-时间积分在 T2-5 存在显著差异,其他区域不存在显著差异.

表 5 摇摆鞋与慢跑鞋的相关性

| 足底压力参数                | 足底分区   |       |       |        |      |       |      |
|-----------------------|--------|-------|-------|--------|------|-------|------|
|                       | T1     | T2-5  | M1    | M2-3   | M4-5 | MF    | H    |
| 峰值压力与体重的比值            | 0.85   | 0.99  | 1.00  | 0.99   | 0.94 | 0.93  | 0.91 |
| 峰值压强 /kPa             | 0.99   | 1.00* | 0.91  | 1.00** | 0.97 | -0.93 | 0.99 |
| 接触面积 /cm <sup>2</sup> | 1.00** | 0.96  | -0.91 | 0.99*  | 0.98 | 0.97  | 0.95 |
| 压强-时间积分/(kPa·S)       | 0.80   | 0.99* | 0.82  | -0.69  | 0.93 | 0.98  | 0.94 |

注:\*表示在 0.05 水平(双侧)上显著相关;\*\*表示在 0.01 水平(双侧)上显著相关.

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0040-06

# 贵金属银选择性修饰高能晶面暴露二氧化钛光催化剂的制备及性能

刘 辉, 刘婷婷, 董晓楠

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以钛酸丁酯为钛源,以 HF 酸为表面形貌控制剂,采用烧结方法制备出了高能(001)晶面暴露的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂,并采用超声沉积方法在其特定晶面(001)晶面上沉积贵金属银.通过 XRD、SEM、TEM、XPS 和 UV-vis 光谱仪等分析手段对样品进行了表征,并测试了该光催化剂在模拟太阳光下对模拟污染物 RhB 的光催化降解性能.结果表明:所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒成功地暴露了高能(001)晶面,并使贵金属银选择性地沉积在(001)晶面上;贵金属银的沉积改变了 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度和价带位置,从而使其可被可见光激发;高能晶面的暴露及贵金属的沉积都有利于 TiO<sub>2</sub> 电子空穴对的分离,故贵金属特定晶面修饰的高能晶面暴露 TiO<sub>2</sub> 单晶具有较好的光催化性能.

**关键词:**高能晶面; 二氧化钛; 贵金属银; 光催化性能

**中图分类号:**O643 **文献标志码:**A

## Preparation and photocatalytic activity of noble metal Ag selectively loading on high energy facet of TiO<sub>2</sub> single crystal

LIU Hui, LIU Ting-ting, DONG Xiao-nan

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

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> single crystal with high energy facet was successfully synthesized through a simple sintering method by using TBOT (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) as Ti source, and HF acid as facet-controlling agent. Noble metal Ag was selectively loaded on high energy facet of TiO<sub>2</sub> single crystal through sonochemical deposition. The physical and chemical properties of noble metal Ag selectively loading on high energy facet of TiO<sub>2</sub> single crystal photocatalyst (Ag-TiO<sub>2</sub>) was carefully studied by XRD, SEM, TEM, XPS and UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS). The photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub> was evaluated by photocatalytic decolorization of Rhodamine B (RhB) aqueous solution at ambient temperature under simulated sunlight irradiation. The experimental results shown that the high energy (001) facet was successfully exposed in as-prepared TiO<sub>2</sub> nanoparticle and Ag nanoparticles were deposited in (001) facet. The deposition of Ag nanoparticles changed the band gap and valence band position of

\* 收稿日期:2015-10-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51272147); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM5208); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:刘 辉(1976—),男,陕西周至人,副教授,博士,研究方向:新能源与环境材料



TiO<sub>2</sub>, and made it can be excited by visible light. Both the exposure of high energy facet and the deposition of noble mental Ag are good for the separation of electron-hole, which resulted with the good photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub>.

**Key words:** high energy facet; TiO<sub>2</sub>; noble mental Ag; photocatalytic activity

## 0 引言

锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 因其廉价、易得、无毒无害、化学性质稳定、抗光腐蚀性强,特别是其光致空穴的氧化性极高等特点,而成为光催化领域研究的热点.但其光生电子空穴对的复合效率太高,极不利于光催化性能;同时, TiO<sub>2</sub> 禁带能太大(3.2 eV),只能被紫外光激发,而太阳光中的紫外光含量不到总太阳辐照能的 5%,这大大限制了其在工业生产中的应用<sup>[1-4]</sup>.

光催化反应一般都发生在光催化剂的表面,故光催化材料的表面结构与其光催化性能密切相关.由于晶体材料中高表面能的晶面存在更多的表面悬挂键,故高表面能晶面暴露的晶体光催化材料往往具有更好的光催化活性<sup>[5]</sup>.

对于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 单晶,其(001)晶面(晶面能为 0.90 J/m<sup>2</sup>)相对于稳定的(101)晶面(晶面能为 0.44 J/m<sup>2</sup>),属于高能晶面.在光催化反应中,光生电子趋于向能量较低的(101)晶面转移,从而在(101)晶面积累,而光生空穴则趋于在高能晶面(001)晶面积累,这种特性可有效地促进光生电子空穴对的分离,从而提高了其光催化性能<sup>[6]</sup>.但是,在晶体生长过程中,晶体的表面能趋于最小化,高能晶面会逐渐减小甚至消失.若选择合适的表面形貌控制剂(如 HF 酸),即可将高能晶面保护起来并使其暴露,如图 1 所示<sup>[6]</sup>.

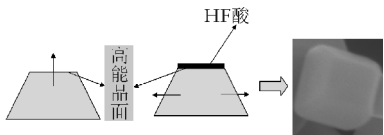


图 1 高能晶面暴露示意图

贵金属银在 TiO<sub>2</sub> 光催化剂表面沉积可产生 SPR 效应,提高了 TiO<sub>2</sub> 对可见光的光响应,从而提高了其在太阳光下的光催化效率;贵金属银的沉积也可进一步促进光生电子空穴对的分离<sup>[7]</sup>;贵金属银在特定晶面(001)晶面的沉积更有利于提高其光催化性能,这是因为(001)晶面的高表面能以及其与贵金属银颗粒之间的较强作用所致<sup>[8]</sup>.这使得贵金属银纳米颗粒在 TiO<sub>2</sub> 单晶光催化剂的特定晶面的沉积具有很好的运用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器和试剂

(1)主要仪器:磁力搅拌器, HJ-6 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;马弗炉, KSL-1100X 型,合肥科晶材料技术有限公司;电热鼓风干燥箱, 101 型,上海科恒实业发展有限公司;光化学反应仪,上海比朗仪器有限公司.

(2)主要试剂:钛酸丁酯(Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, AR),天津市富宇精细化工有限公司;无水乙醇(EtOH, ≥99.5%),西安化学试剂厂;氢氟酸(HF, AR),天津市津北精细化工有限公司;硝酸银(AgNO<sub>3</sub>, AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;实验中所用水均为去离子水.

### 1.2 贵金属银选择性修饰高能晶面暴露 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备

(1)高能晶面暴露 TiO<sub>2</sub> 的制备:量取 25 mL 钛酸丁酯倒入 200 mL 的塑料烧杯中,在搅拌状态下缓慢滴入 5 mL 氢氟酸,混合液变为白色半固态状,加入 25 mL 无水乙醇,搅拌 10 分钟,半固态物质变成乳白色悬浊液,将此悬浊液在 100 °C 下干燥 2 h,再将所得粉体置于坩埚中,升温速度为 1 °C/分钟,在马弗炉中于 550 °C 保温 2 h,所得粉体即为高能晶面暴露 TiO<sub>2</sub> 光催化剂,记为 TiO<sub>2</sub>.

(2)贵金属银选择性修饰高能晶面暴露 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的制备:将 1 g 高能晶面暴露 TiO<sub>2</sub> 粉体分散在 90 mL 无水乙醇中,再称取 0.1 g 硝酸银溶于 10 mL 去离子水中形成硝酸银溶液,在搅拌条件下,将硝酸银溶液加入到 TiO<sub>2</sub> 粉体悬浮液中,搅拌 10 min. 然后,将此混合液置于超声清洗仪中超声处理 60 min 后,用无水乙醇和去离子水离心洗涤,于 100 °C 干燥 2 h,即可得贵金属银选择性负载高能晶面暴露 TiO<sub>2</sub> 光催化剂,标记为 Ag-TiO<sub>2</sub>.

### 1.3 样品的测试与表征

(1)样品表征:采用日本理学 D/max2200PC 型自动 X-射线衍射仪进行样品的物相组成测定;采用 X 射线光电子能谱(ESCALAB 250Xi)对样品的价态进行测试;采用日本电子 JSM-6700F(场

发射)型扫描电子显微镜观察样品的显微形貌;采用透射电子显微镜(FE1 Tecnai G2 F20)观察样品的微观形貌和结构;采用美国 Lambda 950 型紫外可见漫反射吸收光谱仪测试样品的紫外可见光谱吸收、响应性能等。

(2)光催化性能的研究:将 0.01 g 光催化剂加入到 10 mL 浓度为  $10\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的罗丹明 B 水溶液中,置于 30 mL 的石英管中;超声分散 2 min,在黑暗条件下搅拌 1 h,使悬浮液达到吸附脱附平衡;使用 500 W 的氙灯作为模拟太阳光光源.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;每隔 1 h 从混合液中取部分样品并立刻离心分离,测试上清液的吸光度以确定模拟污染物的光催化降解情况。

## 2 结果与讨论

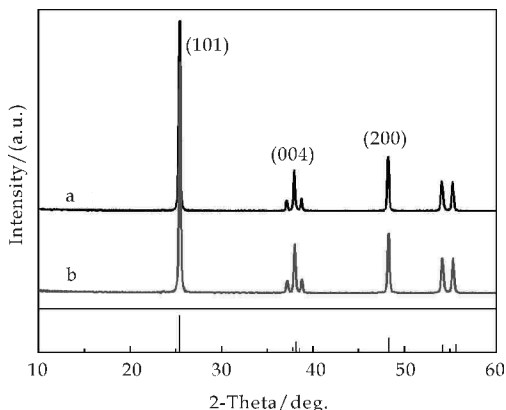
### 2.1 XRD 分析

XRD 作为一种简单的实验测试技术,可以精确地探测材料的晶体结构.图 2 中的 a 曲线为所制备纯  $\text{TiO}_2$  单晶的 XRD 图谱.由图 2 可知,谱线中所有衍射峰均与锐钛矿型二氧化钛(JPCDS No. 73-1764)的衍射峰对应,峰形尖锐,表明采用烧结法制备的样品为锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ ,其结晶性能良好;图谱中没有杂质相衍射峰的出现,在一定程度上说明了所制备样品的纯度很高;贵金属银特定晶面沉积修饰的  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱与纯  $\text{TiO}_2$  单晶的 XRD 图谱基本一致,说明了沉积过程并没有改变纯  $\text{TiO}_2$  单晶的晶体结构。

同时,对比谱线图 2 中的 a 和 b 曲线可发现,沉积过程中没有引入任何杂质相或中间产物.此外,贵金属银特定晶面沉积修饰  $\text{TiO}_2$  的衍射峰中未观察到较为明显的银的出峰,可能是因为所沉积的贵金属银的颗粒太小,相对含量太低,超出了 XRD 测试的检测范围。

### 2.2 XPS 分析

图 3 是纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ag-TiO}_2$  光催化剂的 XPS 图谱.由图 3 可知,图谱中结合能为 458 eV 处对应的是 Ti 元素的 2p 光电子峰;531 eV 处对应的是 O1s 光电子峰,O 元素一部分来自于  $\text{TiO}_2$ ,一部分来自于样品表面吸附的水等;284 eV 处是 C1s 光电子峰,其中 C 元素主要来自于制样过程; $\text{Ag-TiO}_2$  的图谱中在 368 eV 处有一个较小的光电子峰,是 Ag3d 光电子峰,说明  $\text{Ag-TiO}_2$  样品中有贵金属银的引入。



a: 纯  $\text{TiO}_2$  单晶; b:  $\text{Ag-TiO}_2$

图 2 纯  $\text{TiO}_2$  单晶和  $\text{Ag-TiO}_2$  的 XRD 图谱

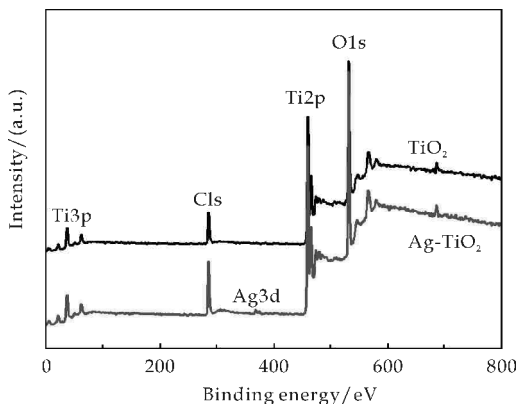
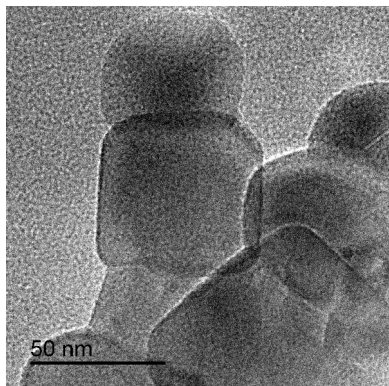


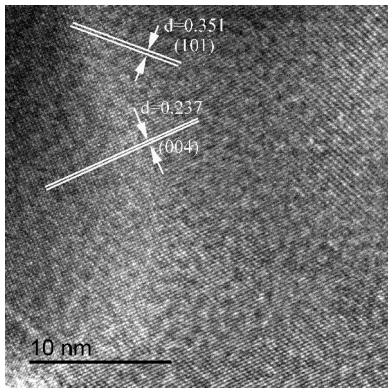
图 3 纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ag-TiO}_2$  的 XPS 图谱

### 2.3 TEM 分析

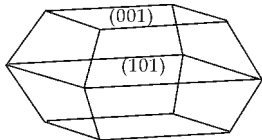
TEM 可以很直观地测试样品的微观形貌、晶面暴露情况等.图 4(a)、(b)为所制备的纯  $\text{TiO}_2$  单晶的 TEM 照片.由图 4(a)可知,纯  $\text{TiO}_2$  单晶的分散性较好,形貌较均一,粒径约为 100 nm,是双截顶八面体.根据大量的文献报道可以得出,上下两个平行的晶面为(001)晶面,而八个等腰梯形晶面为(101)晶面<sup>[9-11]</sup>;图 4(b)中, $d=0.351\text{ nm}$  对应的是(101)晶面的晶面间距, $d=0.237\text{ nm}$  对应的是(004)晶面的晶面间距。



(a) 纯  $\text{TiO}_2$  单晶的低倍 TEM 照片



(b) 纯 TiO<sub>2</sub> 单晶的高倍 TEM 照片



(c) 样品的模型

图 4 纯 TiO<sub>2</sub> 单晶不同放大倍数的 TEM 照片和样品模型

2.4 SEM 分析

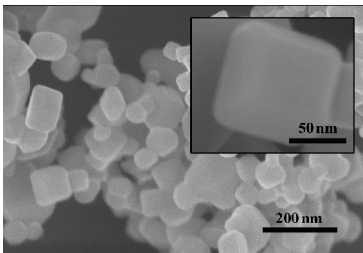
图 5 是所制备的纯 TiO<sub>2</sub> 和贵金属银选择性修饰 TiO<sub>2</sub> 光催化剂的 SEM 照片. 由图 5(a) 可看出, 通过烧结法制备的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂分散性较好, 形貌较均一, 粒度分布较窄. 通过图 5(a) 中的插图可清楚地观察到所制备的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂呈规则的双截顶八面体形貌.

图 5(b) 为贵金属银选择性沉积修饰的 Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的 SEM 照片. 由图 5(b) 可知, 贵金属银颗粒只选择性地沉积在部分晶面上, 银颗粒大小约为 5 nm, 分布很均匀. 根据高倍 SEM 照片可得出贵金属银均匀地分布在 (001) 晶面上, 而 (101) 晶面上基本没有银颗粒的存在.

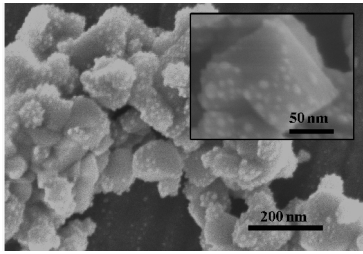
这是因为 (001) 晶面上含有较多电负性的 F 离子, 带负电的 F 离子会和带正电的银离子发生静电吸附作用, 这使得纳米银颗粒易于沉积在 (001) 晶面上; 此外, (001) 晶面的晶面能较高, 故活性较高, 在超声作用下适量的 Ag<sup>+</sup> 离子先在活性较高的 (001) 晶面上发生还原反应, 故银纳米颗粒沉积在 (001) 晶面上.

2.5 紫外可见漫反射吸收光谱分析

图 6 为纯 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒和 Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化剂的紫外可见漫反射吸收光谱. 由图 6 可知, 与纯 TiO<sub>2</sub> 相比, Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化剂在可见光区的吸收有明显的提高. 样品在可见光区的吸收越高, 其对可见光的光响应越高, 在可见光光催化反应中的光利用效率就越高, 从而光催化效率越高. 由此, 可推



(a) 纯 TiO<sub>2</sub>



(b) Ag-TiO<sub>2</sub>

图 5 纯 TiO<sub>2</sub> 和 Ag-TiO<sub>2</sub> 的扫描电镜图片

测出 Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化剂具有较好的可见光光催化性能.

从图 6 的插图中可以直观地看到, Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化剂相对于纯 TiO<sub>2</sub>, 其禁带宽度红移, 这为 Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化剂与纯 TiO<sub>2</sub> 相比较而具有高的可见光光催化活性进一步提供了理论依据. Ag-TiO<sub>2</sub> 的紫外可见漫反射吸收光谱中, 400 ~ 500 nm 处的峰是由于贵金属银的引入而产生的. Ag-TiO<sub>2</sub> 在可见光区吸光度的增大和晶带宽度的减小, 都是因为贵金属银在 TiO<sub>2</sub> 光催化剂表面沉积所产生的表面等离子谐振效应所引起.

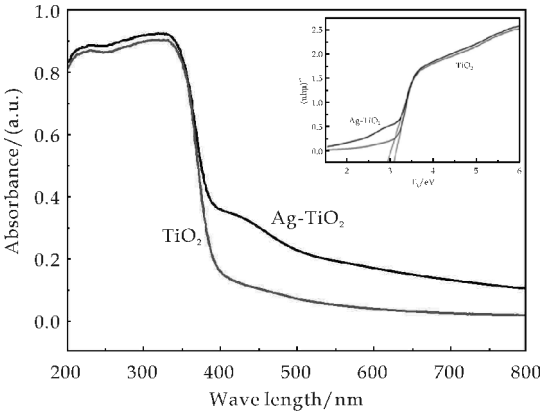


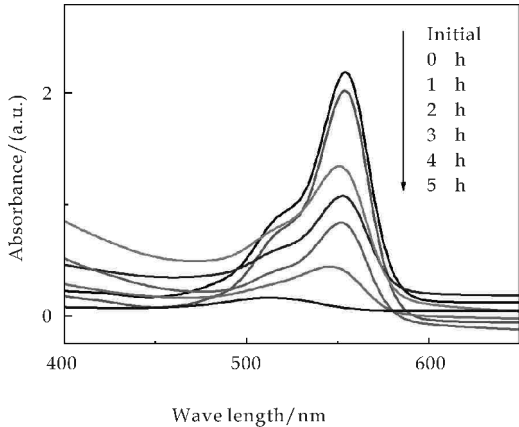
图 6 纯 TiO<sub>2</sub> 和 Ag-TiO<sub>2</sub> 的紫外可见漫反射吸收光谱

2.6 模拟太阳光光催化性能研究

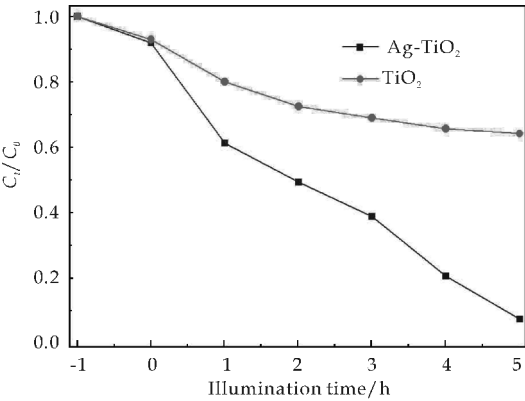
图 7 是对所制备的 Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化剂在模拟太阳光下对模拟污染物 RhB 的降解结果. 从图 7 (a) 可看出, RhB 溶液在 553 nm 处的特征吸收峰



强度随着光照时间的延长逐渐降低. 在光照时间为 5 h 时, 模拟污染物有机分子 RhB 基本被完全降解; 在图 7(b)中, 对比了纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ag-TiO}_2$  光催化剂的光催化性能. 纯  $\text{TiO}_2$  在模拟太阳光下仅能降解 36% 的模拟污染物, 而  $\text{Ag-TiO}_2$  光催化剂却几乎能完全降解.



(a) 紫外可见吸收光谱



(b) 降解效率图

图 7  $\text{Ag-TiO}_2$  在模拟太阳光激发下降解 RhB 溶液的紫外可见吸收光谱以及  $\text{Ag-TiO}_2$  和纯  $\text{TiO}_2$  在模拟太阳光激发下降解 RhB 的降解效率图

2.7 光催化机理分析

图 8 是 XPS 测得的纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ag-TiO}_2$  的价带(VB)位置图. 由图 8 可知, 贵金属银在晶面暴露的  $\text{TiO}_2$  单晶特定晶面(001)晶面沉积后, 其价带位置由原来的 2.52 eV 变成了 2.22 eV. 从图 6 中的禁带宽度图(插图)可以得出, 其禁带宽度分别为  $E_g(\text{TiO}_2) = 3.09 \text{ eV}$ ,  $E_g(\text{Ag-TiO}_2) = 2.91 \text{ eV}$ .  $\text{Ag-TiO}_2$  带隙的变化有利于其在可见光区的光催化反应, 从而使其具有较好的模拟太阳光光催化活性.

图 9 是  $\text{Ag-TiO}_2$  光催化剂光生电子空穴对的聚集趋势示意图. 由于  $\text{TiO}_2$  单晶不同晶面的晶面能不同, 在光激发下产生的光生电子和空穴趋于向

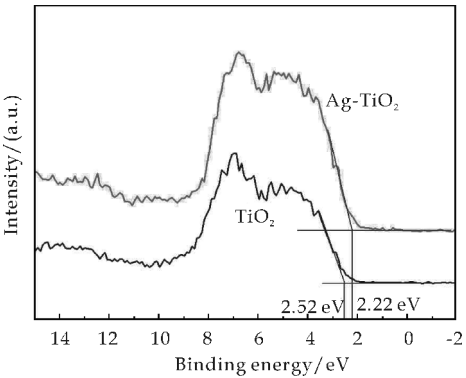


图 8 纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Ag-TiO}_2$  的 XPS 价带位置图

不同晶面聚集. 根据半导体能带理论, 光生电子趋于向低能晶面(101)晶面转移, 从而在(101)晶面聚集, 而空穴则趋于向高能的(001)晶面聚集<sup>[8,10,11]</sup>. 这一特性有效地提高了其光生电子空穴对的分离效率.

模拟太阳光中含有不到 5% 的紫外光, 这部分光能可激发纯  $\text{TiO}_2$  光催化剂, 故而纯  $\text{TiO}_2$  光催化剂具有较好的光催化性能. 贵金属银在晶面(001)晶面上的选择性沉积一方面产生 SPR 效应, 提高了其对可见光的光响应; 另一方面, 由于贵金属银的很好的导电性能, 可有效地将光生电子传导出去, 从而进一步提高了光生电子空穴对的分离效率. 这使得  $\text{Ag-TiO}_2$  光催化剂对模拟污染物 RhB 的降解效率远大于纯  $\text{TiO}_2$ .

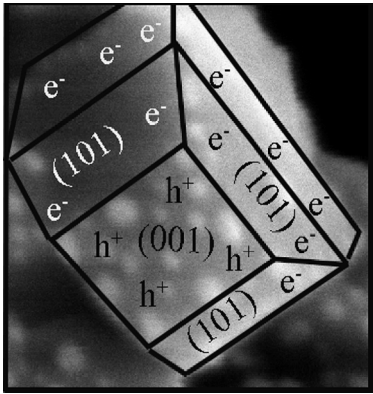


图 9  $\text{Ag-TiO}_2$  光催化剂光生电子空穴对的聚集趋势示意图

3 结论

以钛酸丁酯和 HF 酸为原料, 通过烧结方法成功地制备出了高能晶面暴露的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  单晶, 并通过超声沉积方法成功地在  $\text{TiO}_2$  单晶的高能(001)晶面沉积了贵金属银纳米颗粒. 纳米银颗粒较小, 形貌均一.

贵金属银的沉积一方面产生 SPR 效应, 拓展了  $\text{TiO}_2$  单晶光催化剂在可见光区的光响应; 另一



方面,进一步促进了光生电子向(101)晶面的定向转移,从而提高了光生电子空穴对的分离效率。Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化剂在模拟太阳光下对模拟污染物 RhB 具有很好的降解效果,光反应进行 5 h 后,RhB 几乎被 Ag-TiO<sub>2</sub> 光催化剂完全降解。

参考文献

[1] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide[J]. Surface Science Reports,2003,48(5-8): 53-229.  
[2] A. Fujishima,K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature,1972,238:37-38.  
[3] A. Fujishima,X. T. Zhang,D. A. Tryk. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena[J]. Surface Science Reports,2008,63(12):515-582.  
[4] M. Henderson. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis[J]. Surface Science Reports, 2011, 66(6): 185-297.  
[5] 王 雪,江智渊,蒋亚琪,等. 高表面能晶面裸露的金属氧化物微纳米晶体的可控合成[J]. 中国科学,2013,43(12): 1 630-1 639.  
[6] Liu M.,Li H.,Zeng Y.,et al. Anatase TiO<sub>2</sub> single crys-

tals with dominant {001} facets:Facile fabrication from Ti powers and enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science,2013,274:117-123.  
[7] J. Du,J. Zhang,Z. Liu,et al. Controlled synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> core-shell nanowires with smooth and bristled surfaces via a one-step solution route[J]. Langmuir,2006,22:1 307-1 312.  
[8] K. Cheng,W. Sun,H. Jiang,et al. Sonochemical deposition of au nanoparticles on different facets dominated anatase TiO<sub>2</sub> single crystals and resulting photocatalytic performance[J]. The Journal of Physical Chemistry C,2013,117(28):14 600-14 607.  
[9] H. Yang,C. Sun,S. Qiao,et al. Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets[J]. Nature Letters,2008,453:638-642.  
[10] M. Liu,L. Piao,L. Zhao,et al. Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with exposed {001} and {110} facets:Facile synthesis and enhanced photocatalysis[J]. Chemical Communications,2010,46(10):1 664-1 666.  
[11] N. Roy,Y. Sohn,D. Pradhan. Synergy of low-energy {101} and high-energy {001} TiO<sub>2</sub> crystal facets for enhanced photocatalysis[J]. ACS Nano,2013,7(3):2 532-2 540.

【责任编辑:晏如松】

(上接第 39 页)

3 结论

(1)通过对摇摆鞋和普通慢跑鞋足底压力等测试指标的研究,结果表明各项测试指标分别在 T1、T2-5、M2-3、MF 区域存在显著差异。  
(2)摇摆鞋和普通慢跑鞋的足底压力的各个测量指标分析表明,在脚趾区(T1、T2-5)和中足区(MF)摇摆鞋的各项指标占整足的比重均大于普通慢跑鞋。而在前掌区(M1、M2-3、M4-5)和后跟区(H)的各项指标均有不同程度的降低。

参考文献

[1] Burnfield J M,Few C D,Mohamed O S,et al. The influence of walking speed and footwear on plantar pressures in older adults[J]. Clin Biomech,2004,19(1):78-84.  
[2] Morag E,Cavanagh P R. Structural and functional predictors of regional peak pressures under the foot during walking[J]. J. Biomech,1999,32:359-370.  
[3] Bardelli M. Definition and classification of metatarsalgia [J]. Foot Ankle Surg,2003,9:79-85.  
[4] Nagel A,Fernholz F,Kibele C,et al. Long distance running increases plantar pressures beneath the metatarsal heads:A barefoot walking investigation of 200 marathon runners[J]. Gait Posture,2008,27:152-155.  
[5] Van Schie C,Ulbrecht J S,Becker M B,et al. Design criteria for rigid rocker shoes[J]. Foot Ankle Int,2000,21(10):833-44.  
[6] Postema K,Burm P E,Zande M E,et al. Primary metatar-

salgia:The influence of a custom moulded insole and a rockerbar on plantar pressure[J]. Prosthet Orthot Int,1998,22:35-44.  
[7] Schaff P S,Cavanagh P R. Shoes for the insensitive foot: The effect of a rocker bottom shoe modification on plantar pressure distribution[J]. Foot Ankle,1990,11:129-140.  
[8] Brown D,Wertsch J J,Harris G F,et al. Effect of rocker soles on plantar pressures[J]. Arch Phys Med Rehabil,2004,85:81-86.  
[9] Fuller E,Schroeder S,Edwards J. Reduction of peak pressure on the forefoot with a rigid rocker-bottom postoperative shoe[J]. J. Am Podiatr Med Assoc,2001,91: 501-507.  
[10] Kavros S, Van Straaten M,Coleman Wood K,et al. Forefoot plantar pressure reduction of off-the-shelf rocker bottom provisional footwear[J]. Clin Biomech,2011,26: 778-782.  
[11] Praet S F,Louwerens J W. The influence of shoe design on plantar pressures in neuropathic feet [J]. Diabetes Care,2003,26:441-445.  
[12] Boyer K A,Andriacchi T P. Changes in running kinematics and kinetics in response to a rockered shoe intervention[J]. Clin Biomech,2009,24:872-876.  
[13] Sobhani S,Hijmans J,Vanden Heuvel E,et al. Biomechanics of slow running and walking with a rocker shoe [J]. Gait Posture,2013,38(4):998-1 004.  
[14] 宇传华. Excel 统计分析与电脑实验[M]. 北京:电子工业出版社,2009:162-163.  
[15] 陈胜可. SPSS 统计分析从入门到精通[M]. 北京:清华大学出版社,2013:210-213.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0046-06

# 镁含量对 Al-Ga-Sn-Mg 合金可溶解性能的影响

朱建锋, 潘博炜, 苟永妮, 秦毅, 姜涛, 杨波, 鹿萧

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**采用高温熔融工艺制备了添加不同 Mg 含量的铝合金材料. 借助 XRD, SEM 及 EDX 等测试手段分析了不同 Mg 含量添加对可溶解铝合金材料显微结构及相组成的影响规律; 分析了不同 Mg 含量添加及水温对合金可溶解性能的影响; 探讨了合金与水反应的溶解机理. 研究表明: 不同含量的 Mg 元素对合金的显微结构和物相有着显著影响; 合金在不同水温下的溶解速度随着 Mg 含量的增加, 呈现先增大后减小的峰值变化趋势; 并且在 Mg 含量为 3 wt% 时, 溶解速度达到最大值. 合金拥有较高的溶解速度的原因是  $Mg_2Sn$  相和周边铝基体相之间的电化学腐蚀反应.

**关键词:**可溶解铝合金; Mg 含量; 溶解性能; 反应机理  
**中图分类号:**TG133<sup>+</sup>.2; TG146.2      **文献标志码:**A

## Effect of Mg contents on the dissolving properties of Al-Ga-Mg-Sn alloy

ZHU Jian-feng, PAN Bo-wei, GOU Yong-ni, QIN Yi,  
JIANG Tao, YANG Bo, LU Xiao

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

**Abstract:** Aluminum alloy was prepared by using melting technique with different Mg additions. The different Mg additions on the microstructures and phase of dissolvable aluminum alloy were investigated by using X-ray diffraction and scanning electron microscope with energy dispersed X-ray. The effect of different Mg additions and water temperatures on the dissolving properties of dissolvable aluminum alloy was discussed. A mechanism of Al alloy reacts with water was proposed. Results showed that different Mg contents had obviously affected the microstructures and phase of alloy. The dissolving speed of alloy with water at different temperatures is firstly increased and then decreased with the increase of Mg contents, and when the Mg content is 3 wt%, the dissolving speed reached the maximum value. The alloys have the highest dissolving rate due to the galvanic corrosion between second phases  $Mg_2Sn$  and the surrounding aluminum matrix.

**Key words:**aluminum alloy; Mg contents; dissolving properties; reaction mechanism

\* 收稿日期:2015-11-02  
基金项目:国家自然科学基金项目(51272145,51171096); 陕西科技大学研究生创新基金项目  
作者简介:朱建锋(1973—),男,甘肃静宁人,教授,博士生导师,研究方向:结构材料、传统陶瓷、功能复合材料

## 0 引言

最近 10 年间,大量可溶解材料广泛应用于石油勘探领域。在石油勘探过程中,对井身下的多个关键部位采用了大量的工具。许多情况表明,其中可溶解材料(例如能够随时间而分解的材料)在技术上和经济上是符合要求的,例如,可能仅是暂时需要、并且在其失效后将需要相当多的人力用于其回收的构件可以方便地由可溶解材料制成。如果所述构件被设计为在其已经完成其效用后可在不同的井筒环境下降解,那么就可以节约大量时间和资金。与其中许多可以在井身环境下溶解的高分子材料相比,金属材料具有更高的机械强度,该机械强度对于生产油田构件来说是必要的,因为该类油田构件可能要承受在井下存在的高压和高温<sup>[1]</sup>。

先前的研究者研究了大量二元合金体系(例如 Al-Sn, Al-Ga, Al-In, Al-Pb, 等),这类二元合金在室温下可以和水反应,具有比纯铝更高的活性<sup>[2-7]</sup>。同样四元合金体系的研究也在进行,Woodall 等<sup>[8-10]</sup>发现 Al-Ga-In-Sn 四元合金之所以在室温下与水反应是因为合金中存在 Ga-In-Sn 液相, Ga-In-Sn 液相<sup>[11]</sup>可以抑制基体铝的氧化进而使其可以持续与水反应。Wang 等<sup>[12]</sup>研究分析 Al-Ga-In-Sn 四元合金的微观组织由柱状的铝基体相和均匀分布在铝基体表面的 Ga-In-Sn(GIS)颗粒相组成,铝的纳米颗粒通过 Ga-In-Sn 相扩散到反应区域以此来持续进行铝水反应。同时, Marya 等<sup>[13-15]</sup>近期公开了一系列的可溶解金属材料,该材料可以包含选自以下的活性金属,即元素周期表第 I 和 II 族中的金属及合金化产物,例如,镓(Ga)、铟(In)、锌(Zn)、铋(Bi)和铝(Al)。

目前,四元合金是可溶解金属材料的研究重点。但是在目前的研究中,存在低熔点的液相,这会导致材料具有较低的机械强度,所以目前研究的四元合金并不适合于石油开采工业,所以本文将制备一种不存在低熔点液相的合金,以期其具有和石油开采相适应的机械强度,并且具有随时间而溶解的特性。

金属镁含量对铝合金溶解性能有重要的影响<sup>[16,17]</sup>。镁是一种可以活化铝水反应的添加剂,向铝合金材料中添加镁为辅助元素,认为添加镁元素过多,在组织上形成通道,加速腐蚀溶解<sup>[18,19]</sup>。对 Mg 元素含量高的合金性能探索表明<sup>[17]</sup>,Mg 元素能够破坏铝的钝性,使电位负移。因此,添加金属镁

在可溶解合金中已经越来越受到广泛地关注。

本文采用在铝合金中添加不同含量的镁元素,分析了不同镁含量与铝合金可溶解性能之间的关系,研究了合金的显微结构,金属镁的存在形式及合金的溶解速度与镁含量之间的关系,并讨论了可溶解铝合金与水反应的反应机理。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

本文中所使用的材料为纯铝、铝镁、纯镓、纯锡(均>99.9 wt%)。每个合金样品中其它元素的量控制在 3 wt% Ga~5 wt% Sn。通过金属熔融法制备了 7 个约 400 g 的合金样品,它们的镁含量分别为 0、1、3、5、7、10、15 wt%。将计量好的纯铝和其他合金元素置于纯石墨坩埚中,在 760 °C 时用电阻炉熔化,经过 760 °C 静置保温 30 min,浇铸进预热过的圆柱形金属模具,金属模具尺寸为  $\Phi 30\text{ mm} \times 140\text{ mm}$ 。

### 1.2 材料表征

合金的相组成通过 X 射线衍射仪分析(XRD, D/max-2200PC X, Cu K $\alpha$  radiation (40 kV and 30 mA))。合金微观结构通过扫描电子显微镜分析(SEM, JEOLJSM-6700F)。

### 1.3 溶解性能测试

溶解性能测试使用圆柱形测试样品( $\Phi 30\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ )和 500 mL 烧杯。先将烧杯注满水后放入水浴锅中加热,等水浴锅达到恒定温度后,将样品投入烧杯中,开始记录样品的所剩质量和反应时间。溶解性能测试的水温分别控制在 50 °C、70 °C 和 90 °C。每次实验,放入水浴锅中的样品质量大约为 50 g,每次测试最少重复三次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合金的微观组织

#### 2.1.1 XRD 物相分析

图 1 所示为不同 Mg 含量对合金物相的影响。从物相结果可以看出,合金中含有四种物相: Al 相、Sn 相、Mg<sub>2</sub>Sn 相和 Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> 相。所有的合金图谱中都含有 Al 相。随着 Mg 含量的增加, Mg<sub>2</sub>Sn 相逐渐增多,说明随着 Mg 含量的提高,样品中的 Mg 与 Sn 发生反应,根据 Mg-Sn 相图可知<sup>[20]</sup>,反应为  $2\text{Mg} + \text{Sn} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Sn}$ 。在图 1(a)中可以看出因为未添加 Mg,所以 Sn 只能以单质形式出现在

XRD 图谱中,随着 Mg 的添加,单质 Sn 逐渐减少,以至消失.当合金中 Mg 的加入量提高到 10 wt%、15 wt%时,合金中又出现了一种新的  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  相, $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  相取代  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相在高 Mg 含量的样品中成为主要的第二相.

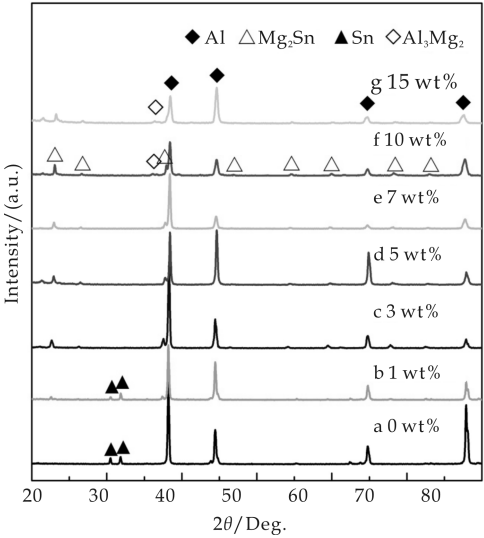
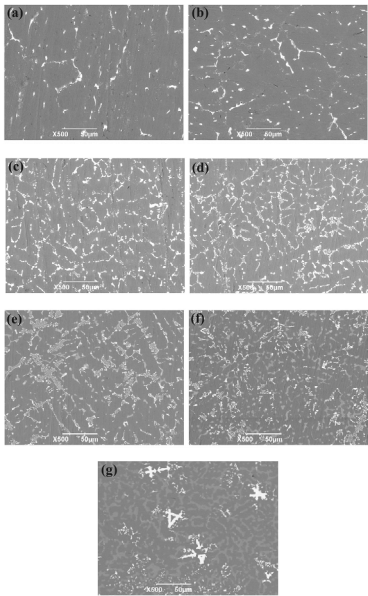


图 1 不同 Mg 含量合金的 XRD 图

2.1.2 显微结构分析

图 2 所示不同 Mg 含量的合金抛光表面的 SEM 图谱.当 Mg 含量为 0 wt%时,合金表面仅有细条状或点状的白色第二相,此为单质 Sn 相.

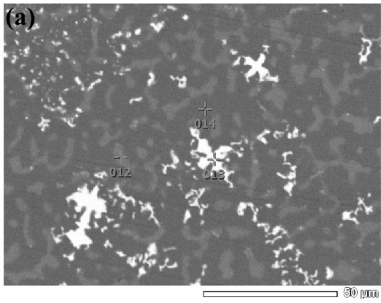


(a) 0 wt% (b) 1 wt% (c) 3 wt% (d) 5 wt% (e) 7 wt%  
(f) 10 wt% (g) 15 wt%

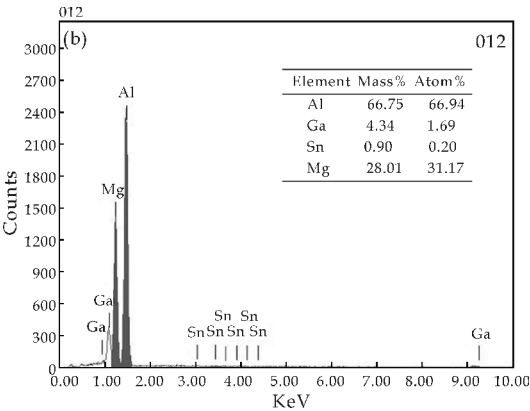
图 2 不同 Mg 含量合金的 SEM 图

如图 2(a)所示,与 XRD 结果相一致.从图 2(b)到图 2(e),此处的第二相为  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,EDX 结果(如图 3(c)所示)与 XRD 结果相一致,随着 Mg 含

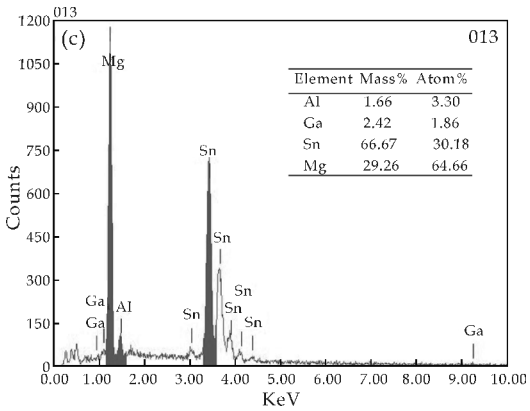
量的增加,第二相不但在数量上变的越来越多,而且第二相呈现连续分布状态,当 Mg 含量增加到 7 wt%和 10 wt%时,第二相  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  在 Al 基体表面密集地分布,并呈网状分布.当 Mg 含量增加到 10 wt%和 15 wt%时,从图 2(f)和(g)中可以看出,基体表面的亮白色第二相  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相逐渐减少,灰白色第二相开始增加,从 EDS 结果(如图 3(b)所示)与 XRD 结果可以看出,灰白色第二相为  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  相,当 Mg 含量达到 15 wt%时, $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  相为合金中的主要第二相,密集地分布在 Al 基体上,而  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相则只是少量零散地分布在基体上,如图 2(g)所示.



(a)合金抛光表面的 SEM 图

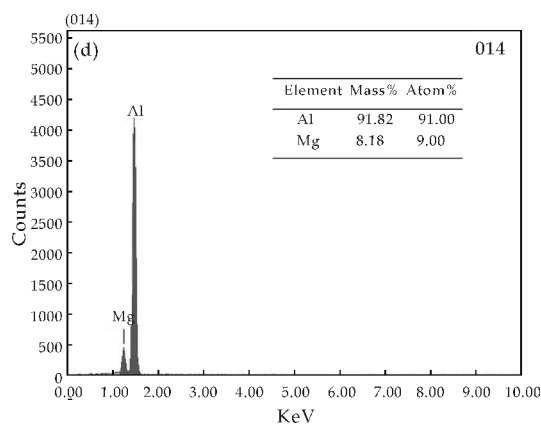


(b)012 处 EDX 图



(c)013 处 EDX 图





(d)014 处 EDX 图

图 3 合金抛光表面的 SEM 和 EDX 图

EDX 面扫描图谱如图 4 所示,用来测定合金第二相的元素分布.从图 4 中可以明显地看出,Al 元素主要分布在基体上,第二相中的铝含量明显小于基体中铝元素的含量. Ga 元素主要分布在基体中,因为元素 Ga 在铝中的最大固溶度为 20 wt%. Mg 元素主要分布在第二相中,基体也有所分布. Sn 元素基本上分布在第二相中,因为 Sn 很难固溶进 Al 中. 结合 XRD 结果(如图 1 所示)和 EDX 结果(如图 3 所示),不难看出基体中主要是 Al 元素和一小部分的 Mg 和 Ga 元素. 而另一方面,第二相主要含有 Sn, Mg 和 Ga 元素,以及一小部分的 Al 元素.

从图 4 中可以看出,第二相分为两种类型,一种为灰白色,这种第二相从图 4 中可以看出,灰白色第二相大量含有 Mg 和 Al 元素,这种第二相为  $Al_3Mg_2$  相;另一种为亮白色,这种第二相从图 4 中可以看出,亮白色第二相大量含有 Mg 和 Sn 元素,这种第二相为  $Mg_2Sn$  相,图 4 分析结果与 XRD 结果(如图 1 所示)和 EDX 结果(如图 3 所示)相一致.

2.2 合金的溶解性能测试分析

图 5 所示为合金溶解曲线随 Mg 含量和水温变化图.从图 5 中可以看出, Mg 含量为 3 wt% 合金样品在 50 °C、70 °C 和 90 °C 的水中,反应速度都是最快的,这说明随着 Mg 含量的增加,溶解速度是先增大再减少的,当 Mg 含量为 3 wt% 时,溶解速度达到最大值. 值得注意的是,合金样品的溶解时间不仅与 Mg 含量有关,而且与水温也有关系. 例如, Mg 含量为 3 wt% 的合金样品,在 50 °C、70 °C 和 90 °C 的水中,反应时间分别为 16 h、8 h 和 5 h,这说明随着水温的升高,反应时间逐渐减少,溶解

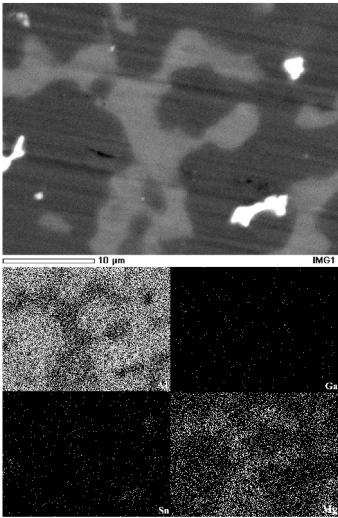
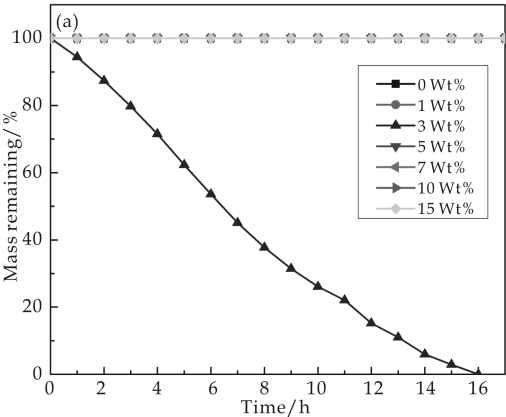


图 4 合金抛光表面的 EDX 面扫描图

速度加快. 从图 5 中可以看出, Mg 含量为 0 wt% 以及 Mg 含量为 10 wt% 和 15 wt% 的合金样品在 50 °C、70 °C 和 90 °C 的水中都不发生反应. 当水温为 50 °C 时(如图 5(a)所示),只有 Mg 含量为 3 wt% 的样品发生溶解,尽管这是一个相当长的时间. 当水温升为 70 °C 时(如图 5(b)所示), Mg 含量为 1 wt%、3 wt%、5 wt% 和 7 wt% 的合金样品已经能够和水发生反应,开始溶解过程. 当水温达到 90 °C 时(如图 5(c)所示), Mg 含量为 1 wt%、3 wt%、5 wt% 和 7 wt% 的合金样品的溶解速度达到最大值. 相比于其他合金样品, Mg 含量为 3 wt% 的样品在 50 °C、70 °C 和 90 °C 的水中都表现出相当快的溶解速度,在 50 °C、70 °C 和 90 °C 的水中,其溶解速度分别为 16 h、8 h 和 5 h.

水温是一个合金溶解活性的重要影响因素. 随着水温度的升高,溶解速度逐渐加快,并且一部分在低温不溶解的样品,随着水温提高,慢慢开始溶



(a)50 °C

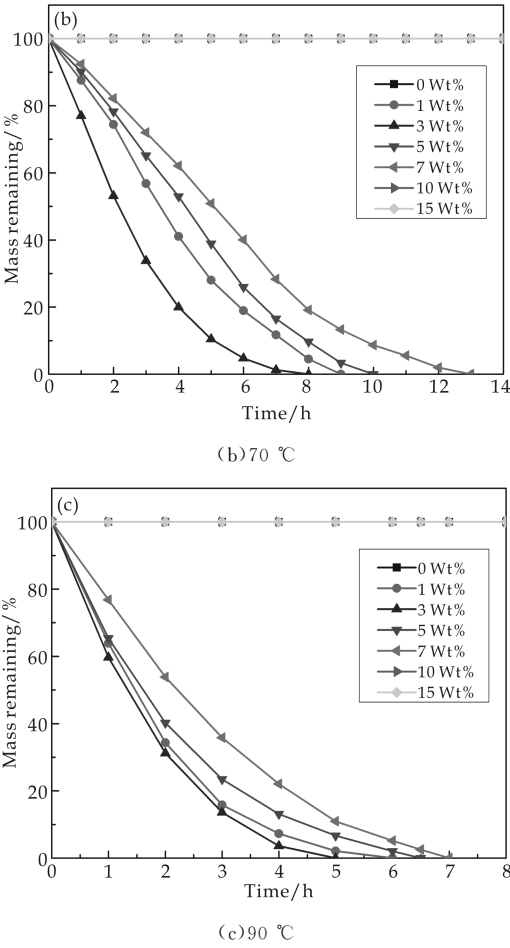


图 5 合金的溶解时间随 Mg 含量和水温变化图

解,这种现象应该是因为水温升高,原子扩散加快以及水温给反应提供了一个初始激活能促使溶解反应开始进行.在低温时,Mg<sub>2</sub>Sn 相的数量决定反应速度,而在高温时,反应速度由 Mg<sub>2</sub>Sn 相的数量和水温共同决定.当 Mg 含量为 3 wt% 时,溶解速度最快,而当 Mg 含量大于 3 wt% 时,溶解速度逐渐降低,直至完全不再反应,这种现象与 Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> 相的出现有很大的关系,将在下文讨论.

2.3 反应产物分析

图 6 为合金浸入水中 1 min 后拿出所拍摄的 SEM 图谱.从图 6 中可以看出,样品已经从第二相处开始了与水反应溶解的过程,EDX 结果显示图中灰白色的凸起物即是溶解反应的产物,因为 EDX 结果显示在凸起物处有大量的氧元素存在.

在低于 200 °C 的条件下,铝与水反应后的产物中含有两种氢氧化物,包括三羟铝石(Al(OH)<sub>3</sub>)和勃姆石(AlO(OH))<sup>[21]</sup>.本实验中也得到了同样的结果(如图 7 所示).铝水反应的方程式如下所示:

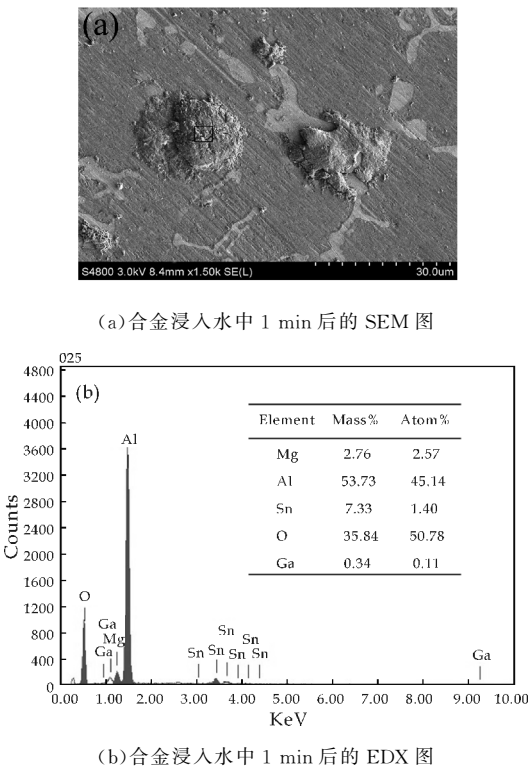
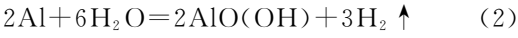


图 6 合金浸入水中 1 min 后的 SEM 图和 EDX 图



除了生成氢气外,第一个反应生成三羟铝石,第二个反应生成勃姆石.元素 Sn 未参与反应所以遗留在了产物中,Mg(OH)<sub>2</sub> 的出现将在下文讨论.

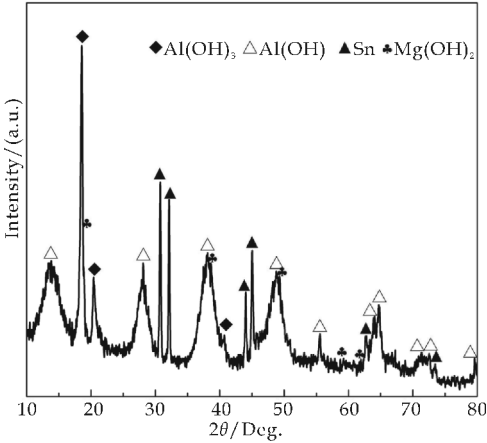


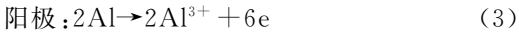
图 7 合金溶解产物的 XRD 图

2.4 合金溶解的反应机理分析

根据之前的实验结果分析可知,合金的溶解性能与 Mg 含量之间有很密切的关系,并且元素 Mg 作为一种活化元素对于合金的显微结构也有很大影响,合金显微结构的改变将会对合金的溶解性能起作用.

从 SEM 和 XRD 图谱可以看出, 第二相是影响合金溶解性能的关键因素, 随着 Mg 含量的增加, 不仅第二相的数量在增多, 而且合金溶解速度也经历了先增大再减小的过程. 根据本文以上的实验结果, 将在此讨论合金溶解的反应机理.

从图 6 中可以看出, 溶解反应开始于第二相  $Mg_2Sn$  相, 而合金具有较高的溶解速度的原因是第二相  $Mg_2Sn$  和其周围的铝基体相之间发生的微电池腐蚀反应. 第二相  $Mg_2Sn$  相相比于铝基体相具有更好的电化学稳定性, 因此  $Mg_2Sn$  相做电池反应的阴极, 同时其周围的铝基体相做阳极, 以此形成一个丰富的点腐蚀区域. 这种点腐蚀极易发生的原因是  $Mg_2Sn$  相和铝基体相之间的电势差, 电化学反应方程式如下所示:



随着反应时间的增加, 第二相  $Mg_2Sn$  相强烈的加速着铝基体的腐蚀. 随着腐蚀的进行, 由于对周围铝基体的大量消耗,  $Mg_2Sn$  相从基体表面脱落. 随着反应的持续, 铝水反应向前推进消耗铝, 最终消耗掉合金中所有的金属铝, 合金通过点腐蚀方式被消耗殆尽.

从基体上脱落的第二相  $Mg_2Sn$  相进入溶液中, 而此时溶液因为溶解反应而大量含有  $OH^-$  阴离子,  $Mg_2Sn$  相与  $OH^-$  阴离子反应转化为  $Mg(OH)_2$  和  $Sn(OH)_2$ , 分析结果如图 7 所示,  $Mg(OH)_2$  出现在了反应产物之中, 由于  $Sn(OH)_2$  数量较少, 所以在 XRD 结果(如图 7 所示)中未出现.

随着 Mg 含量的增加, 第二相  $Mg_2Sn$  相数量变多, 点腐蚀区域也在变多, 因此样品的溶解速度加快. 但是反应速度并非随着 Mg 含量的增加而一直加快, 而是呈现出峰值变化, 在 Mg 含量为 3 wt% 时达到最大值, 出现这种峰值变化的原因是随着 Mg 含量增加到 3 wt% 以上时, 合金中除了  $Mg_2Sn$  相在增加外, 出现了  $Al_3Mg_2$  相, 这种第二相  $Al_3Mg_2$  相在合金中的作用和  $Mg_2Sn$  相正好相反,  $Al_3Mg_2$  相起抑制反应的作用,  $Al_3Mg_2$  相在铝基体表面密集分布遮挡铝基体, 使  $Mg_2Sn$  相无法在表面形成点腐蚀促进反应进行, 因此随着 Mg 含量的增加,  $Al_3Mg_2$  相持续增加, 反应速度持续降低, 直至 Mg 含量为 10 wt% 和 15 wt% 时, 反应将不再发生, 这与图 5 的结果相一致, 同时随着 Mg 含量的增加, 已经有多余的金属 Sn 与 Mg 反应生成  $Mg_2Sn$  相. 因为  $Mg_2Sn$  相的促进作用和

$Al_3Mg_2$  相的抑制作用相互作用, 所以在 Mg 含量为 3 wt% 时, 溶解速度达到最大值.

以上分析表明, 可以通过以铝中添加 Mg 元素改变合金显微结构的方式来控制铝水反应的活性.

### 3 结论

本文制备了不同 Mg 含量添加的可溶解铝合金, 并通过 XRD 和 SEM 等测试手段分析了合金的相组成和显微结构, 发现可溶解铝合金的溶解性能与 Mg 元素的添加有很大的关系.

$Mg_2Sn$  相的成分和数量是影响合金溶解速度的重要因素. 随着 Mg 含量的增加,  $Mg_2Sn$  相数量变多, 点腐蚀区域增加, 以至溶解速度加快. 但是反应速度并非随着 Mg 含量的增加而一直加快, 而是呈现出峰值变化, 在 Mg 含量为 3 wt% 时达到最大值, 出现这种峰值变化的原因是随着 Mg 含量的增加到 3 wt% 以上时, 合金中除了  $Mg_2Sn$  相在增加外, 出现了  $Al_3Mg_2$  相,  $Al_3Mg_2$  相起抑制溶解溶解的作用,  $Mg_2Sn$  相和  $Al_3Mg_2$  相之间相互影响, 以至在 Mg 含量为 3 wt% 时, 溶解速度达到最大值. 水温同样也是一个影响铝水反应活性的重要因素. 随着水温的提高, 溶解反应的速度变快.

铝水反应溶解机理的提出基于铝基体表面局部覆盖的第二相  $Mg_2Sn$  相,  $Mg_2Sn$  相可以引发微电池腐蚀反应, 通过点腐蚀的方式以此来加速腐蚀溶解消耗铝基体的过程.

### 参考文献

- [1] Manuel Marya. Methods of manufacturing degradable alloys and products made from degradable alloys[P]. USA: 8770261, 2014-07-08.
- [2] Muktepavel F O, Upit G P. The embrittlement of Sn-Al eutectic alloy in water vapor[J]. J Mater Sci, 1984, 19(2): 599-606.
- [3] Muktepavel F, Vasylyev M, Czerwinski A, et al. Investigation of hydrogen embrittlement of Sn-Al alloy during contact with water vapor[J]. J Solid State Electrochem, 2003, 7(2): 83-86.
- [4] Kravchenko O V, Semenenko K N, Bulychiev B M, et al. Activation of aluminum metal and its reaction with water [J]. J Alloys Comp, 2003, 397(1): 58-62.
- [5] Shealy J R, Woodall J M. A new technique for gathering oxygen and moisture from gases used in semiconductor processing[J]. Appl Phys Lett, 1982, 41(4): 88-90.

(下转第 71 页)



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0052-05

# Mg-Al 合金中低温原位合成 SiC 颗粒

王 芬, 赵渊博, 朱建锋, 姜 涛, 王 鑫

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以石墨粉、Si 粉、Mg-Al 合金粉为原料,在氩气保护气氛炉下低温原位合成了 SiC 颗粒.通过 XRD 测试对 SiC 的合成温度、镁铝合金添加量进行了研究;通过 SEM、EDS 测试对合成 SiC 的形貌进行了分析,并对合成 SiC 颗粒的机理进行了研究. XRD 结果表明:在 800 ℃ 时 Mg-Al 合金中合成了 SiC 颗粒,并且随着添加合金量的增加和温度的升高,合成的 SiC 含量也在增加. SEM、EDS 测试结果表明,合成的产物是片状 SiC 颗粒.其合成机理为原位两步反应合成法.

**关键词:**低温原位合成; Mg-Al 合金; 合成温度

**中图分类号:** TB321

**文献标志码:** A

## Synthesize SiC particles by low temperature in situ reaction method in Mg-Al alloys

WANG Fen, ZHAO Yuan-bo, ZHU Jian-feng, JIANG Tao, WANG Xin

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

**Abstract:** SiC particles were synthesized by low temperature in situ reaction method in Mg-Al alloys under argon protective atmosphere using silicon powder and graphite as silicon source and carbon source, respectively. The resultant temperature and the addition content of Mg-Al alloys were analyzed with X-ray diffraction. The microstructures and the morphology of the SiC particles were characterized using the scanning electron microscopy, equipped with an energy dispersion spectrum (EDS) detector. The synthesis mechanism of SiC particles was investigated. The XRD results show that the synthesized temperature for SiC particles in Mg-Al alloys at 800 ℃ and the content of SiC particles increased with the addition content of Mg-Al alloys and increasing temperature. The SEM and EDS results indicated the production was SiC sheet particles. The results indicated that the synthesis mechanism is in situ two-steps reaction method.

**Key words:** low temperature in situ reaction; Mg-Al alloys; resultant temperature

\* 收稿日期:2015-11-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51472153)

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



0 引言

颗粒增强铝基复合材料具有优异的性能,例如良好的耐磨性、高的比强度、高的比模量、良好的导热性、较小的热膨胀系数<sup>[1,2]</sup>。特别是碳化硅颗粒增强铝基复合材料由于具有较高的比强度、比刚度、较低的热膨胀系数、较好的耐磨、耐蚀性和导热性等,可以在许多领域得到很好的应用和发展,如航空航天结构件、军事防护结构材料和汽车零部件等领域<sup>[3,4]</sup>。

目前,SiCp/Al 复合材料的制备方法主要有共喷射沉积法、挤压铸造法、粉末冶金法、浸渗法等<sup>[5,6]</sup>,然而,这些方法都是通过外加碳化硅颗粒的方法制备而成。因此,存在的最大问题是碳化硅颗粒和铝液的润湿性,合成的复合材料碳化硅颗粒与铝基体界面的结合力差,增强效果不佳。为解决这一问题,山东大学刘相法课题组<sup>[7]</sup>提出一种原位合成碳化硅增强铝基复合材料的方法,原位合成法相对于外加法具有如下的优点:(1)增强体在基体内部原位生成、表面干净、无污染物;(2)增强体与基体界面结合较好、界面干净;(3)增强体表面无尖角、呈球状、尺寸在 20 μm 以下、均匀地弥散分布在合金基体中。因此原位合成是一种新的合成 SiC/Al 方法。

同时,在复合材料中添加其他金属元素可以提高复合材料的性能,Mg 的添加可以提升 SiC 和 Al 的润湿性并形成 Mg<sub>2</sub>Si 从而增强复合材料的硬度和强度<sup>[8-10]</sup>。H. W. Zhang 等<sup>[11]</sup>用半固态机械搅拌法制备 SiCp/Al-6.8Mg 复合材料,结果表明复合材料的拉伸强度达到 344 MPa,比 Al-6.8Mg 高出 43.3%。Alateng Shaga 等<sup>[12]</sup>采用冷冻铸造和无压渗透法制备了 Al-Si-Mg/SiC 复合材料,结果表明材料的抗拉强度达到 722±35 MPa,弹性模量达到 163 GPa。目前制备 SiCp/Al 复合材料均是通过外加 SiC 颗粒制备而成,其主要缺点是难以提高颗粒分布的均匀性以及颗粒相与基体相结合性,从而影响到材料性能。本课题以石墨粉、Si 粉、Mg-Al 合金为原料,采用原位反应合成法在合金中直接合成 SiC 颗粒,并对其合成机理进行了讨论,为原位反应法制备 SiC/Al 复合材料提供理论依据。

1 实验部分

首先,以石墨粉(CP≥99.85%,≤30 μm),硅粉(CP≥99%,~75 μm)和 Mg-Al 合金粉(99%,~75 μm)按表 1 的比例称取放入行星式球磨机中球磨 1 h,球磨机转速为 350 r/min,球料比(摩尔

比)为 2 : 1。将混合均匀的原料称取 1 g 放入直径为 10 mm 的圆柱形模具中,压制成约 5 mm 后的圆柱形样品并放入氧化铝瓷舟中,然后将样品瓷舟放入氩气保护气氛炉中,分别加热到 600 ℃、700 ℃、800 ℃、900 ℃、1 000 ℃、1 200 ℃,保温 2 h,在氩气气氛下随炉冷却至室温。将烧制成的样品放入研钵中研磨,过 200 目筛,进行测试。

表 1 原料组成摩尔比

| 摩尔比   | 编号 |      |     |     |     |   |
|-------|----|------|-----|-----|-----|---|
|       | 1  | 2    | 3   | 4   | 5   | 6 |
| C     | 1  | 1    | 1   | 1   | 1   | 1 |
| Si    | 1  | 1    | 1   | 1   | 1   | 1 |
| Mg-Al | 0  | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 1 |

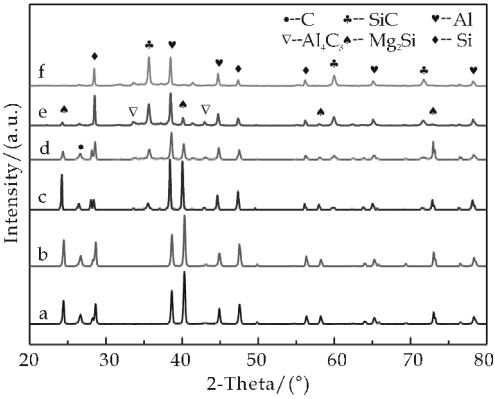
采用日本理学 D/max-2200PC-X 射线衍射仪(X-ray diffraction XRD),对样品进行物相分析;采用扫描电子显微镜(SEM, HITACH, FE-S4800, Japan),对样品的微观形貌进行了分析;采用配套的能谱仪(EDS)对微观形貌进行了物相组成进行了分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同温度下添加 6 # 样品保温 2 h 合成碳化硅的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,当加热到 600 ℃ 时,如图 1 中 a 曲线所示,不仅可以观察到 C、Si 和 Al 的衍射峰,还观察到了 Mg<sub>2</sub>Si 的衍射峰,这是由于添加的 Mg-Al 合金在 456 ℃ 形成低共熔现象。样品在 456 ℃ 开始出现液相,随着温度的增加,合金中的 Mg 元素和 Si 元素形成了 Mg<sub>2</sub>Si 的物相,但是在图 1 的 a 曲线中没有观察到 SiC 的衍射峰;当温度升高到 700 ℃ 时,在图 1 的 b 曲线中也没有观察到 SiC 的衍射峰,但当温度继续升高到 800 ℃ 时,在图 1 的 c 曲线中不仅可以观察到 C、Si、Al 和 Mg<sub>2</sub>Si 的衍射峰,同时观察到了 SiC 的衍射峰,在衍射角 2θ 为 35.6°、41.4°、60.0° 和 71.8° 处的衍射峰分别对应 SiC(111)、(200)、(220)和(311)的晶面,表明在 Mg-Al 合金中 800 ℃ 的温度下可以合成 SiC 粉体;当温度升高到 900 ℃ 时,如图 1 中 d 曲线所示,合成碳化硅的衍射峰增强,Mg<sub>2</sub>Si 的衍射峰降低;当温度继续升高到 1 000 ℃ 时,合成的碳化硅的衍射峰明显增强,而 Mg<sub>2</sub>Si 的衍射峰大幅度地降低了,这是由 Mg 的挥发造成的。Mg 的沸点是 1 107 ℃,所以当温度继续升高到 1 200 ℃ 时,在 XRD 图谱 1 的 f 曲线中几乎看不到 Mg<sub>2</sub>Si 的存在,而碳化硅的含量在不断地增加。同时在 800 ℃ 到 1 200 ℃ 的衍射图谱中有

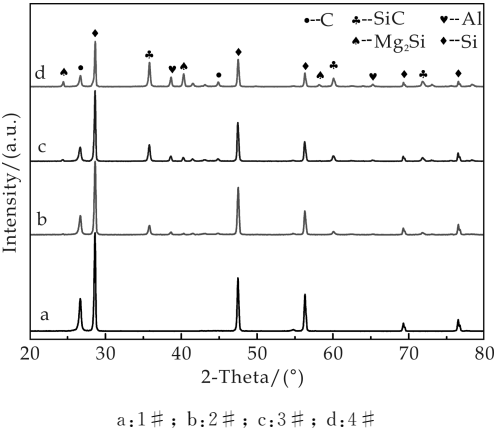
少量的  $\text{Al}_4\text{C}_3$  衍射峰,由于  $\text{Al}_4\text{C}_3$  是中间产物且含量很少,所以在图谱中衍射峰很低,几乎看不到.



a: 600 °C; b: 700 °C; c: 800 °C; d: 900 °C; e: 1 000 °C; f: 1 200 °C

图 1 6#样品不同温度保温 2 h 制备碳化硅颗粒的 XRD 图谱

图 2 为 Mg-Al 不同添加量在 800 °C 保温 2 h 的 XRD 衍射图谱. 图 2 中 a 曲线为 1#样品的 XRD 图,图中只有 Si 和 C 的峰;图 2 中 b 曲线为 2#样品的 XRD 图,图中不仅含有 Si 和 C 的峰,还出现了 SiC、Al 以及  $\text{Mg}_2\text{Si}$  的衍射峰,当 Mg-Al 合金含量继续增加到 10 at%时(3#样品),图 2 的 c 曲线中 SiC、Al 以及  $\text{Mg}_2\text{Si}$  的峰强都在增加. 当含量增加到 20 at%时(4#样品),如图 2 中 d 曲线所示,合成了大量的 SiC. 这表明添加 Mg-Al 合金可以降低碳化硅的合成温度,并且随着含量的增加合成 SiC 的含量也随之增加.



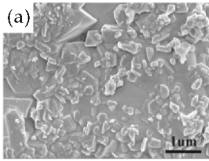
a: 1#; b: 2#; c: 3#; d: 4#

图 2 不同样品在 800 °C 保温 2 h 的 XRD 衍射图谱

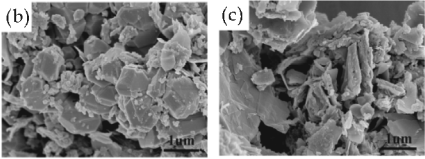
2.2 FE-SEM 和 EDS 分析

图 3 为制备 SiC 颗粒的 SEM 图. 图 3(a)为合成的 SiC 在铝液中的分布图,图中显示合成的 SiC 颗粒和铝液界面的接触比较好,并且均匀分布在铝液中. 图 3(b)和图 3(c)为合成的 SiC 的微观形貌,图中显示合成的 SiC 颗粒为大约 1  $\mu\text{m}$  的片状 SiC

颗粒.



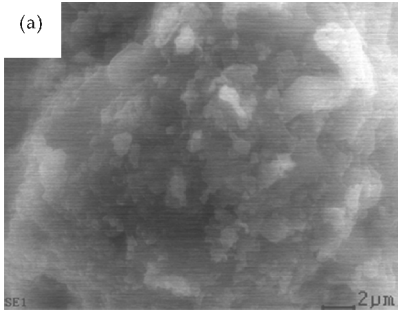
(a) SiC 在 Al 液中的分布图



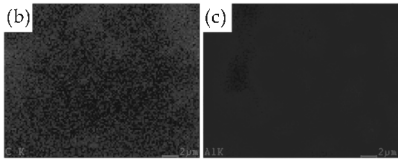
(b)、(c) SiC 的微观形貌

图 3 原位合成 SiC 颗粒的 SEM 图

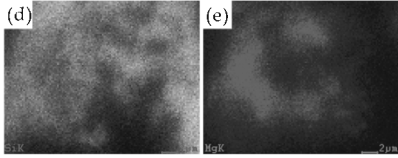
图 4 为在 Mg-Al 合金中合成 SiC 颗粒的元素分布图,图 4(b)和(d)显示亮色的颗粒为 SiC 颗粒,灰色区域为  $\text{Mg}_2\text{Si}$  和 Al. 对比分析元素分布图,结合图 4(a)可以看出,合成的 SiC 颗粒与形成的  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、Al 没有明显的分界,表明合成的 SiC 与  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、Al 具有良好的界面结合.



(a) 合成 SiC 颗粒的 SEM 图



(b) C 元素的分布图 (c) Al 元素的分布图

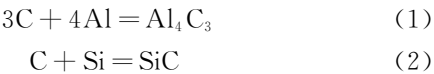


(d) Si 元素的分布图 (e) Mg 元素的分布图

图 4 合成 SiC 的 SEM 图(a)及 C、Al、Si、Mg 的元素分布图(b~e)

2.3 合成机理分析

根据 XRD(图 1)分析,Mg-Al 合金中的 Mg 元素在 600 °C 和 Si 元素形成  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,而其余的元素发生以下反应:



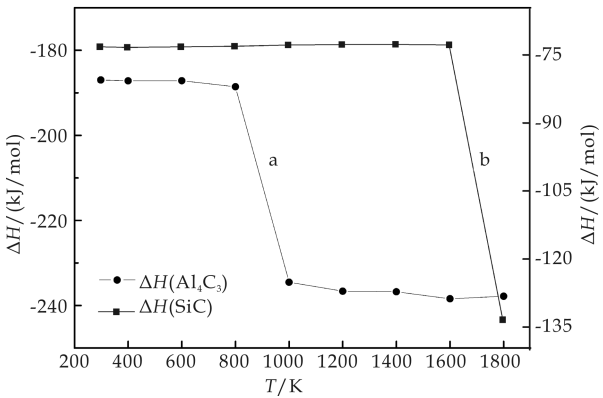
查阅热力学手册<sup>[13]</sup>,各物质的生成焓如表 2 所示,(1)式和(2)式生成物的生成焓由计算可得.图 5 为(1)式和(2)式生成焓的曲线图,图中曲线 a

显示,在 298 K~800 K(即室温 25 ℃~527 ℃)范围内反应的生成焓几乎没有发生变化,为-187 kJ/mol 左右.而当温度升高到 1 000 K(727 ℃)时,反应(1)的生成焓突然降到了-234.53 kJ/mol,有

表 2 不同物质的生成焓

|       |       |       |       |                                    |        | kJ/mol                                      |              |
|-------|-------|-------|-------|------------------------------------|--------|---|--------------|
| T/K   | Al(H) | C(H)  | Si(H) | Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (H) | SiC(H) | ΔH(4Al+3C= Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ) | ΔH(C+Si=SiC) |
| 298   | 0     | 0     | 0     | -186.98                            | -73.22 | -186.98                                     | -73.22       |
| 400   | 2.56  | 1.05  | 2.16  | -173.79                            | -70.13 | -187.18                                     | -73.34       |
| 600   | 7.95  | 3.96  | 6.81  | -143.47                            | -62.45 | -187.15                                     | -73.22       |
| 800   | 13.83 | 7.66  | 11.77 | -110.26                            | -53.67 | -188.56                                     | -73.1        |
| 1 000 | 30.96 | 11.83 | 16.94 | -75.2                              | -44.06 | -234.53                                     | -72.83       |
| 1 200 | 37.31 | 16.25 | 22.3  | -38.64                             | -34.17 | -236.63                                     | -72.72       |
| 1 400 | 43.36 | 20.87 | 27.82 | -0.73                              | -24.02 | -236.78                                     | -72.71       |
| 1 600 | 50.01 | 25.61 | 33.51 | 38.45                              | -13.66 | -238.42                                     | -72.78       |
| 1 800 | 56.36 | 30.42 | 89.32 | 78.87                              | -13.66 | -237.83                                     | -133.4       |

明显地降低,这表明(1)式在 800 K(即 527 ℃)~1 000 K(727 ℃)之间,已发生了反应.而图 2 曲线 b 显示,在 298 K~1 600 K(即室温 25 ℃~1 327 ℃)生成焓几乎没有发生变化,在-73.22 kJ/mol 左右变动.而当温度升高到 1 800 K(1 527 ℃)时,反应(2)的生成焓突然降到了-133.4 kJ/mol,这表明(2)式在 1 600 K(1 327 ℃)~1 800 K(1 527 ℃)温度区间内发生了反应,这和参考文献[14,15]的结论相符,这也与实验结果相符.



a:反应 1 的生成焓曲线;b:反应 2 的生成焓曲线  
图 5 反应 1 和 2 的生成焓的双纵坐标图

图 6 为石墨粉和 Al 粉在 1 000 ℃保温 2 h 生成 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的 XRD 图,图 7 为碳粉和硅粉在 1 200 ℃保温 2 h 生成物的 XRD 分析图.图 6 显示在 1 000 ℃时合成的物质除少量的碳外,全部为碳化铝;而图 7 显示在 1 200 ℃的高温下 C 和 Si 粉还没有发生反应.因此当把几种原料混合在一块的时候,

只发生反应 1,不会发生反应 2.

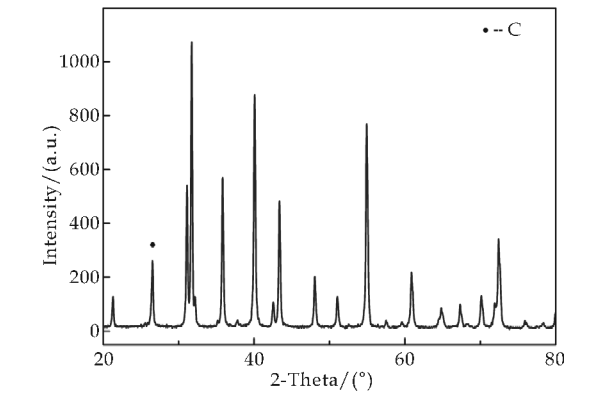


图 6 反应 1 在 1 000 ℃生成 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的 XRD 图

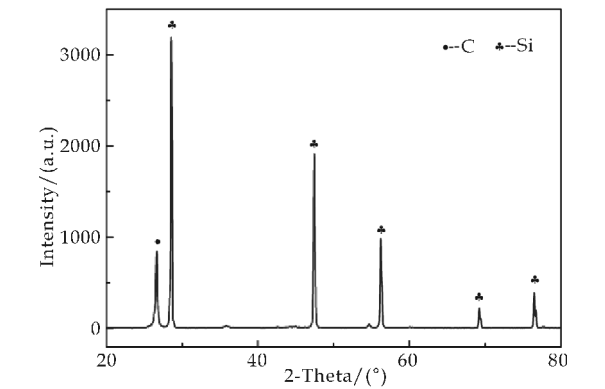
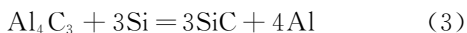


图 7 反应 2 在 1 200 ℃生成 SiC 的 XRD 图

将生成的碳化铝作为原料和硅粉均匀混合放入氩气保护气氛中加热到 1 200 ℃保温 2 h,合成

物质的 XRD 分析如图 8 所示,由图 8 可以看出,产物中  $\text{Al}_4\text{C}_3$  和 Si 的衍射峰很低,而相对的碳化硅和铝的衍射峰强度很高,结果显示发生了反应 3:



这与参考文献[7,14,16]的结论一致.因此,在 Mg-Al 合金中合成 SiC 颗粒是通过反应 1 和反应 3 两个阶段合成的,合成 SiC 颗粒的机理是原位反应合成法.是液固反应原理.

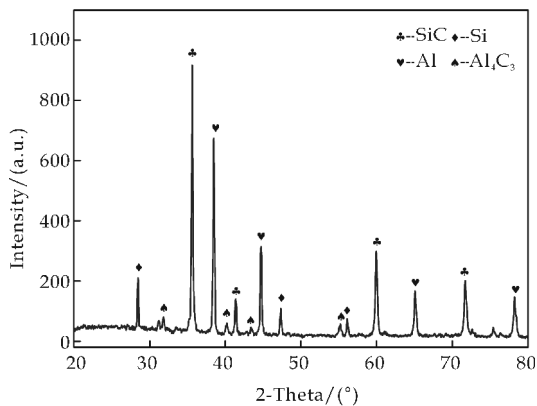


图 8 反应 3 合成 SiC 的 XRD 图

### 3 结论

添加 Mg-Al 合金合成碳化硅是一个原位反应合成的过程,合成 SiC 颗粒的起始温度低于 800℃,并且随着 Mg-Al 合金量的增加和温度的升高, SiC 的生成量也在增加.在 Mg-Al 合金中合成 SiC 颗粒的反应机理是原位两步法反应合成机理,即先生成碳化铝,后碳化铝与硅反应生成碳化硅,这种原位合成 SiC 颗粒的方法对合成碳化硅增强铝基复合材料提供了一定的理论与实验基础.

### 参考文献

- [1] A. Hassani, E. Bagherpour, F. Qods. Influence of pores on workability of porous Al/SiC composites fabricated through powder metallurgy + mechanical alloying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 591: 132-142.
- [2] O. El Kady, A. Fathy. Effect of SiC particle size on the physical and mechanical properties of extruded Al matrix nanocomposites[J]. Materials and Design, 2014, 54: 348-353.
- [3] Durbadal Mandal, Srinath Viswanathan. Effect of heat treatment on microstructure and interface of SiC particle reinforced 2124 Al matrix composite[J]. Materials Characterization, 2013, 85: 73-81.
- [4] H. Izadi, A. Nolting, C. Munro, et al. Friction stir processing of Al/SiC composites fabricated by powder metallurgy

- [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(11): 1 900-1 907.
- [5] R. Anish, M. Sivapragash, G. Robertsingh. Compressive behaviour of SiC/ncsc reinforced Mg composite processed through powder metallurgy route[J]. Materials and Design, 2014, 63: 384-388.
- [6] A. J. Knowles, X. Jiang, M. Galano, et al. Microstructure and mechanical properties of 6061 Al alloy based composites with SiC nanoparticles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 615: 401-405.
- [7] Xiaofan Du, Tong Gao, Dakui Li, et al. A novel approach to synthesize SiC particles by in situ reaction in Al-Si-C alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 588: 374-377.
- [8] Mohammad Moazami Goudarzi, Farshad Akhlaghi. Effect of nanosized SiC particles addition to CP Al and Al-Mg powders on their compaction behavior[J]. Powder Technology, 2013, 245: 126-133.
- [9] Amir Hassani, Majed Zabihi. High strain rate superplasticity in a nano-structured Al-Mg/SiCp composite severely deformed by equal channel angular extrusion[J]. Materials and Design, 2012, 39: 140-150.
- [10] Yanhui Liu, Xiangfa Liu, Xiufang Bian. Grain refinement of Mg-Al alloys with  $\text{Al}_4\text{C}_3$ -SiC/Al master alloy[J]. Materials Letters, 2004, 58(7-8): 1 282-1 287.
- [11] Hongwei Zhang, Lin Geng, Lina Guan, et al. Effects of SiC particle pretreatment and stirring parameters on the microstructure and mechanical properties of SiCp/Al-6.8 Mg composites fabricated by semi-solid stirring technique[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 528(1): 513-518.
- [12] Alatang Shaga, Ping Shen, Chang Sun, et al. Lamellar-interpenetrated Al-Si-Mg/SiC composites fabricated by freeze casting and pressureless infiltration[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 630: 78-84.
- [13] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1994: 42-345.
- [14] F. Barbeau, M. Peronnet, F. Bosselet, et al. Carbides formation in the reaction of spheroidal graphite cast iron with liquid Al-Si alloys[J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(22): 2 039-2 041.
- [15] M. C. Dahlborg, P. S. Popel, M. J. Kramer, et al. Superheat-dependent microstructure of molten Al-Si alloys of different scattering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 550: 9-22.
- [16] Xiaofan Du, Tong Gao, Yuying Wu, et al. Effects of copper addition on the in-situ synthesis of SiC particles in Al-Si-C-Cu system[J]. Materials and Design, 2014, 63: 194-199.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0057-05

# 不同 pH 对 $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 形貌及电化学性能的影响

黄剑锋, 乔晓宁, 许占位, 欧阳海波, 李嘉胤, 曹杉杉

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )为原料,采用水浴辅助化学沉淀法,制备出了形貌可控的钒酸铵( $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ ),并利用 X 射线衍射仪(XRD)、傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)等对产物的物相、形貌及电化学性能进行了表征分析.结果表明:当体系的 pH 为 1.5、2.0、3.0、4.0 和 5.0 时,分别得到了花球状、束状、棒状、片状的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ .其中,棒状结构的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  电化学性能最好,在  $15\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下,放电比容量高达  $260\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,20 圈循环后容量保持率达 96%.

**关键词:**化学沉淀法;  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ ; 锂离子电池

**中图分类号:**TB383      **文献标志码:**A

## Influences of pH on the morphology and electrochemical performance of $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$

HUANG Jian-feng, QIAO Xiao-ning, XU Zhan-wei,  
OUYANG Hai-bo, LI Jia-yin, CAO Shan-shan

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

**Abstract:**  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  with controllable morphologies were successfully prepared via chemical precipitation process assisted by water bath method by using  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  as raw material. The influences of different pH on phase, morphology of  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  were researched by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscope (SEM). Results indicate that  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  with various morphologies of flower-like, bunch-like, nanorod and sheet can be obtained by water bath method with various pH of 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0, respectively. Among them, the  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  nanorod displays the best electrochemical performance. At a current density of  $15\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , it showed discharge capacity of  $260\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  with capacity retention of 96% after 20 cycles, suggesting its promising application as lithium ion battery cathodes.

**Key words:** chemical precipitation;  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ ; lithium ion battery

\* 收稿日期:2015-11-24  
**基金项目:**国家科技支撑计划项目(2013BAF09B02);国家 973 计划前期研究专项项目(2014CB260411);国家自然科学基金项目(51472152);陕西省科技厅科研创新团队计划项目(2013KCT-06);陕西科技大学学术团队计划项目(XSD1445);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-01);陕西科技大学研究生创新基金项目  
**作者简介:**黄剑锋(1970—),男,重庆人,教授,博士生导师,研究方向:碳/碳复合材料抗氧化涂层、功能薄膜材料和纳米粉体

## 0 引言

随着石油、天然气等天然资源的不断消耗和生态环境的日益恶化,人类对可再生能源的需求日益强烈.因此,清洁、方便、高能量密度以及大功率的能源供应系统备受青睐.其中,锂离子电池因其能量密度高、安全性能好、循环寿命长、环境友好等优点,已经在便携式电工工具、移动设备及笔记本电脑等领域得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>.然而,电池的能量密度主要取决于正极材料,目前主流正极材料的实际放电比容量均比较低,如磷酸铁锂为  $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、钴酸锂为  $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[4,5]</sup>.因此,开发出高比容量、低成本的正极材料十分必要.

钒氧化物及钒酸盐材料由于其比容量较高 ( $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和生产成本相对较低的特点成为了近年来研究的热点<sup>[6]</sup>.同时,我国钒资源较为丰富,但对其综合开发利用程度较低,严重制约了我国钒资源的开发.因此,开发出具有高比容量的钒酸盐嵌锂材料,不仅有助于提高我国钒资源的利用效率,而且能够促进经济的可持续发展<sup>[7]</sup>.

近年来,  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  作为一种新型的钒酸盐嵌锂材料,凭借其比容量高、循环性能好的优点而受到了广泛关注<sup>[8-10]</sup>.目前,制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的方法主要为水热法.通常需要在高温下 ( $>140^\circ\text{C}$ ) 反应 24 h 以上,不利于实现大规模生产<sup>[9-15]</sup>.同时,由于电极材料的结构、形貌对其电化学性能具有较大的影响,因此,探索出新型的、合形成貌可控的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  材料的制备方法,对  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  电极材料的发展十分重要.

沉淀法是一种简便的制备无机纳米材料的方法<sup>[16,17]</sup>.近年来,其已得到了广泛应用,但有关  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  材料的沉淀法合成还鲜有报道.本文尝试采用水浴辅助化学沉淀法,以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料,通过水浴加热处理,制备出了具有多种形貌的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  材料,并研究了溶液 pH 值对  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的形貌以及电化学性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 钒酸铵( $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ )的制备

称取  $1.17 \text{ g}$   $99.99\%$  的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶于  $100 \text{ mL}$  去离子水中,通过磁力搅拌器搅拌至完全溶解得到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的浅黄色透明溶液;然后用  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的稀盐酸调节溶液 pH 值至 1.5、2.0、3.0、4.0 及 5.0,并将盛有上述溶液的烧杯封口后,置于电热恒温水浴锅中  $90^\circ\text{C}$  反应 2 h;反应结束后,将所得固体物质离心、洗涤、干燥后即获得最终产物  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ .

### 1.2 电极片的制备

将所得产物  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ 、导电剂乙炔黑和粘结

剂聚偏氟乙烯 PVDF 以质量比 8 : 1 : 1 的比例充分混合,加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP),研磨得到均匀浆液;将其涂在集流体铝箔得到厚度约为  $15 \mu\text{m}$  的平整均匀极片,并在  $120^\circ\text{C}$  条件下真空干燥 10 h,切片成直径为  $15.8 \text{ mm}$  的正极片.

实验采用 CR2032 纽扣电池,按照负极壳-弹簧片-垫片-锂片-滴加电解液-隔膜-滴加电解液-正极片-正极壳的顺序组装,并在充满氩气的手套箱中完成扣式电池的组装.其中,电解液采用商用锂离子电池电解液 ( $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{EMC} + \text{DMC}$  (1 : 1 : 1)),隔膜采用 Cergard2400 聚丙烯微孔膜.

### 1.3 测试与表征

产物的物相采用日本理学产 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 进行分析,测试条件为:铜靶  $K\alpha$  射线, X 射线波长  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ,  $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ .

采用天津布兰顿科技有限公司产 ERTE70 型红外光谱分析仪,通过特定位置的吸收峰对样品中的化学键进行鉴定.

产物的显微结构采用日本 Jeol 公司产 JSM-6390A 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 进行观察.

电化学循环性能采用深圳新威产  $5 \text{ V}/1 \text{ mA}$  型高精度电池性能测试系统在  $1.5 \sim 4.0 \text{ V}$  的电压范围内进行恒流充放电测试.

伏安循环曲线测试采用上海辰华产 CHI-660E 型电化学工作站,测试条件为:电压范围为  $1.5 \sim 4.0 \text{ V}$ 、扫描速率为  $0.1 \text{ mV/s}$ ;阻抗谱测试采用 CHI-660E 电化学工作站,测试频率为  $0.01 \sim 10000 \text{ Hz}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的 XRD 分析

图 1 呈现了 pH 为 1.5~5.0 时所制备产物的 XRD 图.由图 1 可知,在 pH 为 1.5~5.0 条件下均可以得到  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ .当 pH 值较小(为 1.5)时,所获得产物的衍射峰较弱,产物中存在部分  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  相(JCPDS No. 31-0075)<sup>[18]</sup>;当溶液 pH 为 2.0~5.0 时,各样品的衍射图谱与  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的标准衍射图谱 JCPDS No. 88-1473 完全一致,无其它杂质峰存在,说明产物为纯相的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ .

由此得出:当 pH 值由 1.5 增大到 5.0 时,产物的结晶性存在明显差异,  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的 (001) 晶面衍射峰不断增强.

### 2.2 产物的 FT-IR 分析

图 2 为不同 pH 条件下制备的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的 FT-IR 图.由图 2 可知,当 pH 为 1.5 时,所得产物的 FT-IR 图与其它四个样品略有不同,其在  $1000$

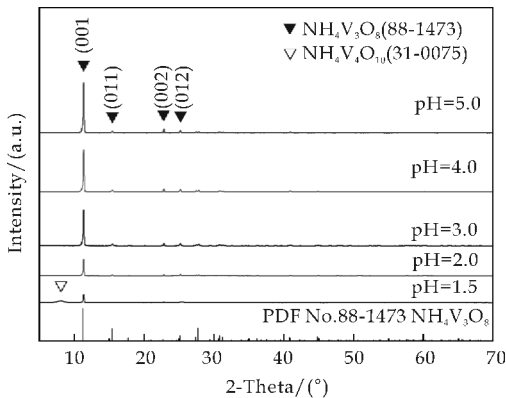


图 1 不同 pH 条件下所得产物的 XRD 图

$\text{cm}^{-1}$  和  $765\text{ cm}^{-1}$  出现了  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  的特征吸收峰,分别由  $\text{V}=\text{O}$  键伸缩振动和  $\text{V}-\text{O}-\text{V}$  键不对称地伸缩振动引起<sup>[19]</sup>;当 pH 为 2.0~5.0 时,所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的 FT-IR 图极为相似,在  $3\,213\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,402\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,004\text{ cm}^{-1}$ 、 $968\text{ cm}^{-1}$ 、 $736\text{ cm}^{-1}$  和  $528\text{ cm}^{-1}$  处出现了六个  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的特征红外吸收峰,与文献[13]报道相一致.这进一步证明当 pH 为 2.0~5.0 时,所得  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  样品具有类似结构,不同于 pH 为 1.5 时所制备产物.另外,这五个样品在  $3\,410\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,632\text{ cm}^{-1}$  处均出现了红外吸收峰,表明样品中存在少量的结晶水<sup>[20]</sup>.

由此可得:当 pH 为 1.5 时,所得产物的结构不同于其它四个样品,与 XRD 结果(当 pH 为 1.5 时,得到  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  与  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  混合相;当 pH 为 2.0~5.0 时,得到纯相  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ )相符.

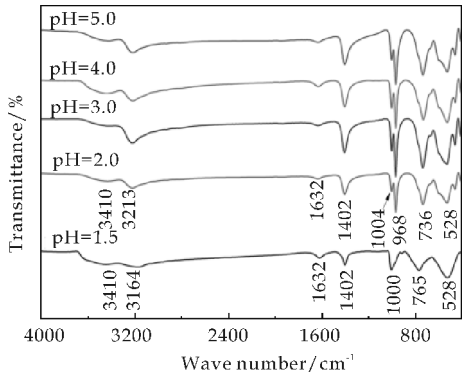


图 2 不同 pH 条件下所得产物的 FT-IR 图

### 2.3 产物的微观形貌分析

图 3 为不同 pH 条件下所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的 SEM 图.从图 3 可知,当 pH 为 1.5 时,所得产物为规则的球状形貌,其直径可达  $5\text{ }\mu\text{m}$  左右;当 pH 为 2.0 时,所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  由大量一维纳米结构团聚而成集束状形貌,从其右上角的放大图可看出:所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  呈现出纳米棒形貌,其直径在  $40\sim 50\text{ nm}$ ,长度达  $500\sim 600\text{ nm}$ ,然而分散性非常差,纳米棒直径团聚十分严重;当 pH 为 3.0

时,所得  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  仍为纳米棒形貌,可是分散性变好,直径增大为  $50\sim 60\text{ nm}$ ,同时出现了少量的片状结构;当 pH 增大到 4.0 以上时,产物  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  均呈现出形状不规则的片状,且随着 pH 由 4.0 增大至 5.0,产物片状结构的尺寸由  $10\text{ }\mu\text{m}$  增大到  $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ .

由此可得:当 pH 从 1.5 增大到 5.0 时,  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  尺寸和形貌发生了明显变化.具体来说,pH 较小时所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  趋向于生长成一维纳米带和纳米棒;当 pH 增大到 4.0 后,  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  呈现出二维片状形貌.究其原因为:pH 较小时,由于溶液  $\text{H}^+$  数量多、浓度大,瞬间产生的晶核较多,使得产物  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  尺寸小,同时过多的  $\text{H}^+$  会吸附在产物表面而抑制其某些晶面的生长,产物趋向于长成一维结构;当 pH 值较大时,溶液中  $\text{H}^+$  数量少,因而产生的晶核较少,其不断长大表现出二维片状形貌.因此,不同  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  溶液 pH 值所制备的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的结构不同,可能会导致各样品性能有所差异.

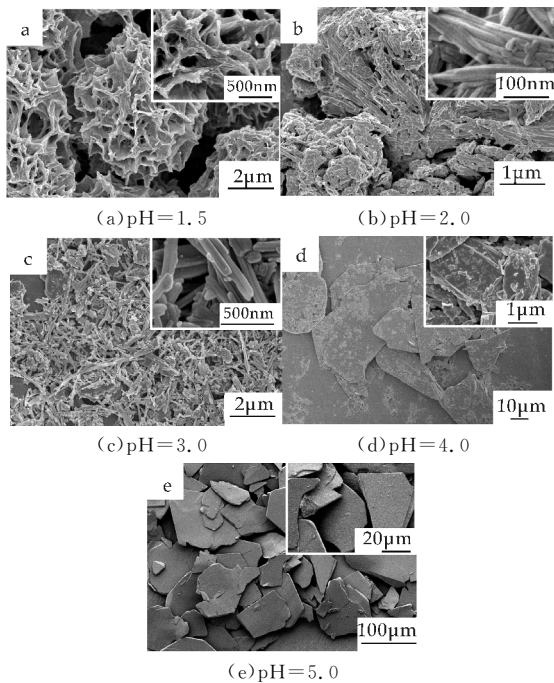


图 3 不同 pH 条件下所得产物的 SEM 图

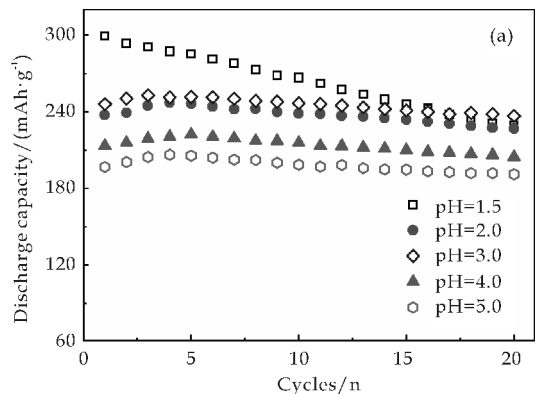
### 2.4 产物的电化学性能分析

图 4(a) 为不同 pH 值条件下所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  在  $15\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的循环性能曲线.当 pH 为 1.5 时,所制备球状产物初次容量高达  $298\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,但由于  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  杂相存在,其容量衰减严重,20 次循环后降低至  $229\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (占最高容量的 76.8%);当 pH 为 2.0、3.0、4.0 及 5.0 时,所得产物  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的首次放电容量分别是  $237\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $245\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $213\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $196\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .当 pH 为 2.0~5.0 时,所得  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  循环稳定性较好,经 20 次循环后其容

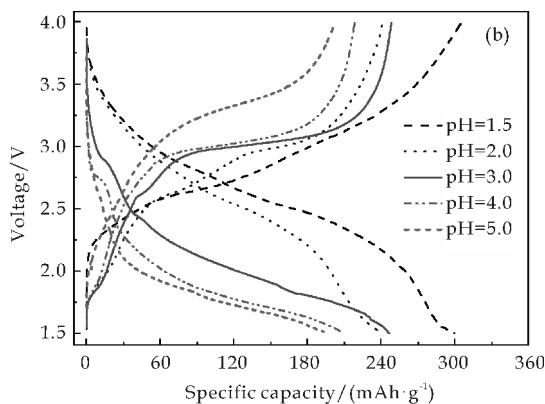


量仍然保持在最大值的 95%、96%、96% 和 97%；当 pH 为 3.0 时，所得  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  纳米棒具有高的容量和好的循环稳定性，这与该产物较低的结晶性及分散良好的纳米棒结构有关。

图 4(b) 呈现了不同 pH 值条件下所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  在  $15\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  的首次充放电曲线。不同 pH 值所得样品的曲线形状有所不同。当 pH 为 1.5 时，所得产物在 2.35 V、2.70 V 处有两个充电平台，对应的放电平台位于 2.5 V 和 2.8 V；当 pH 为 2.0~5.0 时，所制备纯相  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  均表现出三对充放电平台，但曲线形状略不相同。对比这几条曲线发现：pH 为 3.0 时所得  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  纳米棒的充放电平台最为明显；pH 为 1.5 时所得花球状产物的平台最不显著（可能由于其含有部分  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  杂相）。



(a) 循环性能图



(b) 首次充放电曲线

图 4 不同 pH 条件下所得产物在  $15\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的电化学性能图

图 5 为不同 pH 条件下所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的倍率性能。从图 5 可知，当 pH 为 1.5 时，所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  与  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  混合相性能最差，随循环次数增多、电流增大，其容量不断降低；当 pH 为 3.0 时，所得  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  纳米棒性能最好。在电流密度为  $15\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $120\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $240\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $300\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  条件下，其最大放电容量分别为  $260\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $234\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $179\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $156\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $129\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ，且该样品在

各电流 ( $15 \sim 300\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 下均有良好的循环稳定性。究其原因：pH 为 3.0 时所制备的纯相  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  纳米棒分散性好、尺寸小，不仅便于  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  电极材料和电解液充分接触，而且缩短了  $\text{Li}^+$  和  $\text{e}^-$  传输距离，有利于  $\text{Li}^+$  快速脱嵌。

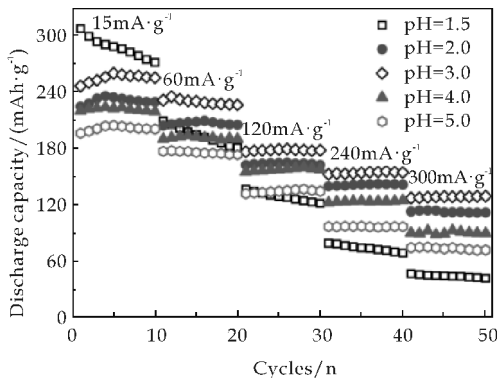


图 5 不同 pH 条件下所得产物的倍率性能图

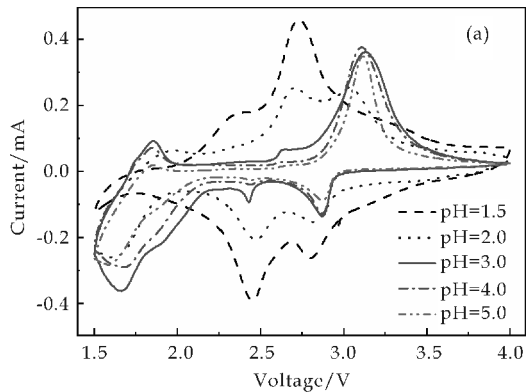
图 6(a) 为不同 pH 值条件下所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的 CV 曲线。当 pH 为 1.5 时，所得产物表现出了两对氧化还原峰（可能由于其含有部分  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  杂相），与图 4(b) 中该样品呈现出的充放电平台相对应；当 pH 为 2.0~5.0 时，所得的纯相  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  均有三对氧化还原峰，只是所处峰的位置及峰电流大小有所不同。经比较可知：pH 为 3.0 时所得  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  纳米棒的氧化还原峰对称性较好，峰电流也较大，显示了其充放电过程中较好的可逆性，此推论可进一步解释为何该产物电化学性能较好。

图 6(b) 显示了不同 pH 条件下所制备  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  的交流阻抗谱。不同 pH 值所得产物的图谱形状类似，均由半圆及随后的斜线两部分构成。图中半圆与横轴截距大小反映了电极材料的电荷转移电阻  $R_a$  [21]。从图 6(b) 得知，当 pH 为 1.5、2.0、3.0、4.0 和 5.0 时，所得  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  电极的  $R_a$  分别为  $48\ \Omega$ 、 $89\ \Omega$ 、 $120\ \Omega$ 、 $188\ \Omega$  和  $266\ \Omega$ 。不同 pH 值下制备产物的  $R_a$  大小不同，这与各样品的形貌及尺寸差异有关。尺寸较小的纳米的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  材料的  $\text{Li}^+$  和  $\text{e}^-$  传输路径短，离子转移比较容易，因而  $R_a$  较小。这也从另一方面解释了为何 pH 为 1.5~3.0 时所得  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  性能相对较好。

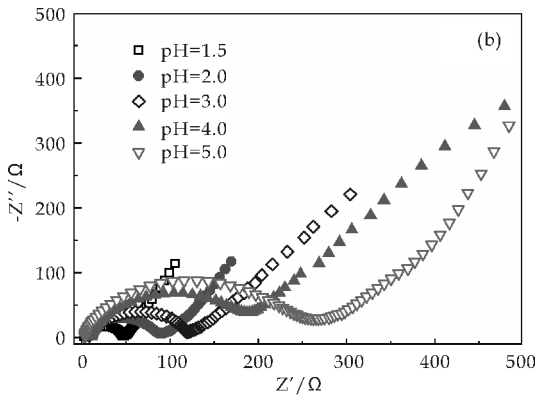
### 3 结论

以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料，采用水浴辅助化学沉淀法（水浴温度为  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应 2 h）制备出了形貌可控的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  电极材料。通过改变溶液 pH 值，产物的物相、形貌及性能均发生了明显变化。当 pH 为 1.5 时，所得花球状产物中有部分  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  相，性能较差；当 pH 为 2.0~5.0 时，均可得到纯





(a) CV 曲线



(b) 电化学阻抗(EIS)谱

图 6 不同 pH 条件下所得产物的 CV 和 EIS 曲线

相的  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ , 产物的结晶性随 pH 值的增大而增强, 产物形貌由纳米棒状变为片状; 当 pH 为 3.0 时的纳米棒状  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  具有最佳的性能, 在电流密度为  $15\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $60\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $120\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $240\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  及  $300\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时, 其最大放电容量分别为  $260\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $234\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $179\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $156\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $129\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献

[1] 庄全超, 武 山, 刘文元, 等. 锂离子电池材料研究进展[J]. 电池, 2003, 33(2): 116-118.  
[2] 贾恒义. 锂离子电池材料的研究与应用[J]. 电源技术, 2011(7): 869-871.  
[3] Scrosati B. Recent advances in lithium ion battery materials[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45 (15-16): 2 461-2 466.  
[4] 黄学杰. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 9(4): 176-180.  
[5] 何志奇, 于利红, 郑 曦, 等. 球形钴酸锂的乳液法合成及其结构、性能研究[J]. 化学学报, 2005, 63(24): 2 185-2 188.  
[6] 王海燕, 唐有根, 周东慧, 等. 锂离子电池用新型  $\text{MV}_3\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ ) 嵌锂材料[J]. 化学进展, 2013, 25 (6): 927-939.

[7] D Wang, L Cao, J Huang, et al. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  via an improved sol-gel process [J]. Ceramics International, 2012, 38(4): 2 647-2 652.  
[8] H K Park, G Kim. Ammonium hexavanadate nanorods prepared by homogeneous precipitation using urea as cathodes for lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2010, 181(5): 311-314.  
[9] H Y Wang, K L Huang, S Q Liu, et al. Electrochemical property of  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  flakes prepared by surfactant assisted hydrothermal method[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(2): 788-792.  
[10] H Y Wang, Y Ren, W J Wang, et al.  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  nanorod as a high performance cathode material for rechargeable Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 199 (1): 315-321.  
[11] 韩园园, 朱伟琼, 李 容.  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  纳米线的水热合成及超级电容器性能[J]. 应用化工, 2013, 42(1): 12-14.  
[12] S G. Leonardi, P Primerano, N Donato, et al. Behavior of sheet-like crystalline ammonium trivanadate hemihydrate ( $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) as a novel ammonia sensing material[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013, 202: 105-110.  
[13] L Q Mai, C S Lao, B Hu, et al. Synthesis and electrical transport of single-crystal  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  nanobelts[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2006, 110(37): 18 138-18 141.  
[14] S D Huang.  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ : A novel sinusoidal layered compound formed by the cation templating effect[J]. Chemical Communications, 1998, 10(10): 1 069-1 070.  
[15] 姚奇志.  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$  一维纳米线的溶液相生长和表征[J]. 化学世界, 2007(10): 585-593.  
[16] C Y Hu, J Guo, J Wen, et al. Preparation and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) cathode material synthesized with hydroxide co-precipitation for lithium ion batteries [J]. Cheminform, 2013, 44(51): 121-127.  
[17] G J Xing, Y M Li, Y L Li, et al. Morphology-controllable synthesis of  $\text{SrMoO}_4$  hierarchical crystallites via a simple precipitation method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 127(3): 465-470.  
[18] H A Abbood, H Peng, X H Gao, et al. Fabrication of cross-like  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  nanobelt array controlled by CMC as soft template and photocatalytic activity of its calcinated product[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209(20): 245-254.  
[19] S Sarkar, P S Veluri, S Mitra. Morphology controlled synthesis of layered  $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$  and the impact of binder on stable high rate electrochemical performance [J]. Electrochimica Acta, 2014, 132(3): 448-456.  
[20] L Q Mai, X Xu, C H Han, et al. Rational synthesis of silver vanadium oxides/polyaniline triaxial nanowires with enhanced electrochemical property [J]. Nano Letters, 2011, 11(11): 4 992-4 996.  
[21] H Y Wang, K L Huang, Y Ren, et al.  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ /carbon nanotubes composite cathode material with high capacity and good rate capability[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(22): 9 786-9 791.

【责任编辑: 晏如松】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0062-05

# 直接熔融缩聚法制备聚乳酸/高岭土 复合材料及其性能研究

樊国栋, 管园园, 刘钰维, 王丽娜

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

**摘要:**通过直接熔融缩聚法制备了聚乳酸/高岭土复合材料,研究了高岭土的加入量对复合材料结晶性能、热稳定性的影响,观察了改性前后的高岭土以及聚乳酸/高岭土复合材料的形貌.研究表明,高岭土对聚乳酸的熔体结晶过程起到促进作用,加入适量的高岭土可以改善复合材料的热稳定性,通过使用硅烷偶联剂 KH550 来减弱高岭土表面修饰处理后的团聚现象,改性后的高岭土在聚乳酸基体中分散均匀无明显界面.

**关键词:**丙交酯; 高岭土; 硅烷偶联剂; 复合材料

**中图分类号:**O62                      **文献标志码:** A

## Properties and preparation of polylactide/kaolin composites by direct melt polymerization

FAN Guo-dong, GUAN Yuan-yuan, LIU Yu-wei, WANG Li-na

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

**Abstract:** Polylactide (PLA)/kaolin composites was prepared by direct melt polymerization method. The crystallization property and thermal stability were studied as a function of the concentration of kaolin. And the morphology of kaolin with and without modification as well as PLA/kaolin composites were investigated. The results showed that the incorporation of kaolin could improve the crystallization process of PLA, adding suitable amount of kaolin could improve the thermal stability of PLA. The particle agglomeration effect of kaolin was weaken through the modification of silane coupling agent KH550. And the modified kaolin disperse homogeneously in the PLA matrix with no obvious interface.

**Key words:** DL-Lactide; kaolin; silane coupling agent; composite material

\* 收稿日期:2015-10-26

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2014K08-12);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(14JS015);陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:樊国栋(1964—),男,山西永济人,教授,博士,研究方向:可生物降解高分子材料

## 0 引言

聚乳酸(Polylactic acid, PLA) 以其优良的生物降解性、生物相容性以及生物吸收性,在已开发的生物可降解高分子应用价值领域占有一席之地,也是目前唯一一种以可再生资源为原料的化学合成的可生物降解塑料材料<sup>[1,2]</sup>。但是聚乳酸存在耐热性较差<sup>[3,4]</sup>、强度丧失快、韧性差等缺点,制约了它的应用。

聚乳酸的改性主要有共聚改性、交联改性、表面改性、共混改性和复合改性等。共聚改性,主要是用一些单体,如酸酐、二元醇等,与乳酸发生聚合反应,将另一种分子链引到聚乳酸的主链上,通过调节各组分比例来改善材料的亲水性能、降解性能、力学性能、机械性能以及提高分子量等。

Deng 等<sup>[5]</sup>合成了一种新型的可生物降解的聚乙二醇-聚乳酸-聚赖氨酸三元嵌段的共聚产物,研究表明这种共聚物具有两亲性,可自己自行组装成均匀的球状胶束。Zhang 等<sup>[6]</sup>以乳酸锌为催化剂,通过乳酸在二羟基 PEG 中开环聚合制备了 PL-LA-PEG-PLLA 和 PDLA-PEG-PDLA 水凝胶,具有亲水性药物载体的潜力。

交联改性指在交联剂作用下,通过加入其他单体与聚乳酸发生交联反应生成网状聚合物改善其性能的方法。陈文娜等<sup>[7]</sup>用丁二酸酐直接偶联低分子量的三嵌段(PLE),制备了聚乳酸-聚醚多嵌段共聚物。PLA 膜在组织工程方面已经有比较广泛的应用,然而它的组织相容性还不够好,因此对其表面进行改性成为生物医学、材料学科及组织工程学科共同的研究课题。

Kreuter 等<sup>[8,9]</sup>将聚乳酸的表面采用吐温-80 改性,制得聚乳酸的纳米级粒子,该纳米粒成功的应用到载药系统。共混改性指将一些单体与聚乳酸通过物理混合改善材料的一些综合性能。张普玉等<sup>[10]</sup>采用两种纳米 SiO<sub>2</sub> 共混改性聚 L-乳酸,这些纳米 SiO<sub>2</sub> 带有不同种类的有机官能团,能与机体的相容程度得到提高,使聚 L-乳酸的性能得到不同程度调节及改善。

复合改性指将聚乳酸与其他材料进行复合,该技术操作方法简单且生产成本低,是提高和改善聚乳酸材料综合性能的好办法,已经成为聚乳酸改性的热点。庄韦等<sup>[11]</sup>先对经过提纯的凹凸棒进行有机改性,通过原位聚合法,制备了聚乳酸/凹凸棒纳米复合材料。实验证实,凹凸棒粒子均匀的分散在复合材料中,复合材料的热稳定性明显提高,

力学性能得到显著改善,降解速率也明显加快。

高岭土作为硅酸盐黏土的一种,结构与蒙脱土相似,在我国蕴藏丰富,但成本却比蒙脱土低<sup>[12]</sup>,现在已被广泛应用于油漆、涂料、造纸、橡胶、塑料、电缆、陶瓷、耐火材料、纺织、水泥、汽车、化学、环保、农业等很多领域<sup>[13-15]</sup>。

直接熔融聚合法是制备具有良好分散效果的纳米复合材料的重要方法,该法可一次成型,适用于各种单体的聚合,能保持材料的良好性能。本实验首先以采用硅烷偶联剂 KH550 对高岭土表面修饰,得到表面疏水性的改性高岭土,然后以丙交酯为原料,采用直接熔融缩聚法制备聚乳酸/高岭土复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和仪器

(1)原料:丙交酯(D, L-Lactide),分析纯,东京化成工业株式会社;高岭土,山西金洋煅烧高岭土有限公司;辛酸亚锡,化学纯,天津市科密欧化学有限公司;硅烷偶联剂 KH550,化学纯,上海亿欣生物科技有限公司;三氯甲烷,分析纯,利安隆博华(天津)医药化学有限公司责任公司;无水乙醇,分析纯,天津市红岩化学试剂厂。

(2)仪器:TDA302 型凝胶渗透色谱(GPC),Malvern 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),Vector-22 型,德国 Bruker 公司;热重分析仪(TGA),TGA Q500 型,美国 TA 公司;示差扫描热分析仪,DSC-204 型,德国 Netzsch 公司;X-射线衍射仪,Rigaku D/max-1200 型,日本理学公司;扫描电子显微镜,SUPRA55 型,德国 Zeiss 公司。

### 1.2 聚合物性能的表征

(1)聚合物的分子量测定:GPC 测定聚合物的分子量,以四氢呋喃为流动相,以聚苯乙烯为标样,样品浓度 20 mg/mL,流速为 1 mL/min,进样量 100  $\mu$ mL,色谱柱温 35  $^{\circ}$ C。

(2)聚合物结构的测定:FT-IR 测试采用 KBr 压片法,扫描范围为 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描速率为 200  $\text{cm}^{-1}$ 。

(3)DSC 分析:称取 8 mg 样品,在氮气保护下以 10  $^{\circ}$ C/min 的升温速率,升温范围 -20  $^{\circ}$ C~200  $^{\circ}$ C。

(4)TGA 热重分析:热重分析称取样品 3~5 mg,升温范围 25  $^{\circ}$ C~500  $^{\circ}$ C,升温速率 10  $^{\circ}$ C/min,测定。

(5)XRD 分析:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围  $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ ,扫描补偿  $0.02^{\circ}$ ,采样时间 15 s.

(6)SEM 分析:将复合材料纯品研磨后,取少量样品粉末在导电胶上涂匀涂平,喷金后放进样品台.加速电压 15 Kv,观察材料的形貌和尺寸.

### 1.3 复合材料的制备

#### 1.3.1 改性高岭土的制备

将高岭土在  $120^{\circ}\text{C}$  烘箱中烘干备用,称取 5 g 高岭土及适量蒸馏水,倒入 100 mL 烧瓶中不断搅拌制成高岭土浆料,称取 2%(高岭土质量分数)的偶联剂 KH550,用 95%的氨水溶液调节 pH 值为  $8\sim 9$ ,加热至一定温度,倒入高岭土浆料不断搅拌,反应一段时间后,产物抽滤,烘干得到改性高岭土.

#### 1.3.2 聚乳酸/高岭土复合材料的制备

将 2 g 丙交酯和 0.5%(质量分数)的催化剂  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  加入 100 mL 三口烧瓶中,油浴加热,逐步升温至熔融,加入一定量的改性高岭土,抽真空减压至压强为 0.095 MPa,继续梯度升温至  $160^{\circ}\text{C}$ ,熔融聚合  $8\sim 10\text{ h}$ ,改变高岭土的添加量,分别制得含高岭土为 1 wt%、5 wt%、10 wt%(质量分数)的聚乳酸/高岭土复合材料,依次标记为 PLA/K-1、PLA/K-5、PLA/K-10.

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物的红外光谱分析

图 1 是纯 PLA 与聚乳酸/高岭土复合材料 PLA/K-5 的红外光谱.谱线 a 中, $1753\text{ cm}^{-1}$  处有较强吸收峰,为  $\text{C}=\text{O}$  的强伸缩振动吸收峰, $1384\text{ cm}^{-1}$ 、 $1455\text{ cm}^{-1}$ 、 $1536\text{ cm}^{-1}$  处是  $-\text{CH}_3$  中  $\text{C}-\text{H}$  的不对称及对称弯曲振动吸收峰, $1089\text{ cm}^{-1}$ 、 $1186\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动吸收峰, $3423\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{O}-\text{H}$  的伸缩振动吸收峰, $2949\text{ cm}^{-1}$  是聚乳酸分子里  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的  $\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰.

谱线 b 中聚乳酸的特征吸收峰在  $1756\text{ cm}^{-1}$  处为羰基  $\text{C}=\text{O}$  的强伸缩振动吸收峰, $1382\text{ cm}^{-1}$ 、 $1453\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{C}-\text{C}-$  的弯曲振动峰, $1088\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动吸收峰,由此可知,该复合材料中存在聚乳酸. $752\text{ cm}^{-1}$  处为高岭土的  $\text{Si}-\text{O}$  伸缩振动峰, $1089\text{ cm}^{-1}$  处的峰也是高岭土中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(1039\text{ cm}^{-1})$  对称伸缩振动峰,由于聚乳酸中  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  的伸缩振动强吸收与之叠加的缘故,移动了  $50\text{ cm}^{-1}$ ,且峰更强.由此可

知,复合材料中既存在聚乳酸分子又具有高岭土的骨架结构,它们之间有着较强的分子间作用力,形成了 PLA/高岭土复合材料.

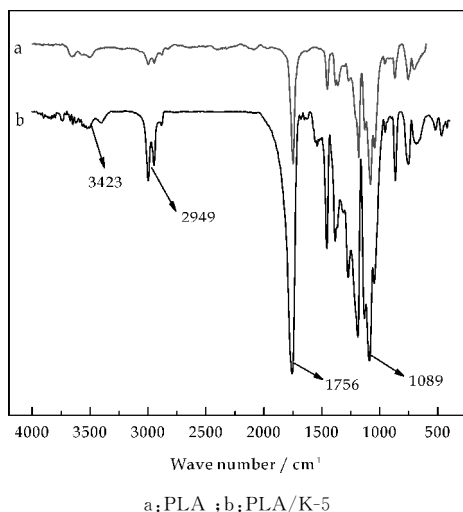


图 1 PLA 与复合材料的红外光谱图

### 2.2 聚乳酸/高岭土复合材料 DSC 的分析

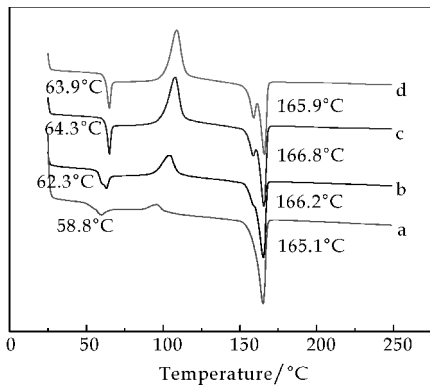
图 2 为纯 PLA 与不同含量高岭土的聚乳酸/高岭土复合材料的 DSC 二次升温曲线.与纯 PLA 相比,聚乳酸/高岭土复合材料的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 和熔融温度 ( $T_m$ ) 均有所提高,这是因为在复合材料体系中,高岭土片层的存在使 PLA 分子链的运动受到阻碍,必须在更高的温度下分子链才能够自由运动.

纯聚乳酸的冷结晶峰较宽,说明结晶速度较慢,加入高岭土后,复合材料的冷结晶峰(曲线上第二个峰)变窄,相应的熔融峰面积增大,因为高岭土的纳米尺寸具有较大的比表面积以及界面作用力,诱导 PLA 的结晶能力增强,使 PLA 更容易结晶,这表明高岭土在复合材料中起到了结晶成核剂的作用,缩短了结晶诱导时间,加快了 PLA 的结晶速度.

当高岭土含量为 5.0% 时,PLA 的结晶温度最高,结晶峰最窄,高岭土对 PLA 结晶性能的改善效果较为明显;当高岭土含量继续增加时,对 PLA 结晶性能的改善效果呈下降趋势.这表明在高岭土含量较低时,成核作用占主导地位;而在含量较高时,对分子链运动的阻碍作用占主导地位.

与纯 PLA 相比,聚乳酸/高岭土复合材料的熔点升高,并且当高岭土含量达到 5.0% 后,熔融峰分裂成双峰.这主要是因为高岭土含量较高时增大了 PLA 分子链在高温下的运动阻力使 PLA 晶体的生长受到阻碍,生成了不同程度不同尺寸的晶体.





a:PLA ;b:PLA/K-1;c:PLA/K-5 ;d:PLA/K-10

图 2 PLA 与不同高岭土含量的复合材料的 DSC 曲线

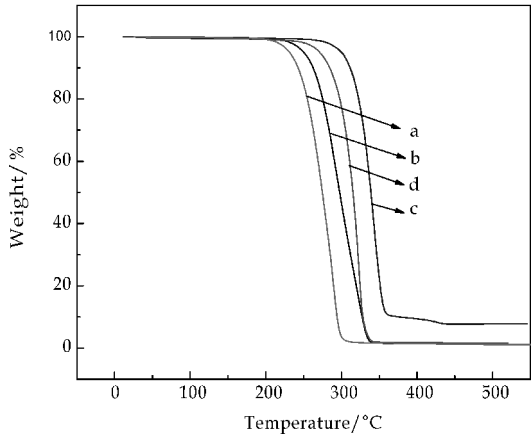
2.3 复合材料 TGA 分析

图 3 是 PLA 及不同高岭土含量的聚乳酸/高岭土纳米复合材料的热失重曲线,以材料失重 10%时对应的温度为起始热分解温度.与纯 PLA 相比较,复合材料的起始热分解温度都有所升高.当改性高岭土含量为 5%时,复合材料的起始热分解温度为 310℃,与纯 PLA(245℃)相比提高了 65℃.继续增加改性高岭土含量,复合材料的热分解温度下降.由此可见,在 PLA 基体中添加改性高岭土可以改善 PLA 的热稳定性.

增加改性高岭土含量,能有效提高聚乳酸复合材料的热稳定性,但进一步增加改性高岭土含量却降低高分子材料的热稳定性,可能是由于加入过量改性高岭土时会产生相分离,聚乳酸和改性高岭土混合不均匀,从而导致复合材料热稳定性下降.复合材料起始热分解温度随改性高岭土含量的增加而升高主要是由于改性高岭土片层具有优良的阻隔性能,其分散在 PLA 基体中,在热降解过程中作为绝热体,阻隔了挥发性热分解产物的扩散,使 PLA 分解所产生的小分子物质难以挥发和转移,提高了复合材料的热稳定性.同时,改性高岭土片层在复合材料中起到了交联点的作用,与 PLA 基体之间存在较强的界面相互作用,束缚了分子链的运动,导致复合材料的热稳定性提高.

2.4 复合材料的结晶程度分析

采用 XRD 对不同含量改性高岭土的聚乳酸/高岭土复合材料进行结晶度分析.由图 4 可以看出,三种复合材料有衍射峰,出峰位置基本一致,并且衍射峰强度较强,说明这三种复合材料是可结晶的.由表 1 中的结晶度数据可看出,复合材料比 PLA 的结晶度都有所升高,其中 c 结晶度最高,由此说明,加入改性高岭土可以改善复合材料的结晶

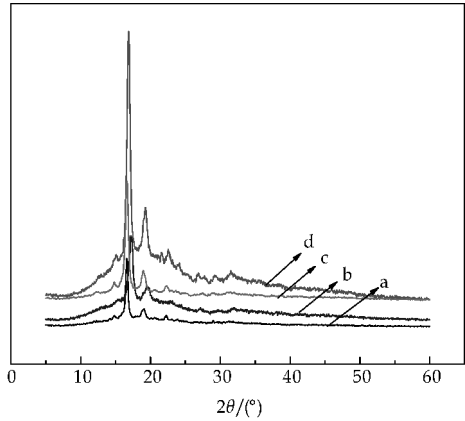


a:PLA ;b:PLA/K-1;c:PLA/K-5 ;d:PLA/K-10

图 3 PLA 与不同高岭土含量的复合材料的 TGA 曲线

性能,并且可以通过调节 PLA 和改性高岭土含量的配比来调节材料的结晶性能.

高岭土可提高复合材料的结晶性,这是因为具有较大的比表面积以及界面作用力的高岭土,在复合材料中起到成核剂的作用,能诱导聚乳酸结晶,因此适量的加入可以改善复合材料的结晶性能.



a:PLA;b:PLA/K-1;c:PLA/K-5;d:PLA/K-10

图 4 PLA 与不同高岭土含量复合材料的 XRD 曲线

表 1 聚乳酸/高岭土复合材料的结晶度

| 高岭土/% | 结晶度/% | 2θ/(°)              |
|-------|-------|---------------------|
| 0     | 33.5  | 16.5,19.3,22.6      |
| 1     | 42.9  | 17.5,20.3           |
| 5     | 50.6  | 15.2,17.8,19.8,23.1 |
| 10    | 41.2  | 14.9,16.0,18.5,22.3 |

2.5 复合材料 SEM 分析

图 5 为高岭土表面修饰前后以及聚乳酸/高岭土复合材料扫描电镜图像,可以看出处理前的高岭土团聚现象严重,形状大小不规则,片层结构非常明显,并且片层边缘粗糙.经硅烷偶联剂(KH550)表面修饰处理后,高岭土大块的团聚明显减弱,片

层变的更加细小边缘相对平滑,层状堆积明显减弱,并且分散的相对均匀,存在较小颗粒,分布在大颗粒表面,并且颗粒间的连接也较为紧密.聚乳酸/高岭土复合材料中,高岭土在聚乳酸基体中分散均匀,与聚乳酸基体界面不明显,分散效果较好.

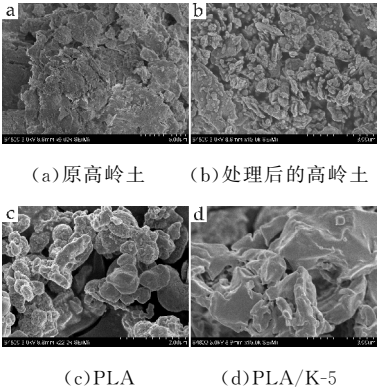


图 5 高岭土表面修饰前后和 PLA 及 PLA/高岭土复合材料扫描电镜图像

3 结论

- (1)高岭土的加入对 PLA 的成核作用很明显,从而有效提高了聚乳酸/高岭土复合材料的结晶度.
- (2)高岭土可以改善 PLA 的热稳定性,当高岭土含量小于 5%时,聚乳酸/高岭土复合材料的起始热分解温度随高岭土含量的增加而升高,继续增加高岭土含量,聚乳酸/高岭土复合材料的起始热分解温度下降.
- (3)采用直接熔融缩聚法制备聚乳酸/高岭土复合材料,高岭土含量为 5%时,在 PLA 基体中分散均匀,无明显界限.

参考文献

[1] R. Ouhib, B. Renault, H. Mouaziz, et al. Biodegradable amylose-g-PLA glycopolymers from renewable resources

[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 16(77): 32-40.

[2] 马鹏程, 向东, 郭志. 熔融插层法制备聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的研究进展[J]. 中国塑料, 2009, 23(7): 6-11.

[3] Chan C M, Wu J S, Li J X, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 43(10): 2 981-2 992.

[4] Tlim S, Hyuan Y H, Choi H J, et al. Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14(4): 1 839-1 844.

[5] Deng C, Chen X S, Yu H J, et al. A biodegradable triblock copolymer poly(ethylene glycol)-b-poly(L-lactide)-b-poly(L-lysine), synthesis, self-assembly, and RGD peptide modification[J]. Polymer, 2007, 48(1): 139-149.

[6] Zhang Y, Wu X H, Han Y R, et al. Novel thymopentin release systems prepared from bioresorbable PLA-PEG-PLA hydrogels[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2010, 386(1-2): 15-22.

[7] 陈文娜, 杨建, 王身国, 等. 聚丙交酯/聚乙二醇多嵌段共聚物的合成及其性能[J]. 高分子学报, 2002(5): 695-698.

[8] Kreuter J. Nanoparticulate systems for brain delivery of drugs[J]. Adv Drug Deliv Rev, 2001, 47(1): 65-81.

[9] Ueda M, Kreuter J. Optimization of the preparation of loperamide-loaded poly(L-lactide) nanoparticles by high pressure emulsification solvent evaporation[J]. J Microencapsul, 1997, 14(5): 593-605.

[10] 张普玉, 彭李超, 张予东, 等. 聚乳酸/纳米 SiO<sub>2</sub> 共混物的热性能[J]. 高分子通报, 2010, 11(2): 107-111.

[11] 庄韦, 贾海军, 王喆, 等. 原位聚合法制备纳米凹凸棒土/聚乳酸复合材料[J]. 复合材料学报, 2010, 27(4): 45-51.

[12] Krishnan A K, George T S, Anjana R, et al. Effect of modified kaolin clays on the mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(2): 1 409-1 415.

[13] 李宝智, 徐星佩. 煅烧高岭土表面改性[J]. 非金属矿, 2002, 25(9): 48-56.

[14] 韩跃新, 印万中. 矿物材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 60-70.

[15] 陈福, 赵恩录, 张文玲, 等. 纳米高岭土的制备方法及应用展望[J]. 陶瓷, 2007(5): 9-15.

【责任编辑: 陈佳】



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0067-05

# 碳纳米管在离子液体/有机溶剂混合 电解液中的电化学性能研究

张利锋, 杜素青, 宋巧兰, 刘 毅, 郑 鹏, 原晓艳, 郭守武

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用循环伏安法及恒流充放电法研究了碳纳米管在离子液体/有机溶剂混合电解液中的电容性能. 电化学测试结果表明,以离子液体/碳酸丙烯酯作为混合电解液,碳纳米管的电容性能最为稳定. 此外,混合电解液中离子液体浓度对超级电容器的比容量具有重要影响,当离子液体的浓度为 2 mol/L 时其比容量最大,为  $30.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,且循环 1 000 次之后比容量仍保持 87.9%.

**关键词:**碳纳米管; 离子液体; 混合电解液; 超级电容器

**中图分类号:**O613.71

**文献标志码:**A

## Electrochemical properties of carbon nanotubes in ionic liquids/ organic solvent mixed electrolytes

ZHANG Li-feng, DU Su-qing, SONG Qiao-lan, LIU Yi,  
ZHENG Peng, YUAN Xiao-yan, GUO Shou-wu

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

**Abstract:** Capacitance characteristics of carbon nanotubes (CNTs) in ionic liquids/organic solvent mixed electrolytes were investigated by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge/discharge measurements. The results of electrochemical tests show that capacitive properties of CNTs are most stable in ionic liquids/propylene carbonate mixed electrolytes. Additionally, the concentration of ionic liquid has important impact on the specific capacity of supercapacitor. The largest specific capacity of CNTs is  $30.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  when the concentration of ionic liquid in mixed electrolytes is 2 mol/L. After 1 000 cycle, the specific capacity of CNTs still retains 87.9%.

**Key words:** carbon nanotubes; ionic liquids; mixed electrolytes; supercapacitor

\* 收稿日期:2015-12-05

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21203116); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2013JQ2018); 陕西科技大学“三秦学者”科研启动基金项目(BJ11-26); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSG(4)006)

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

## 0 引言

超级电容器是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能器件,其兼具传统电容器的高比功率及电池的高比能量。此外,超级电容器维护成本低、使用寿命长等特点使其在备用电源、快充慢放电动工具、电动及混合动力汽车等方面应用广泛<sup>[1]</sup>。

碳纳米管长度为微米级,直径为纳米级,是一种具有一维特征的新型纳米管状碳材料。自 Iijima<sup>[2]</sup>在 1991 年发现碳纳米管以来,由于其独特的物理化学性能,在复合、催化、贮氢等领域应用广泛<sup>[3]</sup>。近年来,利用碳纳米管高电导率及独特的孔状结构来开发高性能超级电容电极材料的研究越来越引起了人们的关注<sup>[4-6]</sup>。

在碳纳米管基超级电容器的研究中,传统水相电解液电导率高,但其工作电压不可超过 1 V,且不论酸性还是碱性电解液均对设备及环境有影响,这极大地限制了超级电容器的应用<sup>[7]</sup>;纯有机电解液电化学窗口宽,但高温下不稳定,过充时易燃易爆,在用于电动汽车等方面存在较大的安全隐患<sup>[8]</sup>;离子液体电解液不挥发,不易燃,电化学窗口宽,且溶解能力较强,作为超级电容器电解液具有潜在的应用优势。

徐斌等<sup>[9]</sup>曾首次报道了碳纳米管在二(三氟甲基磺酸酐)亚胺锂/乙酰胺混合电解液中的超级电容器性能,其中超级电容器比容量为  $22 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,且循环 1 000 次后损失仅为 10%;Gu 等<sup>[10,11]</sup>则对比研究了定向碳纳米管及卷曲碳纳米管在离子液体电解液 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐中的电化学性能,定向碳纳米管给出  $24 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量,高于卷曲碳纳米管的  $14 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,这主要是因为前者孔径大,结构更规则。此外,作者还提到若提高测试环境的温度有利于碳纳米管在离子液体电解液中的电化学性能。

然而,上述相关报道中的离子液体电解液均存在成本较高的问题,本文采用两步法制备出了成本相对较低的咪唑碳酸氢根离子液体,并研究了碳纳米管在该离子液体/有机溶剂混合电解液中的电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

碳纳米管购自中国科学院成都有机化学有限公司;N-甲基咪唑,溴丁烷,碳酸氢钠,乙醚和丙酮等购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

仪器型号和厂家分别为:SEM(S-4800 型,日立);FT-IR(Bruker V70 型,布鲁克);TG(STA 449C

型,耐驰);<sup>1</sup>H-NMR(ADVANCE III 型,布鲁克)。

### 1.2 离子液体的制备

(1)离子液体中间体 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([Bmim]Br)的制备过程为:N<sub>2</sub> 保护下,N-甲基咪唑(24.6 g,0.3 mol)与溴丁烷(45.2 g,0.33 mol)依次加入 250 mL 双口烧瓶中,80 °C 加热回流 10 h,反应结束后,产物用乙醚洗涤,70 °C 真空干燥 10 h,产物为白色固体 59.8 g,产率 91%。

(2)目标离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑碳酸氢盐([Bmim]HCO<sub>3</sub>)的制备过程为:[Bmim]Br(10.9 g,0.05 mol)和 NaHCO<sub>3</sub>(4.2 g,0.05 mol)及 40 mL 丙酮溶剂加入 100 mL 单口烧瓶中,室温下搅拌反应 24 h。反应结束后过滤,滤液旋蒸除去丙酮,70 °C 真空干燥 10 h,最终产物为无色液体 9.0 g,产率为 90%。

### 1.3 样品的表征

采用扫描电子显微镜(SEM)表征碳纳米管的微观形貌;采用红外光谱(FT-IR)、<sup>1</sup>H-NMR 及热重分析(TG)表征离子液体的结构。FT-IR 测试波数范围为  $500 \sim 5\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。样品 TG 在空气气氛下的测试温度范围为 35 °C ~ 600 °C,升温速率为 10 °C/min。

### 1.4 样品的电化学性能测试

采用三电极体系在 CHI660E(上海辰华)电化学工作站上对样品进行电化学性能测试。工作电极的制备过程为:碳纳米管、乙炔黑、聚偏二氟乙烯按照质量比 8 : 1 : 1 进行混合研磨,滴加 N-甲基吡咯烷酮,并将其涂于泡沫镍上,100 °C 真空干燥 12 h,活性物质的质量大约为 3 mg 左右。对电极、参比电极分别为铂丝、Ag/Ag<sup>+</sup> 电极。循环伏安及恒电流充放电测试电压范围为 -1.4 ~ 0.5 V。阻抗测试频率范围为  $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ ,微扰电压为 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纳米管的 SEM 表征

图 1 为碳纳米管的 SEM 图,插图为其在较高分辨率下的形貌扫描。从图 1 可以看出,用于制备电极材料的碳纳米管直径尺寸分布较均匀,大约在 25 ~ 33 nm 之间,且管壁光滑,相互缠绕。这种纳米尺度的网络结构在其充放电过程中有利于电解液的浸润<sup>[12]</sup>。

### 2.2 样品的 FT-IR 分析

离子液体 FT-IR 分析见图 2 所示。由图 2 可知,在  $3\,741 \text{ cm}^{-1}$  和  $3\,851 \text{ cm}^{-1}$  两处的吸收峰是属



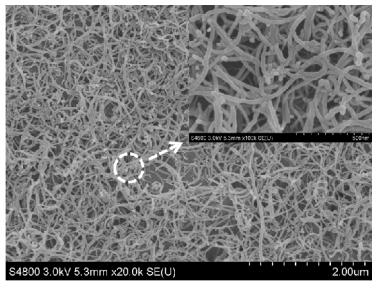


图 1 碳纳米管的 SEM 图

于咪唑环上的 C—H 伸缩振动,1 167  $\text{cm}^{-1}$  处是属于咪唑环上的 C—H 面内振动,1 564  $\text{cm}^{-1}$  和 1 457  $\text{cm}^{-1}$  两处吸收峰则归属于咪唑环上 C=N 键的伸缩振动;3 141  $\text{cm}^{-1}$  和 3 084  $\text{cm}^{-1}$  两处则归属于  $\text{sp}^3$  杂化的甲基伸缩振动;在 3 141~2 871  $\text{cm}^{-1}$  范围处的吸收峰则对应离子液体烷基链上的亚甲基;此外,在 950  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰应为阴离子  $\text{HCO}_3^-$  中  $\text{OH}\cdots\text{O}$  之间的非平面弯曲伸缩振动峰。

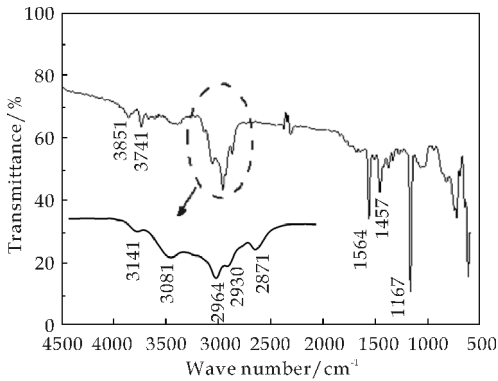


图 2 样品的 FT-IR 图

离子液体  $[\text{Bmim}]\text{HCO}_3^-$  的  $^1\text{H}$  NMR 归属见图 3 所示:(400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ 0.95(t,  $J = 7.6$  Hz, 3 H), 1.36~1.38(m, 2 H), 1.87~1.91(m, 2 H), 4.12(s, 3 H), 4.33(t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H), 7.48(s, 1H), 7.60(s, 1H), 10.41(s, 1H). 谱图中几乎没有杂质峰,说明所合成的离子液体纯度较高。

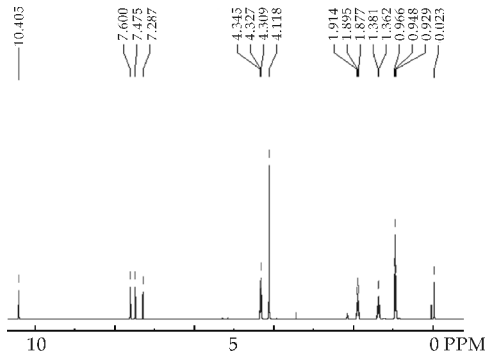


图 3 样品的  $^1\text{H}$  NMR 图

2.3 样品的 TG 分析

离子液体样品的 TG 分析见图 4 所示.从图 4

可知,样品在 240  $^{\circ}\text{C}$  前的 TG 曲线有所波动,失重约为 8.7%,应为离子液体中残留的有机分子及水分子的进一步挥发,因其与离子液体可以通过氢键相互作用,所以制备过程中的真空干燥较难将其彻底除去;在 240  $^{\circ}\text{C}$  之后,样品的 TG 曲线急剧下降,快速的失重是由于离子液体进入分解阶段.从图 4 可见,所制备的离子液体热稳定性较高。

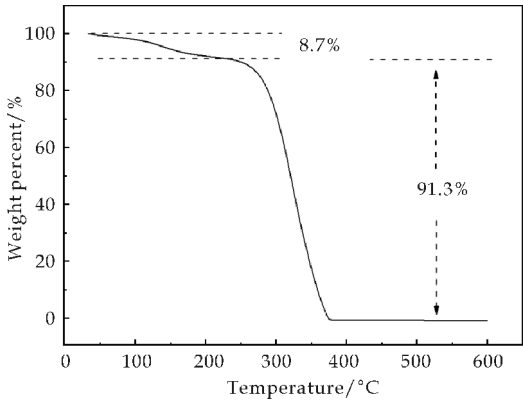


图 4 样品的 TG 分析

2.4 样品的电化学性能分析

碳纳米管在离子液体/有机溶剂混合电解液中的循环伏安(CV)曲线见图 5 所示.其中,有机溶剂分别为乙腈(AN)、二甲基亚砷(DMSO)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)及碳酸丙烯酯(PC).从图 5 可以看出,在充电后期,DMSO 和 DMF 混合的电解液随着电压的增加,电流急剧增加,导致 CV 曲线严重扭曲;在放电后期,AN 混合的电解液也出现扭曲现象.相比之下,PC 混合的电解液出现了较为规整的 CV 曲线.这一结果说明,碳纳米管在离子液体/PC 混合电解液中的电化学性能较为稳定。

图 6 给出了碳纳米管在这四种不同电解液中的阻抗曲线.PC 的等效串联电阻虽不是最小,但综合 CV 的结果宜选择 PC 作为混合电解液中的有机溶剂。

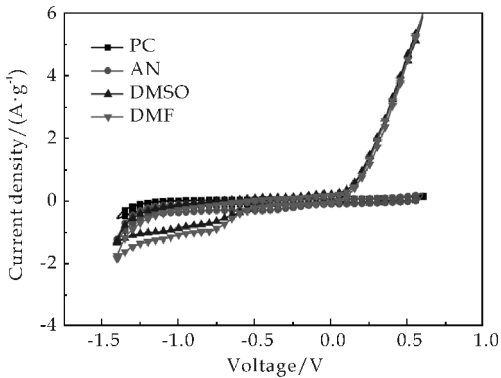


图 5 样品在混合电解液中的 CV 曲线

图 7 为碳纳米管在不同浓度离子液体/PC 混合电解液中的 CV 曲线.离子液体的浓度范围为

0.5~4 mol/L. 接近矩形的 CV 图形说明碳纳米管具有较好的双电层电容特性. 根据公式  $C_s=i/(v \times m)$  计算, 其中  $C_s$  为比容量( $F \cdot g^{-1}$ ),  $i$  为平均电流(A),  $v$  为扫描速率( $V \cdot s^{-1}$ ),  $m$  为活性物质的质量(g). 不同浓度下的比容量值分别为  $18.3 F \cdot g^{-1}$ 、 $23.1 F \cdot g^{-1}$ 、 $30.7 F \cdot g^{-1}$ 、 $28.9 F \cdot g^{-1}$ 、 $24.1 F \cdot g^{-1}$ . 这一结果说明离子液体在 PC 中浓度太小导致电导率偏低, 浓度太大则使阴阳离子相互作用增强, 不利于离子传输. 因此, 浓度为 2 mol/L 时其比容量最大.

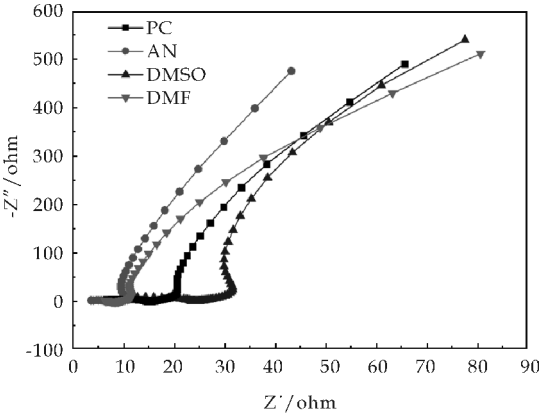


图 6 样品在混合电解液中的阻抗曲线

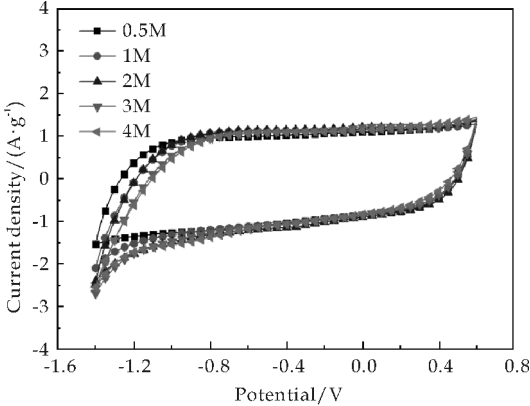


图 7 样品在不同浓度电解液中的 CV 曲线

碳纳米管在不同浓度离子液体/PC 混合电解液中的阻抗曲线进一步说明了浓度对体系电阻的影响. 如图 8 所示, 当浓度为 2 mol/L 时, 阻抗曲线高频区的半圆直径最小, 且低频区斜线部分接近 90°, 说明该浓度下电解液的等效串联电阻及电荷传递电阻均最小.

碳纳米管在不同浓度离子液体/PC 混合电解液中的恒电流充放电曲线见图 9 所示. 不同浓度下, 碳纳米管的充放电曲线均比较对称, 说明其具有较好的可逆性, 且当浓度为 2 mol/L 时, 碳纳米管的放电时间最长, 这一结果与 CV 曲线一致.

图 10 为碳纳米管在浓度为 2 mol/L 离子液体/PC 混合电解液中的循环性能测试. 从图 10 可

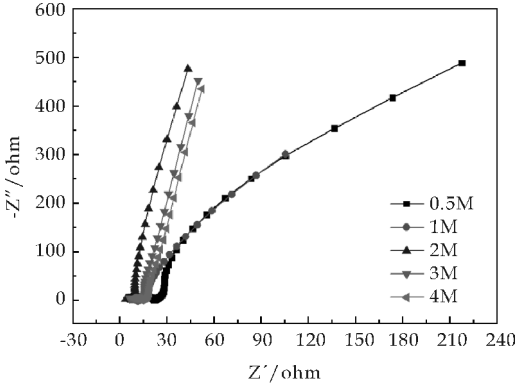


图 8 样品在不同浓度电解液中的阻抗曲线

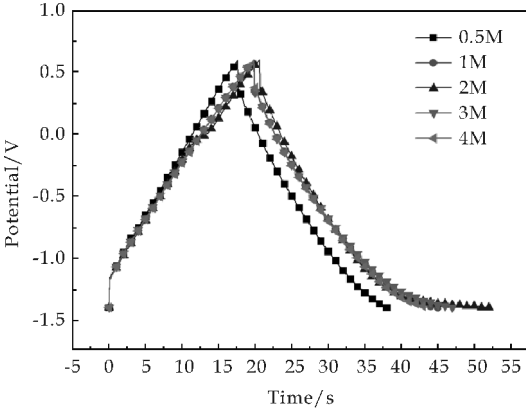


图 9 样品在不同浓度电解液中的充放电曲线

以看出, 循环测试初期比容量有所衰减, 可能是由于测试体系敞口所致, 当循环 100 次之后, 比容量趋于稳定, 1 000 次之后, 比容量仍为  $27.0 F \cdot g^{-1}$ , 与首次循环比容量相比, 容量保持率为 87.9%, 说明碳纳米管在离子液体/PC 混合电解液中具有较好的循环稳定性.

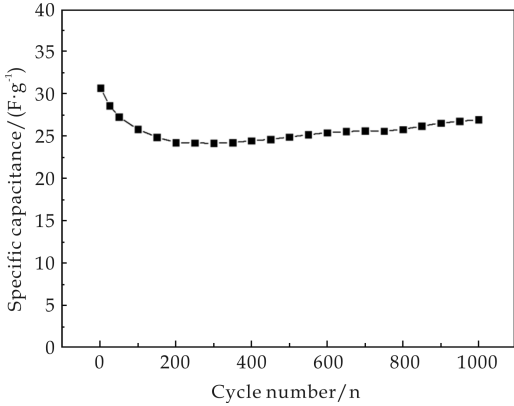


图 10 样品的循环性能测试

3 结论

碳纳米管在离子液体/碳酸丙烯酯混合电解液中表现出了稳定的电容性能, 当离子液体在混合电

解液中的浓度为 2 mol/L 时,超级电容器的比容量最大,为 30.7 F · g<sup>-1</sup>,且循环 1 000 次之后,比容量保持率仍为 87.9%。

参考文献

[1] Wang G. P. ,Zhang L. ,Zhang J. J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors[J]. Chem. Soc. Rev. ,2012,41(2):797-828.

[2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature,1991,354:56-58.

[3] Hu L. B. ,Hecht D. S. ,Grüner G. Carbon nanotube thin films:Fabrication,properties, and applications[J]. Chem. Rev. ,2010,110(10):5 790-5 844.

[4] 黄 雯,赵 进,康 琪. 三维碳微米管/碳纳米管复合结构的制备及在超级电容器中的应用[J]. 物理化学学报,2012,28(10):2 269-2 275.

[5] Imani A. ,Farzi G. Facile route for multi-walled carbon nanotube coating with polyaniline: Tubular morphology nanocomposites for supercapacitor applications[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics,2015,26(10):7 438-7 444.

[6] Lin T. T. ,Lai W. H. ,Lu Q. F. ,et al. Porous nitrogen-doped graphene/carbon nanotubes composite with an en-

hanced supercapacitor performance [J]. Electrochimica Acta,2015,178:517-524.

[7] Bulusheva L. G. ,Fedorovskaya E. O. ,Kurennya A. G. ,et al. Supercapacitor performance of nitrogen-doped carbon nanotube arrays[J]. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics,2013,250(12):2 586-2 591.

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

[9] 徐 斌,吴 锋,陈人杰. 碳纳米管在室温熔盐中的电容特性[J]. 物理化学学报,2005,21(10):1 164-1 168.

[10] Zhang H. ,Cao G. P. ,Gu Z. N. Capacitive performance of an ultralong aligned carbon nanotube electrode in an ionic liquid at 60 ℃[J]. Carbon,2008,46(1):30-34.

[11] Zhang H. ,Cao G. P. ,Gu Z. N. Comparison between electrochemical properties of aligned carbon nanotube array and entangled carbon nanotube electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society,2008,155(2):19-22.

[12] Lu W. ,Qu L. T. ,Henry K. ,et al. High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes [J]. Journal of Power Sources,2009,189(2):1 270-1 277.

【责任编辑:晏如松】

(上接第 51 页)

[6] Woodall J. M. ,Ziebarth J. ,Allen C. R. The science and technology of Al-Ge alloys as a material for energy storage, transport and splitting water[C]//Proceedings of 2nd Energy Nanotechnology International Conference. Santa Clara California;Enic,2007:4 501-4 504.

[7] Fan M Q,Xu F,Sun L X. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water[J]. Int J Hydrogen Energy,2007,32(14):2 809-2 815.

[8] Woodall J M. Aluminum:A safe,economical, high energy density material for energy storage,transport and splitting water to make hydrogen on demand[EB/OL]. <http://nanohub.org/resources/6568>,2009-03-30.

[9] Allen C R,Ziebarth J T,Choi G,et al. Recent results on splitting water with Al alloys[EB/OL]. [http://ceramics.org/wp-content/uploads/2009/07/production\\_woodall-ziebarth.pdf](http://ceramics.org/wp-content/uploads/2009/07/production_woodall-ziebarth.pdf),2009-07-15.

[10] Ziebarth J T, Woodall J M, Kramer R A, et al. Liquid phase enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water[J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(9): 5 271-5 279.

[11] Villars P, Prince A, Okamoto H. Ga-In-Sn phase diagram. in: Handbook of ternary alloy phase diagrams [M]. USA:ASM,1997.

[12] Wang W, Chen D M, Yang K. Investigation on micro-structure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(5): 1 201-1 209.

[13] Manuel P Marya,Rashmi B Bhavsar,Gary L Rytlewski. Degradable compositions, apparatus comprising same, and method of use[P]. USA:0181224,2007-08-09.

[14] Anthony L Jordan,Raghuram Kamath,Vance E Nixon, et al. Degradable whipstock apparatus and method of use [P]. USA:0105438,2008-05-08.

[15] Manuel Marya,Rashmi Bhavsar. Smart actuation materials triggered by degradation in oilfield environments and methods of use[P]. USA:0149345,2008-06-26.

[16] 刘长瑞,韩 莉,杜忠泽,等. 镁含量对铝阳极材料组织和电化学性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2007, 35(4): 40-42.

[17] 宋玉苏,张 燕,周立清. 强碱性介质铝阳极析氢影响因素研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(4):237-240.

[18] 丁振斌,孔小东,朱梅五. 不同镁含量铝基牺牲阳极材料的组织与性能研究[J]. 材料保护,2004,37(5):50-51.

[19] 徐宏妍,李延斌. 铝基牺牲阳极在海水中的活化行为[J]. 中国腐蚀与防护学报,2008,28(3):186-192.

[20] Nayen-hashemi A A,Clark J B. Asm metals handbook: Bull alloy phase diagrams[M]. USA: ASM,1984: 467-476.

[21] Alinejad B,Mahmoodi K. A novel method for generating hydrogen by hydrolysis of highly activated aluminum nanoparticles in pure water[J]. Int J Hydrogen Energy, 2009,34(19):7 934-7 938.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0072-05

## 模拟苯直接氧化制备苯酚 反应中苯和苯酚的吸附

马养民, 任喜迎, 王伟涛, 张 鋆, 石磊磊, 卢 萍

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

**摘 要:**模拟苯直接氧化制备苯酚的反应条件, 分别以活性炭和水热法制备的亲水炭作为吸附剂, 考察了这两种炭在不同溶剂及不同苯和苯酚的初始浓度下的吸附, 并较为深入的探讨了溶剂和初始浓度对活性炭及亲水炭吸附苯和苯酚的吸附效果的影响. 研究表明: 活性炭和亲水炭吸附苯和苯酚的平衡时间约为 20 min 或 25 min, 溶剂对吸附平衡时间影响不大; 相同吸附剂条件下, 从不同的溶剂对吸附量的影响中发现苯和苯酚的吸附中用乙醇为溶剂时效果最好, 亲水炭对苯的吸附效果较活性炭好, 而活性炭对苯酚的吸附效果较亲水炭好.

**关键词:**亲水炭; 活性炭; 苯酚; 苯; 吸附

**中图分类号:**O643.32

**文献标志码:**A

## The adsorption of benzene and phenol under the simulated reaction condition of directly hydroxylation of benzene to phenol

MA Yang-min, REN Xi-ying, WANG Wei-tao, ZHANG Yun, SHI Lei-lei, LU Ping

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

**Abstract:** The adsorption characteristic of the hydrophilic carbon prepared by one pot hydrothermal method and the activated carbon were studied from the perspective of hydroxylation of benzene to phenol. The influence of different solvents and initial concentration of phenol and benzene for the adsorption was investigated. The effect of solvent and the initial concentration for adsorption of benzene and phenol was discussed. The results show that adsorption equilibration time of benzene and phenol adsorbed by activated carbon and by hydrophilic carbon is about 20 min or 25 min, solvents have little effect on the adsorption equilibrium time. From the influence of different solvents on the adsorption of benzene and phenol under the condition of same adsorbent, it is found that the ethanol is the best solvent. The result of hydrophilic carbon for the adsorption of benzene is better than the activated carbon, and activated carbon adsorption of phenol is better than hydrophilic carbon.

\* 收稿日期:2015-10-30

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21403136); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-26)

**作者简介:**马养民(1963—), 男, 陕西咸阳人, 教授, 博士, 研究方向:天然产物化学



**Key words:** hydrophilic carbon; activated carbon; phenol; benzene; adsorption

## 0 引言

苯酚(Phenol)俗称石炭酸,是一种重要的大宗有机化工原料,主要用于生产树脂、医药中间体、农药、香料、染料、助剂等精细化学品的原料<sup>[1]</sup>.近年来,由于我国经济的迅速发展,对苯酚的需求增长速度较快.2012 年我国苯酚的消费总量约为 150 万吨,总产能约为 129 万吨,苯酚的产量还不能够满足消费需求<sup>[2]</sup>.

目前国内外苯酚的主要生产方法为异丙苯氧化法、苯磺化/碱熔法以及煤焦油提取法<sup>[3]</sup>.由于这些方法存在反应步骤多、工艺复杂等问题,因此研究苯直接氧化制备苯酚的新工艺受到了国内外的广泛关注<sup>[4-6]</sup>.

在苯直接氧化制苯酚反应中,炭作为载体表现出了较好的催化效果, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ <sup>[7]</sup>, $\text{VO}_2/\text{MWCNTs}$ <sup>[8]</sup>, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CMK-3}$ <sup>[9]</sup>以及活性炭负载的硫酸铁催化剂<sup>[10]</sup>,以硝酸和双氧水在不同温度处理后的活性炭也具有较好的催化效果<sup>[11]</sup>.炭载体表面的酚羟基和羰基具有一定反应活性位的特点,同时炭载体上的缺陷位也具有催化性能,这些活性位使得  $\text{H}_2\text{O}_2$  活化为羟基自由基,进而与苯反应生成苯酚<sup>[12]</sup>.这些都表明炭在苯直接氧化反应中具有广泛而良好的应用前景.

炭是优良催化剂载体,不但比表面积较大、孔道结构发达、表面化学性质活泼,而且还具有经济、绿色和表面化学性质容易调变的优点.炭的表面化学性质源自于其表面的羧酸、酚羟基、羰基等基团.现有研究表明,活性炭的表面化学性质对活性炭负载催化剂的活性产生重要影响<sup>[13]</sup>,直接影响催化剂的活性及其稳定性<sup>[14]</sup>.

在反应过程中,吸附对反应的活性和选择性的影响较大<sup>[15]</sup>.底物一般先吸附到催化剂上,在活性位上发生反应;反应后,生成产物再经过脱附而得到产物.如果产物发生再吸附,在催化剂上发生副反应则选择性会降低.因此,反应过程中的底物的吸附会影响反应的活性,而产物的再吸附会影响反应的选择性.鉴于苯和苯酚的吸附对苯直接氧化制备苯酚的反应的影响,本文从苯氧化制备苯酚的反应角度来考察在不同溶剂及不同初始浓度下,活性炭及亲水炭对苯和苯酚的吸附研究.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

(1)仪器:BS2202S 电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司);高速离心机(上海安亭科学仪器厂);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司);高效液相色谱仪(WAYEE LC 3000-2 系列,MB-C18 色谱柱,250 mm×4.60 mm).

(2)试剂:苯酚(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);苯(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);30%过氧化氢(分析纯,天津市天力化学试剂有限公司);活性炭;乙腈(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);乙酸(焦作市化工三厂);乙醇(天津市河东区红岩试剂厂);葡萄糖(天津市科密欧化学试剂有限公司);蒸馏水.

### 1.2 亲水炭的制备及活性炭的处理

(1)亲水炭制备:取 3.75 g 葡萄糖于烧杯中,加入 30 mL 蒸馏水,搅拌使葡萄糖完全溶解,转移入聚四氟乙烯衬套反应釜内,将水热反应釜置于温度为 200 °C 烘箱内,持续烘干 24 h 后,抽滤,并用蒸馏水对所得样品进行冲洗数次,放入 80 °C 烘箱烘干,取出,备用.

(2)活性炭处理:取商品活性炭用无水乙醇搅拌 15 min 左右,过滤,洗涤,放入烘箱中烘至恒重,备用.

### 1.3 吸附实验

为了模拟苯直接氧化制备苯酚反应条件下苯和苯酚的吸附,吸附实验中所采用的溶剂及吸附质的用量均参照苯直接氧化制备苯酚反应条件下进行.称取  $0.050\,0 \pm 0.000\,5$  g 亲水炭(或活性炭)于 100 mL 圆底烧瓶中,再加入一定量的苯酚或苯,9.0 mL 溶剂,9.0 mL 蒸馏水,于磁力水浴锅中保持恒温 25 °C,分别于 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min 取样,在 4 000 r/min 离心机中离心 10 min 取上清液.用高效液相色谱进行定量分析,用外标法根据吸附前后苯或苯酚的摩尔浓度变化,可计算出  $t$  时刻的吸附量  $q_t$  (g/g).

当吸附质与吸附剂充分接触,吸附速率与解析速率相等时,溶液中吸附质的浓度和吸附剂表面浓度均不变的时刻,称之为吸附平衡状态<sup>[16]</sup>.此时溶液吸附质浓度成为平衡溶度,用  $C_e$  表示.单位吸附质所吸附的数量成为平衡吸附量,常用  $q_e$  表示.取

一定容积  $V(\text{L})$ 、初始吸附质浓度为  $C_0(\text{mol/L})$  的反应样,向溶液中投加吸附剂量为  $W(\text{g})$ ,充分接触达到平衡时,溶液中吸附质浓度为  $C_e$ ,则吸附容量计算表达式如下:

$$q_t = V(C_0 - C_t)/W \quad (1)$$

$$q_e = V(C_0 - C_e)/W \quad (2)$$

式中  $q_t$  为  $t$  时刻吸附容量  $(\text{g/g})$ ;  $q_e$  为平衡吸附容量  $(\text{g/g})$ ;  $V$  为溶液体积  $(\text{L})$ ;  $W$  为吸附剂(活性炭或亲水炭)投加量  $(\text{g})$ ;  $C_0$  为苯或苯酚的初始摩尔浓度  $(\text{mol/L})$ ;  $C_t$  为吸附时间  $t$  时苯或苯酚的摩尔浓度  $(\text{mol/L})$ ;  $C_e$  为吸附平衡时苯或苯酚的摩尔浓度。

#### 1.4 苯及苯酚的标准曲线测定

取 7 个 25 mL 容量瓶,分别编号。配制不同浓度并用甲醇定容。用高效液相色谱分别对 1 至 7 号样品进行定量分析,记录下不同编号样品的吸收峰面积,绘制浓度及吸收峰面积的标准曲线。仪器操作参数为:流动相用色谱甲醇;超纯水为 7 : 3(V/V),检测波长为 254 nm,流速为 1.0 mL/min。得到苯和苯酚的标准曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同溶剂的吸附影响

在苯直接氧化制备苯酚的反应中,不同的溶剂对反应的产率和选择性有一定的影响。在反应中加入溶剂可以促进苯和氧化剂互相融合形成一相体系,有利于催化剂和反应体系的充分接触,提高催化作用<sup>[17]</sup>。在苯直接氧化制备苯酚的反应体系中,乙醇、乙酸及乙腈是常用的溶剂。因此选用这三种溶剂作为吸附研究的溶剂来考察。

准确称取亲水炭(或活性炭)  $0.050\ 0 \pm 0.000\ 5$  g 于 100 mL 圆底烧瓶中,苯 1.0 mL(或苯酚 94 mg),9.0 mL 蒸馏水以及 9.0 mL 的溶剂(乙腈、乙酸、乙醇)。放入磁力搅拌水浴锅中保持恒温 25 °C,图 1~图 4 为不同溶剂对苯及苯酚的吸附影响趋势图。

图 1~4 中的变化趋势能够说明溶剂对吸附的影响。从图 1~4 中可以看出,溶剂对苯和苯酚的吸附影响趋势是相同的,苯或者苯酚在不同的吸附剂上吸附时,虽然吸附剂不同,但是吸附趋势相同。这说明溶剂对吸附的影响占主导作用。

从图 1 和图 2 可以看出,在三种溶剂中,苯酚在活性炭和亲水炭的吸附平衡时间约为 25 min;这表明溶剂对苯酚的吸附平衡时间影响较小。三种

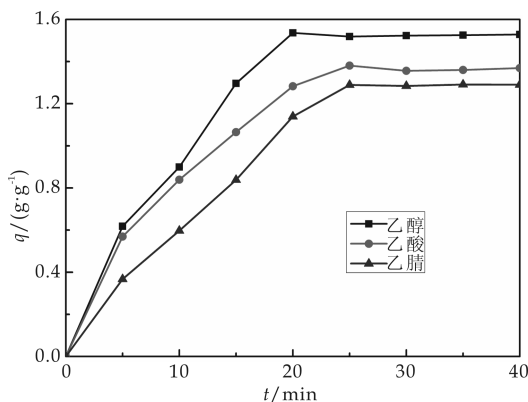


图 1 不同溶剂中亲水炭对苯酚吸附的影响

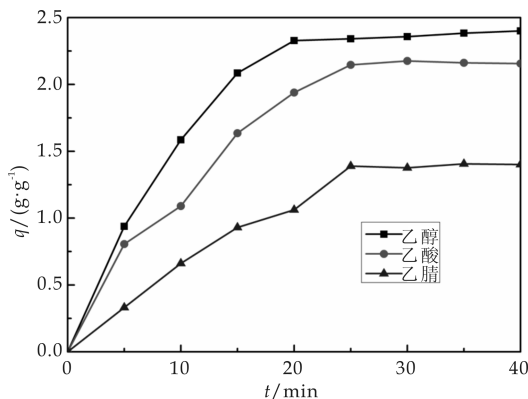


图 2 不同溶剂中活性炭对苯酚吸附的影响

溶剂中,苯酚的吸附量不同,在乙醇溶剂中吸附最多,乙酸次之,乙腈中最少。这表明溶剂对于苯酚的吸附量具有较大影响。苯酚的吸附量越少,在反应过程中生成的苯酚的再吸附就会减少,从而减少苯酚由于再吸附而在催化剂表面发生深度氧化而导致的苯酚选择性降低。因此,这能够部分解释文献中乙腈为最适合溶剂的原因。

溶剂相同时,亲水炭对苯酚的吸附量少于活性炭对苯酚的吸附量。在苯直接氧化制备苯酚的反应过程中,若是以亲水炭为载体,相比较活性炭而言,能相对减少对苯酚的再吸附而有利于苯酚的选择性的提高。这与文献中报道的改性的亲水炭具有较好的催化性的现象一致<sup>[11,18]</sup>。这表明相比于活性炭,亲水炭可以作为催化剂载体。

从图 3 可以看出,苯在亲水炭上的吸附平衡时间约为 20 min,在图 4 上可以观察到苯在活性炭上吸附平衡时间约为 25 min。这表明,苯在我们制备的亲水炭上能够较快的达到吸附平衡。尽管吸附剂不同,但是苯在三种溶剂上的吸附趋势也是相同的,苯在乙醇的吸附量最多,乙酸次之,乙腈最少。这表明,溶剂对苯的吸附也占有主要的影响。溶剂相同时,苯在亲水炭上的吸附量大于在活性炭上的吸附量。这可能是由于吸附剂的比表面积不同而引

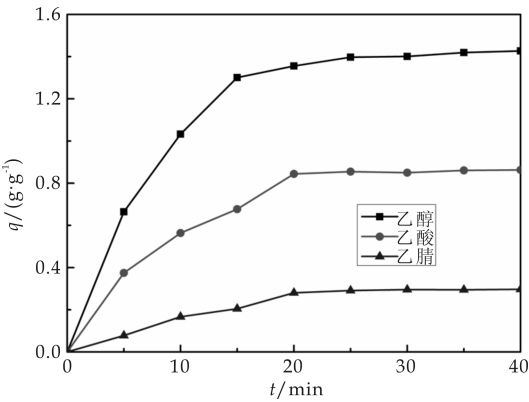


图 3 不同溶剂中亲水炭对苯吸附的影响

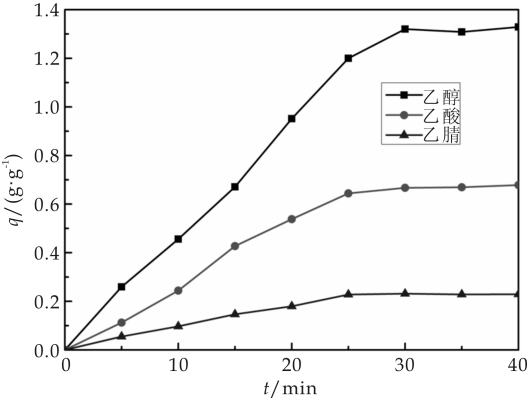


图 4 不同溶剂中活性炭对苯吸附的影响

起的。

在苯直接氧化制备苯酚的反应过程中,溶剂能够使苯和双氧水形成一相,从而有利于苯和双氧水在催化剂表面上发生催化氧化.苯作为苯直接氧化制备苯酚反应的底物,先吸附到催化剂表面上,再在催化剂的表面上发生氧化反应.一定条件下,苯的吸附量的多少会影响苯的转化率,所以亲水性炭的吸附量较多,使苯较多的吸附在催化剂表面上,与催化剂表面上产生的羟基自由基发生反应,能够有效的提高双氧水所产生的羟基自由基的利用效率.所以,从苯和苯酚的吸附来看,亲水炭相比活性炭更适合作为催化剂的载体.因此,文献关于改性活性炭、碳纳米管、石墨烯等作为载体的催化剂研究报道较多.

2.2 初始浓度的吸附影响

准确称取  $0.050\,0\pm0.000\,5\text{ g}$  上述亲水炭(或活性炭)于 100 mL 圆底烧瓶中,分别加入不同浓度的苯酚或苯溶液,9.0 mL 蒸馏水以及 9.0 mL 的乙醇,放入磁力搅拌水浴锅中保持恒温  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .考察初始浓度对苯及苯酚吸附性能的影响.图 5~8 为不同初始浓度的苯(或苯酚)在亲水炭或活性炭上的吸附量随时间的变化图.

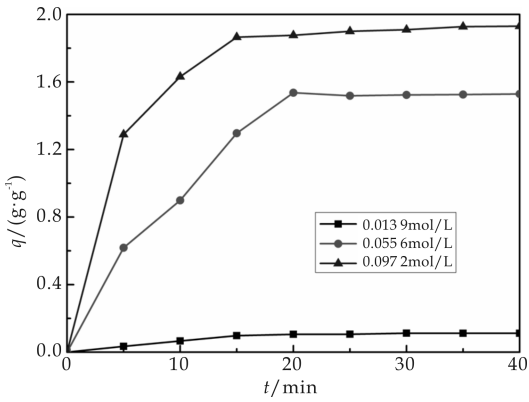


图 5 初始浓度对亲水炭吸附苯酚的影响

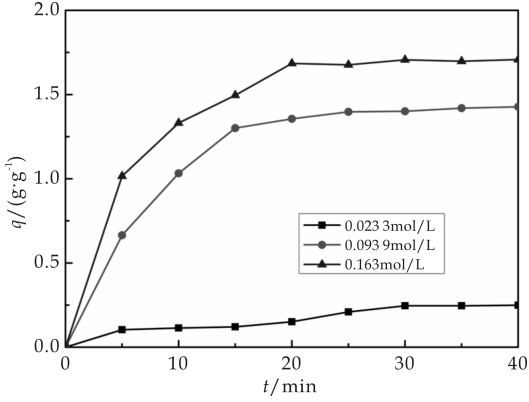


图 6 初始浓度对亲水炭吸附苯的影响

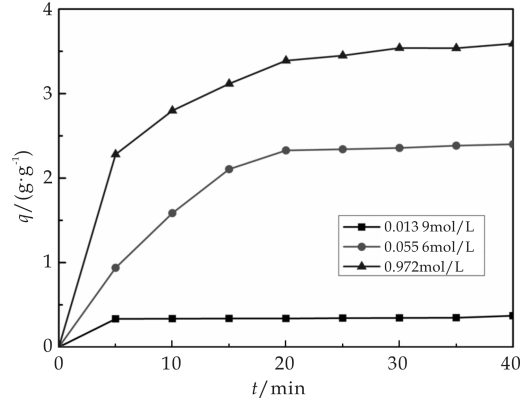


图 7 初始浓度对活性炭吸附苯酚的影响

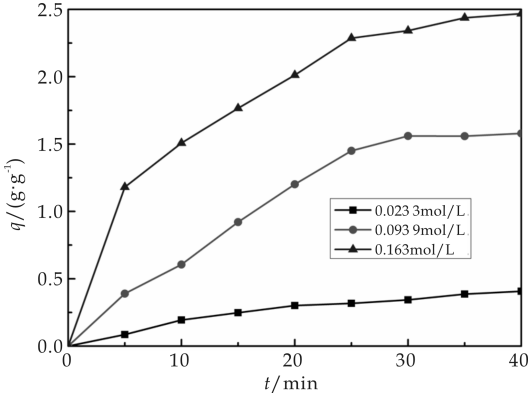


图 8 初始浓度对活性炭吸附苯的影响

由图 5~8 可知,吸附量随着吸附时间的延长而增加,并在 20 min 或 25 min 左右达到平衡,吸附初期,对苯及苯酚的吸附较快,而在平衡点附近,吸附速率明显减慢。这是因为在吸附初始阶段,活性炭表面有大量的表面空位,随着吸附时间的增加,表面吸附位逐渐被苯或苯酚所占据,剩余的空位减少,则单位时间内的吸附量会减少,表现为吸附速率的减慢。从图 5~8 中可知,初始浓度为低浓度时,吸附量很低,随着浓度增加时,吸附量也随之增加。这主要是因为随着溶液中的初始浓度增加,质量转移驱动力也变大,因此吸附量更高<sup>[19]</sup>。

在苯直接氧化制备苯酚的反应过程中,苯作为反应物,其浓度会随着反应进行而逐渐降低;苯酚作为产物,其浓度会随着反应的进行而逐渐增大。也就是说,随着反应的进行,苯的浓度降低,苯的吸附量会逐渐减少,而苯酚的浓度逐渐增大,苯酚的吸附量会逐渐增加;如果不能及时的移除生成苯酚,则苯酚的吸附量会增加,使得苯酚在催化剂表面上进一步的氧化而降低苯酚的选择性。因此,人们试图寻找一种能够稳定苯酚的添加剂,将其稳定在溶剂中,以减少苯酚的再吸附而提高选择性。文献中报道,环丁砜和苯酚可以通过氢键形成一种络合物而减少苯酚的再吸附,能够提高苯酚的选择性<sup>[20]</sup>。因此,后续的研究可以利用苯酚吸附的试验方法,来研究苯直接氧化制备苯酚的反应中所采用的添加剂,以筛选出较好的添加剂。

### 3 结论

活性炭和亲水炭吸附苯和苯酚的平衡时间约为 20 min 或 25 min。溶剂对吸附平衡时间影响不大。相同吸附剂,不同溶剂下,苯和苯酚的平衡吸附量在乙醇中最多,乙酸中次之,乙腈中最少。以亲水炭为吸附剂对苯的吸附量较活性炭好;以活性炭为吸附剂对苯酚的吸附量较亲水炭好。从吸附的角度发现,制备的亲水炭可以作为苯直接氧化制备苯酚反应的载体,解释了乙腈作为反应溶剂时较好的原因,提出了以吸附试验作为简单的实验方法,来筛选苯直接氧化制备苯酚反应中所采用的添加剂。

### 参考文献

- [1] 李玉芳. 国内外苯酚生产技术进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2005, 12: 25-27, 18.
- [2] 朱丽娜, 李洪涛, 姜道华, 等. 我国苯酚丙酮生产技术与市场[J]. 化工技术与开发, 2014, 43(1): 35-37.

- [3] Cai Rui, Song Shuqin, Ji Baofeng, et al. Benzene electro-oxidation in a PEMFC for phenol and electricity cogeneration [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 61 (3-4): 184-191.
- [4] Zhang Jin, Tang Ying, Li Guiying, et al. Room temperature direct oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide in the presence of vanadium-substituted heteropolymolybdates [J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 278(2): 251-261.
- [5] 高肖汉, 吕雪川, 徐杰. 苯直接催化氧化合成苯酚的研究进展[J]. 分子催化, 2008, 22(4): 379-384.
- [6] Qi Xingyi, Li Junying, Ji Tianhao, et al. Catalytic benzene hydroxylation over copper-substituted aluminophosphate molecular sieves (CuAPO-11) [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 122(1-3): 36-41.
- [7] Song Shaoqing, Yang Hongxiao, Rao Richuan, et al. High catalytic activity and selectivity for hydroxylation of benzene to phenol over multi-walled carbon nanotubes supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 375(2): 265-271.
- [8] Song Shaoqing, Jiang Shujuan, Rao Richuan, et al. Bicomponent VO<sub>2</sub>-defects/MWCNT catalyst for hydroxylation of benzene to phenol; Promoter effect of defects on catalytic performance [J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 401(1-2): 215-219.
- [9] Arab Pezhman, Baeiei Alireza, Koolivand Amir, et al. Direct hydroxylation of benzene to phenol over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> supported on nanoporous carbon [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(1): 258-263.
- [10] Zhong Yongke, Li Guiying, Zhu Liangfang, et al. Low temperature hydroxylation of benzene to phenol by hydrogen peroxide over Fe/activated carbon catalyst [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 272 (1-2): 169-173.
- [11] Xu Jiaquan, Liu Huihui, Yang Ruiguang, et al. Hydroxylation of benzene by activated carbon catalyst [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(9-10): 1 622-1 630.
- [12] Wen Guodong, Wu Shuchang, Li Bo, et al. Active sites and mechanisms for direct oxidation of benzene to phenol over carbon catalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(13): 4 105-4 109.
- [13] 李亚平, 徐亚荣, 张丽. 工艺条件对铁-活性炭催化苯一步氧化制苯酚反应的影响[J]. 石化技术与应用, 2011, 29 (4): 308-311.
- [14] 姚铤, 石雷, 孙琪. 活性炭负载 FeCl<sub>3</sub> 胶体催化剂催化苯羟基化制苯酚 [J]. 石油化工, 2012, 41 (10): 1 131-1 136.
- [15] 王伟涛, 姚敏, 马养民, 等. 氧气直接氧化苯制备苯酚 [J]. 化学进展, 2014, 26(10): 1 665-1 672.
- [16] 王香莲, 阳岁红, 鞠治杰, 等. 改性活性炭对苯酚的吸附研究 [J]. 南昌工程学院学报, 2013, 32(6): 34-36.



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0077-05

# PVA 共混改性磺酸盐型紫外光 固化水性聚氨酯的制备及性能

李小瑞, 王 东, 费贵强, 王海花, 范 洁

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、磺酸盐型聚酯多元醇(BY3301)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)为主要原料,二羟甲基丁酸(DMBA)作为辅助亲水扩链剂,采用丙酮法合成了磺酸盐紫外固化水性聚氨酯(UV-SWPU),再将其与聚乙烯醇(PVA)溶液机械共混制得了 UV-SW-PU/PVA 共混乳液.采用了红外光谱和 X 射线衍射表征了聚合物结构和结晶性能,通过动态光散射仪、扫面电镜等测试方法研究了乳液粒径、截面形貌等,结果表明成功制备了 UV-SW-PU/PVA 共混乳液;随着 PVA 含量的增高,胶膜结晶性、力学性能均提高;乳液粒径也随之增大,且分布系数没有明显变化,表明两者相容性很好.

**关键词:**紫外光固化;聚氨酯;聚乙烯醇;共混

**中图分类号:**TQ323.8;TQ630.7      **文献标志码:**A

## Synthesis and characterization of sulphonate type waterborne UV-curable polyurethane modified by poly (vinyl alcohol) through blending method

LI Xiao-rui, WNAG Dong, FEI Gui-qiang, WANG Hai-hua, FAN Jie

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

**Abstract:** Sulphonate type waterborne UV-curable polyurethane (UV-SWPU) was prepared by acetone method using isophorone diisocyanate (IPDI), sulphonate type polyester polyol (BY3301), pentaerythritol triacrylate (PETA) as main materials, dimethylolbutyric acid as hydrophilic chain extender. UV-SWPU/PVA blend emulsion was prepared by the UV-SWPU mix with polyvinyl alcohol (PVA) solution, the structure and crystallization properties of blend films were characterized by infrared spectrum and X-ray diffraction. Through dynamic light scattering instrument, scanning electron microscopy research the emulsion particle size and morphology sectional. The results showed that a series of UV-SWPU/PVA blend emulsions were prepared successfully. With the content of PVA increasing, crystallinity and the mechanical properties of the blend films increased; emulsion particle size also increased, but

\* 收稿日期:2015-11-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51373091,21204046);教育部留学回国人员科研启动基金项目(1707);陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2013KJXX-77);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS018);陕西省教育厅专项科研计划项目(2010JQ440)

作者简介:李小瑞(1958—),女,河南洛阳人,教授,博士,研究方向:高分子材料合成

the distribution coefficient didn't change much, which showed good compatibility between UV-SWPU and PVA.

**Key words:**UV curing; polyurethane; poly(vinyl alcohol); blend

0 引言

聚乙烯醇(PVA)是一种亲水性好,生物相容性好且可降解的水溶性高分子,其分子结构比较规整,含有大量的羟基,使得分子间有较强的氢键作用力.但纯的 PVA 吸水率高,吸水后力学性能变化大,使其应用具有局限性<sup>[1,2]</sup>.而水性紫外固化聚氨酯(UV-WPU)具有固化时间短、无需加热、节能环保和效率高等优异性能,受到了广泛关注<sup>[3]</sup>.磺酸盐型紫外固化聚氨酯(UV-SWPU)具有亲水性强、固含量高、耐酸碱性好等优点<sup>[4]</sup>,但成本偏高限制了其广泛使用.

共混改性技术是复合材料研究的方法之一,其操作简单并可以有效改善材料的性能. PVA 具有比较低的价格,且与聚氨酯共混改性后兼有两者的优异性能.这是由于 PVA 中的羟基与 UV-SWPU 中的氨基甲酸酯键形成氢键作用力,可以改善 UV-SWPU 的力学性能,热力学稳定性等性能,且可以降低 UV-SWPU 的使用成本<sup>[5]</sup>.本文先合成了 UV-SWPU,然后将 PVA 溶液与 UV-SWPU 乳液通过机械共混的方法得到了 UV-SWPU/PVA 乳液.研究了不同 PVA 含量对 UV-SWPU/PVA 共混体系的粒径、耐水性、结晶性和力学性能等性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业级,德固萨公司;磺酸盐型聚酯多元醇(BY3301),工业级,北

京佰源化工有限公司;二羟甲基丁酸(DMBA),分析纯,Alfa Aesar(天津)化学有限公司;丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;三乙胺(TEA),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;光引发剂(1173),分析纯,上海凯茵化工有限公司;季戊四醇三丙烯酸酯(PETA),分析纯,广州谛科复合材料技术有限公司;聚乙烯醇 0588(PVA0588),工业级,日本可乐丽公司. BY3301 和 DMBA 使用前在 80 ℃真空过夜干燥以除去水分. 丙酮在 0.4 nm 分子筛中浸泡一周脱水.

1.2 实验方法

1.2.1 UV-SWPU 乳液的合成

在氮气保护下,向装有搅拌和回流冷凝管的三口烧瓶中分别加入 12.39 g IPDI、22 g BY3301、2.95 g DMBA 和 15 g 丙酮. 80 ℃下反应 2 h 后降温至 55 ℃,加入 3 g 的 PETA 和 0.04 g DBTDL,反应 3 h 后降至室温. 加入 3.52 g 的 TEA 中和 40 min,加水分散,搅拌 30 min 后,将乳液移至旋转蒸发仪中减压除去丙酮,即得到 UV-SWPU.

1.2.2 UV-SWPU/PVA 乳液的制备

将 PVA0588 配成浓度 30%的水溶液,通过改变 UV-SWPU 与 PVA 的质量比,分别为 1/0、0.9/0.1、0.7/0.3、0.5/0.5、0.3/0.7、0.1/0.9、0/1. 按上述质量比,在室温下把 30%PVA0588 溶液滴加到 UV-SWPU 溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30 min 得到 UV-SWPU/PVA 共混乳液. 制备出一系列共混乳液,其组成如表 1 所示.

表 1 不同 UV-SWPU/PVA 乳液的组成

| 样品                   | UV-SWPU<br>/PVA0 | UV-SWPU<br>/PVA1 | UV-SWPU<br>/PVA2 | UV-SWPU<br>/PVA3 | UV-SWPU<br>/PVA4 | UV-SWPU<br>/PVA5 | UV-SWPU<br>/PVA6 |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 质量比<br>(UV-SWPU/PVA) | 1/0              | 0.9/0.1          | 0.7/0.3          | 0.5/0.5          | 0.3/0.7          | 0.1/0.9          | 0/1              |

1.2.3 UV-SWPU/PVA 胶膜的制备

在 UV-SWPU/PVA 共混乳液中分别取出 25 g,然后均加入 0.1 g 光引发剂 1173,搅拌均匀后分别倒入聚四氟乙烯板中流延成膜,室温下放置 72 h,再放入紫外固化光下照射 40 s,放入 40 ℃烘箱中干燥 24 h 后取出,冷却后放入干燥器中备用.

1.3 结构表征及性能测试

1.3.1 聚合物红外光谱分析

使用 VECTOR22 型傅立叶红外光谱仪(德国 BRUKER 公司),利用衰减全反射法对胶膜结构进行分析,扫描范围为 500~4000 cm<sup>-1</sup>.

1.3.2 乳液粒形态的表征

将样品用去离子水稀释到测试仪器所规定要

求的浓度,测试前用超声分散处理,采用 Zetasizer Nano-ZS 型动态激光散射粒径仪(英国 Malvern 公司)测试所制得的乳液粒径大小及其分布,温度为 25 ℃.

1.3.3 胶膜结晶度测试

使用 D/Max 型全自动 X 衍射仪(日本理学公司)测定胶膜的结晶度,加速电压和电流分别为 40 kV,40 mA,扫描速度为 0.02 °/min.

1.3.4 胶膜机械性能的测试

将所制得乳胶膜制成哑铃状,室温下,使用 WHT-210 型台式测厚仪测量胶膜的平均厚度,用 2000-S 型材料实验拉力机(台湾高科技股份有限公司)进行拉伸测试,拉伸速度为 50 mm/min.

1.3.5 胶膜耐水性能测试

称取质量为  $m$  的胶膜,放入水中,浸泡 24 h 后,取出并用滤纸擦除膜表面液体,然后称其质量 ( $m_1$ ),吸水率按下式计算:

$$\text{吸水率} = (m_1 - m) / m$$

1.3.6 胶膜截面扫描电镜观测(SEM)

取少量胶膜,用液氮冷冻后,取其截面,经喷金处理后,在 S-3400N 型扫描电镜(日本 Hitachi 公司)上观察,加速电压为 10 kV.

2 结果与讨论

2.1 不同 PVA 含量共混物的红外图谱

图 1 为 UV-SWPU/PVA 胶膜的红外光谱图,在 UV-SWPU/PVA0 中,1 167  $\text{cm}^{-1}$ ,1 043  $\text{cm}^{-1}$  附近出现了磺酸根的特征吸收峰,在 2 270  $\text{cm}^{-1}$  附近未出现 -NCO 的特征吸收峰,表明成功制备了磺酸盐型紫外固化聚氨酯.在 3 325  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的宽峰为共混体系中 PVA 的 -OH 吸收峰,随着 PVA 含量的增加,吸收强度增加.

2 935  $\text{cm}^{-1}$  处为 PVA 中 -CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰,其强度基本不变 1 726  $\text{cm}^{-1}$  处为羰基的伸缩振动峰,其强度随着 PVA 的增加而降低,这是由于聚氨酯中氨基甲酸酯与 PVA 中的羟基形成氢键<sup>[6]</sup>,导致羰基的伸缩振动减弱,强度降低.1 543  $\text{cm}^{-1}$ ,1 456  $\text{cm}^{-1}$ ,1 166  $\text{cm}^{-1}$  等处聚氨基酯的峰强度随着 PVA 含量的增加而降低.1 242  $\text{cm}^{-1}$ ,1 033  $\text{cm}^{-1}$ ,846  $\text{cm}^{-1}$  等处为 PVA 的特征吸收峰,其峰强度随着 PVA 含量的增加而增加<sup>[7]</sup>.

2.2 不同 PVA 含量对乳液的粒径的影响

图 2 为 UV-SWPU/PVA 共混体系的粒径图.随着 PVA 含量的增加,UV-SWPU/PVA 共混乳

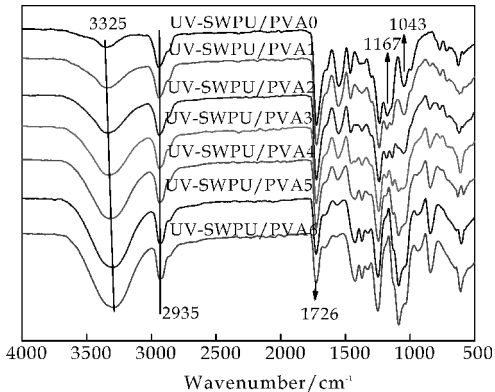


图 1 不同 PVA 含量 UV-SWPU/PVA 红外光谱图

液的粒径逐渐增大.这是由于体系中 PVA 与 UV-SWPU 分子间有相互作用力,分子链会互相缠绕,所以随着 PVA 浓度的增加,粒径随之增大.此外,各共混体系乳液的粒径分布系数均小于 0.31,且均为单峰,表明成功制备了 UV-SWPU/PVA 共混体系,且体系比较稳定.

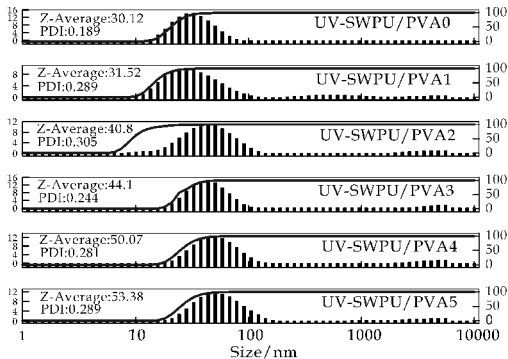


图 2 不同 PVA 含量的 UV-SWPU/PVA 粒径图

2.3 不同 PVA 含量对胶膜耐水性的影响

图 3 为不同质量比例的 UV-SWPU/PVA 共混体系对胶膜耐水性能的影响,比例依次为 0.9/0.1、0.7/0.3、0.5/0.5、0.3/0.7、0.1/0.9.随着 PVA 质量的增加,吸水率逐渐增大,接触角不断下降,这是由于体系中 PVA 分子含有大量的羟基,使得共混体系的胶膜亲水性增强,接触角不断下降.接触角没有太低,一方面是由于 PVA 与 UV-SWPU 分子链之间形成了氢键,两者的相容性较好,使得乳胶粒分子链之间互相缠结,在紫外光照下表面能形成较致密的膜层;另一方面由于 PVA 分子中有一定含量的疏水链段乙酰氧酯基<sup>[8]</sup>,两者的共同作用造成接触角不会太低.

2.4 不同 PVA 含量胶膜的 XRD 分析

图 4 为不同 PVA 含量胶膜的 XRD 分析图,UV-SWPU/PVA0 在  $2\theta=40^\circ$  处没有出峰,在  $10^\circ$

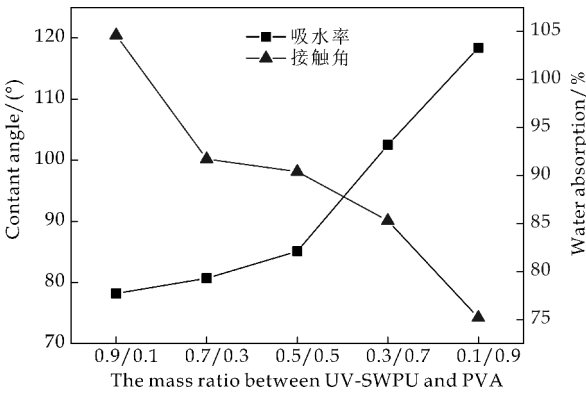


图 3 PVA 含量对胶膜吸水率和接触角的影响

~30 °处出现了较宽的弥散峰,而 UV-SWPU/PVA6 在  $2\theta=20^\circ$  和  $2\theta=40^\circ$  处均出现了明显的特征衍射峰<sup>[9]</sup>. UV-SWPU/PVA4 和 UV-SWPU/PVA5 衍射峰与 UV-SWPU/PVA6 在  $2\theta=20^\circ$  处特征峰位置一样,表明了晶体结构没有发生太大变化,两相存在一定的相容性问题.

而 UV-SWPU/PVA4 与 UV-SWPU/PVA5 和 UV-SWPU/PVA6 相比,在  $2\theta=40^\circ$  处出现了明显的强度弱化,这是由于共混体系中 UV-SWPU 在紫外光的照射下可以形成三维网络结构,这种结构对 PVA 有一定程度的包裹,使得 PVA 在  $2\theta=40^\circ$  处的衍射峰强度被遮挡,从而 UV-SWPU/PVA4 胶膜的结晶度比 UV-SWPU/PVA5 和 UV-SWPU/PVA6 胶膜的结晶度有所降低. 表明了增加 PVA 含量可以提高共混体系胶膜的结晶度.

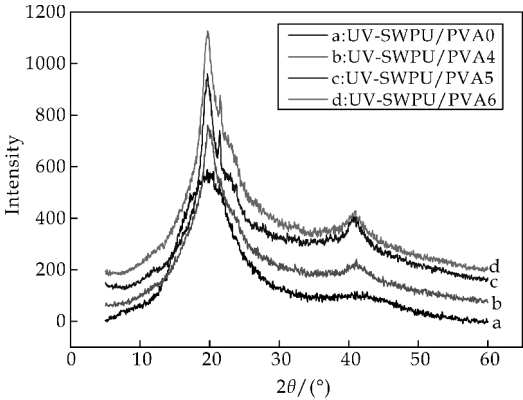


图 4 不同 PVA 含量 XRD 分析图

2.5 不同 PVA 含量对拉伸强度的影响

图 5 为不同 PVA 含量对共混体系胶膜的拉伸强度的影响. 随着 PVA 含量的增加,共混体系的拉伸强度逐渐升高. 主要是由于 PVA 分子间及分子内氢键作用力替代了 UV-SWPU 与 PVA 分子间氢键作用力,增大了 PVA 分子间的连接点, PVA 分子间作用提高<sup>[10]</sup>,拉伸强度增大,断裂伸

长率减少.

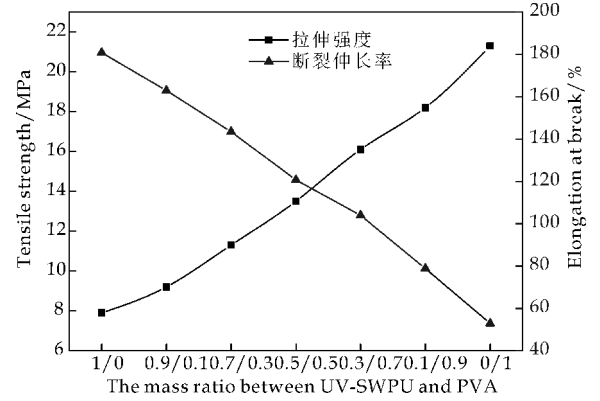
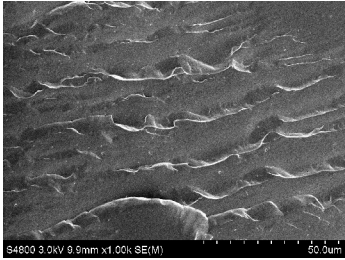


图 5 PVA 含量对胶膜拉伸强度

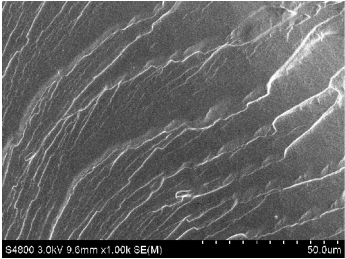
及断裂伸长率的影响

2.6 不同 PVA 含量对胶膜横截面 SEM 的影响

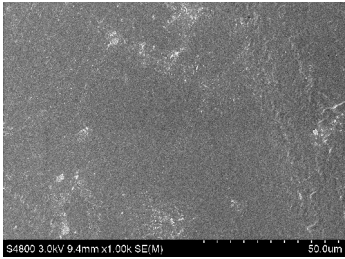
图 6 为共混体系胶膜的横截面的扫描电镜图, 看出 UV-SWPU/PVA0 的截面呈现鳞片状结构, 表明为韧性断裂; UV-SWPU/PVA6 断面比较光滑, 属于脆性断裂; 而 UV-SWPU/PVA3 鳞片状结构减弱, 表明 UV-SWPU 与 PVA 有较好的相容性,但仍属于韧性断裂. 表明 PVA 含量增高会使胶膜趋于脆性断裂.



(a)UV-SWPU/PVA0



(b)UV-SWPU/PVA3



(c)UV-SWPU/PVA6

图 6 不同 PVA 含量的 SEM 图



3 结论

红外光谱证实了成功制备了 UV-SWPU 和 PVA 共混乳液,且两者具有很好的相容性. 粒径、拉伸强度、接触角、XRD、SEM 等测试结果表明,随着 PVA 含量的增加,UV-SWPU/PVA 共混乳液的平均粒径增大且粒径分布比较均一;拉伸强度增大,断裂伸长率减少;结晶度逐渐增大,并出现双衍射峰. 随着 PVA 质量增多,共混体系的胶膜接触角降低,吸水率增大;SEM 测试表明提高 PVA 的含量会使共混体系胶膜趋于脆性断裂,不利于实际应用.

参考文献

[1] 康智慧,于立娟,刘圣环,等. PVA 接枝聚乙烯铵的合成及表征[J]. 济南大学学报(自然科学版),2009,23(1):30-33.  
[2] 高剑利,赵 雯,卢婷利,等. PVA 接枝聚合物的研究进展[J]. 材料导报,2010,24(9):71-74.  
[3] Masson F,Decker C,Jaworek T,et al. UV-radiation curing of waterbased urethane-acrylate coatings[J]. Progress in Organic Coatings,2000,39(2-4):115-126.

[4] Lee H T,Wu S Y,Jeng R J. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions[J]. Colloids and Surfaces:Physicochemical and Engineering Aspects,2006,276(1):176-185.  
[5] Costa Júnior E S,Barbosa Stancioli E F,Mansur A A P,et al. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications[J]. Carbohydrate Polymers,2009,76(3):472-481.  
[6] Xu C L,Zeng J B,Wang Y Z. Sustainable waterborne polyurethane ionomer reinforced poly(vinyl alcohol) composite films[J]. Composites Science and Technology,2014,96(25):109-115.  
[7] 李凯斌,沈一丁,费贵强,等. 聚乙烯醇共混改性紫外光固化水性聚氨酯[J]. 功能材料,2014,45(16):16 085-16 089.  
[8] Wang C,Jiang L,Dan Y. Factors influencing the stability of poly(vinyl alcohol) solutions at low temperature[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2012,28(5):105-107.  
[9] 唐龙祥,张 瑜,刘春华,等. PVA-g-PU 热性能与力学性能的研究[J]. 现代塑料加工应用,2010,22(2):5-7.  
[10] 朱国全,王发刚,高巧春,等. 聚乙烯醇/聚氨酯共混薄膜制备及性能研究[J]. 山东理工大学学报(自然科学版),2012,26(5):21-25.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 76 页)

[17] 刘 彤. 微波辅助的苯的直接羟基化反应[D]. 徐州:中国矿业大学,2010.  
[18] Yang Jinghe,Sun Geng,Gao Yongjun, et al. Direct catalytic oxidation of benzene to phenol over metal-free graphene-based catalyst[J]. Energy & Environmental Science,2013,6(3):793-798.  
[19] 刘振中,邓慧萍,詹 健. 改性活性炭对 2,4,6-三氯酚的

吸附[J]. 土木建筑与环境工程,2009,31(6):122-127.  
[20] Balducci Luigi,Bianchi Daniele,Bortolo Rossella, et al. Direct oxidation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over a modified titanium silicalite[J]. Angewandte Chemie International Edition,2003,42(40):4 937-4 940.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0082-04

# 水基聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨烯 复合乳液的制备与表征

费贵强, 王 佼, 王海花, 朱 科, 郭丹慧

(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:**以天然石墨为原料,采用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨,进而超声剥离制备了氧化石墨烯.通过原位聚合法制备了系列水基聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨烯复合乳液,并研究了不同氧化石墨烯含量对乳胶膜热稳定性和吸水率的影响.实验结果表明:制备了氧化程度较高的氧化石墨烯,随着氧化石墨烯含量的增加,胶膜的吸水率先减小后增大.当氧化石墨烯的含量为 0.5% 时,胶膜的热稳定性最好.

**关键词:**水基聚氨酯丙烯酸酯;氧化石墨烯;热稳定性;胶膜

**中图分类号:**TQ630.1      **文献标志码:**A

## Preparation and characterization of water-based polyurethane acrylate/graphene oxide composite emulsion

FEI Gui-qiang, WANG Jiao, WANG Hai-hua, ZHU Ke, GUO Dan-hui

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

**Abstract:** Using flake graphite as a raw material, graphite oxide was prepared by modified Hummers method, and graphene oxide was obtained by ultrasonic process. A series of water-based polyurethane acrylate/graphene oxide composite emulsion was prepared by in situ polymerization, and the effects of different graphene oxide content of the latex film thermal stability and water absorption rate were researched. The results showed that: preparing a high degree of oxidation of graphene oxide, the water absorption of film decreases first, then increases with increasing graphene oxide content. When the graphene oxide content was 0.5%, the thermal stability of the film was preferably.

**Key words:** Water-based polyurethane acrylate; graphene oxide; thermal stability; film

0 引言

水基聚氨酯具有良好的柔韧性、耐低温性、耐磨性和高光泽度等优点<sup>[1]</sup>,因此,被广泛应用于各个领域.但其亦有耐水性不佳的缺点.与传统溶剂型聚氨酯相比,它具有环境友好,消防安全等优点,

\* 收稿日期:2015-11-03

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启动基金项目(2012(1707));陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS018,2011JS057)

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

符合强化环境监管的工业需求<sup>[2-4]</sup>。聚丙烯酸酯在耐水性、耐候性、光泽度和硬度方面具有优良的性能<sup>[5,6]</sup>。本研究采用原位聚合法将两者性能有机结合,可以克服彼此的缺点,拓宽了其应用领域。

随着 2004 年 Grigorieva 等<sup>[7]</sup>发现石墨烯以来,其中间产物氧化石墨烯(GO)也逐渐被关注。GO 有石墨烯状结构,含有丰富的含氧官能团,包括羧基、羟基、羰基和环氧基<sup>[8]</sup>,是有一个或几个原子层二维碳的同素异形体。GO 由于其大的理论表面积(高达 2 630 m<sup>2</sup>/g)和含氧基团的存在,可以形成稳定的水性胶体<sup>[9,10]</sup>,可与亲水性树脂基体直接复合。GO 改性聚丙烯酸酯<sup>[11]</sup>、GO 改性聚氨酯<sup>[12]</sup>等研究表明,GO 的引入在一定程度上改善了复合材料的热稳定性和力学性能。

本文采用原位聚合法制得水基聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨烯复合乳液,并对自制 GO 的形貌和乳胶膜的性能进行了系统分析,研究了不同 GO 含量对胶膜的热稳定性和耐水性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

(1)原料:浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)、高锰酸钾(KMnO<sub>4</sub>)、双氧水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、三羟甲基丙烷(TMP)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、三乙胺(TEA)、过硫酸铵(APS),均为分析纯;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚己内酯二元醇(PCL,分子量 1000)、2,2-二羟甲基丁酸(DMBA),均为工业级;天然鳞片石墨,青岛富润达石墨有限公司;实验用水均为去离子水。

(2)仪器:离心机,OPTIMA XPN-10,美国贝克曼库尔特公司;数显恒温水浴锅,HH-2,国华电器有限公司;电动搅拌器,D90-1,杭州电器仪表厂。

### 1.2 制备方法

首先,用改进的 Hummers 法<sup>[13]</sup>制备氧化石墨,将 100 mg 的氧化石墨溶于 100 mL 的去离子水中,超声剥离 2 h,即得均匀、稳定的氧化石墨烯(GO)水分散液。然后将一定量的经脱水处理的 IPDI、PCL1000、DMBA、TMP 和作溶剂的 MMA、BA 混合液,加入装有搅拌装置的 500 mL 三口烧瓶中,升温至 80 ℃匀速搅拌反应 2~3 h 后,加入一定量的 HEMA 对 PU 预聚体进行双键封端;反应 30 min 后,加入与二羟甲基丁酸等摩尔量的三乙胺中和反应 20 min;在高速搅拌下加不同固含

量的 GO 水分散液与可聚合乳化剂的混合液进行乳化分散,并将之前得到的双键封端的 PU 预聚体作为大分子的乳化剂与前期加入的 MMA、BA 形成均匀的乳化分散体系,此时,在 80 ℃下,滴加引发剂 APS 水溶液,滴加时间约 1.5 h 后,开始滴加后期剩余的单体混合液,控制滴加时间约为 0.5 h,滴加完后保温反应 0.5 h,反应结束后降温,即制得水基聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨烯复合乳液。

### 1.3 胶膜的制备

称取 20 g 乳液在聚四氟乙烯模具内流延成膜,室温避光静置 7 天,自然风干,再置入真空干燥箱 60 ℃下干燥两天后,取出放入干燥器中保存待用。

### 1.4 性能测试和表征

(1)红外光谱分析(FT-IR):测试采用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片法制样,扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>,于室温下测定。

(2)透射电子显微镜分析(TEM):将待测样品稀释至质量浓度为 0.1%,再浸涂到载膜铜网上,自然干燥后采用日本电子公司(JEM-200CX)型透射电镜(TEM)对其形貌进行测定,加速电压为 75 kV。

(3)扫描电子显微镜分析(SEM):将待测样品用无水乙醇稀释,超声,然后滴加到样品台上,喷金处理后,在日本 hitachi 公司 S-3400N 型扫描电镜上观察,加速电压为 10 kV。

(4)示差扫描量热分析(DSC):使用美国 TA 公司的 TA DSCQ 2000 一起进行测试,升温范围为-50 ℃~200 ℃,升温速率为 10 ℃/min, N<sub>2</sub> 保护。

(5)原子力显微镜分析(AFM):采用日本精工 SPA400-SPI3800N 原子力显微镜观察胶膜的表面形貌和表面粗糙度,在轻敲模式下进行测试,通 N<sub>2</sub> 保护。

(6)胶膜吸水率:将乳胶膜裁成 2 cm×2 cm 的正方形试样,准确称量其质量( $m_1$ )后浸泡在去离子水中,经过一定时间后取出,擦干表面的液体,准确称量其质量( $m_2$ ),胶膜的吸水率 WS 为:

$$WS = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 原子力显微镜分析

图 1 表示 GO 形貌的 AFM 图,片层厚度大约

为 1.33 nm. AFM 分析说明制备了单片层结构的 GO,但有部分的叠加.可以适当地延长超声时间,制备大面积单片层结构的 GO. GO 经过超声分散后可以以单分子层在水中稳定存在,这些均匀分散的 GO 片层与聚合物的相容性较好,聚合形成分散均匀的复合材料,提高复合材料性能的稳定性<sup>[14]</sup>,为与水基聚氨酯丙烯酸酯的原位聚合提供了有利条件.

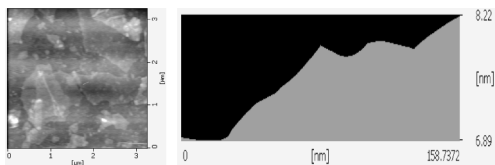
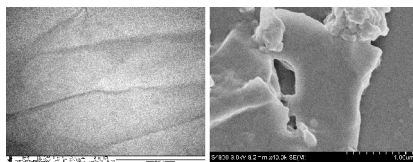


图 1 GO 的 AFM 图

## 2.2 氧化石墨烯的微观形貌分析

图 2(a)和(b)分别表示 GO 水溶液的透射电镜及扫描电镜图.从图 2(a)中可以看出 GO 形貌为薄片层状结构,且薄层为纳米级,表面有明显的褶皱,这是由于氧化后含氧官能团使片层之间的作用力减弱所致<sup>[15]</sup>.图 2(b)是 GO 的片层结构,但其不全是单层结构,也有片层之间叠加的结构,这是由于超声剥离还不够完全<sup>[16]</sup>.因此,合适的超声时间可获得剥离较完全的 GO.



(a)TEM (b)SEM

图 2 GO 的 TEM、SEM 图像

## 2.3 红外分析

如图 3 所示  $2952\text{ cm}^{-1}$  处是 C—H 键的吸收峰,此说明 PU 中的 C—C 双键与丙烯酸单体进行了自由基聚合.在  $1721\text{ cm}^{-1}$  左右有很强的羰基特征吸收峰. WPUA 在  $1530\text{ cm}^{-1}$  左右有 N—H 键的弯曲振动吸收峰,说明在聚氨酯形成过程中,生成了脲键基团. WPUA 在  $3371\text{ cm}^{-1}$  有 N—H 键的伸缩振动吸收峰,说明形成了大量的氨基甲酸酯键,这是由 NCO 基团与水或扩链剂形成氨酯或脲键所表现出来的吸收峰.上述说明用甲基丙烯酸羟乙酯对聚氨酯预聚体进行双键封端后又与丙烯酸酯乳液发生反应,PA 接枝到 PU 链段中形成接枝型 PUA 体系<sup>[17]</sup>.随着 GO 含量的增加,胶膜上功能化官能团强度明显减少,峰强减弱,这表明 GO 上的羟基官能团与 NCO—封端的聚氨酯预聚物间

通过共价键结合发生了化学交联反应.

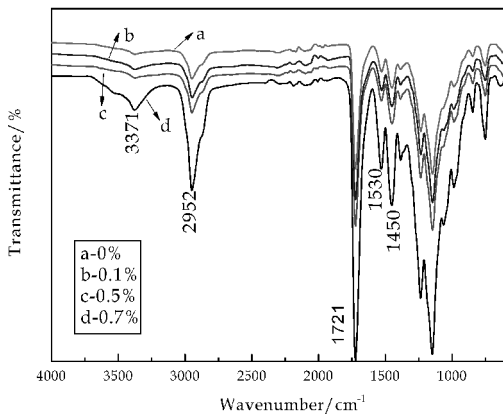


图 3 不同 GO 添加量胶膜的 IR 谱图

## 2.4 示差扫描量热分析

如图 4 所示,通过差示扫描量热分析法可以看到不同 GO 含量胶膜的  $T_g$  变化曲线.纯的水基聚氨酯丙烯酸酯胶膜的  $T_g$  约在  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,随着 GO 含量的增加,胶膜的  $T_g$  也随着升高,当 GO 的含量为 0.5% 时,胶膜的  $T_g$  提高达到  $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这是由于 GO 上含氧官能团与水基聚氨酯丙烯酸酯发生了化学交联反应,更有效地限制了分子链的流动性<sup>[18]</sup>.当 GO 的含量超过 0.5% 时,此时 GO 容易发生团聚,在乳液中分布不均匀,胶膜的  $T_g$  又减小了.

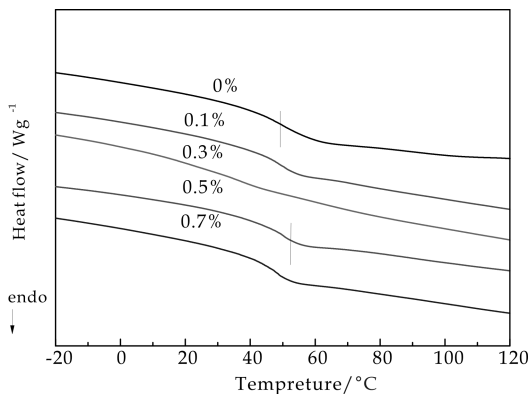


图 4 不同 GO 含量胶膜的 DSC 曲线

## 2.5 胶膜吸水性分析

图 5 显示了不同 GO 含量对胶膜吸水率的影响.当 GO 的含量小于 0.5% 时,胶膜吸水率小于纯的 WPUA 胶膜,整体趋势是:随着 GO 用量的增加,胶膜的吸水率呈现先减小再逐渐增大的趋势.这是由于 GO 片层上的含氧活性官能团以共价键结合进入到聚氨酯丙烯酸酯乳液中,与其发生了多功能交联反应,使聚合物大分子间的交联度增加,分子间的作用力增强,胶膜的致密性亦随之增加,从而使胶膜的吸水溶胀程度减弱,耐水性显著



提高.但是当 GO 用量大于 0.5% 时,GO 的团聚增大,使复合乳液的吸水基团增加,胶膜原有的致密结构遭到破坏,所以胶膜的吸水率明显增大.

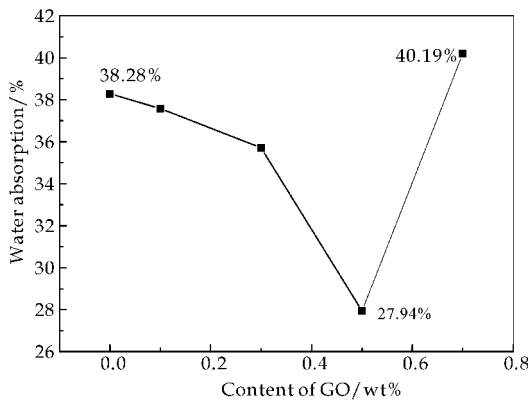


图 5 GO 含量对胶膜吸水率的影响

### 3 结论

本研究采用改进的 Hummers 法制备了较高氧化程度的 GO,通过原位聚合合法合成了水基聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨烯复合乳液.随着 GO 含量的增加,复合乳液胶膜的热稳定性有了很大程度的提高,胶膜的吸水率呈现先下降后上升的趋势.

### 参考文献

[1] Zhou Zhengfa, Xu Weibing, Fan Jixian, et al. Synthesis and characterization of carboxyl group-containing acrylic resin for powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 62(2): 179-182.

[2] Qu Jinqing, Tu Weiping, Chen Huanqing. Synthesis and characterization of two component waterborne polyurethane paints[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2002, 16(2): 212-216.

[3] Chattopadhyay D K, Raju K V S N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(3): 352-418.

[4] Yun J K, Yoo H J, Kim H D. Preparation and properties of waterborne polyurethane-urea/sodium alginate blends for high water vapor permeable coating materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(3): 1 168-1 176.

[5] Cheng Xiuli, Chen Zhengxia, Shi Tongshun, et al. Synthesis and characterization of core-shell LIPN-fluorine-containing polyacrylate latex[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2007, 292(2): 119-124.

[6] Athawale V D, Kulkarni M A. Preparation and properties of urethane/acrylate composite by emulsion polymerization technique[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65: 392-400.

[7] Grigorieva I V, Novoselov K S, Geim A K, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5 696): 666-669.

[8] Chen Da, Feng Hongbin, Li Jinghong. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(11): 6 027-6 053.

[9] Rao C N, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial[J]. Angewandte Chemie, 2009, 48(42): 7 752-7 777.

[10] Chen Lijuan, Yang Jingjing, Zeng Xiaopeng, et al. Adsorption of methylene blue in water by reduced graphene oxide: Effect of functional groups[J]. Materials Express, 2013, 3(4): 281-290.

[11] 巨浩波, 吕生华, 邱超超, 等. 氧化石墨烯/丙烯酸酯聚合物乳液复合材料的研究[J]. 新型建筑材料, 2013, 40(10): 66-70.

[12] Kim Y J, Kim B K. Synthesis and properties of silanized waterborne polyurethane/graphene nanocomposites[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(1): 51-58.

[13] Luo Zhengtang, Lu Ye, Somers L A. High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(3): 898-899.

[14] Chen Wufeng, Yan Lifeng, Bangal R B. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves[J]. Carbon, 2010, 48(4): 1 146-1 152.

[15] 王闪闪, 王全杰, 曲家乐. 不同还原程度氧化石墨烯-水性聚氨酯共混膜的性能研究[J]. 炭素技术, 2013, 32(4): 23-26.

[16] 沙金, 谢林生, 马玉录, 等. 氨基改性氧化石墨烯及其与环氧树脂的复合[J]. 中国塑料, 2011, 25(8): 28-33.

[17] 李芝华, 邹花元, 任冬燕, 等. 丙烯酸改性水性聚氨酯的合成与性能表征[J]. 涂料工业, 2004, 34(7): 17-20.

[18] Han S, Chun B C. Preparation of polyurethane nanocomposites via covalent incorporation of functionalized graphene and its shape memory effect[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2014, 58(3): 65-72.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0086-04

# 磷化锡空心球的制备、表征及其性能研究

刘淑玲, 张红哲, 仝建波

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以二水氯化亚锡( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )作为主要原料,乙二醇(EG)作为溶剂,采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)辅助的溶剂热法成功地制备了磷化锡( $\text{Sn}_4\text{P}_3$ )空心纳米球. X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)分别对所制备样品的结构、形貌进行了表征. 结果表明:所制备的  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  具有纯的六方相结构,形状为空心球,其直径介于 300 ~ 800 nm 之间. 十六烷基三甲基溴化铵用量及反应时间对样品尺寸、形貌及空心球形成过程等均有一定的影响. 通过对比实验得出:  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球的最佳制备条件是十六烷基三甲基溴化铵的质量百分数为 0.79%,反应温度为 180 °C,反应时间 16 h. 最后通过紫外可见分光光度计对其光学性能进行了研究.

**关键词:**磷化锡; 空心球; 溶剂热

中图分类号:O611.4; TQ110.3      文献标志码: A

## Synthesis, characterization and property of $\text{Sn}_4\text{P}_3$ hollow nanospheres

LIU Shu-ling, ZHANG Hong-zhe, TONG Jian-bo

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

**Abstract:** In this article, the  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  hollow nanospheres were prepared through a solvothermal method.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was used as the main raw material, using ethylene glycol (EG) as the solvent, and cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as the surfactant. The as-obtained samples were characterized by means of the X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that the as-prepared products with pure hexagonal phase were hollow nanospheres and the diameter was about 300 ~ 800 nm. In addition, the effects of reaction temperature, reaction time and the amount of surfactant were studied. It was found that the optimum reaction condition were that the amount of cetyl trimethyl ammonium bromide was 0.79%, reaction temperature was 180 °C and reaction time was 16 h. Finally, the optical property was investigated by the UV-Vis spectroscopy (UV-Vis).

**Key words:**  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ; hollow nanospheres; solvothermal

\* 收稿日期:2015-11-16  
基金项目:国家自然科学基金项目(21301113)  
作者简介:刘淑玲(1974—),女,山西大同人,副教授,博士,研究方向:功能纳米材料合成

## 0 引言

过渡金属磷化物是一种有着很大潜力的材料,具有独特的物理化学性能,其在催化<sup>[1]</sup>、电极材料<sup>[2,3]</sup>、光电子器件<sup>[4,5]</sup>、磁学<sup>[6]</sup>等领域有着潜在的应用,从而受到了人们的广泛关注。

在 Sn-P 二元体系中,存在多个复杂的化学计量相,例如:SnP<sub>3</sub>、Sn<sub>3</sub>P、SnP 和 Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub><sup>[7-10]</sup>。其中磷化锡(Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>)由于特殊的层状结构使它展现出良好的性能,尤其是在电极材料<sup>[11]</sup>和催化<sup>[12]</sup>领域。目前,制备磷化锡的方法较多,如:(1)在高温下,元素锡和红磷在真空的石英管中直接反应<sup>[13]</sup>;(2)化学气相沉积法制备 Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>膜<sup>[14]</sup>;(3)水热/溶剂热法<sup>[15]</sup>;(4)机械化学合成法<sup>[16]</sup>。上述制备方法中大多需要高温、高压、非常昂贵的试剂或者需要特殊的设备和使用有毒的原料,反应条件比较苛刻,不便于过渡金属磷化物的制备。所以设计一种简单、低温的合成方法来合成新形貌的磷化锡,现在仍然是一个难题。溶剂热法<sup>[17]</sup>具有操作简单,制备条件温和,反应时间短等特点,成为了一种具有发展前景的合成方法。通过溶剂热法,不仅可以制备出多种不同形貌和结构的磷化物纳米材料,如枝晶 Cu<sub>3</sub>P<sup>[18]</sup>、空心球 Ni<sub>2</sub>P<sup>[19]</sup>、豆荚状 Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub><sup>[20]</sup>等;而且还可以增加体相催化剂的比表面积、分散活性组分或暴露更多具有催化活性的晶面,从而使得过渡金属磷化物的光催化降解性能、电化学性能得到更好地发挥<sup>[21]</sup>。

本文以二水氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)作为主要原料,乙二醇(EG)作为溶剂,采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)辅助的溶剂热法,在 180 °C 下反应 16 h 成功地制备出了磷化锡(Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>)空心纳米球。探讨了各个反应参数对磷化锡(Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>)空心纳米球形成的影响,并且对其紫外性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)(AR,天津市化学试剂三厂);硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)(AR,西安化学试剂厂);乙二醇(EG)(AR,天津化学试剂有限公司);白磷(P<sub>4</sub>)(AR,西安怡鑫化工公司);十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(天津市红岩化学试剂厂);苯(AR,天津市红岩化学试剂厂);乙醇(AR,天津化学试剂有限公司)。

### 1.2 样品制备

称取 0.226 g 氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O; 1

mmol)溶于 40 mL 的乙二醇(EG)溶液中,搅拌 20 min;然后再加入 0.037 g 硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>; 1 mmol)继续搅拌 10 min,然后加入 0~0.50 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),充分搅拌后加入 0.248 g 白磷(P<sub>4</sub>; 2 mmol),将反应釜封紧混合均匀后将溶液转入到 50 mL 聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,拧紧釜盖,于恒温 180 °C 连续反应 16 h。反应结束后取出反应釜,自然冷却到室温。将所得黑色沉淀进行抽滤,先用苯洗涤数次,然后依次用乙醇、蒸馏水、乙醇等洗涤,最后将所得产物在 60 °C 下真空干燥 6 h。

### 1.3 样品表征

产品的物相和纯度通过德国 Bruker D8 型 X 射线粉末衍射仪(X-ray powder diffraction, XRD)进行检测,采用 Cu Kα (λ = 0.154 18 nm),测试电压 40 kV,测量角度 2θ 为 20 °~60 °,样品的形貌分析利用日本 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜(FE-SEM)和 JEM-2011 型透射电子显微镜(TEM)进行观察。X-射线衍射分析和环境扫描电镜所用样品均为所获得样品直接测试,不需研磨。透射电子显微镜所用样品为所获得样品加乙醇超声在铜箔上制样后测试,利用美国哈希公司的 DR-5000 紫外可见分光光度计对其光学性质进行检测。

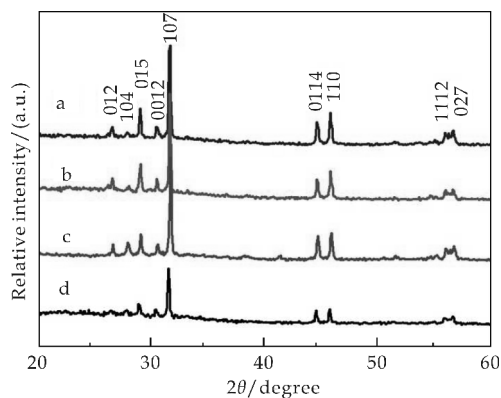
## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为通过溶剂热法合成的磷化锡(Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>)的 X-射线衍射图谱。从图 1 中可以看出,所合成的二氧化锡表征为纯的磷化锡,其中 2θ 为 26.43 °、27.86 °、28.87 °、30.34 °、31.46 °、44.51 °、45.69 °、55.84 °、56.52 °处的峰分别对应于标准六方相磷化锡(JCPDS card No. 20-1294,晶格常数分别 a = 0.396 7 nm, c = 3.533 nm)中的(012)、(104)、(015)、(0012)、(107)、(0114)、(110)、(1112)和(027)衍射晶面。从图 1 中 a、b、c 曲线可以看出,磷化锡的主要峰形比较尖锐,显示好的结晶性。而且在磷化锡产物中由于低的含量或者结晶性,并没有观察到其它相或者可能出现的杂质,例如单质锡,单质磷以及其他的磷化物。然而当时间增加到 24 h 时,从图 1 中 d 曲线可以看出磷化锡衍射峰的强度有所减弱,表明了结晶性的下降。

### 2.2 形貌分析

产物的形貌和尺寸利用扫描电子显微镜进行

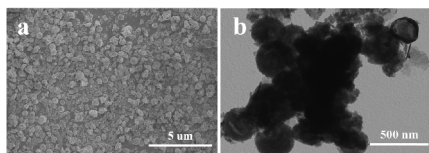


a: 不加 CTAB 于 180 °C 反应 16 h; b、c、d: 加入 CTAB 于 180 °C 下分别反应 10 h、16 h、24 h

图 1 磷化锡 ( $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ) 的 X-射线衍射图谱

观察,如图 2(a)所示.从图 2(a)中可以看出产物的形貌主要是由大部分的球形结构和小部分的纳米小颗粒组成,球形结构比例在 80%左右,球形结构的尺寸不是很均一,其尺寸介于 300~800 nm 之间.而且球形结构的表面不是很光滑,其表面有一些颗粒.结果表明球形结构是由许多纳米颗粒组成.

图 2(b)是合成的  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  的透射电子显微镜图片.从图 2(b)中明暗区域的对比可以看出,合成的磷化锡具有空心的结构.大多数空心球的尺寸和外围厚度分别为 500 nm 和 200 nm.而且可以看出空心球的表面不是很光滑,这与 SEM 观察的结果一致.与此同时,生成的磷化锡空心球不是很分散,有些团聚,原因可能是一些小颗粒由于小尺寸效应和高的表面能很容易团聚组装成为较大的二次粒子.



(a) 磷化锡 ( $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ) 空心球的扫描电镜照 (b) 磷化锡 ( $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ) 空心球的透射电镜照

图 2 磷化锡 ( $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ) 的扫描和透射电镜照

为了考察反应中,各个反应参数对磷化锡 ( $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ) 形貌和尺寸的影响,我们做了单因素影响实验,即保持各个实验条件不变,只变化其中的一种因素.下面进行了单因素十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、时间的实验.

### 2.3 反应参数对产物形貌和尺寸的影响

#### 2.3.1 CTAB 的用量对 $\text{Sn}_4\text{P}_3$ 形貌和尺寸的影响

表面活性剂具有定向吸附于物质表面,使其表面性质发生变化的性质<sup>[22]</sup>.在实验过程中发现,CTAB 的量对于  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球的形成起着关键作

用.众所周知,CTAB 是一种比较常用的阳离子表面活性剂,具有较好的表面活性、稳定性和亲和性,它在溶液中可以完全电离,在产物生长初期,CTAB 可以通过静电作用吸附在产物颗粒中心核的表面,随后生成的颗粒以 CTAB 为模板逐渐自组装覆盖生长在磷化锡晶体上,控制了产物在结晶体系中生长的习性,最终充分的发挥形貌调控剂 CTAB 调控粉体材料形貌的形成,最终形成球形结构.

图 3(a)是没有 CTAB 辅助条件下,所得到的产物的透射电镜图片.正如图 3(a)所示,当没有 CTAB 辅助时,产物由大量的尺寸在 300 nm 左右的不规则颗粒组成.当加入 CTAB 0.18 g 时,从图 3(b)可以看出产物由一些实心球和空心球组成.图 3(c)为在最佳 CTAB 条件下所得产物的透射电镜图片,当 CTAB 的量为 0.35 g 时,从图中可以看出大量的空心球和少量的纳米颗粒.然而,当 CTAB 的量继续增加到 0.50 g 时,产物有大量的团聚体组成.因此,实验中 CTAB 对于  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球的形成确实有着不可或缺的作用.增加或减少 CTAB 的用量都不能出现这样的结果.这可能是由于 CTAB 的用量少,起不到辅助的作用;而 CTAB 的用量大,则溶液的粘度变大,反应的传质受阻,导致形状不均匀,甚至部分颗粒团聚.

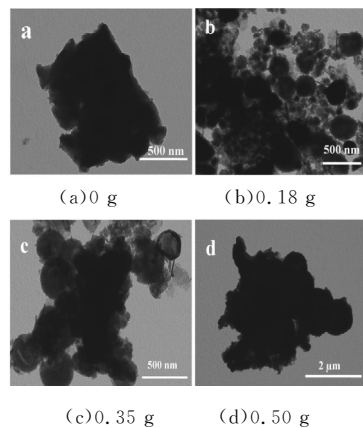


图 3 不同 CTAB 用量下的磷化锡 ( $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ) 空心球的透射电镜照

#### 2.3.2 反应时间对 $\text{Sn}_4\text{P}_3$ 形貌和尺寸的影响

通过实验发现反应时间对  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球的形成也有重要的影响.为了研究反应时间对空心结构形成的影响,通过保持其它实验条件不变,只改变反应时间这个条件,做了一系列的对比实验.

图 4 所示为反应温度为 180 °C 时,不同反应时间条件下得到的产品的 TEM 图片.图 4(a)是体系恒温反应 6 h 的透射电镜图片.从图 4(a)中可以看出,一些不规则的颗粒团聚形成较大的固体颗粒,



这些生成的颗粒接近于球形. 当反应时间延长至 10 h 时,如图 4(b)所示,大量的实心球生成,球的直径约为 500 nm,产物不是很分散,有些团聚. 随着反应时间延长到 16 h 时,大量的空心球完全形成,当反应时间继续增加到 24 h 时,伴随着空心球结构的减少,大量的颗粒生成. 因此,时间对于  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球的形成有着重要的影响. 通过上述实验,可以确定最佳反应时间是 16 h.

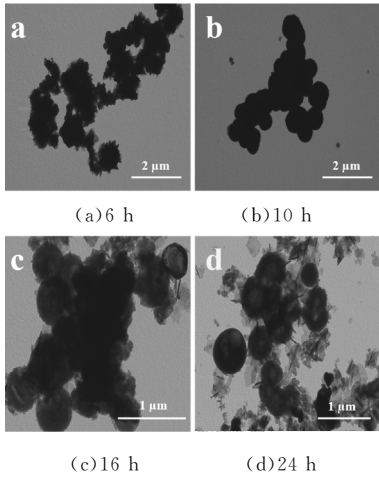
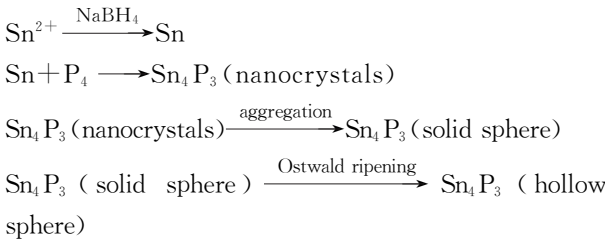


图 4 不同反应时间条件下所制备  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  的透射电镜图片

2.4 溶剂热合成  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  机理的初步分析

基于上述的实验研究,可以推测出  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球的形成机理,生长过程依赖于 Ostwald 熟化机理,而且随着反应时间的增加,经历了从实心球向空心球转变的过程.  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球的形成过程类似于以往文献中的报道<sup>[23]</sup>. 首先,  $\text{NaBH}_4$  将溶液中的  $\text{Sn}^{2+}$  还原成为 Sn 单质,新生成的 Sn 单质立即与白磷作用生成  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  中心核,接着生成的  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  中心核继续自组装生成实心球,在 Ostwald 熟化时期,由于表面能的不同,内部的实心球逐渐被分解,并且被外围的粒子所覆盖,同时实心球逐渐转变成空心球. 所以大致的反应过程如下所示:



2.5 光学性质

图 5 为所得产物  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球的紫外-可见吸收光谱图,测试所用样品为获得的样品通过乙醇超声分散后得来. 分析图 5 可知,  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  的最大吸收波长为 204 nm,带宽吸收在 660 nm 处.

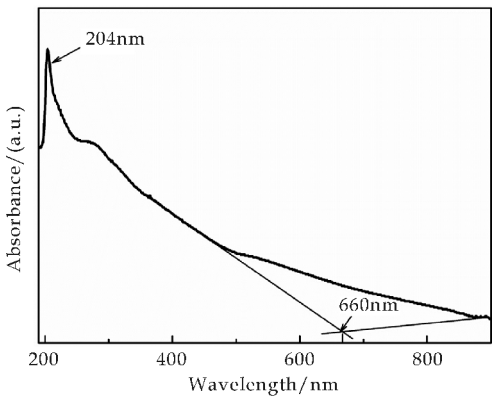


图 5 磷化锡( $\text{Sn}_4\text{P}_3$ ) 的紫外-可见吸收图谱

3 结论

本文采用溶剂热法在 180 ℃ 条件下成功地制备出了直径约为 300~800 nm 的磷化锡  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球. 通过研究发现:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的用量、温度和时间等对产品的形貌和尺寸均有一定的影响. 结果显示,制备磷化锡  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  空心球的最佳条件为温度 180 ℃、反应时间 16 h、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的质量分数为 0.79 %. 最后对空心球的形成机理和其光学性能进行了研究探讨.

参考文献

[1] Feng L, Vrabel H, Bensimon M, et al. Easily-prepared dinickel phosphide ( $\text{Ni}_2\text{P}$ ) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(13): 5 917-5 921.

[2] Alcantara R, Tirado J, Jumas J, et al. Electrochemical reaction of lithium with  $\text{CoP}_3$ [J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(2): 308-312.

[3] Liu S L, Yan L, Li H L. Solvothermal synthesis of flower-like  $\text{Co}_2\text{P}$  nanostructures and its electrochemical performance[J]. Science of Advanced Materials, 2014, 6(4): 746-750.

[4] Liu S L, Yan L, Tong J B, et al. Synthesis of 3D flower-like  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  microstructures and their optical properties [J]. Micro & Nano Letters, 2012, 7(10): 1 019-1 022.

[5] Lovingood D D, Strouse G F. Microwave induced in-situ active ion etching of growing  $\text{InP}$  nanocrystals[J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3 394-3 397.

[6] Zheng X, Yuan S, Tian Z, et al. Nickel/Nickel phosphide core-shell structured nanoparticles: Synthesis, chemical, and magnetic architecture [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(20): 4 839-4 845.

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0090-05

# 粉煤灰/煤矸石纤维的改性及其植物纤维复合配抄纸性能研究

苏秀霞<sup>1</sup>, 吕檬夷<sup>1</sup>, 巨保中<sup>2</sup>, 王楠<sup>1</sup>, 郭雯<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 济源金港特纤科技有限公司, 河南 济源 454650)

**摘要:**粉煤灰/煤矸石纤维存在表面基团少、刚性强、脆性大、易断裂等缺点,且在应用过程中利用率较低,直接影响了成纸的强度. 本文利用十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)与实验室自制十六烷基氨基酸类纤维软化剂(CAA)组成的复配软化剂,以及聚乙烯醇-硫酸铝(PVA-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)纤维改性剂等对其分别进行了软化改性. 通过 Zeta 电位、红外光谱(FT-IR)和扫描电镜等分析了其软化改性效果,并通过粉煤灰/煤矸石纤维复合配抄纸张的性能测试探讨了不同方法处理粉煤灰/煤矸石纤维对纸张性能的影响. 结果表明:将经过处理的粉煤灰/煤矸石纤维用于造纸,其复合纸的性能得到了大幅提高. 其中,当仅用 CAA+BS-12 软化的纤维加填量为 20%;而先用 CAA+BS-12 处理、再用 PVA-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 软化改性的纤维加填量为 30%时,该两种复合纸的性能完全可以达到纯植物纤维纸张的标准.

**关键词:**粉煤灰/煤矸石纤维; 软化改性; 纸张性能

**中图分类号:**TS722      **文献标志码:**A

## Research on the performance of fly ash/coal gangue fiber and plant fiber composite paper

SU Xiu-xia<sup>1</sup>, LV Meng-yi<sup>1</sup>, JU Bao-zhong<sup>2</sup>, WANG Nan<sup>1</sup>, GUO Wen<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Jiyuan Jin-gang Fiber Technology Co., Ltd., Jiyuan 454650, China)

**Abstract:** Fly ash/coal gangue fiber has less surface groups, rigidity, brittleness, easy-breaking, and during the application process the utilization rate is low. Those disadvantages will directly impact on paper strength. The compound softener—dodecyl dimethyl betaine (BS-12) and self-made cetyl amino acids (CAA), modifier—polyvinyl alcohol-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (PVA-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) were used to change fly ash/ coal gangue fiber. The changes of the fiber were observed by the Zeta potential, Fourier Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Through the fly ash/ coal gangue fiber and plant fiber composite paper properties test to investigate and discuss the fiber that treated by different means. The re-

\* 收稿日期:2015-11-29  
基金项目: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:无机纤维的软化改性

sults show that, the performance of the composite paper will be greatly improved by filling the treated fly ash/coal gangue fiber in papermaking. When the filling amount of softening fiber is 20%, or the filling amount of softening modified fiber is 30%, the performance of the composite paper can completely reach the standard of pure plant fiber paper.

**Key words:** fly ash/coal gangue fiber; softening and modification; paper properties

## 0 引言

粉煤灰/煤矸石纤维的生产原料——粉煤灰和煤矸石,属铝硅酸盐类物质,主要来源于煤燃料工业及洗煤工业的固体废渣<sup>[1]</sup>。随着工业发展对能源需求量的与日俱增,粉煤灰、煤矸石的产出量也在不断攀升。因此,综合开发利用粉煤灰、煤矸石显得尤为重要。将粉煤灰、煤矸石制成纤维棉进而开发利用是一种变废为宝的治理方法<sup>[2]</sup>。生产企业将回收的粉煤灰、煤矸石等原料经过精制和适当调配组合,再经高温炉熔融、喷丝冷却等工艺可制成超细无机纤维<sup>[3]</sup>。将无机纤维部分替代植物纤维用于造纸<sup>[4]</sup>,可实现废弃资源的再利用,对促进环境保护和生态和谐大有裨益。

粉煤灰/煤矸石纤维具有无机纤维存在的普遍特征,即纤维的脆性大、刚性强、不能弯曲,且纤维表面基团太少等<sup>[5]</sup>,致使其在使用过程中易断裂成细渣,降低了原纤维的利用率。同时,由于纤维表面过于光滑,且表面基团较少,不利于纤维间的相互交织结合,直接导致了成纸强度大幅降低<sup>[6,7]</sup>。故需对粉煤灰/煤矸石原纤维进行软化改性处理,一方面可改善纤维的柔软度,提高纤维的利用率;另一方面可增加纤维表面粗糙度及可用基团,从而提高配抄纸张的强度性能。

十六烷基氨基酸类纤维软化剂(CAA,实验室自制)及十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)均为表面活性物质,能吸附在纤维表面,起到软化纤维的作用,而聚乙烯醇-硫酸铝(PVA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )纤维改性剂则能在纤维表面形成一层包覆物,可有效地改善纤维的表面形貌<sup>[8]</sup>。本文使用两种方法对纤维进行处理,将仅软化处理和经过软化改性处理的纤维与原纤维进行对比,并从复合配抄纸的强度性能方面对其作为植物纤维造纸替代品的应用性能进行了分析与评价。

## 1 实验部分

### 1.1 原料、试剂与仪器

粉煤灰/煤矸石纤维(由河南济源金港特纤科技有限公司提供);十六烷基氨基酸类纤维软化剂

(CAA,实验室自制);十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12,广州南嘉化工科技有限公司);聚乙烯醇-硫酸铝纤维改性剂(PVA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,实验室自制)。

### 1.2 仪器与设备

JJ-2 型组织捣碎匀浆机(常州国华电器有限公司);ZQJI-B-Ⅱ型纸样抄取器(陕西科技大学机械厂);ZL-300A 型纸与纸板抗张试验仪(四川长江造纸仪器厂);DC-KY3000A 型电脑测控压缩试验仪(四川长江造纸仪器厂);Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪(英国 Malvern);VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker);S-4800 Ⅱ型场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 粉煤灰/煤矸石纤维的软化改性

(1)取一定量的 CAA 与 BS-12 于烧杯中,加水稀释至一定浓度,调节复配体系 pH 至 6。搅拌均匀后加入一定量的粉煤灰/煤矸石纤维原棉,静置反应一段时间后经过搅拌除渣、抽滤、烘干,即得到处理过的软化纤维。

(2)取一定量的水将其加热至一定温度,向其中加入一定量的 PVA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  纤维改性剂,充分混匀,再加入一定量的经上述步骤处理过的软化纤维,搅拌使其均匀分散,待混合体系恒温反应一定时间后将其降至室温,经抽滤、烘干,即得到软化改性纤维。

#### 1.3.2 抄片

将软化改性过的粉煤灰/煤矸石纤维与植物纤维按一定比例制成复合纸浆,在纸样抄取器上进行抄片,经压榨、105 °C 真空干燥,即制得纸张抄片。

### 1.4 测试与表征

#### 1.4.1 粉煤灰/煤矸石纤维的 Zeta 电位测定

将除渣处理过的原纤维、仅软化处理的纤维和经软化改性处理的粉煤灰/煤矸石纤维等分别用去离子水分散,制成稳定的悬浮液。在 25 °C 下使用电位仪测定经不同方法处理过的纤维的 Zeta 电位值。

#### 1.4.2 粉煤灰/煤矸石纤维的红外光谱(FT-IR)

将未经处理、仅进行软化处理和经软化改性处理过的粉煤灰/煤矸石纤维等制成 KBr 压片测试样,采用傅里叶变换红外光谱仪进行检测表征,测试光谱范围为  $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

#### 1.4.3 粉煤灰/煤矸石纤维的 SEM 检测

将喷金处理过的粉煤灰/煤矸石纤维及复合纸纸样用 SEM 在加速电压为  $0.5\sim 30\text{ kV}$  ( $0.1\text{ kV/步}$ )、放大倍率为  $20\sim 800\,000$  倍的条件下进行观察,通过对表面形貌的观察,评价其软化改性效果。

#### 1.4.4 纸张性能测试

在纸张经过 48 h 吸水平衡后,使用电脑测控压缩试验仪和纸与纸板抗张试验仪,分别按照国标 GB/T2679.8-1995、GB453-1989 对纸张的环压强度、抗张强度进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉煤灰/煤矸石纤维的软化改性

粉煤灰/煤矸石纤维属铝硅酸盐纤维,表面具有大量的  $\text{SiO}_3^{2-}$  和  $\text{AlO}_3^{3-}$ ,在水溶液中易发生极化,从而使纤维表面带负电<sup>[9]</sup>。本实验所用纤维软化剂及纤维改性剂均为阳离子型。在软化改性过程中,纤维软化剂及纤维改性剂均能与粉煤灰/煤矸石纤维通过静电作用而吸附在纤维表面。

由于纤维软化剂为表面活性剂类物质,带有大量的脂肪链疏水基团,能在纤维表面形成一层疏水油膜,故较大程度地降低了纤维间的摩擦,从而使纤维更柔软、平滑,达到了软化的目的<sup>[10]</sup>,最终提高了粉煤灰/煤矸石纤维与植物纤维复合配抄纸的柔软性。

纤维改性剂是经硫酸铝处理过的阳离子化聚乙烯醇。聚乙烯醇本身具有较好的水溶性,且成膜性和韧性也很好<sup>[11]</sup>,能在一定程度上对纤维进行包覆,阳离子化的聚乙烯醇还能通过静电作用改变粉煤灰/煤矸石纤维的表面电性,通过包覆上的聚乙烯醇向纤维表面引入大量的亲水性羟基<sup>[12]</sup>,使纤维间更易形成氢键<sup>[13]</sup>,增强了纤维间的相互交连作用,从而提高了粉煤灰/煤矸石纤维与植物纤维复合配抄纸的强度性能。

### 2.2 粉煤灰/煤矸石纤维表面的 Zeta 电位分析

经检测,只进行除渣处理的粉煤灰/煤矸石纤维在去离子水中的 Zeta 电位为  $-23.25\text{ mV}$ ,说明粉煤灰/煤矸石纤维表面带负电荷;用 CAA+BS-12 软化剂处理过的粉煤灰/煤矸石纤维在去离子水中的 Zeta 电位为  $5.32\text{ mV}$ ,说明阳离子型的

CAA+BS-12 软化剂有效地吸附在了粉煤灰/煤矸石纤维表面,中和了纤维表面所带的负电,使粉煤灰/煤矸石纤维表面略显正电性,因此纤维表面的 Zeta 电位值增大;经 CAA+BS-12 软化后再用 PVA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  纤维改性剂对软化纤维进行再处理,其得到的软化改性纤维在去离子水中的 Zeta 电位为  $13.90\text{ mV}$ ,说明经过再处理的软化纤维外包覆上了带正电的纤维改性剂,使已经被处理过的软化纤维正电性增强,因此纤维表面的 Zeta 电位值再次增大。

### 2.3 粉煤灰/煤矸石纤维的 FT-IR 分析

从图 1 可看出,原纤维、软化纤维及软化改性纤维在红外光谱图上存在一定差异。其中,软化纤维与原纤维相比,在  $2\,920\sim 2\,850\text{ cm}^{-1}$  处出现了 C—H 的伸缩振动峰,这恰好是软化剂所携带的长链疏水烷基的特征吸收峰,说明软化剂成功吸附在了原纤维上,并向纤维表面引入了这些脂肪链疏水基团;将软化改性纤维与软化纤维相比较,软化改性纤维不仅在  $2\,920\sim 2\,850\text{ cm}^{-1}$  处出现了 C—H 的伸缩振动峰,还在  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  附近出现了较宽较强的一 OH 伸缩振动吸收峰,这恰好是 PVA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  纤维改性剂所携带的醇羟基的特征吸收峰,这表明软化纤维在经过改性剂处理后纤维表面又成功包覆上了 PVA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  纤维改性剂。

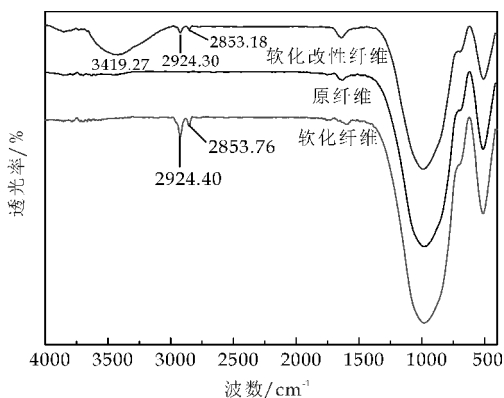


图 1 粉煤灰/煤矸石纤维的 FT-IR 图

### 2.4 粉煤灰/煤矸石纤维及复合纸张的 SEM 分析

为了更直观地了解 CAA+BS-12 软化剂及 PVA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  纤维改性剂对纤维的软化改性效果,采用场发射扫描电子显微镜对喷金处理过的粉煤灰/煤矸石纤维的表面形貌进行了观察,其结果见图 2 所示。

由图 2 可以看出,经软化处理的粉煤灰/煤矸石纤维(如图 2(b)所示)与未处理过的原纤维(如图 2(a)所示)相比,未处理过的原纤维呈笔直的棒



状形态,而软化纤维发生了较明显的弯曲,并在弯曲状态下不发生断裂,实现了纤维软化的目的;将软化改性处理过的纤维(如图 2(c)所示)与经软化处理的粉煤灰/煤矸石纤维(如图 2(b)所示)进行对比,可以明显地观察到软化改性处理后的纤维不仅发生了弯曲,同时纤维表面还附着有较明显的包覆物。

对软化粉煤灰/煤矸石纤维改性的重要目的是提高纤维的结合交连性。原纤维表面平滑无凸起,结合交连性差,经改性剂包覆过的粉煤灰/煤矸石纤维表面粗糙,增大了纤维间的相互交连性,且包覆上的改性剂拥有大量亲水性羟基,在复合纸浆的制备过程中纤维间易形成氢键,进一步提高了纤维间的相互结合交连能力。

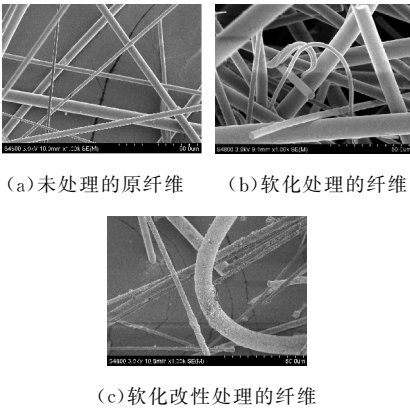
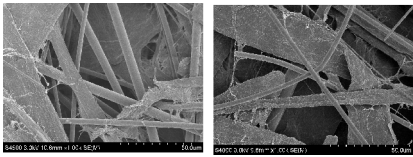


图 2 粉煤灰/煤矸石纤维的 SEM 图

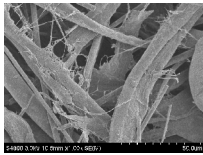
图 3 为加填三种不同手段处理过的纤维的复合配抄纸张的 SEM 图。由图 3 可知,三者比较具有明显差异,复合纸张中粉煤灰/煤矸石纤维的存在状态完全不同。未处理的原纤维在复合纸中仍然呈现光滑笔直的柱状,与植物纤维间也无明显交连;经软化处理过的纤维在复合纸中虽然呈现弯曲状态,但由于纤维表面依然比较光滑,因此仍不利于其与植物纤维间的相互交连;而改性过的软化粉煤灰/煤矸石纤维在复合纸中明显地被植物纤维包裹了起来,已经不能明显区分出复合纸中的有机纤维和无机纤维。这是因为改性后的软化粉煤灰/煤矸石纤维表面包覆上了一层  $\text{PVA-Al}_2(\text{SO}_4)_3$  改性剂。软化改性过的粉煤灰/煤矸石纤维在与植物纤维混合制浆时,由于纤维表面包覆的聚乙烯醇分子上存在有大量羟基,能与植物纤维所带的羟基之间相互作用形成氢键,从而使得粉煤灰/煤矸石纤维能与植物纤维发生交连,更好地结合在一起。

2.5 粉煤灰/煤矸石纤维对纸张性能的影响

对粉煤灰/煤矸石纤维进行软化改性处理不仅



(a)加填原纤维的纸张 (b)加填软化纤维的纸张



(c)加填软化改性纤维的纸张

图 3 复合纸张的 SEM 图

是为了提高原纤维的可利用价值,更重要的是要提高加填粉煤灰/煤矸石纤维条件下纸张的性能。表 1、表 2 和表 3 分别为未处理的粉煤灰/煤矸石原纤维、只进行软化处理的纤维和经过软化改性处理过的粉煤灰/煤矸石纤维等在不同加填量下的纸张抗张强度、环压强度和伸长率的变化。

表 1 未处理原纤维加填量对纸张性能的影响

| $\omega$ (未处理原纤维加填量)/% | 定量<br>$/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$ | 抗张强度<br>$/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$ | 环压强度<br>$/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$ | 伸长率<br>/% |
|------------------------|---|--|--|-----------|
| 0                      | 155.73                                  | 1.87                                       | 0.47                                       | 1.21      |
| 10                     | 151.59                                  | 1.52                                       | 0.38                                       | 0.84      |
| 20                     | 156.24                                  | 1.47                                       | 0.35                                       | 0.87      |
| 30                     | 155.73                                  | 0.86                                       | 0.26                                       | 0.64      |
| 40                     | 157.19                                  | 0.77                                       | 0.18                                       | 0.61      |
| 50                     | 151.34                                  | 0.53                                       | 0.10                                       | 0.54      |

表 2 软化纤维加填量对纸张性能的影响

| $\omega$ (软化纤维加填量)/% | 定量<br>$/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$ | 抗张强度<br>$/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$ | 环压强度<br>$/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$ | 伸长率<br>/% |
|----------------------|---|--|--|-----------|
| 0                    | 155.73                                  | 1.87                                       | 0.47                                       | 1.21      |
| 10                   | 155.48                                  | 2.39                                       | 0.67                                       | 1.69      |
| 20                   | 154.84                                  | 2.11                                       | 0.53                                       | 1.33      |
| 30                   | 154.24                                  | 1.91                                       | 0.37                                       | 1.15      |
| 40                   | 153.92                                  | 1.46                                       | 0.25                                       | 1.06      |
| 50                   | 157.45                                  | 1.01                                       | 0.15                                       | 0.87      |

表 3 软化改性纤维加填量对纸张性能的影响

| $\omega$ (软化改性纤维加填量)/% | 定量<br>$/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$ | 抗张强度<br>$/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$ | 环压强度<br>$/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$ | 伸长率<br>/% |
|------------------------|---|--|--|-----------|
| 0                      | 155.73                                  | 1.87                                       | 0.47                                       | 1.21      |
| 10                     | 151.45                                  | 2.57                                       | 0.88                                       | 1.82      |
| 20                     | 156.02                                  | 2.41                                       | 0.65                                       | 1.50      |
| 30                     | 155.32                                  | 2.05                                       | 0.49                                       | 1.29      |
| 40                     | 154.75                                  | 1.76                                       | 0.37                                       | 1.10      |
| 50                     | 157.11                                  | 1.34                                       | 0.23                                       | 0.93      |

从表 1、表 2、表 3 可以看出,纸张的抗张强度、环压强度及伸长率等随粉煤灰/煤矸石纤维加填量的增加而逐渐下降;但在相同的粉煤灰/煤矸石纤维加填量下,加填软化纤维的纸张比加填未处理原

纤维纸张的各项强度性能要高,加填软化改性纤维的纸张的强度性能又要比仅软化处理过的纤维高.这说明仅使用 CAA+BS-12 软化剂处理过的纤维虽然能在一定程度上提高复合纸的纸张强度,但增强效果还是不及经过 PVA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  再次改性处理过的纤维.

这是因为影响最终纸张强度性能的因素不仅在于造纸纤维自身的强度,还在于纤维间的结合能力强弱.虽然软化处理过的纤维自身更柔软、易折叠,使纤维自身强度有了明显提高,但由于纤维表面依然较光滑,且其表面能与植物纤维的羟基成键的基因太少,因此纤维间的结合交连能力仍然较弱;而经再次改性处理过的软化纤维因其表面包覆的聚乙烯醇的特殊性,恰好弥补了软化纤维在纤维结合能力上的不足;此外,纤维上包覆的这层聚乙烯醇改性剂在干燥纸张时,由于受热温度较高会发生膨胀形成一层膜,使粉煤灰/煤矸石纤维与植物纤维间还可以通过新形成的这层膜相互结合交连在一起.因此,使用软化改性纤维配抄成的复合纸的纸张强度性能更高.

以未加填经任何手段处理过的粉煤灰/煤矸石纤维的纯植物纤维纸为基准,当软化处理过的粉煤灰/煤矸石纤维加填量为 20% 时,该复合纸的各项强度性能完全达标;而改性过的软化纤维在加填量为 30% 时,该复合纸的以上三种强度性能依然能够全部达标.这充分证明了用粉煤灰/煤矸石纤维部分替代植物纤维用于造纸的可行性.

尽管经过处理的粉煤灰/煤矸石纤维自身柔软度、强度和纤维间的结合能力均有所提高,但在与植物纤维相比较时,受无机纤维不能细纤化和韧性差等其它因素的制约,粉煤灰/煤矸石纤维的加填量将直接影响复合纸的纸张性能,且随粉煤灰/煤矸石纤维在纸张中加填量的增加,纸张的强度性能逐渐降低.因此,在造纸工艺中,目前还无法实现无机纤维对植物纤维的完全取代.

### 3 结论

(1)经两种方法处理过的纤维表面电位都发生了改变,其中,软化纤维的 Zeta 电位值增大了 28.57 mV;软化改性纤维的 Zeta 电位值增大了 37.15

mV. 这表明软化改性的效果更佳.

(2)经两种方法处理过的纤维表面形貌均有变化.其中,软化过的纤维仅发生了弯曲;但软化改性处理过的纤维不仅发生了弯曲,而且其纤维表面还附着了一层粗糙的包覆物,由其复合纸的电镜图能观察到软化改性纤维与植物纤维交织结合得更为紧密.

(3)将经过处理的粉煤灰/煤矸石纤维用于造纸,其复合纸的性能得到了大幅提高.其中,当软化纤维加填量为 20%、软化改性纤维加填量为 30% 时,复合纸的性能完全达到了纯植物纤维纸张的标准.

### 参考文献

- [1] 杨 稳.煤泥、粉煤灰、煤矸石制备陶粒及应用基础研究[D].昆明:昆明理工大学,2012.
- [2] 韩怀强,蒋挺大.粉煤灰利用技术[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [3] 史振萍,孟俊焕.粉煤灰纤维的生产及应用[J].粉煤灰,2008(2):41-43.
- [4] 范玉敏.粉煤灰和粉煤灰纤维在造纸中的应用研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2012.
- [5] 周秀苗,丁健勋.粉煤灰纤维的制造与应用[J].河南化工,2011,28(5):33-35.
- [6] 毛 敏.白泥纤维的增强软化改性及其对纸张性能影响的研究[D].西安:陕西科技大学,2014.
- [7] 杨 冬,苏秀霞,宋 洁,等.白泥纤维与植物纤维复合纸性能研究[J].造纸科学与技术,2014,33(6):40-43.
- [8] 王 楠,苏秀霞,宋 洁,等.PVA-硫酸铝改性白泥纤维及其对纸张性能的影响[J].中国造纸,2014,33(12):1-6.
- [9] 张 欢,蔡梦军,吴秋芳.十二烷基三甲基氯化铵对粉煤灰纤维的表面改性[J].现代化工,2012,32(12):61-66.
- [10] 董元锋,刘温霞,蒋秀梅.表面活性剂在造纸工业中应用的研究进展[J].中国造纸,2009,28(5):68-73.
- [11] 徐青林,胡惠仁,谢来苏.聚乙烯醇(PVA)及其在造纸工业中的应用[J].上海造纸,2002(1):37-38,45.
- [12] Mikus F F, Hixon R M, Rundle R E. The complexes of fatty acids with amylose[J]. Journal of the American Chemical Society, 1946, 68(6): 1 115-1 123.
- [13] 沈一丁.造纸化学品的制备与作用机理[M].北京:中国轻工业出版社,1999.

【责任编辑:晏如松】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0095-07

# 高固含量改性 PAE 湿强剂的制备及性能研究

沈一丁, 刘 艳, 费贵强, 王海花, 韩文会

(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:**实验以二乙烯三胺和己二酸为原料合成聚酰胺多胺中间体,将其中间体与环氧氯丙烷通过支化交联,并加入  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)进行改性,制备出固含量为 30%、湿强度为 27.50% 的改性聚酰胺多胺环氧氯丙烷(PAE)湿强剂.研究表明, $n(\text{二乙烯三胺}):n(\text{己二酸})=1.05:1$ ,高温缩聚反应温度为 155  $^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 5 h,催化剂  $\omega(\text{浓 H}_2\text{SO}_4)=1\%$  时能获得脱水率高、黏度适宜的中间体;交联化反应中  $n(\text{环氧氯丙烷}):n(\text{二乙烯三胺})=1.4:1$ ,反应温度为 60  $^{\circ}\text{C}$ ,时间为 3 h, $\omega(\text{KH-560})=1.9\%$  时制备的改性 PAE 湿强剂在干、湿抗张指数、湿强度、耐折度及稳定性优于传统未改性的 PAE 湿强剂;SEM 扫描电镜图显示,加入改性 PAE 湿强剂的纸张比空白样品的纤维结合更紧密.

**关键词:**PAE 湿强剂;改性;湿强度;黏度;交联

**中图分类号:**TS727<sup>+</sup>.2 **文献标志码:**A

## Study on preparation and properties of modified wet strength agent PAE with high solid content

SHEN Yi-ding, LIU Yan, FEI Gui-qiang,  
WANG Hai-hua, HAN Wen-hui

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

**Abstract:** The experiment studied with two three vinyl amine and adipic acid as raw material to prepare polyamide polyamine intermediate. While the intermediates and epichlorohydrin are branching and cross linking with the addition of  $\gamma$ -Glycidioxypropyltrimethoxysilane(KH-560), which could synthesize new type modified PAE with the solid content of 30%, the wet strength of 27.50%. The results show that the best synthesis conditions of polyamide-polyamine epichlorhgdrin (PAE) resin is:  $n(\text{two three vinyl amine}):n(\text{adipic acid})=1.05:1$ , the temperature of synthesis of PPC heated to 155  $^{\circ}\text{C}$ , reaction for 5 h, the addition of catalyst to  $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\%$ , which can obtain the high dehydration rate, suitable viscosity polycondensation reaction; the conditions of synthesis of PAE are  $n(\text{epichlorhgdrin}):n(\text{two three vinyl amine})=1.4:1$ , the temperature heated to 60  $^{\circ}\text{C}$ , reaction for 3 h,  $\omega(\text{KH-560})=1.9\%$ . At that time, the product of modified PAE is superior to the conventional unmodified PAE on the dry tensile index, wet tensile index, wet strength, folding resistance degree and stability; the scanning electron microscopy (SEM) photographs show that compared with

\* 收稿日期:2015-09-16  
基金项目:国家自然科学基金项目(201204046,5373091);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS018)  
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:精细高分子助剂及高分子表面活性剂的制备及应用

blank sheet, binding force of paper fibers are enhanced significantly by modified PAE wet strength agent.

**Key words:** PAE wet strength agent; modification; wet strength; viscosity; cross-linked

## 0 引言

随着科学技术的进步,人们对纸张的要求越来越高,例如有些特种纸、钞票纸、海报纸、图纸等要求纸张在浸湿的条件下要保持到原来干强度的 15%~20% 以上. 聚酰胺多胺环氧氯丙烷(PAE)是市场上广泛采用的纸张湿强剂,它属于水溶性阳离子型热固性树脂,具有用量少、增湿强效果好、体系中无游离甲醛,吸水性好并兼有助留助滤等效果<sup>[1-4]</sup>. 但其在贮存过程中黏度容易上升进而凝胶,产生了稳定性差、固含量低、湿强效果不理想等缺点,以至于降低了它的应用价值.

为了更好地应用于造纸工业,提高 PAE 树脂的湿强效果及纸张力学性能,近年来,PAE 树脂改性已受到研究者的广泛关注. 例如十二烷基甲基丙烯酸与苯乙烯和丁二烯共同改性<sup>[5]</sup>、封闭聚氨酯改性<sup>[6]</sup>、PAE-St 改性<sup>[7]</sup>、松香改性<sup>[8]</sup>、丙烯酸酯改性<sup>[9]</sup>等.

KH-560( $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷),主要用于复合材料及界面改性等方面的研究<sup>[10,11]</sup>,KH-560 开环聚合在聚合物/单体表面的功能性改性,微球的接枝改性等领域具有广泛的应用<sup>[12]</sup>. 它是一种含有环氧基团的偶联剂,能够作为反应性交联剂改性 PAE 树脂,提高纸张湿强性能.

本文探讨了 PAE 及 KH-560 改性 PAE 湿强剂的合成因素,优化合成工艺路线,得到了固含量高(30%)、稳定性好、湿强效果优的 PAE 湿强剂.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

(1)原料:己二酸,天津市福晨化学试剂厂;二乙烯三胺(DETA),天津市柯欧密化学试剂有限公司;环氧氯丙烷(ECH),天津市富宇精细化工有限公司;98%浓  $H_2SO_4$ ,天津市柯欧密化学试剂有限公司;KH-560,天津市福晨化学试剂厂,以上产品均为分析纯.

(2)仪器:抗张强度测试仪、纸张耐折度测定仪,四川长江造纸仪器有限责任公司;纸张抄片机,陕西科技大学机械厂;S-4800 型 SEM 扫描电子显微镜,日本日立公司.

### 1.2 KH-560 改性 PAE 湿强剂的制备

在装有搅拌器的三口烧瓶中加入一定量的二乙烯三胺和少量的催化剂 98%  $H_2SO_4$ ,搅拌下缓慢加入己二酸,反应开始后放热. 加热温度至 155  $^{\circ}C$ ,在高温条件下二乙烯三胺和己二酸进行脱水缩聚. 保温一定时间后,直至无水分馏出,降温至 120  $^{\circ}C$ ,加入 80  $^{\circ}C$  的蒸馏水调固含量为 50%,得到亮红色透明预聚体 PPC 溶液.

取上述预聚体溶液 PPC,加水调固含量为 30%,在装有回流冷凝管和搅拌器的水浴锅中,30  $^{\circ}C$  下缓慢滴加环氧氯丙烷,控制滴速为 2~3 滴/s,然后升温到一定温度,保温数小时后加入 KH-560 继续反应,直到达到所需黏度时加酸终止反应,最后加水调固含量为 30%,冷却至室温,加入浓  $H_2SO_4$  调节 pH 为 3~4,最终得到亮红黄色透明溶液,即改性 PAE 湿强剂.

### 1.3 表征测试

(1)黏度测定:NDJ-7 型旋转黏度计在 25  $^{\circ}C$  下测定.

(2)固含量测定:准确称取一定量的上述反应的产物液体,放入已恒重的表面皿中,称重后放入烘箱中,在  $105 \pm 2$   $^{\circ}C$  下烘干 4 h. 取出并放入干燥器中,冷却后称重. 进行两次以上的平行实验,平行实验的相对误差小于 3%,结果取平均值.

$$\text{固含量}(\%) = \frac{C-A}{B-A} \%$$

其中:A—空的表面皿的重量;B—表面皿和树脂溶液的重量;C—干燥物与表面皿的重量.

(3)抄纸片:以针叶木、阔叶木浆板为原料,打浆度为 55  $^{\circ}SR$  的含有一定湿度的纤维,按纸张定量为 100  $g/m^2$ ,计算所用纤维的量进行高速打浆. 在 PAE 湿强剂加入量为 1%,此时浆料 pH 为 6~7,进行抄片,抄好的纸片 105  $^{\circ}C$  烘箱中干燥 15 min 后取出,冷却至室温待用.

(4)湿强度测定:将纸张切成 15 mm  $\times$  150 mm 的小片,放入盛有室温蒸馏水的盘中浸泡 10 min 后,取出,用滤纸吸去试样表面的液体. 将试样迅速置于抗张强度试验机上测定其抗张力,或换算为湿抗张指数.

$$\text{湿强度} = \frac{\text{湿抗张指数}}{\text{干抗张指数}} \times 100\%$$



(5)耐折度测定:将纸张切成 15 mm×150 mm 的小片,在纸张耐折度测定仪上进行检测,每组 3 次,最后取平均值.

(6)SEM 电子扫描:取空白、含有改性 PAE 树脂的断裂面纸样,进行真空喷金,在场发射扫描电镜( SEM) 下观察纸张纤维.

## 2 结果与讨论

### 2.1 中间体 PPC 的合成工艺优化

在中间体合成中,胺酸摩尔比、反应温度、聚合时间、催化剂的用量等对其黏度及脱水率有不同程度的影响.(脱水率=实际脱水量/理论脱水量%).

#### 2.1.1 胺酸摩尔比对中间体 PPC 黏度及湿强度的影响

在聚酰胺多胺中间体(PPC)合成过程中,聚合度受二乙烯三胺加入量影响较大,PPC 粘度对最终 PAE 的性能产生直接影响.由于聚酰胺多胺中间体是直链型大分子,黏度高,分子量大,环氧氯丙烷改性后所携带阳离子电荷及活性基团数量多,在纸强干燥过程中易化学交联,从而提高纸张增湿性能.但 PPC 粘度太高会影响最终产品的性能.当反应温度为 155 ℃,反应时间为 5 h,催化剂用量为 1%,考察胺酸摩尔比对聚合物黏度及性能的影响如图 1 所示.

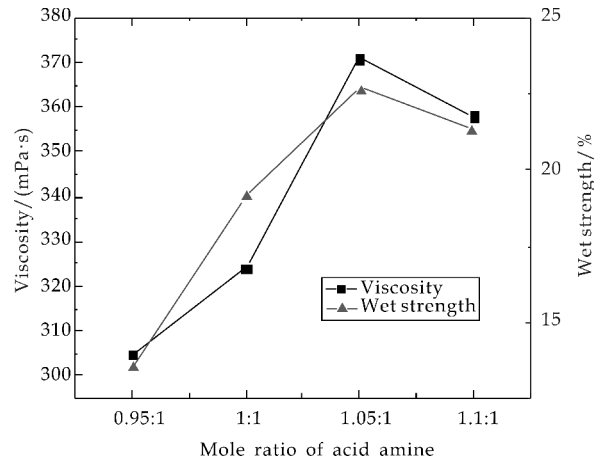


图 1 胺酸摩尔比对 PPC 黏度及纸张湿强度的影响

由图 1 可以看出,二乙烯三胺由于易挥发,所以反应中应该稍微过量,且胺酸摩尔比为 1.05 : 1 时,粘度达到 365 mPa · s,PPC 粘度与聚合度越大,分子链也越大,提供的活性基团也越多,湿强度达到 22.70%,此时性能最优,湿强度最好.因此,在不容易凝胶的情况下,尽可能提高 PPC 的黏度有助于提高 PAE 的湿强度,所以最佳胺酸摩尔比

为 1.05 : 1.

#### 2.1.2 反应温度对中间体 PPC 黏度及脱水率的影响

二乙烯三胺和己二酸在高温条件下脱水缩合成聚酰胺多胺预聚体.由于此反应是吸热反应,正逆反应速率会随着温度的升高而增大,温度升高,预聚体溶液中的水分才能不断蒸出,酯化反应向正反应方向移动,高分子链段不断增长,黏度变大<sup>[13]</sup>.但是,温度过高致使产物黏度过大导致产品稳定性不好.所以反应温度对 PPC 粘度和聚合度有一定影响.当胺酸摩尔比为 1.05 : 1,反应时间为 5 h,催化剂用量为 1%,考察反应温度对 PPC 粘度及脱水率的影响如图 2 所示.

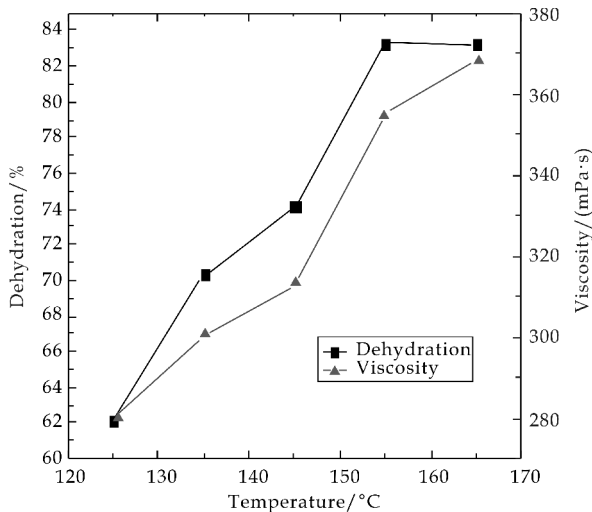


图 2 反应温度对 PPC 黏度及脱水率的影响

由图 2 可以看出,随着温度的升高,聚合反应脱水率和产物黏度都不断上升,在 145 ℃~155 ℃ 之间,脱水率和粘度上升的最快,而 165 ℃ 时脱水率和黏度达到最大,但是 PPC 粘度太大会使得最终湿强剂产品稳定性不好、易凝胶,且溶液呈深红色,这有可能是因为温度过高,水分不断蒸出,预聚体高分子链过大,体系黏度上升造成的.所以最佳温度为 155 ℃,脱水率和粘度都达到所要求.

#### 2.1.3 聚合保温时间对中间体 PPC 黏度及脱水率的影响

高温条件下,胺酸脱水缩合成聚酰胺多胺预聚体,适当的保温有利于直链型缩聚产物分子量和黏度的增大.当温度为 155 ℃,胺酸摩尔比为 1.05 : 1,催化剂用量为 1%时,考察聚合保温时间对预聚体 PPC 黏度及脱水率的影响如图 3 所示.

由图 3 可以看出,随着反应时间的增加,黏度和脱水率都在升高,但是在 5 h 之后脱水率达到最大,而粘度变化几乎很小.为了减少反应成本,合成

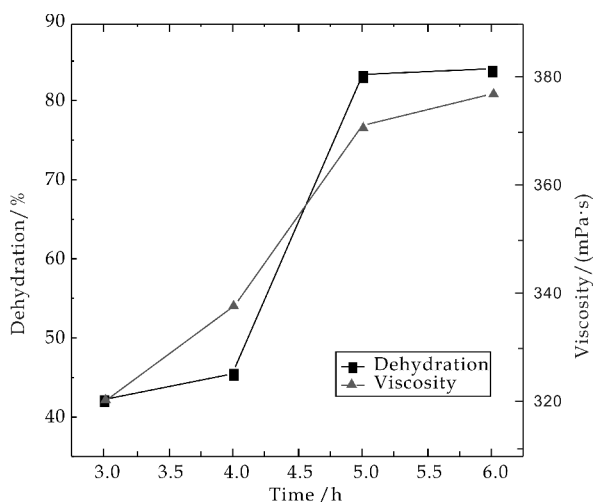


图 3 保温时间对 PPC 黏度及脱水率的影响

PPC 的最佳时间为 5 h, 脱水率和粘度都符合要求, 这样得到比较高的出水率和黏度, 又不会浪费时间与能源。

#### 2.1.4 催化剂用量对中间体 PPC 黏度及脱水率的影响

适宜的催化剂用量能显著提高反应速率和缩短反应时间, 二乙烯三胺和己二酸本身在高温条件下脱水缩合, 逐步聚合成具有一定分子量的中间体, 加入适当的催化剂能加快反应进行。当胺酸摩尔比  $n(\text{DETA}) : n(\text{AA}) = 1.05 : 1$ , 温度  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 反应时间 5 h 的条件下, 改变催化剂的用量, 考察 PPC 的黏度与脱水率的变化如图 4 所示。

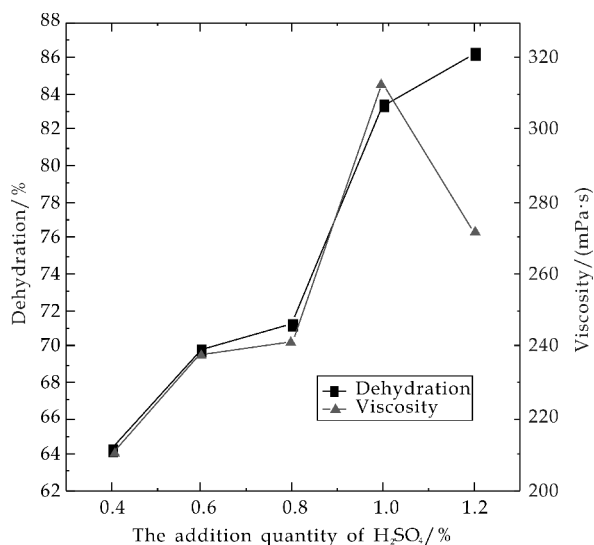


图 4 催化剂用量对 PPC 黏度及脱水率的影响

从图 4 可以看出, 在 98% 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量为 1%, PPC 粘度达到最大, 出水率达到 83.30%, 虽然浓硫酸用量继续增大, 脱水率继续上升, 但是过

量的酸会使得 PPC 中的氨基团减少, 影响其与己二酸的缩合从而使得粘度大为下降, 因此, 浓硫酸的最佳用量为 1%。

#### 2.2 改性 PAE 合成工艺的优化

在第二阶段, 环氧化反应主要存在两种反应途径<sup>[14]</sup>: 一种是环氧基与 PPC 主链上的亚胺基发生亲核加成反应, 环氧氯丙烷接在主链上形成 3-羟基氮杂环丁烷基的侧链, 即支化反应; 另一种是环氧基端的氯与亚胺基发生取代反应, 进一步生成网状结构的架桥, 即交联反应。而影响 PAE 湿强性能的主要因素是阳离子度和交联度, 3-羟基氮杂环丁烷基不仅能提供阳离子, 其中的羟基也能与纸浆纤维中的羧基生成共价键, 从而具有增强作用。因此要保证 PAE 湿强剂良好的湿强效果, 不仅使 PAE 达到一定的黏度, 更要使交联化充分, 保证足够高的阳离子度, 这样才能在提高稳定性的同时, 具有良好的湿强效果。

##### 2.2.1 环氧氯丙烷的加入量对纸张性能的影响

在相同预聚体的条件下, 改变环氧氯丙烷加入量对 PAE (pH 为 3~4, 黏度为 35~45 mPa·s, 固含量为 30%) 湿强度和耐折度的影响如表 1 所示。

表 1 ECH : DETA 的摩尔比对纸张湿强度及耐折度的影响

| $n(\text{ECH}) : n(\text{DETA})$ | 湿强度/% | 耐折度/n |
|----------------------------------|-------|-------|
| 1.2 : 1                          | 14.36 | 76    |
| 1.3 : 1                          | 15.80 | 124   |
| 1.4 : 1                          | 22.70 | 187   |
| 1.5 : 1                          | 20.34 | 198   |
| 1.6 : 1                          | 18.73 | 101   |

由表 1 可以看出, 环氧氯丙烷用量对纸张湿强度及耐折度有一定的影响。当  $n(\text{ECH}) : n(\text{DETA})$  的摩尔比为 1.4 : 1 时, 此时纸张的湿强度为 22.70%, 耐折度为 187 次。因为当摩尔比为 1.4 : 1 时, 既有较多的支化, 又有适当的交联反应, 可以明显提高湿强效果, 当继续增加环氧氯丙烷的用量时, 未反应的环氧氯丙烷可能会导致纸张变脆, 湿强效果反而变差, 也会使得产品中有机氯增加, 造成环境污染。综合考虑,  $n(\text{ECH}) : n(\text{DETA}) = 1.4 : 1$  时为最佳用量配比。

##### 2.2.2 反应温度及时间对 PAE 性能的影响

第二步反应中, 环氧氯丙烷和预聚体通过亲核加成和取代反应生成了具有氮杂环结构的聚合物, 反应温度过高时, 以交联反应为主, 此时产品容易凝胶, 不稳定; 反应温度过低时, 达不到产品所需黏度, 影响湿强效果<sup>[14]</sup>。所以, 合适的反应温度及时间对 PAE 湿强性及稳定性产生一定的影响。在预

聚体固含量为 50%,ECH:DETA 的摩尔比为 1.4:1 时,考察反应温度及时间对 PAE 产品性能的影响如表 2 所示.

表 2 反应温度及时间对 PAE 性能的影响

| 反应温度<br>/℃ | 时间<br>/min | 湿强度<br>/% | 黏度<br>/(mPa·s) | 保存时间<br>/d |
|------------|------------|-----------|----------------|------------|
| 50         | 300        | 18.73     | 18~30          | 180        |
| 55         | 240        | 20.34     | 20~34          | 165        |
| 60         | 180        | 22.73     | 30~42          | 120        |
| 65         | 150        | 21.24     | 50~微凝胶         | 120        |
| 70         | 120        | —         | 70~凝胶          | 10         |

由表 2 可以看出,65℃、70℃下很容易发生凝胶;60℃下 PAE 黏度变化是个缓慢升高的过程,后期变化较大;50℃、55℃下 PAE 黏度上升很慢,反应时间太长.而在 50℃、55℃、60℃下,PAE 都能保持较好的稳定性,60℃时湿强度最好,在 70℃时却难以长期保存.应注意,一旦达到所要求的黏度时,应立即加水、加酸终止反应,否则产物易凝胶.因此,交联化反应最佳温度为 60℃,反应时间 180 min.

2.2.3 KH-560 的加入量对纸张性能的影响

KH-560 是一种含有环氧基团的偶联剂,γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷,用于改性 PAE 湿强剂.在  $n(\text{ECH}):n(\text{DETA})$  的摩尔比为 1.4:1,反应温度为 60℃,时间为 180 min 的条件下,考察 KH-560 的加入量对纸张性能的影响如表 3 所示.

表 3 KH-560 的加入量对纸张性能的影响

| KH-560 的<br>加入量/% | 干抗张指数<br>/(N·m·g <sup>-1</sup> ) | 湿抗张指数<br>/(N·m·g <sup>-1</sup> ) | 湿强度<br>/% | 耐折度<br>/n |
|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| 1.90              | 45.13                            | 12.41                            | 27.50     | 232       |
| 2.51              | 38.34                            | 9.18                             | 23.91     | 201       |
| 3.14              | 38.09                            | 7.40                             | 19.43     | 197       |
| 3.77              | 39.39                            | 6.90                             | 17.51     | 93        |

注:KH-560 的加入量是占总树脂溶液的质量分数

由表 3 可以看出,当 KH-560 的加入量为 1.90% 时,干抗张指数为 45.13 N·m·g<sup>-1</sup>,湿抗张指数为 12.41 N·m·g<sup>-1</sup>,湿强度为 27.50%,耐折度达 232 次,都达到最优效果.这是因为经 KH-560 改性的 PAE 在纸张成型过程中更易在分子间和分子内形成交联网络,共价交联网络具有不溶的性质,被水润湿后,纤维-纤维之间不易被破坏,纸张湿抗张强度提升.但 KH-560 用量过多时,自身发生水解,形成不溶于水的沉淀物,抄造过程中易形成树脂障碍<sup>[15]</sup>,所以干、湿抗张指数下降.故 KH-560 的最佳用量为 1.90%.

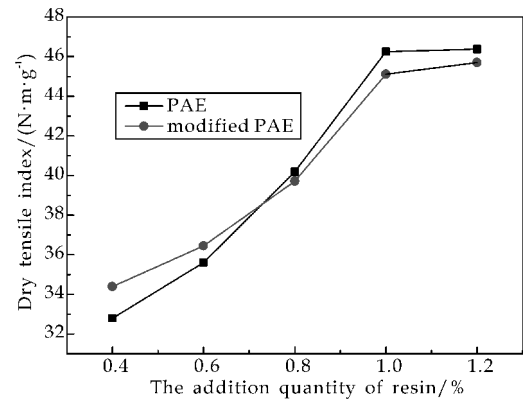
2.3 改性前后 PAE 对纸张性能的影响

将本文制备的 PAE 和改性后的 PAE 产品在同一条件下(固含量为 30%,pH=3),探讨改性前

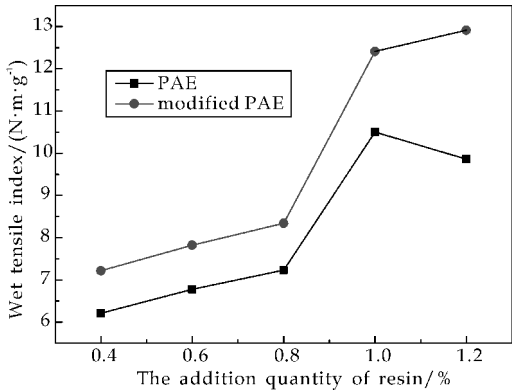
后不同的 PAE 添加量对纸张干、湿抗张指数性能的影响,结果如图 5 所示.

由图 5 可以看出,随着 PAE 添加量的增加,纸张的干、湿抗张指数也依次增大,当添加量达到 1% 时,纸张性能最优;继续增大 PAE 的添加量,纸张干、湿抗张指数上升不明显.这是因为阳离子型的 PAE 树脂与表面带阴离子的纤维素互相结合成网状结构而产生湿强效果<sup>[16]</sup>,当 PAE 用量过多时,多余的阳离子得不到结合,而且促使浆料 Zeta 电位绝对值升高,PAE 留着率降低<sup>[17]</sup>.

当 PAE 添加量为 1% 时,改性前纸张的干抗张指数为 46.25 N·m·g<sup>-1</sup>,改性后为 45.12 N·m·g<sup>-1</sup>;改性前纸张的湿抗张指数为 10.50 N·m·g<sup>-1</sup>,改性后为 12.41 N·m·g<sup>-1</sup>,改性 PAE 能提高纸张湿抗张指数 18.19%.可见反应性交联剂 KH-560 对于改善纸张的湿抗张强度起到一定的作用.



(a) 改性前后 PAE 的添加量对纸张干抗张指数的影响



(b) 改性前后 PAE 的添加量对纸张湿抗张指数的影响

图 5 改性前后 PAE 的添加量对纸张性能的影响

2.4 纸张断裂微观结构比较

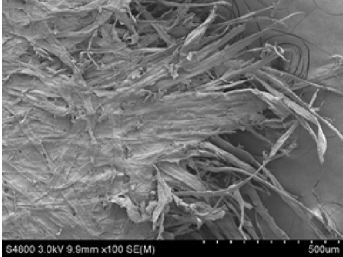
以空白纸浆和加入改性 PAE 湿强剂的纸浆进行抄纸(湿强剂添加量为 1%),制成两种不同的纸张,进行电镜扫描观测其断裂面.

湿强剂在纤维界面上能够形成空间交联网络,

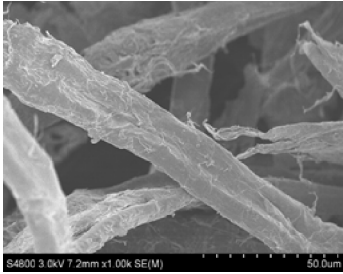
这种交联既有聚合物分子间的交联,又有聚合物分子与纤维的交联.这样的空间交联网络使纤维分子间的结合力增大,水分子就不容易浸入纤维内而溶胀,纸张断裂时属于自身纤维断裂,断口整齐紧密;反之,没加入湿强剂的纸张纤维丝互相缠绕,杂乱无章,断裂口就不会整齐紧密.通过比较加入改性湿强剂 PAE 后的纸张断裂口的微观结构如图 6 所示.



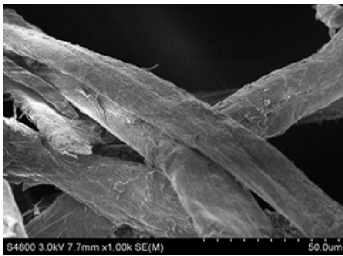
(a)低倍扫描空白纸样



(b)低倍扫描改性 PAE 湿强剂纸样



(c)高倍扫描空白纸样



(d)高倍扫描改性 PAE 湿强剂纸样

图 6 纸张断裂口 SEM 电子扫描图

由图 6 可以看出,图 6(a)、(c)为未加入纸张湿强剂的空白样,在低倍显微镜扫描下观察到纤维丝繁多,杂乱无章,在高倍显微扫描下观察到纤维之间结合强度不够紧密,较为分散,这样纸张浸入水后,水分子容易进入,导致纤维溶胀,纤维之间结合力降低;图 6(b)、(d)为加入改性 PAE 湿强剂

后,纤维之间的紧密结合度提升,这可能既有 PAE 树脂分子内的化学交联,又有 PAE 树脂和纤维之间的交联,这样的空间交联使得纤维结合更紧密,水分子不易进入,纸张湿强度提高.

2.5 改性 PAE 湿强剂的稳定性

目前市场上的 PAE 湿强剂在贮存过程中黏度容易上升,进而凝胶,影响了它的使用价值.实验室自制的固含量为 30%,pH 为 3 的改性 PAE 湿强剂在常温下贮存三个月,观察产品的稳定性如表 4 所示.

表 4 改性 PAE 随时间变化性能的影响

| 保存时间<br>/d | 黏度<br>/(mPa·s) | pH      | 湿强度<br>/% |
|------------|----------------|---------|-----------|
| 当天         | 30~42          | 2.8~3.2 | 27.50     |
| 60         | 38~45          | 3.4~3.9 | 27.16     |
| 90         | 40~58          | 3.6~4.8 | 26.43     |
| 120        | 50~60          | 4.1~4.8 | 25.22     |

由表 4 可知,改性 PAE 湿强剂制备的当天,产品的黏度为 30~42 mPa·s,pH 为 3 左右,湿强度达到 27.50%,贮存 120 天后,产品黏度及 pH 略有所上升,但都在合理范围之内,湿强度也相差不大,说明实验室制备的高固含量改性 PAE 湿强剂在贮存三个月内依然见效,产品稳定性良好.

3 结论

(1)研究表明:当  $n(\text{二乙烯三胺}) : n(\text{己二酸}) = 1.05 : 1$ ,高温缩聚反应温度为 155 ℃,反应时间为 5 h,催化剂  $\omega(\text{浓 H}_2\text{SO}_4) = 1\%$ ,交联化反应中  $n(\text{环氧氯丙烷}) : n(\text{二乙烯三胺}) = 1.4 : 1$ ,反应温度为 60 ℃,时间为 3 h, $\omega(\text{KH-560}) = 1.9\%$ 时制得的改性 PAE 湿强剂性能优,常温贮存可达三个月以上,黏度、pH、湿强度、稳定性良好.

(2)SEM 电子显微镜观察到改性 PAE 湿强剂纸样纤维互穿交错、排列紧密.

参考文献

[1] Ranson B W. New surface size option maintains performance, lessens internal sizing[J]. Pulp and Paper, 2004, 78 (7): 50-54.

[2] 费贵强,沈一丁. 热交联反应性湿强剂 EA/ WEP/ PAE 的制备及增强性能研究[J]. 中国造纸学报, 2006, 21(2): 39-41.

[3] Takao Obokata, Akira Isogai. Characterization of polyamideamine epichlorohydrin(PAE) resin roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 17(7): 94-101.



- [4] 张国运,程芳玲,彭莉,等.改性 PAE 湿强剂的制备及应用[J].黑龙江造纸,2007,35(1):4-6.
- [5] 谷雪贤,郑谢臣.PAE 湿强剂的改性及其在擦手纸中的应用[J].广东化工,2011,38(6):34-36.
- [6] 李刚辉,沈一丁,唐新,等.封闭聚氨酯改性 PAE 纸张增湿强剂的研究[J].中国造纸学报,2009,24(3):78-81.
- [7] 刘军海,陈均志.改性 PAE-St 纸张湿强剂的合成及应用[J].中国造纸,2008,27(6):34-36.
- [8] 沈一丁,彭晓凌.聚酰胺多胺环氧氯丙烷的改性及应用进展[J].中国造纸,2005,24(4):55-58.
- [9] 刘安平,李临生.PAE 与聚丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯核壳乳液的共混改性及其应用研究[J].造纸化学品,2000,12(2):20-23.
- [10] Junwei Gu, Jing Dang, Wangchang Geng. Surface modification of HMPBO fibers by silane coupling agent of KH-560 treatment assisted by ultrasonic vibration[J]. Fibers and Polymers, 2012, 13(8): 979-984.
- [11] Hui Zhang, Fang Li, Hong Zhu, et al. Immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on PET fabric modified with silane coupling agent by low temperature hydrothermal method[J]. Fiber and Polymers, 2013, 14(1): 43-51.
- [12] Yawen Miao, Guilan Zhang. Study about characteristics of FTIR and XRD for corn stalk surface with KH-560 treatment[J]. Energy Procedia, 2012, 16(4): 1 135-1 140.
- [13] 刘丽娟,张光华.高固含量湿强剂的制备及应用[J].造纸科学与技术,2011,30(5):45-49.
- [14] 熊联名,郭亮,陈小飞,等.高效稳定湿强剂 PAE 的制备及关键因素影响的研究[J].现代化工,2010,30(2):40-43.
- [15] 田德卿.热固性湿增强剂 KH 560/PAE 的制备及其对纸张的增强性能[J].造纸化学品,2008,20(5):24-27.
- [16] 王晟.环境友好型聚酰胺环氧氯丙烷湿强剂的性能研究[J].当代化工,2007,36(4):476-478,481.
- [17] 张国运,杨秀芳,肖翼,等.改性 PAE 的合成与应用[J].中华纸业,2006,27(9):68-71.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 89 页)

- [7] Donohue P C. Synthesis, structure, and superconducting properties of new high-pressure forms of tin phosphide[J]. Inorganic Chemistry, 1970, 9(2): 335-337.
- [8] Eckerlin P, Kischio W. Darstellung und Kristallstruktur der Phasen "Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>" und "Sn<sub>4</sub>As<sub>3</sub>"[J]. Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie, 1968, 363(1-2): 1-9.
- [9] Gullman J. The crystal structure of SnP[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1990, 87(1): 202-207.
- [10] Olofsson O. X-ray investigation of the tin-phosphorus system[J]. Acta Chem Scand, 1970, 24(4): 1 153-1 162.
- [11] Wu J J, Fu Z W. Pulsed-laser-deposited Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub> electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(1): 22-26.
- [12] Liu S L, Li S, Li M M, et al. Synthesis of tin phosphides (Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>) and their high photocatalytic activities[J]. New Journal of Chemistry, 2013, 37(3): 827-833.
- [13] Haggstrom L, Gullman J, Ericsson T, et al. Mössbauer study of tin phosphides[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1975, 13(3): 204-207.
- [14] Binions R, Blackman C S, Carmalt C J, et al. Tin phosphide coatings from the atmospheric pressure chemical vapour deposition of SnX<sub>4</sub> (X = Cl or Br) and PR<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub> (R = Cyc hex or phenyl)[J]. Polyhedron, 2002, 21(19): 1 943-1 947.
- [15] Xie Y, Su H, Li B, et al. Solvothermal preparation of tin phosphide nanorods[J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35(5): 675-680.
- [16] Zhou W, Yang H, Shao S, et al. Superior high rate capability of tin phosphide used as high capacity anode for aqueous primary batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(1): 55-59.
- [17] Lu Y, Tu J P, Xiong Q Q, et al. Large-scale synthesis of porous Ni<sub>2</sub>P nanosheets for lithium secondary batteries[J]. Cryst Eng Comm, 2012, 14(24): 8 633-8 641.
- [18] Liu S L, Li S, Wang J, et al. Surfactant-assisted synthesis and electrochemical performances of Cu<sub>3</sub>P dendrites[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(11): 3 352-3 356.
- [19] Wang X, Wan F, Gao Y, et al. Synthesis of high-quality Ni<sub>2</sub>P hollow sphere via a template-free surfactant-assisted solvothermal route[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(10): 2 569-2 574.
- [20] Zhang H, Feng Y, Zhang Y, et al. Peapod-like composite with nickel phosphide nanoparticles encapsulated in carbon fibers as enhanced anode for Li-Ion batteries[J]. Chem Sus Chem, 2014, 7(7): 2 000-2 006.
- [21] Liu S L, Qian Y T, Xu L Q. Synthesis and characterization of hollow spherical copper phosphide (Cu<sub>3</sub>P) nanoparticles[J]. Solid State Communications, 2009, 149(11): 438-440.
- [22] 金盈,吴友吉,陶锋.硫化铋纳米晶的水热合成及表征[J].安徽工程科技学院学报(自然科学版),2010,25(3):9-11.
- [23] Su H, Xie Y, Li B, et al. A novel one-step solvothermal route to nanocrystalline Sn<sub>4</sub>P<sub>3</sub>[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 146(1): 110-113.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0102-05

# 低渗透储层非线性渗流压力传播规律

张琪琛, 陈民锋\*, 陈 璐, 吴 丽, 乔聪颖, 李晨辰

(中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249)

**摘 要:**低渗透油藏流体在地层中的流动一般表现出非达西渗流的特征,其在储层中的压力传播过程和压力分布规律与达西渗流明显不同. 本文从分析开发中的不稳定渗流过程入手,建立了不同驱替压力梯度条件下的分段渗流数学模型,并采用稳定逐次逼近法,求解得到了拟线性渗流区与非线性渗流区的压力分布方程;基于实际油田开发情况,还系统地研究了在生产过程中非线性渗流条件下的压力传播规律,以及压力传播边界的压力分布规律,并对比分析了不同流动状态下的压力分布差别. 研究表明:在生产过程中,随着压力波的向外传播,流体的流动由线性渗流转变为非线性渗流;而储层中的压力分布存在线性渗流分界点,且线性渗流分界点与井壁之间的距离随着压力波的传播先增大后减小,使得非线性流动区域不断增大.

**关键词:**低渗透油藏; 非线性渗流; 压力传播边界; 线性渗流分界点

**中图分类号:**TE348      **文献标志码:** A

## Transmission of pressure in low permeability reservoir with non-linear seepage

ZHANG Qi-chen, CHEN Min-feng\*, CHEN Lu, WU Li,  
QIAO Cong-ying, LI Chen-chen

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** Fluid flow in low permeability reservoir conforms to non-Darcy seepage, the distribution and transmission of pressure are obviously different in Darcy and non-Darcy seepage. This paper starts with the analysis of the process of unstable seepage in the oilfield development, and set up a multi-stage mathematic model, which in different pressure gradient is taken into accounted. A method of steady-state successive approach to unsteady-state solution is used to get the equation of the distribution of pressure in quasi-linear and non-linear seepage region in different condition of displacement pressure gradient. Based on oilfield cases, the transmission and distribution of pressure in the condition of non-linear seepage are studied systematically, besides, the difference of distribution of pressure in different flow state is analyzed. The analysis shows that, in the process of production, the flow of fluid is changed from the linear Darcy flow to the non-linear seepage flow; In the condition of non-linear seepage, there is a linear seepage demarcation point, and the distance between borehole

\* 收稿日期:2015-09-24  
基金项目:国家 973 重点基础研究计划项目(2015CB250905)  
作者简介:张琪琛(1990—),男,黑龙江鹤岗人,在读硕士研究生,研究方向:油田开发系统理论方法  
通讯作者:陈民锋(1971—),男,河南清丰人,副教授,博士,研究方向:油田开发系统理论方法、三次采油技术,cmfllp96@126.com

wall and linear seepage demarcation point increases to the maximum and then starts to decrease, while the non-linear seepage region increases with the transmission of pressure.

**Key words:** low permeability reservoirs; non-linear seepage; pressure transmission boundary; linear seepage demarcation point

0 引言

低渗透储层由于启动压力梯度的存在及非线性渗流特征,其流体流动不再符合线性达西定律<sup>[1-3]</sup>. 目前,描述低渗透油藏渗流的模型主要为拟启动压力梯度模型、分段模型和连续模型三类<sup>[4]</sup>. 其中,拟启动压力梯度模型理论相对成熟,但该模型忽略了非线性渗流特征对储层流体的影响,对非线性渗流特征较强的低渗透油藏适用性较差;连续性模型主要分为三参数模型和两参数模型,三参数模型不能体现最小启动压力梯度对低渗透油藏的影响,而两参数模型无法反映非线性渗流特征的影响因素<sup>[5-10]</sup>;而分段模型则能够精确描述流体渗流过程中不同渗流阶段的渗流规律.

本文依据低渗透储层流体的非线性渗流特征,建立了非线性渗流分段数学模型,并提出逐次稳定迭代求解方法,分析研究了非线性渗流条件下的压力传播过程与分布特征.

1 非线性渗流条件下压力传播过程及渗流方程基本解

1.1 压力传播过程分析

由于低渗透油藏存在启动压力梯度,故低渗透储层压力传播过程与常规油藏存在差异<sup>[11]</sup>. 根据低渗透储层非达西渗流特征曲线,如图 1 所示,其储层中流体流动状态随着驱替压力梯度的增大而变化,其中  $oa$  段为非流动段,  $ad$  段为非线性段,  $de$  段为拟线性段. 定义  $a$  点为最小启动压力梯度、 $c$  点为拟启动压力梯度、 $b$  点为临界压力梯度<sup>[12]</sup>.

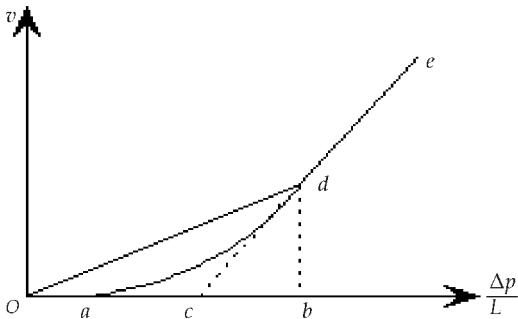


图 1 低渗透非达西渗流特征曲线

非线性渗流条件下,渗流速度分段模型可表示

为<sup>[12]</sup>:

$$\begin{cases} v=0 & \frac{\Delta p}{L} \leq a \\ v=\frac{k}{\mu} \left( \frac{\Delta p}{L} - a \right)^n & a \leq \frac{\Delta p}{L} \leq b \\ v=\frac{k}{\mu} \left( \frac{\Delta p}{L} - c \right) & \frac{\Delta p}{L} \geq b \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: $c$  为拟启动压力梯度,MPa/m; $a$  为最小启动压力梯度,MPa/m; $b$  为临界压力梯度,MPa/m; $k$  为储层渗透率, $10^{-3} \mu\text{m}^2$ ;  $\mu$  为地层原油粘度,  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ;  $n$  为渗流指数,小数.

与常规基于启动压力梯度推导得到的压力分布相比,在分段模型条件下的压力分布分为两段表示,而且存在线性渗流分界点,与常规启动压力梯度模型压力传播过程有明显的差别.

采取分段模型描述储层中流体的渗流特征,其储层中相应的压力传播过程如图 2 所示. 其中,定义两个新的相关物理参数:

①压力传播边界:在生产过程中,随着压力波的向外传播,在一定条件下压力波能够传播到的外边界.

②线性渗流分界点:在压力传播边界范围内,储层中线性渗流和非线性渗流的分界点. 在开采过程中,线性渗流分界点以内的压力梯度较大,满足线性渗流条件,称为拟线性流动,而在线性渗流分界点以外的流动为非线性流动.

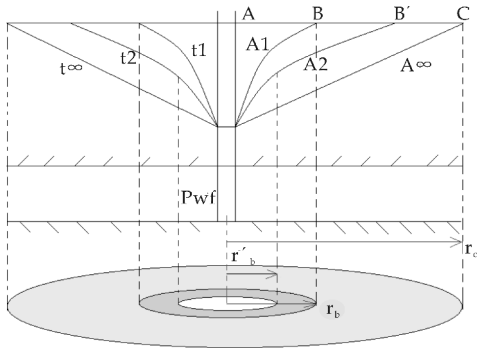


图 2 储层中压力传播过程

当储层开始投入生产时,由于近井区域驱替压力梯度较大,储层中流体的渗流方式为拟线性流,随着压力波不断地向外扩张,储层中驱替压力梯度也不断下降. 当压力波动边界传播至储层  $r_b$  处时(图(2)中 B 处),若此处驱替压力梯度恰好等于临

界压力梯度,则半径  $r_b$  以内储层流体渗流方式为拟线性流,而半径  $r_b$  上的点即为线性渗流分界点;当压力波继续向外传播时,压力传播边界处的驱替压力梯度小于临界压力梯度,线性渗流分界点以外的储层流体渗流方式转化为非线性流.当压力传播边界到达  $B'$  时,此时的线性渗流分界点距井距离由  $r_b$  变化为  $r_b'$ .储层中存在半径  $r_c$  (图(2)中  $C$  处),此处驱替压力梯度小于等于最小启动压力梯度,使得该处渗流速度  $v_c = 0$ ,则半径  $r_c$  即为极限动用半径.

## 1.2 非线性渗流方程的基本解

非线性渗流方程的求解采用逐次稳态逼近法,即将不稳定渗流过程中不同时刻的压力分布特征用稳态方法来描述,将压力传播的非稳态过程用一系列渐变的稳态过程来逼近<sup>[1]</sup>.

非线性渗流方程为<sup>[13-15]</sup>:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \left( \frac{\partial p_1}{\partial r} - c \right) \right] = 0 & r_w \leq r \leq r_b \\ \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \left( \frac{\partial p_2}{\partial r} - a \right)^n \right] = 0 & r_b \leq r \leq r_e \\ p_1(r) |_{r=r_w} = p_w & \text{内边界条件} \\ p_2(r) |_{r=r_e} = p_e & \text{外边界条件} \end{cases} \quad (2)$$

限制条件一,两种流动状态在线性渗流分界点处的压力相等:

$$p_1(r) |_{r=r_b} = p_2(r) |_{r=r_b} = p_{r_b} \quad (3)$$

限制条件二,两种流动状态在线性渗流分界点处的渗流速度相等:

$$\frac{k}{\mu} \cdot \left( \frac{\partial p_1}{\partial r} - c \right) \Big|_{r=r_b} = \frac{k}{\mu} \cdot \left( \frac{\partial p_2}{\partial r} - a \right)^n \Big|_{r=r_b} \quad (4)$$

其中,  $r_b$  为线性渗流分界点对应的距井距离;  $p_{r_b}$  为线性渗流分界点处的压力.

通过求解方程组(2),再利用限制条件(3)和(4)可以求得不同渗流阶段的压力分布表达式.

当  $r_w \leq r \leq r_b$  时,在线性渗流分界点以内,拟线性段压力分布表达式为:

$$p_1(r) = p_w + \frac{(p_e - p_w) - c(r_e' - r_w)}{\ln(r_e'/r_w)} \cdot \ln \frac{r}{r_w} + c(r - r_w) \quad (5)$$

当  $r_b \leq r \leq r_e$  时,在线性渗流分界点以外,非线性段压力分布表达式为:

$$p_2(r) = p_e - \frac{p_e - p_{r_b} - a(r_e - r_b)}{r_e^{n-1/n} - r_b^{n-1/n}} (r_e^{n-1/n} - r^{n-1/n}) - a(r_e - r) \quad (6)$$

公式(5)中的  $r_e'$  为拟线性渗流条件下的压力

传播边界;式(6)中的  $r_e$  为储层流体在非线性渗流条件下的压力传播边界,  $r_e$  可以由  $r_e'$  求出,求解过程在章节 1.3 中.

将公式(5)、(6)对  $r$  求导,得到了不同渗流阶段的压力梯度表达式.

当  $r_w \leq r \leq r_b$  时,拟线性段压力梯度表达式为:

$$\frac{dp_1}{dr} = \frac{(p_e - p_w) - c(r_e' - r_w)}{\ln(r_e'/r_w)} \cdot \frac{1}{r} + c \quad (7)$$

当  $r_b \leq r \leq r_e$  时,非线性段压力梯度表达式为:

$$\frac{dp_2}{dr} = \frac{p_e - p_{r_b} - a(r_e - r_b)}{r_e^{n-1/n} - r_b^{n-1/n}} \cdot \frac{n-1}{n} \cdot r + a \quad (8)$$

## 1.3 线性渗流分界点及非线性压力传播边界的确定

由于储层中流体的渗流分为两个阶段,即拟线性渗流阶段和非线性渗流阶段,对应的储层渗流区域亦分为拟线性渗流区域和非线性渗流区域,而区分两个渗流区域的则是线性渗流分界点.

两个渗流区域的范围不是固定不变的,而是随着生产的进行而发生变化.因此,线性渗流分界点的确定,对于非线性渗流条件下压力传播边界的确定,以及渗流区域变化规律和流体渗流规律的研究具有十分重要的意义.

线性渗流分界点及非线性压力传播边界的求解步骤如下:

①在生产过程中,近井区域的压力梯度大于临界压力梯度,随着压力传播边界不断向外扩张时,压力传播边界处的驱替压力梯度值也不断减少.因此,根据公式(7)可以确定出线性渗流分界点的最大位置.

②根据拟启动压力梯度模型,令拟线性渗流条件下的压力传播边界为  $r_e'$ .利用不同位置  $r_e'$ ,结合拟线性渗流压力梯度表达式(7)来确定不同的线性渗流分界点.

③根据限制条件(3)和(4),并利用拟线性渗流条件下压力传播边界  $r_e'$  及其对应线性渗流分界点,应用迭代方法求解出非线性渗流条件下的压力传播边界  $r_e$ .

### 1.3.1 线性渗流分界点的确定

在压力传播边界处的驱替压力梯度值减小到临界压力梯度之前,压力传播边界以内区域的储层流体渗流特征为拟线性的,因此,线性渗流分界点距井距离随压力传播边界的扩大而增加;当压力传播边界处驱替压力梯度值等于临界压力梯度时,此时线性渗流分界点距井距离达到最大值,即  $r_{bmax}$ .



根据公式(7)可得到:

$$\frac{(p_e - p_w) - c(r_{b\max} - r_w)}{\ln(r_{b\max}/r_w)} \cdot \frac{1}{r_{b\max}} + c = b \quad (9)$$

通过求解下文所述的隐式方程(11)可得到

$r_{b\max}$ 。

压力波到达线性渗流分界点距井最大距离位置后,压力波继续向外传播,当压力传播边界处的驱替压力梯度值小于临界压力梯度值时,压力传播边界内的储层流体会出现两种流动状态,即拟线性流和非线性流。由于压力波波及范围内储层各点的驱替压力梯度值随着压力传播边界的扩大而减少,因此,线性渗流分界点距井距离随着压力波向外传播而不断缩小。

假设当压力波到达线性渗流分界点距井最大距离  $r_{b\max}$  后,压力波继续以拟线性渗流规律向外传播,根据公式(7)可以得到含有线性渗流分界点位置  $r_b$  的隐式方程:

$$\frac{(p_e - p_w) - c(r_e' - r_w)}{\ln(r_e'/r_w)} \cdot \frac{1}{r_b} + c = b \quad (10)$$

式(10)中: $r_e'$ 为拟线性渗流条件下压力传播边界,m。

迭代求解公式(10),可以得到拟线性渗流条件下,压力传播边界到达不同位置时对应的线性渗流分界点的不同位置  $r_b$ 。

### 1.3.2 非线性压力传播边界的确定

由图 1 可以看出,拟启动压力梯度模型中渗流特征为图中 ec 段,若用线性渗流特征来代替曲线渗流特征对储层流体的影响,会人为地将最小启动压力梯度变大。因此,非线性渗流条件下压力传播边界  $r_e$  与拟线性渗流条件下压力传播边界  $r_e'$  是不同的,且  $r_e$  可以通过  $r_e'$  求出。根据限制条件(3)和(4),可以求出储层流体在非线性渗流条件下压力传播边界  $r_e$  的隐式表达式:

$$\left[ \frac{p_e - p_{r_b} - a(r_e - r_b)}{r_e^{n-1/n} - r_b^{n-1/n}} \cdot \frac{n-1}{n} \right]^n = \frac{p_e - p_w - c(r_e' - r_w)}{\ln(r_e'/r_w)} \quad (11)$$

由公式(5)、(10),可求出线性渗流分界点处的压力分布:

$$p_{r_b} = p_w + \frac{(p_e - p_w) - c(r_e' - r_w)}{\ln(r_e'/r_w)} \cdot \ln \frac{r_b}{r_w} + c(r_b - r_w) \quad (12)$$

将公式(12)代入公式(11),应用迭代方法求解隐式方程(11)即可求出非线性渗流条件下压力传播边界  $r_e$ 。

根据拟线性渗流条件下压力传播边界  $r_e'$ ,求

解出线性渗流分界点和非线性条件下压力传播边界  $r_e$ ,将求解出的  $r_b$  与  $r_e$  代入公式(6)、(8)中,可以得到非线性渗流条件下的压力分布及压力梯度表达式,进而可以得到不同渗流阶段的分段压力分布表达式。

## 2 开发过程中的压力分布规律

### 2.1 油藏参数取值

油藏基本参数如下:油藏原始地层压力为 15.0 MPa;生产压差为 5.0 MPa;储层渗透率为  $30 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ;储层有效厚度为 60 m;地层原油粘度为 100 mPa·s;最小启动压力梯度  $a$  为 0.01 MPa/m;拟启动压力梯度  $c$  为 0.03 MPa/m;临界压力梯度  $b$  为 0.04 MPa/m。

由公式(4)、(7)、(8)可以求出渗流指数  $n$ :

$$\frac{k}{\mu}(b-a)^n = \frac{k}{\mu}(b-c) \quad (13)$$

将各参量代入到公式(13)中,求出渗流指数  $n = 1.3133$ 。

### 2.2 开发过程中的压力传播规律

根据公式(5)、(6)可以得到分段模型的压力分布规律。为了更好地观察非线性渗流压力传播过程中非线性渗流区与拟线性渗流区的变化规律及压力分布特征,引入了具有相同线性渗流分界点的拟启动压力梯度模型。

基于示意图(如图 2 所示),分段模型段压力传播边界到达不同位置  $A_0$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、... (不同开发阶段)时的压力分布规律分别如图 3~6 所示。

由图 3~6 可以看出:非线性渗流条件下的压力分布分为两段,在近井区域,压力波以拟线性渗流规律传播,在远井区域,压力波以非线性渗流规律传播;随着生产的进行,拟线性渗流区先增大后缩小,即线性渗流分界点距井壁的距离先增大后变小;储层中绝大部分区域为非线性渗流区域,只有近井的小部分区域为拟线性渗流区域;非线性渗流条件下压力波波及范围更大,在拟启动压力梯度模型中储层无法动用的地带,在非线性渗流模型中储层则是可以动用的。

### 2.3 压力分布规律

基于上述分析,将不同位置的压力传播边界压力分布规律整合,得到了非线性渗流条件下压力波动边界传播到不同位置时的压力分布图,如图 7 所示。

由图 7 可以看出,随着生产的进行,地层的压

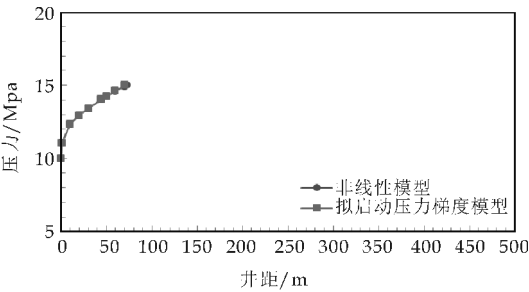


图 3 A<sub>0</sub> 位置非线性渗流压力分布规律

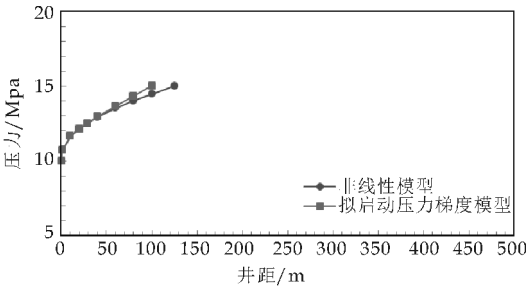


图 4 A<sub>1</sub> 位置非线性渗流压力分布规律

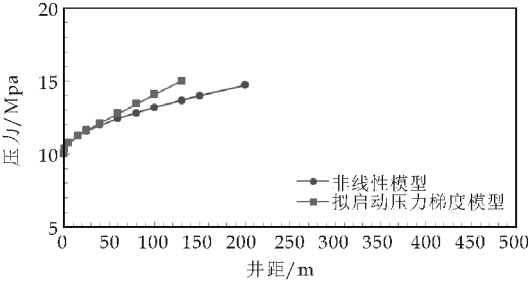


图 5 A<sub>2</sub> 位置非线性渗流压力分布规律

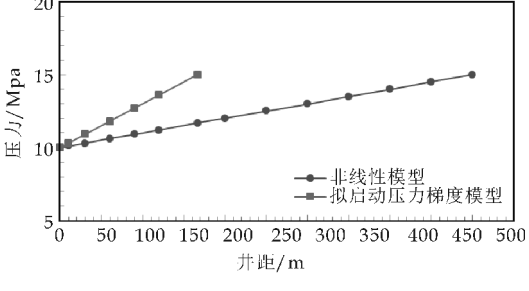


图 6 A<sub>3</sub> 位置非线性渗流压力分布规律

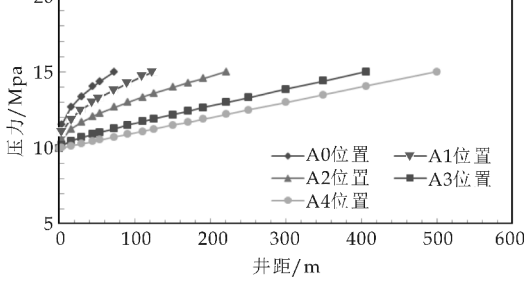


图 7 不同开发阶段非线性压力分布规律

力不断下降. 压力波传播的距离越远, 生产时间越长, 地层中压力分布呈线性分布的范围就越大. 当压力波动边界传播到极限半径处时, 储层中绝大部

分区域处于非线性渗流区, 只有近井极小范围内处于拟线性渗流区.

不同渗流模型下, 其压力传播边界传播到同一位置时的压力分布规律如图 8 所示.

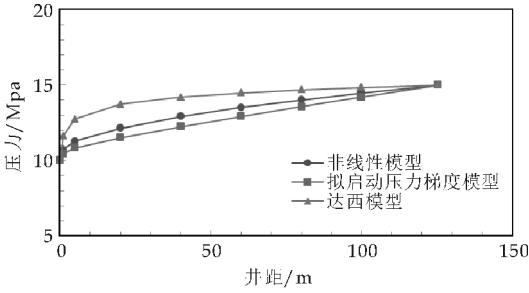


图 8 不同模型压力分布曲线图

由图 8 可以看出, 三类流动状态下, 压力分布规律大体一致, 压力均是以漏斗形式分布于储层之中. 其中, 同样的规律是: 近井地带压力梯度大, 压力损耗大, 占整个生产压差的比例高, 而远井地带曲线变得较为平缓.

不同的规律是: 在压力波传播过程中, 达西渗流所需要的压力梯度最小, 消耗储层压力最小; 拟线性渗流所需压力梯度最大, 消耗储层压力最大; 非线性渗流介于两者之间. 因此, 对于非线性渗流特征明显的低渗透油藏, 忽略非线性因素对储层流体渗流的影响, 会造成较大的误差.

一般在实际油田开发工程计算中, 储量极限动用半径等于储层中渗流速度为零处所对应的泄油半径<sup>[1]</sup>. 根据上述方法并结合油藏实际开发数据, 如图 6 所示, 得到拟启动压力梯度模型的极限动用半径为 166.77 m, 而非线性分段模型得到的极限动用半径为 500.10 m; 在开发初期, 渗流速度较大, 随着压力波的向外传播, 储层中流体渗流速度越来越小, 逐渐转变为低速的非线性流动, 在这种状态下, 相比于拟启动压力梯度模型计算结果, 压力波传播的范围有很大地增加. 因此, 对于低渗透油田开发, 流体渗流的非线性特征对储层极限动用影响很大, 非线性分段模型能够更加精确地描述低渗透储层流体渗流规律.

### 3 结论

通过上述研究, 可以得出以下结论:

(1) 低渗透储层在生产过程中, 其储层中渗流存在拟线性渗流区和非线性渗流区, 两渗流区之间存在线性渗流分界点. 随着生产的进行, 线性渗流分界点距井壁的距离先增大后减小, 而储层中非线

(下转第 127 页)

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0107-07

# 裂缝性低渗油藏可动凝胶流动特性分析与渗流模型建立

安淑萍<sup>1</sup>, 郑黎明<sup>2</sup>, 赵 青<sup>2</sup>

(1. 陕西延长石油(集团)有限责任公司 研究院, 陕西 西安 710075; 2. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘 要:**可动凝胶深部调驱是微裂缝发育低渗特低渗储层水窜治理的重要手段,但现有可动凝胶渗流主要局限于均匀孔隙介质,微裂缝内流动和复杂储层渗流动力学模型研究均较欠缺.通过可动弱凝胶微裂缝渗流可视化实验,深入认识其在微裂缝这一孔隙结构中的流动特性.实验发现,可动凝胶微裂缝渗流表现出幂律流动形态、临界压力梯度、粘滞吸附、再次水驱潜在重新窜流风险等特点,渗流压力梯度受交联黏度、缝宽影响的敏感性较强.综合实验认识以及孔隙介质可动凝胶非线性渗流、低渗非线性渗流、双重介质渗流等数学模型,建立了微裂缝发育低渗特低渗储层可动凝胶调驱的数学模型,涵盖了流体运动、质量守恒、可动凝胶黏度特性等方程以及大裂缝优先调驱、非牛顿流体剪切、岩石孔渗吸附损伤、调驱过程微裂缝限压等系列附加判定指标,以尽可能贴近矿场调驱实际,为该类复杂储层可动凝胶渗流动力学分析提供基础.

**关键词:**微裂缝; 大裂缝; 低渗油藏; 可动凝胶; 渗流数学模型

**中图分类号:**TE319      **文献标志码:** A

## Experimental seepage characteristics and mathematic seepage model of flowing gel in low permeability reservoir with natural micro-fractures

AN Shu-ping<sup>1</sup>, ZHENG Li-ming<sup>2</sup>, ZHAO Qing<sup>2</sup>

(1. Research Institute of Yan Chang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China; 2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

**Abstract:**Flowing gel deep plugging is a key method for water channeling treatment in low permeability reservoir developed with a mass of natural micro-fractures. However, available researches about flowing gel treatment are mainly focused on the non-linear seepage of flowing gel in homogeneous porous media or filed tests. An experiment about flowing gel displacement in visual micro-fracture is carried out, in which an insight into the flow characteristics of gel in a particular pore structure is viable. Characters as movable gel micro-seepage

\* 收稿日期:2015-10-26  
基金项目:国家重大科技专项项目(20011ZX05009-004); 国家自然科学基金项目(51274229)  
作者简介:安淑萍(1969—),女,陕西延长人,工程师,研究方向:低渗油藏油气田开发

flow of power-law flow, critical pressure gradient, sticky adsorption, risks of channeling again in secondary water-flooding are found with the micro fractures. A higher pressure gradient in gel displacement is watched with the higher initial cross-linking viscosity and narrower fracture width. Then, modeling on the flowing gel displacement in the low permeability reservoir developed with natural micro-fractures and wide fractures is attempted. The above experimental recognition are combined with the non-linear seepage of the flowing gel in the homogeneous porous media, the non-linear flow in low permeability reservoir, and the double porosity media flow. Therein considers three phases-water, oil and flowing gel. Motion equation, mass conservation equation and viscous character equation of flowing gel in the matrix, micro-fractures and wide fractures are established. To approaching the actual filed plugging, a series of judgment requirements, as prior plugging in the wide fractures, non-Newton fluid shear thinning in micro-fractures, permeability and porosity damage in the fractures by adsorption and limited displacement pressure against micro-fracture open or propagation, are also append. It may provide a basis for the dynamic explanation for the actual deep plugging and fluid redistribution.

**Key words:** micro fractures; wide cracks; low permeability reservoirs; flowing gel; mathematic seepage model

## 0 引言

裂缝性特低渗油藏中裂缝既是增加储层导流能力的主要孔隙结构,但又会在水驱开发中成为窜流的优势通道。尤其是当该类储层内部发育有大量天然微裂缝时,该类油藏的开发难度急剧增加。储层开发后期,产液逐渐下降,在面临增产提液要求下,油水井之间很快发生水窜,甚至出现暴性水淹。通过对储层多级高渗通道进行有效封堵,尤其是低黏度的可动凝胶等驱替进入储层内部<sup>[1,2]</sup>,增加水驱波及系数,成为了改善该类油藏开发后期效果的一个重要手段。

目前,围绕含裂缝多孔介质调驱(调驱剂以非牛顿流体作为主要研究对象)开展了大量的实验和理论研究,涉及了不同的调驱剂体系研制、调驱工艺优化和非牛顿流体(以可动凝胶为主)渗流规律分析<sup>[3-5]</sup>。然而,在裂缝性低渗-特低渗油藏中,可动凝胶在微裂缝内的流动是制约整体封堵性能的主要因素,上述研究也仅主要针对非牛顿流体在均匀多孔介质中的渗流或交叉学科如压裂、钻井渗滤、岩体注浆中<sup>[6-8]</sup>非牛顿流体在裂缝-大裂缝内的宏观流动,而对调驱剂这一非牛顿流体在微裂缝以及裂缝性双重介质内部运移的研究较少。如马庆坤<sup>[5]</sup>分析了可动凝胶体系的渗流流变特性,建立了多参数的粘弹-触变性本构关系;舒刚<sup>[8]</sup>实验研究了中-大裂缝内聚合物 CMC 的流动;刘慈群<sup>[9]</sup>建立了弱

压缩幂律非牛顿流体径向不定常渗流模型,并进行了简化数学分析;陈国<sup>[10]</sup>借鉴聚合物驱模型和组分模型,建立了均匀介质内的聚合物交联调剖驱油数学模型;崔英怀<sup>[11]</sup>综合可动凝胶体系流变特征、非线性渗流特征、一般质量传输方程,建立了均匀孔隙介质内可动凝胶体系驱油渗流数学模型。上述实验和理论研究给出了可动凝胶渗流特性,但存在研究裂缝较宽、裂缝内流体为聚合物、调驱剂在均匀孔隙介质中流动而未涉及裂缝这一结构等局限。

因此,以可动弱凝胶为驱替介质,开展非牛顿流体在微裂缝内的流动性实验,结合非牛顿流体流变特性、双重介质渗流力学理论,建立双重介质油藏非牛顿流体驱替模型,将指导微裂缝发育的双重介质油藏调驱渗流规律研究,对该类油藏设计施工方案、提高封堵效果提供理论支撑。

## 1 可动弱凝胶微裂缝渗流特性实验

采用鄂尔多斯盆地某油田模拟地层水配置可动弱凝胶体系,将其在不同缝宽、驱替速率条件下注入微裂缝模型,分析可动弱凝胶在微裂缝中渗流特性。

### 1.1 实验材料与仪器

(1)实验材料:有机铬交联剂与聚合物 HPAM 的交联比为 1 : 60,聚合物质量浓度为 0.25 g/L,可动凝胶交联曲线与模量测量如图 1 所示;模拟地



层水。

(2) 实验仪器: 多功能采油驱替系统, Brookfield DV Ⅲ型旋转粘度计, 磁力搅拌器, 恒温箱, 自制的可视化微裂缝模型(如图 2 所示), 压力表, 真空泵。

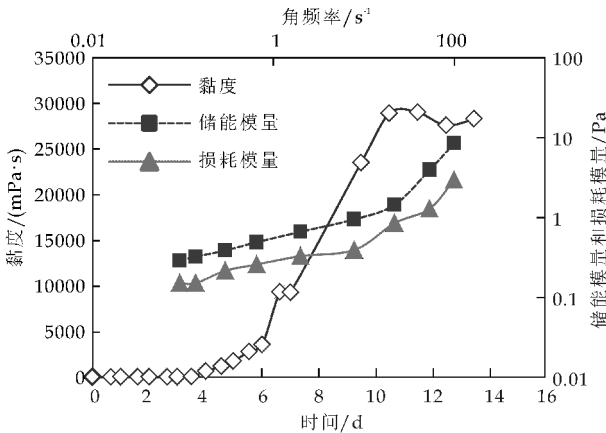


图 1 可动凝胶交联曲线与模量

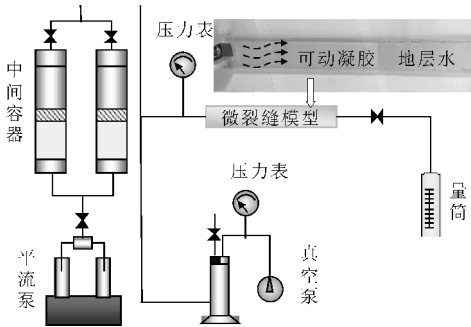


图 2 可动弱凝胶微裂缝可视化驱替实验装置

1.2 实验步骤

连接实验装置,如图 2 所示,检查裂缝模型的密封性;开泵注入模拟地层水;切换阀门,将候凝 36 h 的可动凝胶注入微裂缝模型(缝宽 30  $\mu\text{m}$ ),注入速度 0.1 mL/min,记录不同时间下模型压力变化;停泵、清洗模型,重新将候凝 96 h 的可动凝胶注入中间容器,重复进行驱替,对比分析不同黏度的可动凝胶微裂缝流动规律;更换为缝宽为 80  $\mu\text{m}$  的微裂缝模型,重复上述实验,对比分析不同缝宽条件下可动凝胶流动变化。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

裂缝性低渗特低渗油藏中,微裂缝这一孔隙结构具有较高的导流能力,可以明显降低储层的流动压力。根据微裂缝可动凝胶驱替实验(如图 3 和图 4 所示)得到,在相同注入速度和缝宽(30  $\mu\text{m}$ )条件

下驱替可动凝胶,随注入时间的增加,可动凝胶在微裂缝中的流动阻力逐渐增加,不同初始交联强度下的可动凝胶在微裂缝中的流动阻力不同,注入时初始黏度越大,裂缝两端压力梯度亦越大。当初始黏度较低时,裂缝两端压力梯度缓慢增加,当初始黏度较高时,裂缝两端压力梯度先缓慢增加后呈抛物线型急剧上升。

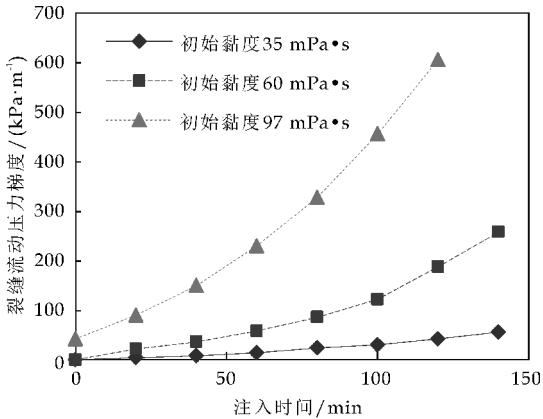


图 3 不同初始交联黏度下可动凝胶流动

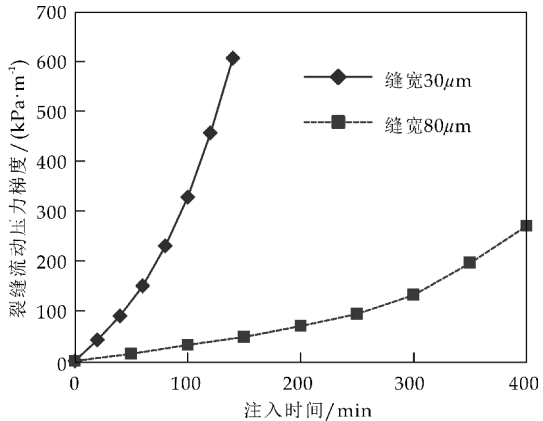


图 4 不同缝宽条件下可动凝胶流动

在相同注入速度和初始交联强度(黏度 100 mPa·s)条件下驱替可动凝胶,随缝宽的增加,可动凝胶在微裂缝中的流动阻力急剧降低,说明较窄微裂缝可动凝胶具有相对较差的流动性,储层调驱时堵剂优先进入宽裂缝。

2.2 分析与讨论

裂缝内幕律非牛顿流体流动公式为

$$v = \frac{n}{2n+1} \left( \frac{1}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \left( \frac{b}{2} \right)^{\frac{1+n}{n}} \left( \frac{dP}{dx} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

式(1)中: $v$  为流动速度, m/s;  $n$  为非牛顿流体的特性指数, 无因次;  $K$  为非牛顿流体的稠度系数,  $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$ ;  $b$  为微裂缝缝宽,  $\mu\text{m}$ ;  $\frac{dP}{dx}$  为流动压力梯度,  $\text{MPa/m}$ 。

实验用可动凝胶在微裂缝中的渗流表现出明显的幂律流体流动特性,驱替过程中凝胶弹性模量的逐渐增强与黏性模量的逐渐降低,使得整体黏度发生改变,微裂缝中可动凝胶压力梯度呈指数性上升。微裂缝中的可动凝胶流动与聚合物表现出一定的相似性,均具有随注入速度增加,压力梯度快速增加的幂律流动形态。但可动凝胶微裂缝流动又不同于聚合物流动<sup>[8]</sup>,聚合物黏性模量要大于可动凝胶,当启动压力梯度较小、黏度较低时,聚合物在微裂缝的流动阻力要大于可动凝胶,但当压力梯度较大时,聚合物又表现出较强的黏弹-触变性,聚合物黏度急剧下降,而可动凝胶黏度降低幅度明显小于聚合物。

对于不同的裂缝缝宽,可动凝胶的流动阻力不同,随缝宽的减小,相同注入速度下压力梯度明显增大。但在微裂缝内的流动受到粘附层阻力影响与较强的剪切稀释作用,可动凝胶流动表现出与孔隙介质中渗流的相似性,较高压力梯度下流动趋于层流;当裂缝较宽时,可动凝胶受到的剪切稀释作用降低,流体流动趋于层流-紊流的过渡阶段<sup>[4]</sup>。

需注意的是,当可动凝胶黏度继续增加时,可动凝胶在微裂缝中的流动阻力也快速增加,直至无法流动,因此,当达到一定驱替时间时,可动凝胶在微裂缝中的流动表现出明显的阶梯性。可通过临界压力梯度 $\left(\frac{dP}{dx}\right)_c$ 表示,当驱替压力梯度大于该临界值时,可动凝胶可以被驱替,当低于该临界值时,可动凝胶继续保持在微裂缝中流动,但在微裂缝中阻力相对小于孔隙介质。另一方面,在发育微裂缝的储层中,孔隙流体的压力大小会对微裂缝的形态产生影响,当可动凝胶压力梯度过高时,会引起闭合微裂缝的张启或原张启裂缝的延伸,这取决于驱替压力梯度与地应力大小、裂缝尖端张启压力的大小,因此在矿场可动凝胶调驱施工时,尽量避免较大的压力波动与地面注入压力,以防止微裂缝张启后形成新的窜流通道,降低调驱效果。

实验过程中,发现可动凝胶在微裂缝中驱替时,在粘附层的影响下亦表现出一定的吸附滞留特点,在双重介质可动凝胶驱替渗流力学模型建立时,应同样考虑裂缝表面的滞留。可动凝胶在微裂缝中的封堵还表现出一定的疏松性,当可动凝胶在模型中候凝以后再次进行水驱,如图 5 所示灰色连续相为水相,微裂缝中的可动凝胶(图中透明区域)间仍然具有一定的渗透性,相对其他未封堵高渗通

道明显降低,但又明显高于低渗-特低渗的基质;这表明可动凝胶在具有一定液流转向作用的同时,同样保留再次形成新的次级窜流通道的可能性。实际矿场调驱时,应通过调驱工艺改进,增加微裂缝中的堵剂封堵强度与致密性,提高调驱的有效期,增加原油开发效果。

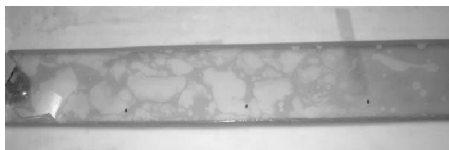


图 5 可动凝胶候凝后再次水驱时  
流体分布形态(灰色连续相为水相)

### 3 微裂缝发育低渗储层可动凝胶渗流数学模型建立

基于上述可动凝胶微裂缝渗流实验,流体表现出幂律流动形态、临界压力梯度、缝宽的敏感性和粘滞吸附等一系列特点,因此,在进行发育微裂缝双重介质中可动凝胶渗流数学模型建立与分析时,应补充相应的运动方程和辅助方程。

然而,目前已有常规孔隙介质的可动凝胶体系非线性渗流数学模型、单独宽裂缝的非牛顿流体流动模型,而关于发育多级裂缝的低渗多重介质可动凝胶驱替模型尚无报道。因此,在综合上述模型与双重介质渗流模型、天然微裂缝等效介质连续模型基础上,结合实验模拟流动规律,尝试建立可动凝胶在发育微裂缝的双重介质中的渗流数学模型,为该技术在裂缝性低渗油藏应用的理论解释与矿场优化提供指导。

假设条件:裂缝性低渗特低渗储层为均质、各向同性,大裂缝、微裂缝、基质均匀分布,整体满足 Warren-Root 模型<sup>[12]</sup>;两类介质中的油水流动符合达西流动,裂缝内调驱剂符合非达西流动;基质只有油水两相,调驱剂只通过裂缝;基质内流体流向微裂缝、存在窜流质量交换,微裂缝内流体再流向大裂缝、存在窜流质量交换;流体、基质、裂缝均可压缩;调驱剂只在微裂缝内受到剪切作用,在大裂缝内忽略剪切作用,大裂缝和微裂缝内各相流动满足同一相渗规律。

#### 3.1 流动方程

裂缝发育储层流动包括了微裂缝、大裂缝和基质的流动,表示为三重介质驱替模型。假设基质、微裂缝和大裂缝分别具有孔隙度 $\phi_m$ 、 $\phi_{f1}$ 、 $\phi_{f2}$ 和渗透率 $k_m$ 、 $k_{f1}$ 、 $k_{f2}$ 。采用经典的分流量数学模型<sup>[13]</sup>,其中油水两相流动方程为

$$v_{mi} = -\frac{k_m k_{rmi}}{\mu_i} (\text{grad} P_{mi} - \lambda_m), (i = o, w) \quad (2)$$

$$v_{ji} = -\frac{k_{ji} k_{rji}}{\mu_i R_{ji}} \text{grad} P_{ji}, (i = o, w; j = 1, 2) \quad (3)$$

调驱剂的流动方程为<sup>[4,11]</sup>

$$v_{ji} = -\frac{k_{ji} k_{rji}}{\mu_i R_{ji}} (\text{grad} P_{ji})^{\frac{1}{n}}, (i = p, ; j = 1, 2) \quad (4)$$

式(2)~(4)中:下标  $i = o, w, p$  分别表示油、水、调驱剂三相; $j = 1, 2$  分别表示微裂缝和大裂缝;下标  $m, f$  分别表示基质和裂缝; $v$  为渗流速度, m/s;  $P_i$  为  $i$  相的压力, MPa;  $\lambda_m$  为基质启动压力梯度, MPa/m;  $k$  为基质或裂缝的绝对渗透率,  $10^{-3} \mu\text{m}^2$ ;  $k_r$  为基质或裂缝中各相的相对渗透率, 当基质和裂缝相对渗透率取同一曲线时, 需对油水相进行归一化处理;  $\mu$  为流体黏度,  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ;  $R$  为裂缝内的各相流体渗透率下降系数, 无因次。

### 3.2 质量守恒方程

对于裂缝性低渗特低渗油藏, 各孔隙类型间存在窜流条件下基质、微裂缝和大裂缝内的连续性方程为

$$\frac{\partial(\rho_i \phi_m S_{mi})}{\partial t} + \text{div}(\rho_i v_{mi}) + u_{1mi}^* + u_{2mi}^* = 0 \quad (i = o, w) \quad (5)$$

$$\frac{\partial(\rho_i \phi_{f1} S_{li})}{\partial t} + \text{div}(\rho_i v_{li}) - u_{1mi}^* + u_{12i}^* = 0 \quad (i = o, w, p) \quad (6)$$

$$\frac{\partial(\rho_i \phi_{f2} S_{2i})}{\partial t} + \text{div}(\rho_i v_{2i}) - u_{2mi}^* - u_{12i}^* = 0 \quad (i = o, w, p) \quad (7)$$

式(5)~(6)中:  $\rho_i$  为流体密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $S_{mi}$  为流体饱和度, 小数;  $\phi$  为孔隙度, 在调驱过程中由于滞留吸附会发生变化, 因此需要辅助方程进行迭代;  $u_{1m}^*$ 、 $u_{2m}^*$ 、 $u_{12}^*$  分别为微裂缝与基质、大裂缝与基质、微裂缝与大裂缝间的窜流, 参考 Barrenblatt 拟稳态窜流公式, 假设

$$u_{jmi}^* = \frac{\alpha_{ji} \rho_i k_{ji}}{\mu_i} (P_m - P_{ji})$$

$$u_{12i}^* = \frac{\alpha_{f2} \rho_i k_{f2}}{\mu_i} (P_{f1i} - P_{f2i}), \text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s}).$$

### 3.3 辅助方程

#### 3.3.1 绝对渗透率

对于低渗、特低渗储层, 多孔介质渗透率随着孔隙压力的变化发生改变, 将渗透率与孔隙压力表示为如下指数关系形式<sup>[14]</sup>:

$$k_m = k_{m0} \exp[-\beta(P_m - P_0)] \quad (8)$$

式(8)中: 基质内孔隙压力采用体积平均方法获得,  $P_m = (1 - S_{mw}) P_{m0} + S_{mw} P_{mw}$ , MPa;  $\beta$  为渗透率变化系数,  $\text{MPa}^{-1}$ ;  $k_{m0}$  为孔隙压力  $P_0$  为时的初始渗透率,  $10^{-3} \mu\text{m}^2$ .

#### 3.3.2 相渗方程

结合水驱时 Van Genuchten 油水相相渗函数和可动凝胶-水相相渗规律<sup>[4,11,15]</sup>, 给出水、油两相和水、油、可动凝胶三三相的相对渗透率如下, 其中只有水、油两相时,

$$k_{rw} = (S_w)^a \{1 - [1 - (S_w)^{\frac{1}{b}}]\}^{2b} \quad (9)$$

水、油、可动凝胶三相时, 水相同上, 可动凝胶体系水溶液、油相对渗透率为

$$k_{ro} = \frac{(1 - S_w)^a}{1 + a_{k1} X} [1 - (S_w)^{\frac{1}{b}}]^{2b}$$

$$k_{rp} = \frac{(S_w)^a}{1 + a_{k1} X + a_{k2} X^2} \{1 - [1 - (S_w)^{\frac{1}{b}}]\}^{2b} \quad (10)$$

式(9)~(10)中:  $a, b$  分别为水驱时油、水相的相渗方程系数, 无因次;  $a_{k1}, a_{k2}$  为可动凝胶相对渗透率方程中的参数, 无因次;  $X$  为交联体系交联剂与聚合物浓度之比, 小数。

#### 3.3.3 毛管力方程

油、水相和油、凝胶相间的毛管力分别如下:

$$P_{cw} = P_o - P_w, P_{cp} = P_o - P_p \quad (11)$$

式(11)中:  $P_{cw}$  为油、水相间的毛管力, MPa;  $P_{cp}$  为油、凝胶相间的毛管力, MPa。

#### 3.3.4 密度变化

岩石和流体的状态方程如下<sup>[16]</sup>:

$$\rho_i = \rho_{i0} \exp[C_i (P_{ji} - P_0)]$$

$$\phi_m = \phi_{m0} + C_m (P_m - P_0)$$

$$\phi_{ji} = \phi_{ji0} + C_{ji} (P_{ji} - P_0) \quad (12)$$

式(12)中:  $\rho_{i0}$  为流体初始密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $C_i, C_m, C_{ji}$  分别为流体、骨架基质和裂缝的体积压缩系数,  $\text{MPa}^{-1}$ ;  $P_0$  为初始孔隙压力, MPa;  $\phi_{m0}, \phi_{ji0}$  分别为骨架基质和裂缝的初始孔隙度, 小数; 基质和裂缝内孔隙压力采用体积平均方法获得, 即

$$P_{ji} = (1 - S_{jiw} - S_{jfo}) P_{jip} + S_{jiw} P_{jiw} + S_{jfo} P_{jio}, \text{MPa}.$$

### 3.4 微裂缝张启压力

对于裂缝性低特低渗储层, 当孔隙压力过高时会引起部分原油闭合微裂缝的张启, 此处仅仅考虑微裂缝的张启, 会引起基质、微裂缝、大裂缝间的孔隙分布比例改变. 当微裂缝内的压力小于该临界张启压力时, 原有孔隙结构分布比例保持不变, 这也

是调驱和后续注水过程需要达到的施工指标之一。天然裂缝的开启主要受水平主应力的影响,采用吴忠宝微裂缝张启压力公式如下<sup>[17]</sup>:

$$P_{cf1} = H[\sin\theta \cdot (F_{\max} - F_{\min}) + F_{\min}] \quad (13)$$

当  $P_{f1} > P_{cf1}$  时,  $\phi_m' = \frac{\phi_m}{\phi_m + \phi_{f2} + \phi_{f1} \frac{d_{f1}}{d_{f1}'}}$ ,  
 $\phi_{f2}' = \frac{\phi_{f2}}{\phi_m + \phi_{f2} + \phi_{f1} \frac{d_{f1}}{d_{f1}'}}$ ,  $\phi_{f1}' = \phi_{f1} \frac{d_{f1}}{d_{f1}'}$ ; 当  $P_{f1} \leq$

$P_{cf1}$  时, 认为孔隙结构分布比例不变; 微裂缝的线密度变化可通过裂缝延展程度求得, 也可通过实验统计方法获得。

式(13)中:  $P_{cf1}$  为微裂缝开启压力, MPa;  $H$  为油层某一点深度, m;  $F_{\max}$ 、 $F_{\min}$  分别为最大与最小水平主应力梯度, MPa/m;  $\theta$  为裂缝走向与最大水平主应力夹角, °;  $d_{f1}$ 、 $d_{f1}'$  分别为微裂缝张启前、后的线密度, 条/m。

### 3.5 可动凝胶黏度特性方程

#### 3.5.1 黏度变化

与单纯聚合物驱和孔隙介质可动凝胶驱不同, 含裂缝低渗储层中可动凝胶在大裂缝中的触变性相对微裂缝内可进行忽略, 只考虑微裂缝内的黏度触变, 大裂缝内凝胶黏度此处只考虑随时间的变化。采用陈国交联调剖剂的黏度变化公式, 可动凝胶黏度与聚合物浓度、体系各组分浓度、pH 和成胶时间均有关<sup>[10]</sup>。

$$\mu_p(t) = \begin{cases} \mu_{poly}(C_p, C_g) \left(1 + \frac{C_a - C_{a,ref}}{C_{a, \max} - C_{a,ref}}\right)^A \left(\frac{t}{t_{get}}\right)^B, & t \leq t_{get} \\ \mu_{poly}(C_p, C_g) \left(1 + \frac{C_a - C_{a,ref}}{C_{a, \max} - C_{a,ref}}\right)^A, & t > t_{get} \end{cases} \quad (14)$$

式(14)中:  $C_p$ 、 $C_g$  分别为聚合物和交联剂的浓度,  $C_g = XC_p$ , mg/L;  $t$  为时间, min;  $t_{get}$  为成胶时间, min;  $C_{a, \max}$  为酸组分的最大注入浓度, mg/L;  $A$ 、 $B$  为交联函数的系数, 无因次;  $\mu_{poly}(C_p, C_g)$  为参考酸浓度  $C_{a,ref}$  下当聚合物、交联剂浓度分别为  $C_p$  和  $C_g$  时凝胶的黏粘度, mPa · s。  $t_{gel}$ 、 $C_{a, \max}$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $\mu_{poly}$  均由实验测定。

当超过一定黏度和驱替压力梯度时, 室内发现可动凝胶在微裂缝内将不再流动, 该临界条件主要受黏度的影响, 因此定义裂缝内可动凝胶的临界黏

度  $\mu_{pC}$ , 且满足

$$\mu_{p(t)} \geq \mu_{pC} \text{ 时, } v_{fp} = 0 \quad (15)$$

#### 3.5.2 微裂缝内可动凝胶的剪切流变性

只考虑微裂缝内的可动凝胶黏度剪切作用, 利用 Carreau-Yasuda 模型模拟孔隙介质内的剪切流变性<sup>[18]</sup>, 即

$$\mu_p = \mu_{\infty} + \frac{\mu_0 - \mu_{\infty}}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{\frac{1-n}{2}}} \quad (16)$$

式(16)中:  $\dot{\gamma}$  为剪应变速度, 即剪切率, s<sup>-1</sup>;  $\mu_0$ 、 $\mu_{\infty}$  分别为初始黏度和极限剪切黏度, mPa · s;  $\lambda$  为描述幂律流体剪切作用过渡区黏度变化的时间常数, s。

#### 3.5.3 渗透率降低系数

由于可动凝胶在裂缝内的吸附、捕集、滞留, 造成裂缝绝对渗透率, 该渗透率降低系数与体系浓度和体系性质有关。

$$R_k = 1 + \frac{(R_{k, \max} - 1)b_k C_p}{1 + c_k C_p} \quad (17)$$

参考崔英怀、吴行才等<sup>[4,11]</sup>的可动凝胶渗流模型研究, 渗透率降低系数亦可利用含油情况下的残余阻力系数进行表示。

$$R_k = \left(1 + \frac{a_k}{K}(1 + a_{s1}S_w + a_{s2}S_w^2)\right) \quad (18)$$

式(17)~(18)中:  $a_k$ 、 $b_k$ 、 $c_k$  为方程系数, 无因次;  $R_{k, \max}$  为最大渗透率降低系数, 无因次;  $a_{s1}$ 、 $a_{s2}$  分别为吸附方程和动力学捕集滞留方程中的系数, 无因次。

#### 3.5.4 孔隙度降低

在大量渗流数学模型研究中, 往往只考虑渗透率的损害, 而忽略了方程迭代中的孔隙度变化。可动凝胶在裂缝内同时会造成渗透率和孔隙度的降低, 对于孔隙度的降低可通过渗透率的降低系数进行体现, 也可通过裂缝的水力半径变化进行表示, 即

$$\phi_{t+1} = \phi_t \cdot R_k^{1/3} \text{ 或 } \phi_{t+1} = \phi_t \cdot \left(1 - \frac{e_{fj}}{2b_{fj}}\right)^2 \quad (19)$$

式(19)中:  $\phi_{t+1}$  为迭代方程中下一时刻的孔隙度, 小数;  $e_{fj}$  为由于吸附导致的裂缝  $fj$  流动半径的减小量<sup>[18]</sup>,  $e_{fj} = E + F \frac{C_{rp}}{\sqrt{G}}$ ,  $\mu\text{m}$ ;  $C_{rp}$  为单位岩石表面上聚合物组分的吸附量, m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>;  $G$  为孔隙形状因子(裂缝约为 0.25), 无因次;  $E$ 、 $F$  为方程拟合系数。

通过联立油、水、可动凝胶三相在多级裂缝和基质中的流动方程、质量守恒方程, 代入流固相的



辅助方程,建立得到微裂缝发育低渗储层可动凝胶渗流控制模型,通过数值离散化,并在迭代求解中进行微裂缝张启压力、可动凝胶黏度特性方程的数学判别,从而得到下一时刻多重介质各相流体压力—饱和度关系式.参考组分模型矩阵求解方法,综合压力—饱和度矩阵系数、初始边界条件,从而求解得到微裂缝发育低渗储层可动凝胶调驱后的流体饱和度再分布,揭示该类油藏多级裂缝窜流通道的液流转向调驱效果.

#### 4 结论

(1)裂缝性低渗特低渗油藏中,微裂缝这一孔隙结构可明显降低储层渗流阻力,在水驱开发后期,是导致油水井严重水窜的重要原因,进行可动凝胶在微裂缝的渗流研究,可深入认识该类储层深部调驱过程,为矿场调驱提供理论指导.实验发现,可动凝胶微裂缝渗流表现出幂律流动形态、临界压力梯度、缝宽的敏感性、粘滞吸附、再次水驱潜在重新窜流风险等特点;可动凝胶在微裂缝中的渗流压力梯度随注入初始黏度的增大、微裂缝缝宽的减小而急剧增加;宽裂缝是堵剂的优先注入通道.

(2)综合可动凝胶微裂缝渗流实验、均匀孔隙介质可动凝胶非线性渗流模型、双重介质渗流模型,尝试建立了微裂缝发育的低渗特低渗储层可动凝胶渗流数学模型,给出了基质、微裂缝、大裂缝中的可压缩水、油、可动凝胶三相流体的运动方程、质量守恒方程、辅助方程、微裂缝张启压力、可动凝胶黏度特性方程,考虑了低渗储层非线性渗透、可动凝胶裂缝优先流动、非牛顿流体微裂缝优先剪切、凝胶吸附对岩石孔渗的伤害、调驱过程微裂缝限制张启扩展等指标,尽可能贴近实际调驱矿场实际要求,为该类储层可动凝胶调驱动力学机制分析提供理论模型基础.

#### 参考文献

[1] 马涛,何建华,王海波,等.可动凝胶颗粒在储层中的封堵性能研究[J].胶体与聚合物,2015,33(1):14-16,19.  
[2] G. L. Lei, L. L. Li, H. A. Nasr El Din. New gel aggregates to improve sweep efficiency during waterflooding[J]. SPE

Reservoir Evaluation & Engineering, 2011, 14(1): 120-128.

- [3] A. H. Imqam, B. J. Bai, C. M. Xiong, et al. Characterisations of disproportionate permeability reduction of particle gels through fractures[C]//SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Adelaide: Society of Petroleum Engineers, 2014: 1-14.
- [4] 吴行才,朱维耀,马庆坤,等.可动凝胶体系非线性渗流特性及数学模型研究[J].石油钻采工艺,2006,28(5):42-45.
- [5] 马庆坤,朱维耀,高珉,等.可动凝胶体系渗流流变特性及其表征[J].石油学报,2007,28(5):85-88.
- [6] 郭建春,刘恒,曾凡辉.裂一缝变缝宽形态对压裂井长期产能的影响[J].中国石油大学学报(自然科学版),2015,39(1):111-115.
- [7] 杨米加,贺永年,陈明雄.裂隙岩体网络注浆渗流规律[J].水利学报,2001,46(7):41-46.
- [8] 舒刚.裂缝性地层钻井溢漏同存流动规律及模型研究[D].成都:西南石油大学,2012.
- [9] 刘慈群.幂律非牛顿流体渗流[J].大庆石油地质与开发,1990,9(3):52-57.
- [10] 陈国,赵刚,马远乐.聚合物交联调驱油数学模型[J].清华大学学报(自然科学版),2004,44(12):1606-1609.
- [11] 崔英怀,朱维耀,孙玉凯,等.可动凝胶体系非线性渗流数学模型[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2009,28(S):283-285.
- [12] 刘洋,李世海,刘晓宇.基于连续介质离散元的双重介质渗流应力耦合模型[J].岩石力学与工程学报,2011,30(5):951-959.
- [13] 黄朝琴,高博,王月英,等.基于模拟有限差分法的离散裂缝模型两相流动模拟[J].中国石油大学学报(自然科学版),2014,38(6):97-105.
- [14] 舒卫兵,许鹤华,万菊英,等.低渗透油藏毛细管压力动态效应的数值模拟研究[J].水动力学研究与进展,2014,29(2):189-196.
- [15] W. C. Lo, G. Sposito. Wave propagation through elastic porous media containing two immiscible fluids[J]. Water Resources Research, 2005, 41(2): 1-20.
- [16] 刘振宇,翟云芳,卓兴家,等.非牛顿流体在多孔介质中的非稳态流动[J].大庆石油学院学报,1995,19(4):18-21.
- [17] 吴忠宝,胡文瑞,宋新民,等.天然微裂缝发育的低渗透油藏数值模拟[J].石油学报,2009,30(5):727-730,734.
- [18] 孙传宗.聚合物驱微观渗流机理研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2009.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0114-04

# 不同提取方法对核桃壳色素的抗氧化性影响

易建华, 王留续, 董文宾\*, 杨 梅

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**利用超声辅助,分别以水、乙醇为提取剂,在最优工艺条件下提取核桃壳色素。以维生素 C 为对照,分别采取 4 种方法(总还原力、羟基自由基、DPPH 自由基、超氧阴离子自由基)对不同方法提取的核桃壳色素进行抗氧化活性的研究。结果表明:水提色素和醇提色素均有一定的抗氧化活性,在总还原力、羟基自由基、DPPH 自由基清除力上,醇提色素的抗氧化活性高于水提色素;两种色素对超氧阴离子自由基均没有清除能力。

**关键词:**核桃壳; 色素; 抗氧化; 自由基

**中图分类号:**TS202.3      **文献标志码:** A

## Effects of different extraction methods on antioxidant activity of walnut shell pigments

YI Jian-hua, WANG Liu-xu, DONG Wen-bin\*, YANG Mei

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

**Abstract:** Walnut shell pigments were extracted by water and ethanol with ultrasound-assistance under optimal conditions, respectively. Four methods (namely, total reducing power, hydroxyl free radical, DPPH free radical, superoxide anion radical) were used to investigate on the antioxidant activity of walnut shell pigments extracted by different methods and by taking V<sub>C</sub> as control. The results show that water extraction and ethanol extraction pigments have some antioxidant activity. Ethanol extracts have higher antioxidant activity than water extracts based on the total power, the hydroxyl radical scavenging, and DPPH radical scavenging; These pigments have no ability to scavenge superoxide anion radical.

**Key words:** walnut shell; pigments; antioxidant; radical

0 引言

核桃(walnut)又称胡桃,是陕西省的著名土特产之一。我国是核桃大国,资源丰富,由于对核桃的综合开发利用不够,只注重于核桃仁的利用,而忽略了核桃壳的开发。

目前,对废弃物核桃壳的研究利用很少,大部分仅仅局限在做成不同规格的核桃壳超细粉、高级

\* 收稿日期:2015-11-17

基金项目:陕西省科技厅农业科技攻关计划项目(2014K01-10-04)

作者简介:易建华(1971—),女,河南信阳人,副教授,研究方向:油脂与蛋白质化学

通讯作者:董文宾(1951—),男,陕西宝鸡人,教授,博士生导师,研究方向:天然产物化学, dongwb@sust.edu.cn

活性炭<sup>[1]</sup>、木质素及碳分子筛<sup>[2,3]</sup>,生产高附加值的产品几乎没有。

随着人们消费水平、健康意识的提高,消费者更倾向于天然产物,对化学合成产品的信任感降低<sup>[4]</sup>。从核桃壳中提取的色素,具有较好的稳定性和一定的耐光性<sup>[5]</sup>,可以作为天然食品添加剂和抗氧化剂,使废弃核桃壳变废为宝,开发本地区废弃资源,提高经济价值,延长核桃加工产业链。

本实验以废弃核桃壳为原料提取核桃壳色素,对不同方法提取的色素进行体外抗氧化活性研究,为核桃壳色素作为天然抗氧化剂提供一定的理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、仪器与设备

(1)材料:核桃壳,实验室废弃核桃壳,清洗,40℃下烘干,粉碎后过 80 目筛;试验用水,纯净水,陕西省玉冰泉饮品有限公司;LSA-21 树脂,西安蓝晓科技有限公司;磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、邻苯三酚,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇、铁氰化钾、三氯乙酸、三氯化铁、硫酸亚铁,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;3、5-二硝基水杨酸,化学纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;三羟甲基氨基甲烷,科昊生物工程有限公司;浓盐酸,西安圣亚实验设备有限公司;DPPH·自由基,优级纯,sigma 公司。

(2)仪器与设备:超声波清洗器,KQ 5200E 型,昆山市超声仪器有限公司;电子天平,BS 323 型、BS 224S 型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;旋转蒸发器,RE-52A 型,上海亚荣生化仪器厂;循环水式真空泵,SHZ-D(Ⅲ)型,巩义市予华仪器有限责任公司;可见分光光度计,WFI 7200 型,尤尼柯(上海)仪器有限公司;冷冻干燥机,FA-1A-50,上海比朗仪器公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 核桃壳色素的提取及初纯化

取处理好的粉碎成 80 目核桃壳粉末 5 g,以料液比 1:10 加入 60%乙醇,在 70℃下超声辅助提取(功率 200 W,频率 40 kHz)2 次,每次 40 min,过滤,合并滤液,浓缩,经树脂 LSA-21 纯化,冷冻干燥得到醇提核桃壳色素粉末。取核桃壳粉 5 g,料液比 1:20 加入蒸馏水,在 70℃下超声辅助提取(功率 160 W,频率 40 kHz)2 次,每次 40 min,以

下同上,得到水提核桃壳色素粉末。冷藏备用。

#### 1.2.2 核桃壳色素的抗氧化性测定方法

##### (1)总还原力的测定

采用普鲁士蓝法,当溶液中存在还原性物质时,在酸性条件下,铁氰化钾能够被还原成亚铁氰化钾,与铁离子反应形成普鲁士蓝,在 700 nm 有最大吸收峰。一般情况下,待测样品的吸光值越大,其还原力越大,抗氧化性就越强<sup>[6]</sup>。

根据李美利<sup>[7]</sup>的研究稍微改进,取 0.5 mL 不同浓度的样品于具塞试管中,加入 0.60 mL 0.2 mol/L pH 6.6 的 PBS 缓冲液,1.50 mL 的 1.0% 铁氰化钾溶液,漩涡震荡均匀,置于恒温水浴锅中,50℃,20 min,冷水快速冷却,加 3 mL 的 10% 三氯乙酸,混匀取上清液 3 mL,加 5 mL 蒸馏水、1 mL 0.1% 三氯化铁溶液,混匀,静置 10 min,在 700 nm 处测吸光度  $A_i$ 。以 1.50 mL 蒸馏水代替铁氰化钾溶液,做空白组,测吸光度  $A_j$ 。样品的总还原力即为  $A = A_i - A_j$ 。 $V_c$  作为对照品,总还原力即为  $A_x$ 。

##### (2)羟基自由基的清除能力测定

过氧化氢与  $Fe^{2+}$  反应生成  $\cdot OH$ ,加入具有清除能力的物质,能够与水杨酸竞争,使有色物质的生成量减少,有色物质在 510 nm 有最大吸收峰。通过  $\cdot OH$  清除能力的大小可以判断待测样品的抗氧化能力<sup>[8]</sup>。

对陈伟等<sup>[9]</sup>的测定方法稍微改动,取 1 mL 10 mmol/L 的硫酸亚铁溶液于具塞试管中,加入 2 mL 0.03% 的过氧化氢溶液,2 mL 不同浓度的样品,混匀、静置 10 min,加 2 mL 5 mmol/L 的水杨酸-乙醇溶液,在恒温水浴锅中,37℃,30 min,在 510 nm 处测吸光度  $A_i$ 。加样品,不加水杨酸-乙醇溶液为样品空白组,排除样品本身颜色的干扰,测吸光度  $A_j$ ;不加样品,加水杨酸-乙醇溶液为空白组,测吸光度  $A_0$ 。 $V_c$  作为对照组来比较效果。

$$\cdot OH \text{ 清除率 } \% = \left( 1 - \frac{A_i - A_j}{A_0} \right) \times 100\%$$

式中, $A_i$ :样品组,加样品和水杨酸的吸光度; $A_j$ :样品空白组,加样品,无水杨酸时色素的吸光度; $A_0$ :空白组,不加样品,有水杨酸时的色素吸光度。

##### (3)DPPH·清除能力测定

DPPH·自由基是一种稳定的自由基,在 517 nm 处有最大吸收峰,其 N 上的一个游离电子,使其乙醇溶液呈紫色。当加入抗氧化物质后,自由基被清除,溶液颜色发生显著变化,由紫色变为淡黄

色或者无色<sup>[10]</sup>。DPPH·的乙醇溶液的褪色程度与抗氧化剂的强弱呈正向关系,因此可以通过颜色褪去程度来判断物质的抗氧化能力。

根据王标诗<sup>[11]</sup>和李紫薇<sup>[12]</sup>等的研究稍微改动,取 2 mL 不同浓度的核桃壳色素于具塞试管中,与 50 mg/L DPPH·溶液混匀,避光放置 30 min,以相对应的溶剂为参比,在 517 nm 测吸光度  $A_i$ 。取 2 mL 不同浓度的样品于具塞试管中,与 2 mL 无水乙醇混匀,避光放置 30 min,以相对应的溶剂为参比,在 517 nm 测吸光度  $A_j$ 。取 2 mL DPPH·溶液于具塞试管中,与 2 mL 无水乙醇混匀,避光放置 30 min,以无水乙醇为参比,在 517 nm 测吸光度  $A_0$ 。 $V_C$  作为对照组,用来比较色素的抗氧化效果。

$$\text{DPPH} \cdot \text{清除率} \% = \left( 1 - \frac{A_i - A_j}{A_0} \right) \times 100 \%$$

式中, $A_i$ :样品组,2 mL 样品+2 mL DPPH·溶液; $A_j$ :样品空白组,2 mL 样品+2 mL 无水乙醇; $A_0$ :空白组,2 mL DPPH·溶液+2 mL 无水乙醇。

#### (4) 超氧阴离子自由基清除能力测定

邻苯三酚在碱性条件下能够迅速自动氧化,释放出超氧阴离子( $O_2^{\cdot -}$ ),生成的中间产物在 420 nm 有最大吸收波长。当加入具有抗氧化性的物质后,能够与  $O_2^{\cdot -}$  发生反应,抑制邻苯三酚的自动氧化,使生成的有光吸收的中间产物减少<sup>[13]</sup>。通过  $O_2^{\cdot -}$  清除能力的大小可以判断待测样品的抗氧化化效果。

根据何华等<sup>[14]</sup>的研究稍微改动,取 4.5 mL 的 50 mmol/L Tris-HCl 缓冲液(pH 8.5)于具塞试管中,在 30 °C 下恒温 15 min,加 1 mL 不同浓度的样品,再加入 0.5 mL 的 25.0 mmol/L 邻苯三酚,混匀后 30 °C 下恒温反应 15 min,立即添加 2~3 滴 8 mol/L HCl 终止体系反应,以蒸馏水为参比,在 420 nm 测吸光值  $A_i$ 。加样品,不加邻苯三酚为样品空白组,测吸光度  $A_j$ ,用来排除样品自身颜色的干扰;不加样品,加邻苯三酚作为空白组,测吸光度  $A_0$ 。 $V_C$  作为对照组,比较核桃壳色素的抗氧化化效果。

$$O_2^{\cdot -} \cdot \text{清除率} \% = \left( 1 - \frac{A_i - A_j}{A_0} \right) \times 100 \%$$

式中, $A_i$ :样品组,加样品和邻苯三酚; $A_j$ :样品空白组,加样品,不加邻苯三酚; $A_0$ :空白组,不加样品,加邻苯三酚。

## 2 结果与讨论

### 2.1 核桃壳色素的总还原力测定

核桃壳色素总还原能力的测定,如图 1 所示。

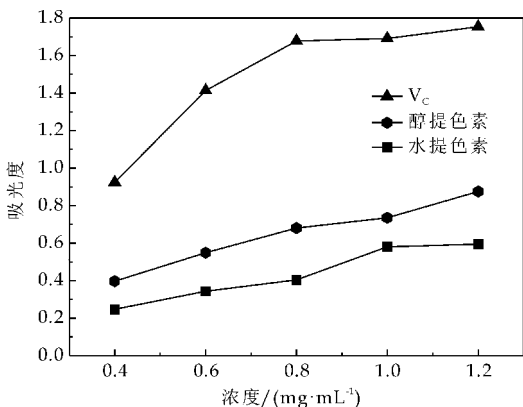


图 1 核桃壳色素的总还原力

由图 1 可以看出,核桃壳色素浓度在 0.4~1.2 mg/mL 范围内,随着浓度的升高,吸光值也逐渐升高,即表明核桃壳色素的总还原力随着浓度的升高而增强。 $V_C$  的总还原能力与其浓度也是呈正相关关系。图 1 同时表明, $V_C$  的抗氧化性最强,其次是醇提核桃壳色素,最后是水提核桃壳色素。

### 2.2 羟基自由基清除能力测定

羟基自由基( $\cdot OH$ )是氧化能力很强的自由基,可以通过电子转移,夺取氢原子和一系列的氧化反应,可以加速糖类、蛋白质、脂类的氧化<sup>[15]</sup>。过多的  $\cdot OH$  具有很大的危害性,清除多余的  $\cdot OH$  具有重要的意义。实验发现,核桃壳色素对  $\cdot OH$  具有很好的清除效果,如图 2 所示。

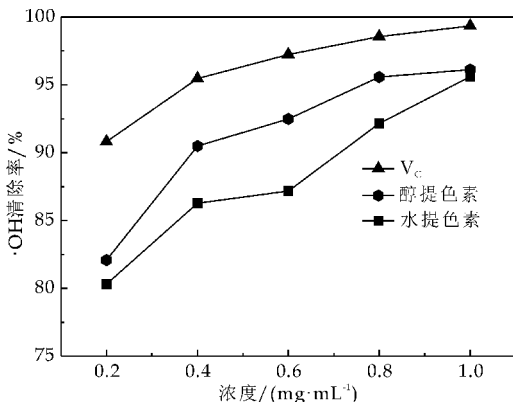


图 2 核桃壳色素对  $\cdot OH$  清除作用

从图 2 可以看出,醇提和水提核桃壳色素浓度在 0.2~1.0 mg/mL 范围内,随着浓度的升高, $\cdot OH$  清除能力逐渐增强。在 1.0 mg/mL 时,醇提色素和水提色素的  $\cdot OH$  清除力分别能达到 96.13% 和 95.60%,和  $V_C$  的清除能力几乎相当。 $\cdot OH$  清除能力整体效果为  $V_C >$  醇提色素  $>$  水提色素。



2.3 DPPH·清除能力测定

由图 3 可知,V<sub>c</sub>、醇提和水提核桃壳色素三者对 DPPH· 的清除能力具有明显的差异.

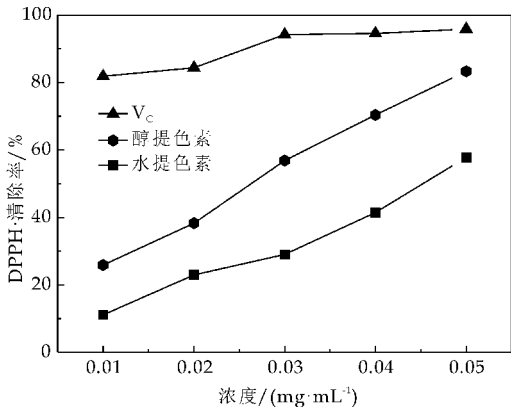


图 3 核桃壳色素对 DPPH· 清除作用

从图 3 可以看出,随着浓度的升高,三者对 DPPH· 的清除能力也随之增强.在 0.01~0.05 mg/mL 范围内,DPPH· 的清除能力大小为 V<sub>c</sub>>醇提色素>水提色素.在浓度为 0.05 mg/mL 时,醇提核桃壳色素对 DPPH· 的清除力能达到 83.31%,而水提核桃壳色素仅有 57.80%.因此在实际应用方面,醇提色素要比水提色素具有更好的利用价值.

2.4 超氧阴离子自由基清除能力测定

实验表明,浓度在 0.2~1.0 mg/mL 之间,V<sub>c</sub>的清除能力与其是正相关关系,但是醇提和水提核桃壳色素均对 O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 没有清除作用(数据略).实验结果同胡博路等<sup>[16]</sup>的实验结果是一致的.

3 结论

实验结果表明,醇提和水提核桃壳色素均有一定的抗氧化能力.在总还原力、·OH 清除和 DPPH· 清除能力上,醇提核桃壳色素均要比水提核桃壳色素效果好,尤其是在对 DPPH· 清除方面.醇提和水提核桃壳色素对 O<sub>2</sub><sup>-</sup>· 均没有清除效果,则核桃壳色素的抗氧化能力可能主要通过·OH 的清除来实现的.本实验主要是对不同方法提取的核桃壳色素的抗氧化活性进行了初步的探

究,而对核桃壳色素的具体成分及其化学性质尚不明确,因此有待进一步研究.

参考文献

[1] Mathias E V, Halkar U P. Speration and characterization of lignin compounds from the walnut shell oil using preparative TLC,GC-MS and HNMR[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2004,71(2):515-524.

[2] Xu S,Guo S,Jiang S. Carbon molecular sieves from walnut shells[J]. Fuel Science & Technology International,1996,14(10):1 447-1 459.

[3] Hu Z, Vansant E F. Carbon molecular sieves produced from walnut shell[J]. Carbon,1995,33(5):561-567.

[4] 汪秋安.天然抗氧化剂及其在食品中的应用[J].粮油食品科技,2000,8(1):33-35.

[5] 李维莉,马银海,刘增康,等.核桃壳棕色素的提取及性质研究[J].食品科学,2008,29(12):339-341.

[6] 郭春梅,武荣兰,封 顺,等.香青兰多糖的提取、测定及其活性氧自由基的清除作用[J].食品与发酵工业,2005,31(3):129-132.

[7] 李美利.苹果汁中多酚氧化褐变及其产物理化特性研究[D].西安:陕西科技大学,2014.

[8] 孙红男,孙爱东,陈 健.体外化学模拟体系中苹果多酚抗氧化及清除亚硝酸根离子活性的研究[J].食品工业科技,2011,32(11):79-83.

[9] 陈 伟,孟宪军,赵满玲.不同方法测定玫瑰花红色素抗氧化性[J].食品科学,2008,29(1):273.

[10] 韦献雅,殷励琴,钟 诚,等.DPPH 法评价抗氧化活性进展[J].食品科学,2014,35(9):317-322.

[11] 王标诗,王文青,麦洁明,等.火龙果果皮色素的提取及其抗氧化活性的研究[J].食品工业科技,2012,33(5):234-238.

[12] 李紫薇,欧阳艳,贾风勤,等.野酸梅皮色素抗氧化活性研究[J].食品科学,2011,32(6):269-271

[13] 弓晓峰,谢明勇,陈 奕.黑灵芝与赤灵芝提取物的抗氧化作用比较[J].食品科学,2006,27(4):44-47

[14] 何 华,李先宽,丁 璞,等.五味子红色素抗氧化活性[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(18):140-143.

[15] 吴生满,李春花.大黄提取物对羟基自由基的清除效果研究[J].青海大学学报(自然科学版),2004,22(3):67-69.

[16] 胡博路,杭 瑚.核桃壳抗氧化作用的研究[J].中国油脂,2007,27(2):22-23.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0118-05

# 10 株益生菌益生特性的比较研究

吕嘉枋, 闫亚梅, 王霄鹏, 李文娟, 杜冰

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**选用 10 株益生菌对其耐胆盐、降胆固醇和降甘油三酯的益生特性进行了比较研究,并选用蔬菜培养基测定发酵过程中 10 株益生菌的活菌数变化,筛选出增菌效果明显的 7 株益生菌,研究发酵过程中的总酸、SOD 酶和亚硝酸盐含量变化.结果表明:在胆盐浓度为 0.3%时,LC、LP 和 LGG 的存活率均大于 30%,LB、LC、LGG、LP、LCP 和 EF 对胆固醇的降解能力依次为 45.63%、48.13%、30.63%、23.16%、20.63%、16.88%,LB、LC、LR、Bb-12 和 EF 对甘油三酯的降解能力依次为 23.06%、16.72%、44.60%、31.08%、22.90%;ST、Bb-12 和 EF 的活菌数在 10<sup>7</sup>cfu/mL 以下,其余 7 株的活菌数都达到 10<sup>8</sup>cfu/mL;分别接入 7 株益生菌发酵 24 h 时酸度在 0.4%~0.8%之间,LCP 和 LA 在发酵过程中产生 SOD 酶,活力达到 189.09 U/mL,添加 LB、LP、LC、LA 和 LGG 亚硝峰消失,发酵 48 h 后亚硝酸盐的含量低于 0.2 mg/kg.

**关键词:**益生菌;益生特性;蔬菜;SOD 酶

**中图分类号:**TS201.3      **文献标志码:**A

## Comparative study on probiotic properties of 10 strains probiotics

LV Jia-li, YAN Ya-mei, WANG Xiao-peng, LI Wen-juan, DU Bing

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

**Abstract:**10 strains of selected probiotics are studied with their probiotic properties such as bile salt tolerance, degradation of cholesterol and triglyceride. Then the viable number of probiotics are detected when they are fermented in vegetable cultivation. On the basis of this, 7 strains of probiotics which have significant growth-promoting effect are pick up and used for investigating the change of total acid,SOD enzyme and nitrite content. The result shows that the survival rate of LC,LP and LGG are more than 30%,when bile salt concentration was 0.3%,the degrading ability of cholesterol in LB,LC,LGG,LP,LCP,and EF bacteria are 45.63%,48.13%,30.63%,23.16%,20.63% and 16.88%,the degradation ability of triglyceride for 5 strains probiotics containing LB,LC,LR,Bb-12 and EF are followed by 23.06%,16.72%,44.6%,31.08%,22.9%;the viable counts of St,Bb-12 and EF is less than 10<sup>7</sup> cfu/mL,on the contrary,the viable number of other 7 strains reach to 10<sup>8</sup> cfu/mL;the total acid content of 7 strains bacteria are between 0.4% and 0.8% after fermenting for 24 hours;LCP

\* 收稿日期:2015-11-28  
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2011KTCQ03-08)  
作者简介:吕嘉枋(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:应用微生物学

and LA produce SOD enzyme in the fermentation process,the activity of SOD enzyme finally achieves 189.09 U/mL,the nitrite peak will disappear when adding LB,LP,LC,LA and LGG,the nitrite content is lower than 0.2 mg/kg after 48 hours.

**Key words:**probiotics; probiotic properties; vegetables; SOD enzyme

# 0 引言

益生菌是指当摄入一定数量后,能以活菌状态到达胃肠道的单一或特定微生物的混合物,它作为促进机体健康的有益菌<sup>[1-3]</sup>,具有促进营养物质的消化吸收、降低胆固醇、抑制癌细胞生长等功能<sup>[4-6]</sup>.

目前国内外学者对益生菌益生特性的研究显得非常活跃.陈路清、李青青等<sup>[7]</sup>测定了实验室保藏 9 株食品级双歧杆菌体外降胆固醇的能力以及耐酸、耐胆盐和细胞粘附的益生特性<sup>[8]</sup>;郭志华、杨洪<sup>[9]</sup>选取从藏灵菇中分离的 2 株乳酸菌研究了其耐热、耐胆盐等益生特性.

林晓姿、梁璋成等<sup>[10]</sup>以自选植物乳杆菌 R23 和干酪乳杆菌 R35 为目标菌,以德氏乳杆菌保加利亚亚种 6045 为对照菌,考察各菌对模拟胃液酸度和肠道胆盐的抗逆性以及凝集能力、表面疏水性等黏附性能,评价其发酵液对超氧阴离子和羟基自由基的清除能力等体外抗氧化功能.然而,关于益生菌降解甘油三酯的能力以及产 SOD 酶的能力的研究比较少,同时益生菌的益生特性研究不是很全面.

本论文选用 10 株益生菌对其耐胆盐、降胆固醇和降甘油三酯的益生特性进行了比较研究,并选用蔬菜培养基研究了发酵过程中 10 株益生菌的活菌数变化,筛选出增菌效果明显的 7 株益生菌,研究了它们在发酵过程中蔬菜培养基的总酸、SOD 酶和亚硝酸盐含量变化.为益生菌益生特性的研究以及功能性食品的开发提供理论依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 原材料与试剂

#### 1.1.1 原材料

黄瓜,胡萝卜,山药,白萝卜,莲花白,小白菜,小青菜,油麦菜,芹菜,湖北庄农贸市场提供.

#### 1.1.2 菌种

保加利亚乳杆菌(*Lactobacillus bulgaricus* 简称 LB),嗜酸乳杆菌(*Lactobacillus acidophilus* 简称 LA),植物乳杆菌(*Lactobacillus Plantarum* 简称 LP),乳双歧杆菌(*Bifidobacterium animalis*

*subsp. lactis* Bb-12 简称 Bb-12),鼠李糖乳杆菌(*Lactobacillus rhamnosus* 简称 LGG),副干酪乳杆菌(*Lactobacillus paracasei* 简称 LCP),粪链球菌(*Enterococcus faecalis* 简称 EF),嗜热链球菌(*Streptococcus thermophilus* 简称 ST),干酪乳杆菌(*Lactobacillus casei* 简称 LC),罗伊氏乳杆菌(*Lactobacillus reuteri* 简称 LR),由陕西科技大学食品与生物工程学院微生物研究室提供.

#### 1.1.3 试剂

N-1-萘乙二胺盐酸盐(分析纯)天津市科密欧化学试剂有限公司;亚硝酸钠(分析纯)天津市红岩化学试剂厂;冰醋酸(分析纯)西安三浦精细化工厂;胆固醇(分析纯),蔗糖酯(分析纯),胆固醇试剂盒和甘油三酯试剂盒 长春汇力生物技术有限公司;猪胆盐 北京奥博星生物技术有限公司;超氧化物歧化酶(SOD 酶)试剂盒 南京建成科技有限公司.

### 1.2 仪器与设备

B203LEDR 型生物显微镜:重庆奥特光学仪器有限公司;AC-0629 型普通光学显微镜:重庆光学仪器有限公司;DS-1 型高速组织捣碎机:上海标本模型厂;DHP9080 型电热恒温培养箱:上海佳胜实验设备有限公司;LS-C50L 型立式压力蒸汽灭菌锅:江阴滨江医疗设备厂;UV-2600 型紫外可见分光光度计:尤尼柯仪器有限公司;冷冻离心机:安徽中科中佳科学仪器有限公司;上海仪电科学仪器股份有限公司.

### 1.3 培养基

(1)MRS 培养基:蛋白胨 10 g,牛肉膏 5 g,柠檬酸二胺 2 g,牛肉膏 10 g,葡萄糖 20 g,Tween-80 1 mL,乙酸钠 5 g,磷酸氢二钾 2 g,硫酸镁 0.58 g,硫酸锰 0.25 g,蒸馏水 1 000 mL,pH 值 6.0,在 121 ℃灭菌 20 min.

(2)胆固醇(TC)培养基:准确称量 0.1 g 胆固醇于小烧杯,加入 1 mL Tween-80,0.1 g 蔗糖酯,搅拌均匀后加入 5.0 mL 冰乙酸,边加热边搅拌至充分溶解,超声处理 15 min 后再加入 MRS 培养基中,边加边搅拌,使胆固醇浓度为 0.1 mg/mL,然后加入 0.2%巯基乙酸钠,调 pH 值为 6.0,121 ℃

灭菌 15 min.

(3)甘油三酯(TG)培养基:将 Tween-80 与猪油按 1:5 比例混合,边加热边搅拌至充分溶解,保温 5 min 后乳化,得到甘油三酯胶束.按 6%的比例将甘油三酯胶束加入 MRS 培养基中,边加边搅拌,然后加入 0.2% 巯基乙酸钠,调 pH 值为 6.0,121 ℃ 灭菌 15 min.

(4)蔬菜培养基:小白菜 30 g,小青菜 30 g,油菜菜 30 g,清洗、切段后,使蔬菜和水比例为 1:1,用高速组织捣碎机打浆,过 40 目筛,添加 10 g 玉米淀粉,105 ℃ 条件下灭菌 15 min,冷却后备用.

1.4 实验方法

1.4.1 10 株益生菌对胆盐的耐受能力<sup>[11]</sup>

将不同浓度的猪胆盐加入到 MRS 培养基中,按 1%的量接种后在最适温度下培养 48 h,以未加入胆盐的培养基作为对照,用分光光度计在 600 nm 处测量 OD 值.

1.4.2 10 株益生菌对胆固醇的降解能力<sup>[12]</sup>

将 10 株益生菌接种到胆固醇培养基后在最适温度下培养 48 h,每隔 6 个小时测定 TC 降解量,以不含 TC 为对照,将培养基 5 000 r/min 离心 10 min,用胆固醇试剂盒测定 TC 的量.

1.4.3 10 株益生菌对甘油三酯的降解能力<sup>[13]</sup>

将 10 株益生菌接种到甘油三酯培养基后在最适温度下培养 48 h,每隔 6 个小时测定 TG 降解量,以不含 TG 为对照,将培养基 5 000 r/min 离心 10 min,用甘油三酯试剂盒测定 TG 的量.

1.4.4 10 株益生菌发酵过程中的活菌数变化<sup>[14]</sup>

将 10 株益生菌(保加利亚乳杆菌、嗜酸乳杆菌、植物乳杆菌、乳双歧杆菌、鼠李糖乳杆菌、副干酪乳杆菌、粪链球菌、嗜热链球菌、干酪乳杆菌、罗伊氏乳杆菌)分别接种在蔬菜培养基中,测定发酵过程中的活菌数变化,优选出生长较好的益生菌.

1.4.5 7 株益生菌发酵过程中总酸变化

将 7 株生长较好的益生菌(保加利亚乳杆菌、嗜酸乳杆菌、植物乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、副干酪乳杆菌、干酪乳杆菌、罗伊氏乳杆菌)分别接种在蔬菜培养基中,在 0 h、8 h、16 h、24 h、32 h、40 h、48 h 发酵过程中测定总酸变化.

1.4.6 7 株益生菌发酵过程中 SOD 酶的活性变化<sup>[15]</sup>

将 7 株生长较好的益生菌(保加利亚乳杆菌、嗜酸乳杆菌、植物乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、副干酪乳杆菌、干酪乳杆菌、罗伊氏乳杆菌)分别接种在蔬菜

培养基中,在 0 h、8 h、16 h、24 h、32 h、40 h、48 h 发酵过程中测定 SOD 酶的活性变化.

1.4.7 7 株益生菌发酵过程中亚硝酸盐含量变化

将 7 株生长较好的益生菌(保加利亚乳杆菌、嗜酸乳杆菌、植物乳杆菌、鼠李糖乳杆菌、副干酪乳杆菌、干酪乳杆菌、罗伊氏乳杆菌)分别接种在蔬菜培养基中,在 0 h、8 h、16 h、24 h、32 h、40 h、48 h 发酵过程中测定亚硝酸盐含量变化.

1.5 测定方法

- (1)胆固醇含量测定方法:胆固醇试剂盒.
- (2)甘油三酯含量测定方法:甘油三酯试剂盒.
- (3)活菌数测定方法:高层琼脂柱计数.
- (4)总酸测定方法:酸碱滴定法.
- (5)SOD 酶活力的测定方法:试剂盒(羟胺法).

(6)亚硝酸盐含量测定方法<sup>[16,17]</sup>:盐酸萘乙二胺法 GB/T 5009.33-2010.

2 结果与讨论

2.1 10 株益生菌对胆盐的耐受能力

胆汁盐具有抗菌性,乳杆菌被食入后菌体要能够抵抗胆汁盐,菌种对胆盐的耐受性是衡量益生菌的重要指标<sup>[18]</sup>.对 10 株益生菌进行了胆盐耐受性测试,由图 1 可知,当胆盐浓度为 0.1% 时,LB、LC、LP、LCP 和 LGG 的菌种存活率范围在 37%~88% 之间,在胆盐浓度为 0.3% 时,LC、LP 和 LGG 的菌种存活率均大于 30%;随着胆盐浓度的增加,菌的存活率逐渐下降,胆盐浓度为 0.4% 时,LC、LP 和 LGG 的菌种存活率在 30% 左右,其它 7 种菌的存活率低于 5%.

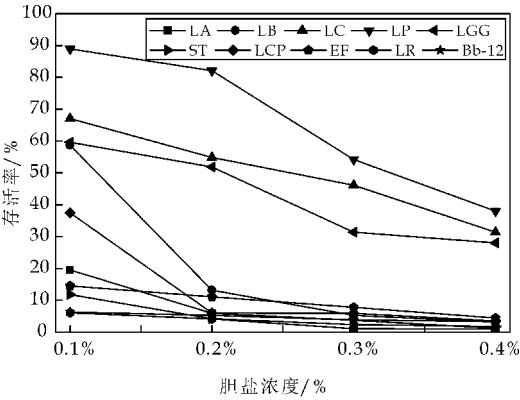


图 1 10 株益生菌对胆盐的耐受能力

2.2 10 株益生菌对胆固醇的降解能力

对 10 株益生菌进行体外胆固醇降解实验.由图 2 可知,随着时间的增加,菌株对胆固醇的降解



量逐渐增加, LB、LC、LGG、LP、LCP 和 EF 5 种益生菌降解胆固醇效果较好, 分别为 45.63%、48.13%、30.63%、20.80%、20.63%、16.88%; 其中, LC 对胆固醇的降解能力显著高于其他菌株, 达到 45.60  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , LA、LR 和 Bb-12 对胆固醇的降解能力在 5% 左右, 降解能力比较差。

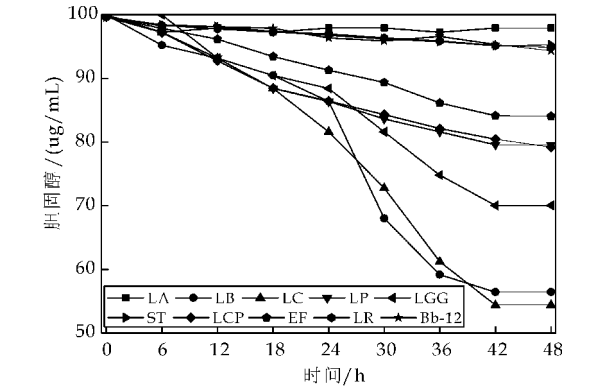


图 2 10 株益生菌对胆固醇的降解能力

2.3 10 株益生菌对甘油三酯的降解能力

对 10 株益生菌进行体外甘油三酯的降解实验. 由图 3 可知, 随着时间的增加, 菌株对甘油三酯的降解量逐渐增加, LB、LC、Bb-12、LR 和 EF 降解甘油三酯效果较好, 分别为 23.06%、16.72%、31.08%、44.6%、22.9%, 其中, LR 对甘油三酯的降解能力显著高于其他菌株, 达到 1.66  $\text{mg}/\text{mL}$ , LA、LP、LGG、ST 和 LCP 降解甘油三酯的能力比较差, 降解能力在 5%~10% 之间。

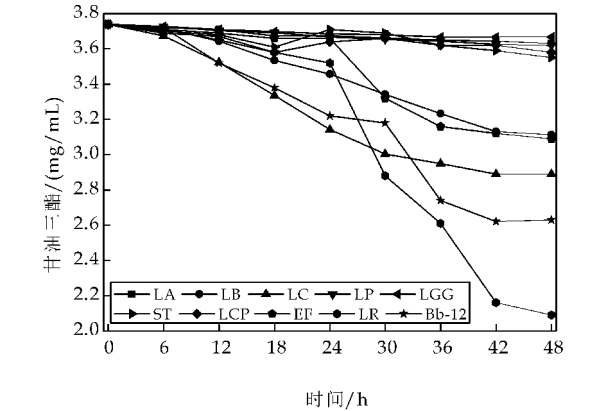


图 3 10 株益生菌对甘油三酯的降解能力

2.4 10 株益生菌发酵过程中的活菌数变化

由图 4 可知, 10 种益生菌在蔬菜培养基中均能生长, 嗜酸乳杆菌、植物乳杆菌和罗伊氏乳杆菌在稳定期生长最好, 活菌数达到  $10^9$  cfu/mL, 嗜酸乳杆菌在 24 h 达到稳定期, 植物乳杆菌和罗伊氏乳杆菌在 48 h 达到稳定期, 保加利亚乳杆菌、干酪乳杆菌、副干酪乳杆菌和鼠李糖乳杆菌在稳定期时

生长情况较好, 活菌数均在  $5 \times 10^8 \sim 9.9 \times 10^8$  cfu/mL, 4 种菌均在 48 h 达到稳定期; 嗜热链球菌和粪链球菌生长情况较差, 活菌数为  $10^7$  cfu/mL, 乳双歧杆菌在稳定期时生长情况最差, 活菌数在  $1 \times 10^6 \sim 9 \times 10^6$  cfu/mL 之间, 选取保加利亚乳杆菌、植物乳杆菌、干酪乳杆菌、副干酪乳杆菌、嗜酸乳杆菌、鼠李糖乳杆菌和罗伊氏乳杆菌进行下一步实验。

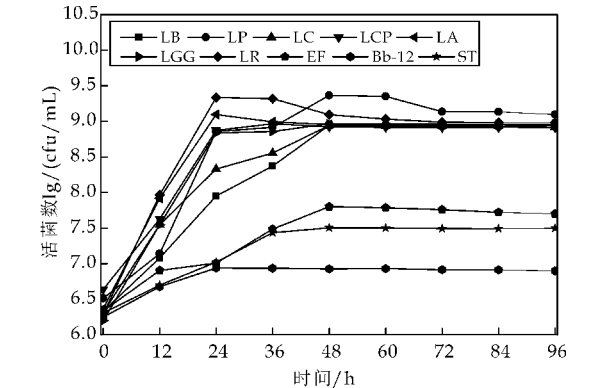


图 4 10 株益生菌发酵过程中的活菌数变化

2.5 7 株益生菌发酵过程中总酸变化

由图 5 可知, 以不添加益生菌作为空白, 分别向蔬菜培养基中添加 7 株益生菌, 测定发酵过程中的总酸变化. 发酵过程中接菌比不接菌的总酸含量要高, 发酵 48 h 时空白组蔬菜培养基的总酸含量为 0.1%, 添加嗜酸乳杆菌的总酸含量达到 0.92%, 添加干酪乳杆菌的蔬菜培养基总酸含量达到 0.78%, 添加其它几株菌的蔬菜培养基总酸含量在 0.4%~0.6% 之间。

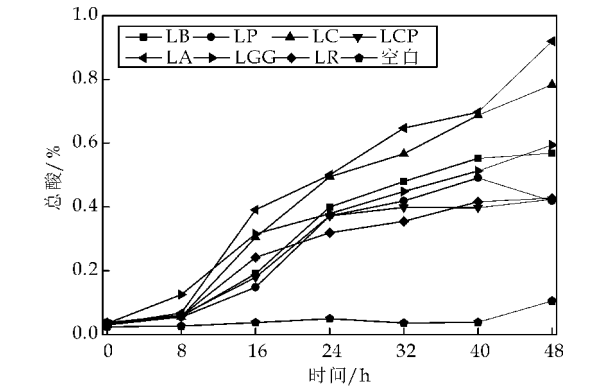


图 5 7 株益生菌发酵过程中的总酸变化

2.6 7 株益生菌发酵过程中 SOD 酶的活性变化

由图 6 可知, 以不添加益生菌作为空白, 分别向蔬菜培养基中添加 7 株益生菌, 测定发酵过程中的 SOD 酶变化. 发酵 0 h 时 SOD 酶的活力为 127.87 U/mL, 发酵 24 h 时 SOD 酶的活力达到 153.27 U/mL, 在继续发酵过程中 SOD 酶的活力

开始下降,发酵 48 h 时为 128.29U/mL,而添加副干酪乳杆菌和嗜酸乳杆菌的蔬菜培养基中 SOD 酶的活力最终达到 189.09 U/mL,而且这 2 种菌在发酵过程中会产生较多的 SOD 酶,罗伊氏乳杆菌发酵过程中几乎不产 SOD 酶,添加其它几株益生菌的蔬菜培养基中 SOD 酶的变化与空白组相比差别不大。

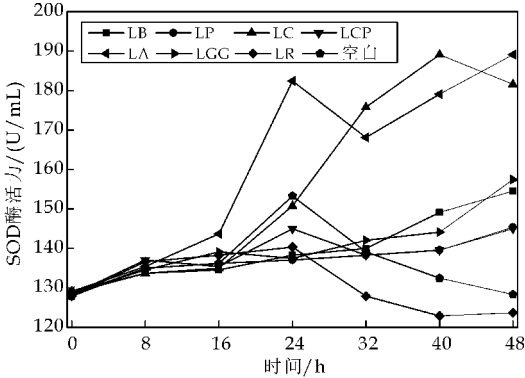


图 6 7 株益生菌发酵过程中的 SOD 酶变化

2.7 7 株益生菌发酵过程中亚硫酸盐含量变化

由图 7 可知,以不添加益生菌作为空白,分别向蔬菜培养基中添加 7 株益生菌,测定发酵过程中的亚硝酸盐含量变化。不接菌时发酵 40 h 出现亚硝酸峰,亚硝酸盐含量达到 19.40 mg/kg,接入不同益生菌亚硝峰提前至 16~24 h 之间,罗伊氏乳杆菌降解亚硝酸的能力相对较差,亚硝峰为 11.24 mg/kg,保加利亚乳杆菌、植物乳杆菌、干酪乳杆菌、嗜酸乳杆菌和鼠李糖乳杆菌降解亚硝酸盐的能力较强,亚硝峰消失,整个发酵过程中亚硝酸盐含量低于 10 mg/kg,随着发酵时间的延长,亚硝酸盐的含量逐渐降低,最终低于 0.2 mg/kg。

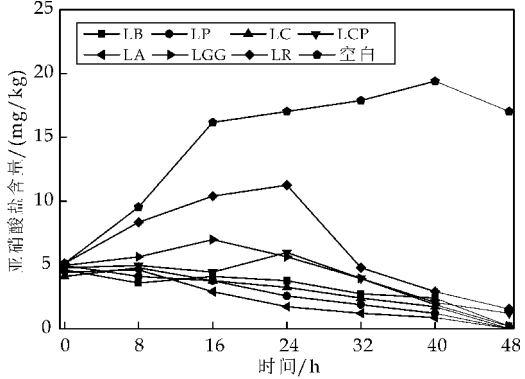


图 7 7 株益生菌发酵过程中的亚硝酸盐含量变化

3 结论

本论文选用 10 株益生菌对其耐胆盐、降胆固

醇和降甘油三酯的益生特性进行了比较研究,然后选用蔬菜培养基研究了发酵过程中 10 株益生菌的活菌数变化,筛选出增菌效果明显的 7 株益生菌,研究了它们在发酵过程中蔬菜培养基的总酸、SOD 酶和亚硝酸盐含量变化。结果表明:10 株益生菌都具有一定的益生功能,在胆盐浓度为 0.3% 时,LC、LP 和 LGG 的菌种存活率均大于 30%;LC 对胆固醇的降解能力显著高于其他菌株,达到 45.60  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;LR 对甘油三酯的降解能力显著高于其他菌株,达到 1.66 mg/mL;LB、LP、LC、LCP、LA、LGG 和 LR 的活菌数都达到  $10^8$  cfu/mL;接入不同益生菌发酵 24 h 时酸度在 0.4%~0.8% 之间, LCP 和 LA 在发酵过程中产生 SOD 酶,活力最终达到 189.09 U/mL,添加 LB、LP、LC、LA 和 LGG 亚硝峰消失,发酵 48 h 后,亚硝酸盐的含量低于 0.2 mg/kg,本实验为益生菌益生特性的机理研究奠定了一定的理论基础。

参考文献

[1] 谢明勇,熊 涛,关情倩. 益生菌发酵果蔬关键技术研究进展[J]. 中国食品学报,2014,14(10):1-9.

[2] Eric Banan Mwine Daliri,Byong H. Lee. New perspectives on probiotics in health and disease[J]. Food Science and Human Wellness,2015,449(2):56-65.

[3] 王 箬,吕嘉彬,辛 博,等. 西北地区泡菜中乳酸杆菌的生物学特性[J]. 中国调味品,2014,39(3):15-18.

[4] Xin Wang,Qinglong Wu,Kan Deng,et al. A novel method for screening of potential probiotics for high adhesion capability[J]. Journal of Dairy Science,2015,98(7):4 310-4 317.

[5] Charles M. A. P. Franza, Melanie Hucha, Julius Maina Mathara,et al. African fermented foods and probiotics [J]. International Journal of Food Microbiology, 2014, 190(3):84-96.

[6] Y. K. Lee. Effects of diet on gut microbiota profile and the implications for health and disease[J]. Biosci. Microbiota Food Health,2013,32(1):1-12.

[7] 陈路清,李青青,马彦廖,等. 体外筛选降胆固醇双歧杆菌实验[J]. 食品工业科技,2010,31(7):333-335,338.

[8] H. S. Lye,G. R. Rahmat Ali,M. T. Liong. Mechanisms of cholesterol removal by lactobacilli under conditions that mimic the human gastroin-testinal tract[J]. International Dairy Journal,2010,20(3):169-175.

[9] 郭志华,杨 洪. 分离自藏灵菇的乳酸菌的益生特性[J]. 食品与发酵工业,2013,39(1):151-154.

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0123-05

# 集胞藻 6803 基因组 DNA 提取方法的比较

陈雪峰, 焦文冬, 刘 宁, 马文锦, 孙玉姣

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**比较了 PVP 法、CTAB 法和 SDS 法对集胞藻 6803(*Synechocystis* sp. PCC6803)基因组 DNA 的提取效果,并采用紫外-可见分光光度计、琼脂糖凝胶电泳及 PCR 扩增检测基因组 DNA 质量.结果表明,三种方法均能提取到符合分子生物学要求的基因组 DNA,其中 SDS 法提取的 DNA 综合质量最高.以提取的基因组 DNA 为模板,以 sll0853 引物进行 PCR 扩增,三种方法均能扩增出目的条带,其中 CTAB 法及 SDS 法的条带更为清晰.

**关键词:**集胞藻 6803; 基因组 DNA 提取; PCR 扩增

**中图分类号:**Q781      **文献标志码:**A

## Comparative analysis of different DNA extraction protocols in *Synechocystis* 6803

CHEN Xue-feng, JIAO Wen-dong, LIU Ning, MA Wen-jin, SUN Yu-jiao

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

**Abstract:**PVP method,CTAB method and SDS method were used in this paper to obtained good quality DNA extracted from *Synechocystis* sp. PCC6803. And the DNA quality was tested by the ultraviolet spectrophotometer,Agarose gel electrophoresis and PCR amplification. The results shows that genomic DNA conform to the requirements of molecular biology can be extracted by those three methods,and SDS method was better than the others in terms of the value and yields of genomic DNA extraction. The PCR amplification of the *Synechocystis* genomic DNA extracted in different ways were studied with primer sll0853. Both of CTAB and SDS method can amplificate more clear bands than the PVP method.

**Key words:***Synechocystis* 6803; DNA extraction; PCR amplification

### 0 引言

集胞藻属于蓝藻门、蓝藻纲、色球藻目、色球藻科集胞藻属,是一种生活在淡水中的单细胞蓝藻.其光合作用与高等植物类似,即吸收光能转化成 CO<sub>2</sub> 和水,生成有机化合物并释放氧气,也能利用葡萄糖等物质进行异养生长<sup>[1]</sup>.

近年来,随着分子生物学技术的快速发展,集胞藻等一些研究较多的蓝藻已成为分子生物学和基因工程研究中的重要模式生物,广泛应用于异形胞的发育、光合作用、固氮作用和外源基因的表达

\* 收稿日期:2015-10-16

基金项目:国家自然科学基金青年项目(31401633);陕西科技大学国家基金后补助项目(2014XHBZ-10)

作者简介:陈雪峰(1964—),男,陕西宝鸡人,教授,博士生导师,研究方向:食品功能成分及生物技术

等方面的研究,并且越来越多的基因在蓝藻中都得到了表达<sup>[2-5]</sup>.集胞藻作为光合作用的模式生物,具有很高的光合效率.发状念珠藻是一种具有很高营养价值和经济价值的可食用丝状蓝藻,若将集胞藻的高光合作用系统转入食用发状念珠藻中并有效表达,得到具有高固碳功能的发状念珠藻,对于发状念珠藻人工培养、荒漠生态恢复、改善土壤性质和沙漠治理发挥着积极作用.

简单、快速地分离提取高质量的基因组 DNA 是进行分子生物学研究的基础,藻类基因组 DNA 的提取方法多与植物基因组 DNA 提取方法相同,但不同的藻类细胞中所含次生代谢产物的种类、含量不同,适合的提取方法也不同.

董学卫等<sup>[6]</sup>采用高盐法、CTAB 法、PVP 法和石英砂法 4 种方法对聚球藻 7002 基因组 DNA 进行提取并进行 PCR 扩增,结果表明 4 种方法均能提取到符合分子生物学要求的基因组 DNA,其中 PVP 法质量最高,石英砂法浓度最高,4 种方法提取到的基因组 DNA 均能扩增出理想条带;邵丽华等<sup>[7]</sup>比较并摸索了超声波和溶菌酶两种不同破壁方法对螺旋藻基因组 DNA 的提取效果的影响,结果表明两种破壁方法均可得到高质量、高得率的螺旋藻基因组 DNA,其中超声波法破壁不易掌控,而适当浓度的溶菌酶法可获得较理想的结果;杨泽民等<sup>[8]</sup>对金藻基因组 DNA 的提取方法进行了深入研究,结果表明,就球形棕囊藻而言,玻璃粉法是 4 种方法中最好的 DNA 提取方法,就绿色巴夫藻而言,从经济和方便考虑,以高盐法为最好.由于集胞藻细胞壁外有一层由多糖所组成的透明胶质,同时细胞内也含有多种蛋白及色素<sup>[9]</sup>,高质量的藻类基因组 DNA 较难提取,目前有关藻类基因组 DNA 的提取的文章报道较少,集胞藻基因组 DNA 的提取的文章还未见报道.

本实验选取 PVP 法、SDS 法和 CTAB 法 3 种常规提取植物基因组 DNA 的方法<sup>[10]</sup>分别用于集胞藻 6803 基因组 DNA 的提取,并采用紫外-可见分光光度计、琼脂糖凝胶电泳及 PCR 扩增检测基因组 DNA 质量.通过检测结果的比较,以期筛选出一种能够得到高质量、高产量的集胞藻 6803 基因组 DNA 的提取方法,为集胞藻分子生物学水平的进一步研究提供理论基础和技术支持.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试菌株、主要试剂及仪器

(1)供试菌株:集胞藻 6803(*Synechocystis* sp. PCC6803),购自中科院典型培养物保藏委员会淡水藻种库(FACHB).藻种采用 BG-11 培养基进行

培养,培养温度为 25 ℃,光照强度为 2 500 lx,光暗比为 12 h : 12 h,培养时间为 10 d.

(2)试剂:PCR 所用试剂均购自天根生化科技(北京)有限公司,引物购自上海生物工程技术服务有限公司.

(3)仪器:Eppendorf 5430 小型高速离心机(艾本德中国有限公司),CYCP-21DN 型电泳仪(北京六一仪器厂),UV-1100 紫外-可见分光光度计(上海美谱达有限公司),MyCycler Thermal Cycler 型 PCR 仪(北京伯乐生命科学发展有限公司),FR-980A 生物电泳成像分析系统(上海复日科技有限公司).

### 1.2 DNA 提取方法

取冷冻干燥后的集胞藻藻粉,于液氮中冷冻研磨后称取 0.1 g 置于离心管中,分别采用以下 3 种方法提取 DNA.提取的 DNA 均溶于 100  $\mu$ L TE 缓冲液中,并于 -20 ℃ 保藏以备后续使用.

#### 1.2.1 SDS 法

参考王景雪<sup>[11]</sup>的方法.先加入 800  $\mu$ L 预热(65 ℃)的 SDS 提取液至装有藻粉的离心管,65 ℃ 水浴 30 min,不时颠倒混匀;再加入 1/3 体积 KAC (5 M)混匀,冰浴 20 min 后离心 20 min(10 000 r/min,4 ℃);取上清液加入等体积预冷的氯仿:异丙醇(24 : 1),颠倒混匀,离心 5 min(12 000 r/min,4 ℃);取上清液加入等体积预冷的异丙醇,颠倒混匀至见丝状沉淀,-20 ℃ 静置 30 min 沉淀 DNA;离心 10 min(12 000 r/min,25 ℃)后,用 70%乙醇清洗沉淀两次,自然干燥.

SDS 法提取液:100 mM Tris-HCl(pH 8.0),500 mM NaCl,50 mM EDTA (pH8.0),20% SDS,10 mM  $\beta$ -巯基乙醇.

#### 1.2.2 PVP 法

参考 C. S. Kim<sup>[12]</sup>的方法.液氮冷冻研磨时加入适量  $\beta$ -巯基乙醇(1% V/V),加入 800  $\mu$ L PVP 提取液至装有藻粉的离心管,充分混匀并于室温下温育 1 h,期间上下颠倒数次;再依次加入 PVP(终浓度达到 6%)及 1/2 倍体积  $\text{NH}_3\text{AC}$ (7.5 M)并充分混匀,冰浴 30 min 后离心 10 min(10 000 r/min,4 ℃);取上清液加入等体积预冷的异丙醇,于 -20 ℃ 下静置 30 min 沉淀 DNA;离心 10 min(10 000 r/min,4 ℃)后去上清,沉淀自然干燥后重悬于 500  $\mu$ L TE 缓冲液中,加入 2  $\mu$ L Rnase(1 mg/mL)并于 37 ℃ 温育 15 min;然后加入等体积氯仿:异戊醇(24 : 1)轻摇至乳白色,离心 5 min(10 000 r/min,4 ℃)后将上清液转移至新离心管中,重复至无蛋白质层出现;最后取上清液加入等体积预冷异丙醇,-20 ℃ 下静置 10 min 后离心,用



80%的乙醇清洗沉淀,自然干燥。

PVP 法提取液:200 mM Tris-HCl(pH 8.0), 250 mM NaCl, 25 mM EDTA (pH8.0), 0.5% SDS.

1.2.3 CTAB 法

参考杨泽民<sup>[8]</sup>的方法.先加入 800 μL CTAB 提取液(65℃预热)至装有藻粉的离心管,充分混匀并于 65℃水浴 1 h,期间上下颠倒数次;冷却至室温后加入预冷的氯仿:异丙醇(24:1),旋涡振荡 2 min,离心 10 min(12 000 r/min,4℃)后保留上清液,重复至无蛋白质层出现;然后取上清液加入 1/3 体积预冷的异丙醇,-20℃放置 30 min 后上下轻摇至出现白色絮状沉淀,离心 10 min(12 000 r/min,4℃)后保留沉淀,自然风干,然后用 75%的乙醇及 5 M 的醋酸钠清洗 1 次,75%乙醇及无水乙醇各清洗 1 次后自然干燥。

CTAB 法提取液:100 mM Tris-HCl(pH 8.0), 1.4 M NaCl, 10 mM EDTA (pH8.0), 2% CTAB, 2% β-巯基乙醇。

1.3 DNA 质量检测方法

1.3.1 紫外分光光度检测

取 50 μL 用不同方法提取的 DNA 样品补加去离子水至 4 mL,用紫外-可见分光光度计分别测量在 230 nm、260 nm、280 nm 的吸光度。

1.3.2 琼脂糖凝胶电泳检测

样品 DNA 在 0.8%琼脂糖凝胶、0.5×TBE 缓冲液、电压 4~5 V/cm,电泳 30 min,0.5 μg/mL EB 溶液中染色 20 min,凝胶成像系统观察并拍照,分析 DNA 质量。

1.3.3 PCR 扩增检测

为了进一步说明三种方法提取获得的高质量、高分子量的 DNA,利用引物 sl10853<sup>[1]</sup>(上海生物工程技术服务有限公司产品)对三种样品 DNA 模板进行 PCR 扩增.PCR 反应体系(25 μL)为:12.5 μL 2×Taq PCR MasterMix,正反引物上下游各 1.0 μL,DNA 模板 1.5 μL,补 ddH2O 至 25 μL;PCR 反应条件为:94℃预变性 2 min;94℃变性 20 s;67.5℃复性 25 s;72℃延伸 30 s,20 个循环;72℃延伸 2 min,4℃保温.扩增产物用 1.0%琼脂糖凝胶电泳进行检测,并用凝胶成像系统拍照。

2 结果与讨论

2.1 紫外分光光度计检测结果

核酸的嘌呤、嘧啶碱基环上的许多原子中都含有共轭双键,在 260 nm 处对紫外光有较强的吸收<sup>[13]</sup>.纯净 DNA 在 260 nm 处的吸收值与 280 nm

处吸收值的比值(OD 260/OD 280)约为 1.80,小于 1.80 说明提取的 DNA 中有蛋白质污染,大于 1.80 则说明提取的 DNA 中可能还有 RNA<sup>[14]</sup>;并且 OD 260 与 OD 230 的比值应大于 2.00,小于等于 2.00 说明可能残存核苷酸、氨基酸、酚类、有机溶剂、盐等小分子杂质<sup>[15]</sup>。

提取的集胞藻基因组 DNA 在 220~300 nm 处的紫外吸收光谱表明:三种方法提取的集胞藻基因组 DNA 在 260 nm 附近均有吸收峰(如图 1 所示).与 SDS 法及 PVP 法相比,CTAB 法提取的 DNA 260 nm/280 nm 的值为 1.820,260 nm/230 nm 的值为 2.097(如表 1 所示),说明 CTAB 法提取的 DNA 纯度高,蛋白质、酚类及多糖类杂质除去更为完全,残留的氯仿、乙醇等小分子成分最少.SDS 法提取的 DNA 260 nm/280 nm、260 nm/230 nm 的值分别为 2.125 和 2.097,说明该方法提取的 DNA 还残存 RNA,但小分子杂质去除的比较干净;而 PVP 法提取 DNA 260 nm/280 nm、260 nm/230 nm 的值分别为 1.701 及 2.199,说明 PVP 法提取的 DNA 中不仅存在蛋白质污染,还残留了大量小分子的杂质。

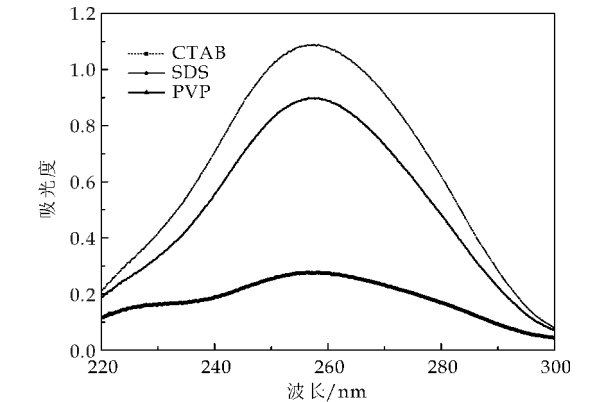


图 1 三种方法提取的集胞藻 6803 基因组 DNA 在 220~300 nm 下的吸光度

表 1 三种方法提取集胞藻 6803 基因组 DNA 结果比较

| 样品     | 颜色 | OD260<br>/OD280 | OD260<br>/OD230 | DNA 样品<br>浓度<br>/(μg/mL) |
|--------|----|-----------------|-----------------|--------------------------|
| CTAB 法 | a  | 1.820±n         | 2.097           | 608                      |
| PVP 法  | b  | 1.701±n         | 1.075           | 114                      |
| SDS 法  | b  | 2.125±n         | 2.199           | 424                      |

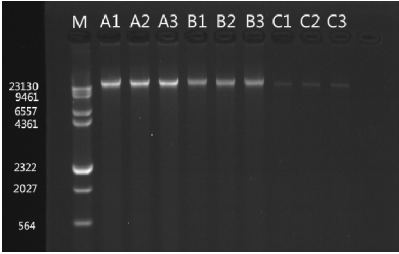
注:a 为白色;b 为淡黄色;n≤0.1

DNA 样品的浓度= OD260×DNA 稀释倍数×50(单位:μg/mL)<sup>[16]</sup>.三种方法提取的 DNA 样品的 OD260 值表明,不同方法提取的 DNA 产量不同.其中 CTAB 法提取的 DNA 浓度最高(608 μg/mL),SDS 法提取的 DNA 浓度较高(424 μg/mL),PVP 法提取的 DNA 浓度最小(114 μg/

mL).

2.2 琼脂糖凝胶电泳检测结果

将提取的基因组 DNA 进行琼脂糖凝胶电泳,以标准分子量 DNA Hind III 为参照物进行对照,基因组 DNA 均大于 23 kb,表明获得的是较大分子量的基因组 DNA(如图 2 所示),完整性较好,无明显的拖尾现象.

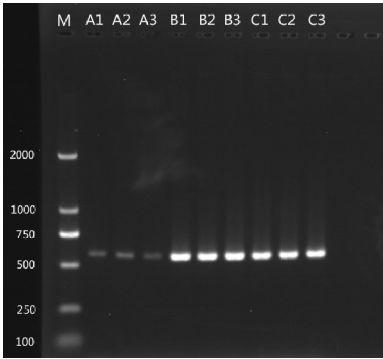


M 为 23 kb DNA Ladder;A 为 CTAB 法;B 为 SDS 法;C 为 PVP 法.

图 2 三种方法提取的集胞藻 6803 基因组 DNA 琼脂糖凝胶电泳图谱

2.3 PCR 检测结果

sll0853 引物的 PCR 扩增结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,用三种方法提取的基因组 DNA 在 500~750 bp 处均能扩增出与预期大小(561 bp)相符的条带.



M 为 Trans 2k DNA Maker;A 为 PVP 法;B 为 CTAB 法;C 为 SDS 法.

图 3 sll0853 引物的 PCR 扩增产物结果

3 结论

本实验从实用的角度出发,选择了三种植物常用的基因组 DNA 提取方法(SDS 法、CTAB 法和 PVP 法)提取集胞藻基因组 DNA,并对其质量进行了比较研究.综合 DNA 提取和 PCR 扩增结果,SDS 法及 CTAB 法提取的 DNA 质量好,产量高,该结果与张伟等人的研究结果相一致<sup>[17-19]</sup>.其中 CTAB 法对集胞藻提取的基因组 DNA 的质量和产量都略优于 SDS 法,这是由于 CTAB 提取缓冲

液对细胞的裂解能力强于 SDS 提取缓冲液,并且 CTAB 与酚-氯仿结合使用效果较好,更适用于含细胞壁及含多糖、酚类等多种次生代谢产物的细胞<sup>[9,20]</sup>.但 SDS 法较 CTAB 法操作步骤简单、温和,更适用于快速、大量的提取满足 PCR 实验要求的 DNA 样品,能够为后续进行高通量筛选提供可靠的技术支持. PVP 法虽然可以简单快速的提取到基因组 DNA,但其质量和产量均不太理想.由此可见,对于集胞藻,SDS 法是这三种方法中最经济、高效、安全的基因组 DNA 的提取方法.

参考文献

[1] 刘 欣.集胞藻 PCC6803 基因 sll0853 的初步研究[D].武汉:中南民族大学,2012.

[2] 席 超,王春梅,施定基.蓝藻基因工程应用研究进展[J].中国生物工程杂志,2010,35(3):105-111.

[3] 方 萍.集胞藻 PCC6803 中 sll1466 的基因工程研究[D].武汉:华中科技大学,2009.

[4] Yukako Hihara, Ayako Kamei, Minoru Kanehisa, et al. DNA microarray analysis of cyanobacterial gene expression during acclimation to high light[J]. The Plant Cell, 2001,13(5):793-806.

[5] Takeshima Y, Takatsugu N, Sugiura M, et al. High-level expression of human superoxide dismutase in the cyanobacterium anacystis nidulans 6301[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1994,91(21):9 685-9 689.

[6] 董学卫,李有志,何庆芳,等.聚球藻 7002 基因组 DNA 提取方法比较[J].北方园艺,2013(20):95-97.

[7] 邵丽华,于 涛,张晓嵘,等.螺旋藻基因组 DNA 制备方法的摸索与比较[J].科学技术与工程,2007,7(22):5 755-5 758.

[8] 杨泽民,章 群,谢数涛,等.金藻基因组 DNA 的提取与 PCR 扩增[J].生物学杂志,2008,26(1):60-63.

[9] 王永红.集胞藻 6803 封闭式光生物反应器混合营养培养及其生理学研究[D].上海:华东理工大学,2000.

[10] 易庆平,罗正荣,张青林,等.植物总基因组 DNA 提取纯化方法综述[J].安徽农业科学,2007,35(25):7 789-7 791.

[11] 王景雪,孙 毅,高 武,等.一种简便实用的植物总 DNA 提取方法[J].山西大学学报(自然科学版),2000,23(3):271-272.

[12] C. S. Kim, C. H. Lee, J. S. Shin, et al. A simple and rapid method for isolation of high quality genomic DNA from fruit trees and conifers using PVP[J]. Nucleic Acids Research, 1997,25(5):1 085-1 086.

[13] 彭秀玲,袁汉英,谢 毅,等.基因工程实验技术[M].长沙:湖南科学技术出版社,1997.

[14] 曹凯鸣.核酸化学导论[M].上海:复旦大学出版社,1991.

[15] 姜 泊.分子生物学常用实验方法[M].北京:人民军医出版社,1996.

[16] 李宪臻.生物化学[M].武汉:华中科技大学出版社,2008.

[17] 张伟,谢甫缙,曹 萍,等.大豆叶片 DNA 提取方法的比较研究[J].大豆科学,2007,26(1):60-65.

[18] 尚 啸,王 健,龚 胜,等.三色堇叶片 DNA 不同提取方法比较[J].湖北农业科学,2014,53(20):4 999-5 002.

[19] R. A. Ribeiro,M. B. Lovato. Comparative analysis of different DNA extraction protocols in fresh and herbarium

specimens of the genus dalbergia[J]. Genetics and Molecular Research,2007,6(1):173-187.

[20] 王 珍,方宜钧.植物 DNA 分离[J].分子植物育种,2003,1(2):281-288.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 106 页)

性渗流区的范围则不断增大,且储层中绝大区域属于非线性渗流区。

(2)在非线性特征较强的低渗透储层中,非线性渗流段对压力分布规律的影响不可忽略,应用分段模型能够精确描述低渗透储层在非线性渗透条件下的压力分布规律。

(3)与拟启动压力梯度模型相比,分段模型可以更准确地描述低渗透储层中的渗流规律;基于分段模型计算的压力波及范围相对较大,对合理开发井距的确定更为准确。

参考文献

[1] 陈民锋,李晓风,赵梦盼,等.启动压力影响下确定油藏有效动用半径[J].断块油气田,2013,20(4):462-465.

[2] 黄延章.低渗透油层渗流机理[M].北京:石油工业出版社,1998.

[3] 吕成远,王 建,孙志刚.低渗透砂岩油藏渗流启动压力梯度实验研究[J].石油勘探与开发,2002,29(2):86-89.

[4] 杨仁锋,姜瑞忠,刘世华,等.特低渗透油藏非线性渗流数值模拟[J].石油学报,2011,32(2):299-306.

[5] 时 宇,杨正明,黄延章.低渗透储层非线性渗流模型研究

[J].石油学报,2009,30(5):731-734.

[6] 杨正明,于荣泽,苏致新,等.特低渗透油藏非线性渗流数值模拟[J].石油勘探与开发,2010,37(1):94-98.

[7] 窦宏恩,杨 畅.低渗透油藏流体渗流再认识[J].石油勘探与开发,2012,39(5):633-640.

[8] 邓英尔,刘慈群.低渗透油藏非线性渗流规律数学模型及其应用[J].石油学报,2001,22(4):72-77.

[9] 姜瑞忠,杨仁锋,马勇新,等.低渗透油藏非线性渗流理论及数值模拟方法[J].水动力学研究与进展,2011,26(4):444-452.

[10] 杨清立,杨正明,王飞飞,等.特低渗透油藏渗流理论研究[J].钻采工艺,2007,30(6):52-54.

[11] 计秉玉,何应付.基于低速非达西渗流的单井压力分布特征[J].石油学报,2011,32(3):466-469.

[12] 时佃海.低渗透砂岩油藏平面径向渗流流态分布[J].石油勘探与开发,2006,33(4):491-494.

[13] 黄延章.低渗透有层非线性渗流特征[J].特种油气藏,1997,4(1):9-14.

[14] 孙玉凯,宋洪庆,朱维耀,等.低渗透油藏非达西渗流地层压力计算方法及分析[J].岩土力学,2009,30(2):138-141.

[15] 罗成栋,章 彤,钟飞翔,等.一种求解低速非达西渗流试井模型的新方法[J].断块油气田,2004,11(3):79-82.

【责任编辑:晏如松】

(上接第 122 页)

[10] 林晓姿,梁璋成,何志刚,等.两株自选乳酸菌的益生特性[J].北京工商大学学报(自然科学版),2012,30(1):30-35.

[11] 王锦祥,章 刚,黄克和.四株益生菌耐脂及降脂性能的体外研究[J].食品工业科技,2009,30(10):305-307,311.

[12] 陈大卫,郭飞翔,顾瑞霞,等.具有降胆固醇能力的人源乳酸菌筛选[J].现代食品科技,2014,30(3):114-120.

[13] 叶 明,刘 宁,沈君子,等.降解甘油三酯益生菌选育及其发酵条件优化[J].食品科学,2008,29(10):369-371.

[14] 吕嘉彬,张淑娟,陈 锐,等.酸乳中乳酸菌计数方法的研究[J].西北轻工业学院学报,2001,19(2):26-28.

[15] 严万里,陈晓明,郭丽燕,等.超氧化物歧化酶活性测定的影响因素研究[J].生物学通报,2011,46(3):50-53.

[16] 张雪梅,曾顺德,唐德雨,等.不同乳酸菌株对萝卜泡菜中亚硝酸盐降解能力的研究[J].西南农业学报,2014,27(1):450-452

[17] 杜晓华,刘书亮,蒲 彪,等.四川泡菜中降解亚硝酸盐乳酸菌的筛选鉴定及其应用[J].食品与发酵工业,2013,39(4):49-52.

[18] 彭灯水,颜正财,汤春梅,等.泡菜优良发酵乳酸菌耐受特性研究[J].食品与发酵科技,2010,46(4):50-55.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0128-06

# 冠突散囊菌液体发酵工艺的研究

李文娟, 吕嘉枋\*, 闫亚梅, 王霄鹏

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以陕西茯砖茶中优势菌群冠突散囊菌为实验菌株,采用液体深层发酵培养,研究了不同培养基成分、不同培养条件对菌丝球生长的影响.实验结果表明优化培养基配方为:土豆 20%、蔗糖 4%、硝酸铵 0.3%、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.15%、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.03%;最适合菌丝球生长发育的理化因素为:培养温度 28℃、摇瓶转速为 120 r/min、pH5.0、摇瓶装液量 25%、发酵时间 7 d、种子培养时间为 5 d.

**关键词:**冠突散囊菌;液体发酵;菌丝体

**中图分类号:**TS201.3

**文献标志码:**A

## Study on liquid fermentation technology of *Eurotium cristatum*

LI Wen-juan, LV Jia-li\*, YAN Ya-mei, WANG Xiao-peng

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

**Abstract:** Taking *Eurotium cristatum*, the superiority strains in Fuzhuan brick tea of Shaanxi, as test subjects, using liquid fermentation culture and  $L_9(3^4)$  orthogonal test to study the effects on mycelia by various media and conditions. The result showed that the optimal culture medium was: potato 20%, sucrose 4%, ammonium nitrate 0.3%,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.15%,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.03%. The optimal fermented condition was: culture temperature 28℃, rotation speed 120 r/min, pH5.0, the amount of liquid 125 mL (500 mL canonical flask), incubation time for seed liquid 5 days, and fermentation time 7 days.

**Key words:** *Eurotium cristatum*; liquid fermentation; mycelium

## 0 引言

某些丝状真菌在液体摇床培养条件下能自动聚集成球状,所得菌体生长代谢活跃,有利于有效成分的积累.菌丝球的形成受自身条件和外界条件

的影响<sup>[1]</sup>,菌种的性质和培养条件都会影响菌丝球的大小和致密程度,从而影响发酵生产的效率,实践证明小而致密的菌丝球比表面积大,能充分利用营养且易于过滤.因此,从理论和实践上解决如何形成小而致密的菌丝球,对工业发酵生产有指导意

\* 收稿日期:2015-12-11

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(2010JK446);咸阳市科技计划项目(2013K06-09)

作者简介:李文娟(1989—),女,甘肃天水人,在读硕士研究生,研究方向:食品科学

通讯作者:吕嘉枋(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:应用微生物学,lujl@sust.edu.cn



义。

冠突散囊菌<sup>[2-5]</sup>是茯砖茶中的优势菌群,在茯砖茶“发花”过程中通过控制外界的条件可以促使其生长繁殖,产生金黄色素的闭囊壳,俗称“金花”,边区消费者历来根据“金花”的质量和数量来判断茯砖茶品质,边区有“茶好金花开,花多茶质好”之说。

由于冠突散囊菌的存在,赋予了茯砖茶特有的色、香、味<sup>[5,6]</sup>,并且具有促消化、降脂减肥、抑制肿瘤细胞和治疗心血管疾病<sup>[7-10]</sup>等保健功效。冠突散囊菌在固体培养时,呈现大片的金黄色菌落,长势旺盛,但是不适合大规模的生产;利用现代液体发酵技术对冠突散囊菌进行培养,周期短、成本低、产量大,可以实现大规模工业化生产,而且发酵液和菌丝体中含有丰富的多糖、蛋白质、氨基酸<sup>[11-13]</sup>等人体益生成分,营养价值高,其中多糖时具有营养保健价值的内含成分。

邓放明等<sup>[14]</sup>利用冠突散囊菌发酵液分离出胞外多糖,选用 PPARs、K526、HepG2 模型初步研究其降脂和抗肿瘤活性,发现胞外多糖对 PPAR $\alpha$ 、PPAR $\gamma$ 、PPAR $\delta$ 3 中模型均有活性。吕嘉桢等<sup>[15]</sup>对冠突散囊菌发酵液进行了研究,证明冠突散囊菌液体发酵液提取液中含有降脂成分洛伐他汀,分别为酸式洛伐他汀和酯式洛伐他汀。

本文以陕西茯砖茶中优势菌群冠突散囊菌为试验菌株,研究不同培养基成分、不同培养条件冠突散囊菌菌丝球形成的影响,为冠突散囊菌菌丝体及其发酵液的进一步开发和利用提供理论参考,同时对其实现工业化生产产生积极的指导作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 菌株和培养基

(1)斜面培养基: CZG(5%NaCl)培养基(蔗糖 4 g、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0.1 g、MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.05 g、NaCl 5 g、琼脂 2 g、水 100 mL,121℃灭菌 20 min)。

(2)发酵培养基: PDA 培养基(将马铃薯清洗干净、去皮切成小块,称取 200 g 马铃薯小块加入蒸馏水煮沸 20 min,用四层纱布过滤,在滤液中添加 40 g 葡萄糖,继续加热搅拌均匀,冷却后添加水分到 1 000 mL,在 121℃灭菌 20 min)。

### 1.2 试剂和仪器

(1)试剂: 葡萄糖、麦芽糖、乳糖、蔗糖、 $\beta$ -环状

糊精、蛋白胨、硫酸铵、硝酸铵、酵母浸粉、牛肉膏、MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、KCl、NaCl、硫酸亚铁,均为分析纯。

(2)仪器: 超净工作台(苏净集团安泰公司); DHP9080 电热恒温培养箱(上海佳胜实验设备有限公司); LS-C50L 型立式高压蒸汽灭菌锅(江阴滨江医疗设备厂); 101-1 型电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司); 震荡培养箱(哈尔滨市东联电子有限公司)。

### 1.3 发酵及测定流程

采购新鲜马铃薯→马铃薯洗净去皮→称重切块 0.5~1.0 cm<sup>3</sup>→蒸馏水加热煮沸 20 min 过滤→添加不同的成分→搅拌均匀→分装到规格的锥形瓶→高压灭菌(121℃, 20 min)→平板接种→摇床发酵培养(28℃, 120 r/min)→定量滤纸过滤→收集菌丝体→测定干重。

### 1.4 营养成分对菌丝球形成的影响

#### 1.4.1 不同种类碳源对菌丝球干重影响

以 PDA 为基础培养基,菌丝球干重为指标,分别加入不同种类的碳源(葡萄糖、麦芽糖、蔗糖、乳糖、 $\beta$ -环状糊精)取代培养基中的碳源,在 28℃, 120 r/min 培养 7 天。将摇瓶培养的发酵液用定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤多次,收集其菌丝球,放置在 30℃~40℃的恒温培养箱中烘干,至恒重后取出,每个因素做三个平行实验。

#### 1.4.2 不同含量的蔗糖对菌丝球干重影响

以 PDA 为基础培养基,菌丝球干重为指标,分别加入 2%、4%、6%、8%、10% 的蔗糖,在 28℃, 120 r/min 培养 7 天。将摇瓶培养的发酵液用定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤多次,收集其菌丝球,放置在 30℃~40℃的恒温培养箱中烘干,至恒重后取出,每个因素做三个平行实验。

#### 1.4.3 不同氮源对菌丝球干重影响

以添加 4%蔗糖的 PDA 为基础培养基,菌丝球干重为指标,分别加入 1.0%不同氮源(蛋白胨、硫酸铵、硝酸铵、牛肉膏、酵母浸粉),在 28℃, 120 r/min 培养 7 天。将摇瓶培养的发酵液用定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤多次,收集其菌丝球,放置在 30℃~40℃的恒温培养箱中烘干,至恒重后取出,每个因素做三个平行实验。

#### 1.4.4 不同含量的硝酸铵对菌丝球干重影响

以添加 4%蔗糖的 PDA 为基础培养基,菌丝

球干重为指标,分别加入 0.3%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 硝酸铵,在 28℃,120 r/min 培养 7 天.将摇瓶培养的发酵液用定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤多次,收集其菌丝球,放置在 30℃~40℃ 的恒温培养箱中烘干,至恒重后取出,每个因素做三个平行实验.

1.4.5 不同种类无机盐对菌丝球干重影响

以添加 4%蔗糖、0.3%硝酸铵的 PDA 为基础培养基,菌丝球干重为指标,分别添加不同种类和含量的无机盐(0.05%  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、0.1%  $KH_2PO_4$ 、0.05% KCl、0.05% NaCl、0.001%  $FeSO_4$ ),在 28℃,120 r/min 培养 7 天.将摇瓶培养的发酵液用定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤多次,收集其菌丝球,放置在 30℃~40℃ 的恒温培养箱中烘干,至恒重后取出,每个因素做三个平行实验.

1.4.6 优化培养基配方的确定

综合上述实验,考虑到原料及成本价格,选择蔗糖为碳源,硝酸铵为氮源, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  和  $KH_2PO_4$  为无机盐,以菌丝球干重为指标,进行  $L_9(3^4)$  正交试验,如表 1 所示.根据试验结果确定冠突散囊菌液体发酵培养基的优化配方.

表 1  $L_9(3^4)$  试验因素及水平

| 水平 | 因素   |       |         |         |
|----|------|-------|---------|---------|
|    | 蔗糖/% | 硝酸铵/% | 磷酸二氢钾/% | 七水硫酸镁/% |
|    | A    | B     | C       | D       |
| 1  | 2    | 0.3   | 0.05    | 0.03    |
| 2  | 4    | 0.5   | 0.10    | 0.05    |
| 3  | 6    | 1.0   | 0.15    | 0.10    |

1.5 培养条件对菌丝球形成的影响

1.5.1 pH 对菌丝球干重影响

以优化后 PDA 为基础培养基,用 NaOH 或 HCl 调培养基 pH 分别为 4.5、5.0、5.5、6.0、6.5,在 500 mL 三角锥形瓶中装液 125 mL,在 28℃,120 r/min 条件下恒温震荡培养 7 天.将三角摇瓶培养的发酵液用定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤多次,收集其菌丝球,放置在 30℃~40℃ 的恒温培养箱中烘干,至恒重后取出,每个因素做三个平行实验.

1.5.2 装液量对菌丝球干重影响

以优化后 PDA 为基础培养基,在三角锥形瓶中分别加入 15%、20%、25%、30%、35% 的培养基,接入菌种,在 28℃,120 r/min 培养 7 天.将三角摇瓶培养的发酵液用定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤多次,收集其菌丝球,放置在 30℃~40℃ 的恒温培养箱中烘干,至恒重后取出,每个因素做三个

平行实验.

1.5.3 培养温度对菌丝球干重影响

以优化后 PDA 为基础培养基,分别在 26℃,28℃、30℃、32℃、34℃,120 r/min 恒温震荡培养 7 天.将三角摇瓶培养的发酵液用定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤多次,收集其菌丝球,放置在 30℃~40℃ 的恒温培养箱中烘干,至恒重后取出,每个因素做三个平行实验.

1.5.4 摇瓶转速对菌丝球干重影响

以优化后 PDA 为基础培养基,在 28℃,100 r/min、110 r/min、120 r/min、130 r/min、140 r/min 恒温震荡培养 7 天.将三角摇瓶培养的发酵液用定量滤纸过滤,用蒸馏水洗涤多次,收集其菌丝球,放置在 30℃~40℃ 的恒温培养箱中烘干,至恒重后取出,每个因素做三个平行实验.

1.5.5 冠突散囊菌液体发酵最佳发酵条件的确定

通过对冠突散囊菌液体发酵培养基成分的优化,可以确定冠突散囊菌最佳液体培养基,即为:土豆 20%、蔗糖 4%、硝酸铵 0.3%、 $KH_2PO_4$  0.15%、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  0.03%.为进一步确定摇床最佳培养条件,参照前人研究成果并结合试验结果,设计正交试验,对因素及水平进行选择,如表 2 所示.

2 结果与讨论

2.1 培养基成分菌丝球形成的影响

2.1.1 碳源及其含量的确定

碳是真菌最重要的营养元素,它不仅是碳水化合物和蛋白质的基本组成元素,又是重要的能量来源.选择几种常见的原料作为碳源比较,其浓度为 4%.

由表 2 可知,冠突散囊菌对碳源的利用比较广泛,对单糖、双糖、多糖均可利用.其中,蔗糖为最适合的碳源,其次为葡萄糖,麦芽糖、乳糖对菌丝球产量影响相当, $\beta$ -环状糊精产量最低.所以本试验选择蔗糖做为碳源.

表 2 碳源对菌丝产量的影响

| 碳源            | 菌体干重/(g/100 mL) |      |      |      |
|---------------|-----------------|------|------|------|
|               | I               | II   | III  | 平均值  |
| 葡萄糖           | 0.15            | 0.20 | 0.18 | 0.18 |
| 麦芽糖           | 0.08            | 0.14 | 0.16 | 0.13 |
| 蔗糖            | 0.28            | 0.23 | 0.25 | 0.25 |
| 乳糖            | 0.11            | 0.09 | 0.12 | 0.11 |
| $\beta$ -环状糊精 | 0.07            | 0.10 | 0.08 | 0.08 |

以蔗糖为最佳碳源,分别按照 2%、4%、6%、8%、10% 的量加入培养基,确定较佳蔗糖含量.

由表 3 可知,蔗糖含量对菌丝球的产量影响不

显著,均在 0.20%左右,推其原因可能是土豆汁里浸出的淀粉做为部分碳源被冠突散囊菌所利用,因此,选择添加蔗糖含量为 4%。

表 3 蔗糖含量对菌丝产量的影响

| 葡萄糖含量/% | 菌体干重/(g/100 mL) |      |      |      |
|---------|-----------------|------|------|------|
|         | I               | II   | III  | 平均值  |
| 2       | 0.19            | 0.23 | 0.16 | 0.19 |
| 4       | 0.24            | 0.20 | 0.25 | 0.23 |
| 6       | 0.18            | 0.21 | 0.19 | 0.19 |
| 8       | 0.16            | 0.18 | 0.20 | 0.18 |
| 10      | 0.17            | 0.15 | 0.15 | 0.17 |

2.1.2 氮源及其含量的确定

氮素是真菌合成的蛋白质、核酸的必要原料,对菌丝生物生长发育至关重要.选择几种常见原料作为氮源进行比较,其浓度为 1.0%。

由表 4 可知,不同的氮源对菌丝球产量影响较大,添加硝酸铵和硫酸铵的培养基中菌丝球生长良好,发酵液澄清黄亮,而加入有机氮源菌丝球呈现褐色,发酵液浑浊.说明无机氮源比有机氮源更有利于菌丝球生长,其中加入硫酸铵菌丝球直径大,组织不紧密,因此选择硝酸铵为较佳氮源。

表 4 氮源对菌丝产量的影响

| 氮源   | 菌体干重/(g/100 mL) |      |      |      |
|------|-----------------|------|------|------|
|      | I               | II   | III  | 平均值  |
| 蛋白胨  | 0.11            | 0.09 | 0.05 | 0.08 |
| 牛肉浸膏 | 0.15            | 0.07 | 0.20 | 0.14 |
| 酵母浸粉 | 0.13            | 0.08 | 0.16 | 0.12 |
| 硝酸铵  | 0.30            | 0.25 | 0.33 | 0.29 |
| 硫酸铵  | 0.27            | 0.20 | 0.18 | 0.22 |

以硝酸铵为较佳氮源,分别按照 0.3%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%的量加入培养基,确定较佳氮源含量。

由表 5 可知,硝酸铵含量在 0.3%~2.0%范围内菌丝球都可以很好地生长,形成的菌丝球大小均一,组织紧密,但是硝酸铵含量超过 1.0%时,发酵液散发出刺鼻的气味,浓郁的菌花香被破坏.因此,选择 0.3%为硝酸铵的较佳含量。

表 5 硝酸铵含量对菌丝产量的影响

| 氮源含量<br>(硝酸铵)/% | 菌体干重/(g/100 mL) |      |      |      |
|-----------------|-----------------|------|------|------|
|                 | I               | II   | III  | 平均   |
| 0.3             | 0.30            | 0.21 | 0.25 | 0.25 |
| 0.5             | 0.23            | 0.19 | 0.34 | 0.25 |
| 1.0             | 0.27            | 0.29 | 0.23 | 0.26 |
| 1.5             | 0.25            | 0.27 | 0.30 | 0.27 |
| 2.0             | 0.31            | 0.27 | 0.17 | 0.25 |

2.1.3 无机盐的确定

据资料报道,液体培养基中缺乏 P、S、K、Mg,菌丝体生长发育不良,菌丝体产量低,选择常用的 5 种无机盐进行试验,确定较佳的无机盐。

由表 6 可知,5 种无机盐对菌丝体生长作用差异不显著,其中加入  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  时菌丝球长势好,发酵液颜色黄亮.因此本试验选取常用的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  作为较佳的无机盐。

表 6 不同无机盐对菌丝产量的影响

| 无机盐                                       | 菌体干重/(g/100 mL) |      |      |      |
|---|-----------------|------|------|------|
|   | I               | II   | III  | 平均   |
| $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0.32            | 0.36 | 0.38 | 0.35 |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4$                  | 0.30            | 0.35 | 0.27 | 0.31 |
| KCl                                       | 0.25            | 0.19 | 0.21 | 0.22 |
| NaCl                                      | 0.23            | 0.15 | 0.13 | 0.17 |
| $\text{FeSO}_4$                           | 0.26            | 0.18 | 0.20 | 0.21 |

2.1.4 优化培养基配方的确定

综合上述试验结果,又考虑原料来源及成本价格,选用蔗糖为碳源,硝酸铵为氮源,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  作无机盐,进行  $\text{L}_9(3^4)$  正交试验。

根据表 7,采用直观分析法分析正交试验结果,从 9 组试验菌丝球干重来看,第五组试验的菌丝球产量最高为 0.43 g/100 mL,较优组合是  $A_2B_2C_3D_1$ ,而经方差分析计算得到的较优组合是  $A_2B_1C_3D_1$ .将未做过试验的  $A_2B_1C_3D_1$  组合和已做过试验的  $A_2B_2C_3D_1$  组合进行对比试验,3 次重复,测定菌丝干重,试验结果表明  $A_2B_1C_3D_1$  组合的菌丝产量最高,达到 0.48 g/100 mL.所以确定了冠突散囊菌液体深层发酵的培养基配方为:土豆 20%、蔗糖 4%、硝酸铵 0.3%、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.15%、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.03%。

表 7 各组分正交试验结果

| 组合               | 因素    |       |       |       | 菌丝干重/(g/100 mL) |      |      |      |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------|------|------|------|
|                  | A     | B     | C     | D     | I               | II   | III  | 平均值  |
| 1                | 1     | 1     | 1     | 1     | 0.29            | 0.25 | 0.30 | 0.28 |
| 2                | 1     | 2     | 2     | 2     | 0.32            | 0.34 | 0.28 | 0.31 |
| 3                | 1     | 3     | 3     | 3     | 0.24            | 0.29 | 0.17 | 0.23 |
| 4                | 2     | 1     | 2     | 3     | 0.35            | 0.40 | 0.42 | 0.39 |
| 5                | 2     | 2     | 3     | 1     | 0.41            | 0.45 | 0.44 | 0.43 |
| 6                | 2     | 3     | 1     | 2     | 0.33            | 0.29 | 0.36 | 0.33 |
| 7                | 3     | 1     | 3     | 2     | 0.30            | 0.36 | 0.40 | 0.35 |
| 8                | 3     | 2     | 1     | 3     | 0.27            | 0.30 | 0.23 | 0.27 |
| 9                | 3     | 3     | 2     | 1     | 0.25            | 0.28 | 0.31 | 0.28 |
| $k_1$            | 0.819 | 1.020 | 0.879 | 0.990 |                 |      |      |      |
| $k_2$            | 1.149 | 1.011 | 0.981 | 0.990 |                 |      |      |      |
| $k_3$            | 0.900 | 0.840 | 1.011 | 0.891 |                 |      |      |      |
| $\overline{k_1}$ | 0.273 | 0.340 | 0.293 | 0.330 |                 |      |      |      |
| $\overline{k_2}$ | 0.383 | 0.337 | 0.327 | 0.330 |                 |      |      |      |
| $\overline{k_3}$ | 0.300 | 0.280 | 0.337 | 0.297 |                 |      |      |      |
| R                | 0.110 | 0.060 | 0.044 | 0.033 |                 |      |      |      |
| 较优组合             | $A_2$ | $B_1$ | $C_3$ | $D_1$ |                 |      |      |      |

2.2 发酵条件对菌丝球形成的影响

2.2.1 种子培养时间对菌丝干重的影响

用平板对冠突散囊菌进行培养,分别选取经过 4、5、6、7、8 天培养的菌接种,发酵 6 天,测定其菌丝干重.

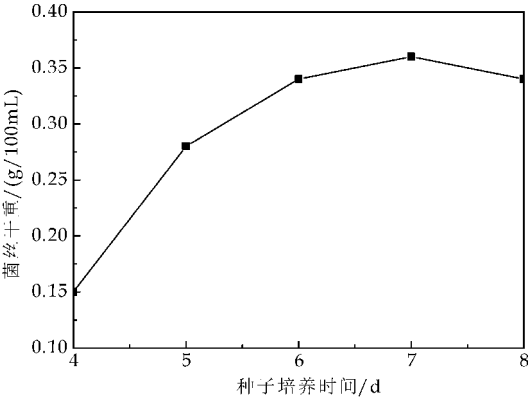


图 1 菌种培养时间对菌丝干重的影响

摇瓶发酵培养 6 天,测定菌丝干重可以看出,平板培养 5 天的种子最适宜接种.没有成熟的冠突散囊菌孢子数量少且颜色浅,成熟后变为深黄色,接入的孢子数量多,产生的菌丝则多,菌丝球之间竞争生长空间,因而形成小而致密、机械强度高的菌丝球;接入的孢子数量少,菌丝球变大而数量减少,其机械强度也差,说明成熟的孢子更容易形成均一、紧密的菌丝球.

2.2.2 培养温度对菌丝干重的影响

温度是影响菌丝生长发育很重要的一个因素,本试验设计 5 个温度梯度进行发酵培养.

由图 2 可看出,30℃发酵培养菌丝产量最高.在 26℃以下,菌体生长相对缓慢,28℃为最适生长温度,在 32℃~34℃范围也可以生长,周期较 28℃~30℃长,温度过高,容易染菌,因此培养温度不能过高.

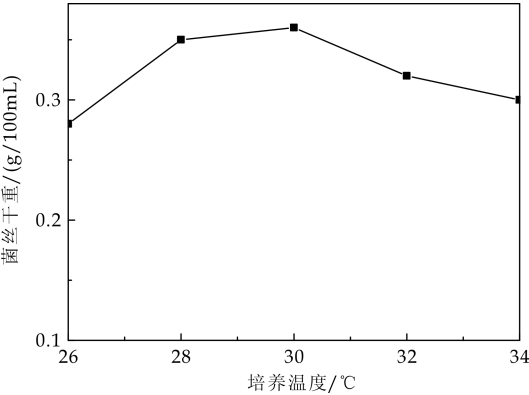


图 2 菌种培养温度对菌丝干重的影响

2.2.3 培养基起始 pH 值对菌丝产量的影响

液体培养基提供菌丝体正常生长的外部环境,其酸碱度直接影响菌丝体的新陈代谢,研究表明真菌适宜在酸性环境中生长.本试验设计 5 个 pH 梯

度进行液体培养.

由图 3 可知,pH 在 4.5~6.5 之间适宜菌丝的生长,而在 pH5 的环境下菌丝体产量最高.

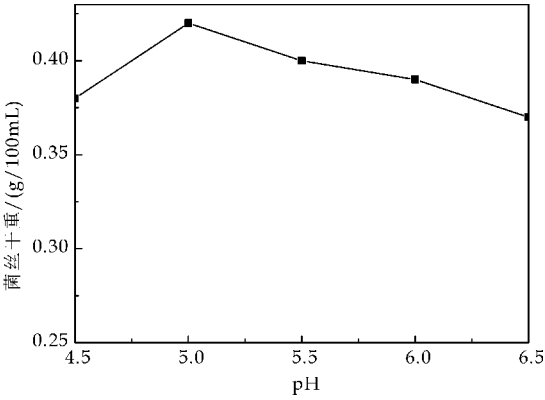


图 3 起始 pH 对菌丝干重的影响

2.2.4 摇瓶装液量对菌丝干重的影响

冠突散囊菌属于好氧型的真菌,摇瓶装样量对氧气的溶解有很大的影响.本试验设计 5 个梯度进行液体培养.

由图 4 可知,500 mL 三角瓶装液量 125~175 mL 时,菌丝产量较理想,而装液量 175 mL 最高.装液量过多影响菌丝体的好氧需求,菌丝的产量减小;装液量过少营养物质供应不足,菌丝球形成慢且菌丝产量低.

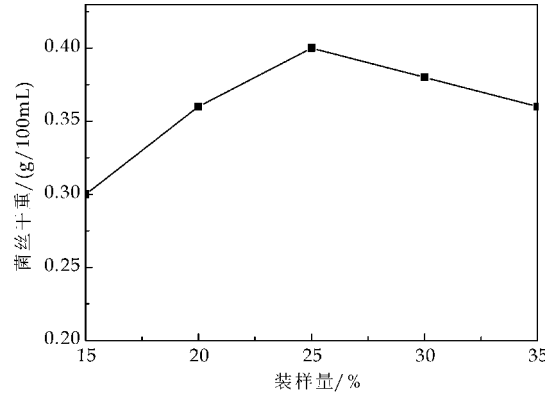


图 4 摇瓶装液量对菌丝干重的影响

2.2.5 摇瓶转速对菌丝干重的影响

摇瓶转速对菌丝球的形成有很重要的作用.本试验设计 5 个梯度进行液体培养.

由图 5 可知,在转速为 120 r/min 时,菌丝产量最高.转速慢,培养基内的溶解氧少,形成的菌丝球大而松散,菌丝球中间的菌丝处于饥饿状态,影响菌丝的生长;转速过快摇瓶内的机械刺激强烈,也影响菌丝的生长,而且转速过高,容易引起培养液的飞溅,弄湿纱布,引起污染.

2.2.6 发酵时间对菌丝干重的影响

由表 8 可以看出,冠突散囊菌液体发酵 5 d,菌



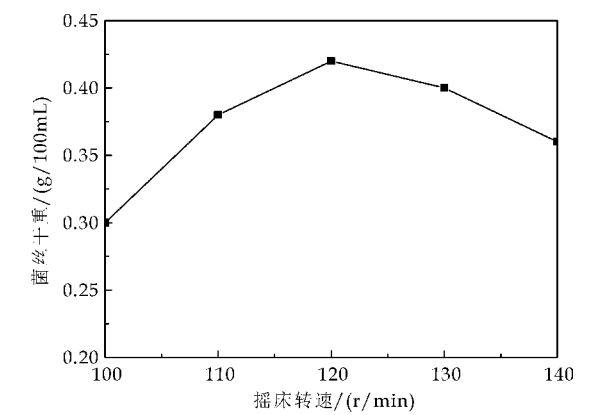


图 5 摇瓶转速对菌丝干重的影响

丝体长势最好,产量最高.在初期生长比较缓慢,随着发酵进程的不断深入,菌丝体生长越来越旺盛,到第 5 d 菌丝体产量达到最高峰,之后生长趋于稳定.到第 7 d 菌丝体出现自溶现象,生物量有所下降.

表 8 发酵时间对菌丝干重的影响

| 项目              | 培养天数/d               |                                |                            |                |               |
|-----------------|----------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------|---------------|
|                 | 1                    | 3                              | 5                          | 7              | 9             |
| pH              | 5.89                 | 4.72                           | 3.94                       | 3.75           | 3.52          |
| 菌丝干重/(g/100 mL) | 0.05                 | 0.15                           | 0.45                       | 0.36           | 0.26          |
| 发酵液颜色和气味        | 澄清透明,土豆清香            | 淡黄色,有菌花香味的产生                   | 黄色,菌花香味的浓郁                 | 亮黄色,菌花香味的浓郁    | 黄褐色,菌香味浓郁     |
| 菌丝球的形态          | 静置 24 h,菌丝体着床,适应液体环境 | 菌丝体开始萌发,有新菌丝片形成,菌丝逐渐扭结,开始形成小菌球 | 菌丝球不断形成,长势快,而且菌丝球增大,边缘形成绒毛 | 菌丝球数量达到最大,边缘光滑 | 菌丝体出现老化,生物量降低 |

3 结论

液体发酵技术,不仅能在短期内能获得大量的目标产物,而且周期短,不受季节和环境的限制.但是在培养过程中容易发生杂菌污染,灭菌温度、压力、时间不达标均会引起污染,因此培养基在灭菌时一定要彻底,严格掌握灭菌程序,另外要保证实验过程中的无菌操作.

本试验利用液体发酵技术结合正交试验方法筛选出了菌丝球生长发育的液体培养基配方:土豆

20%、蔗糖 4%、硝酸铵 0.3%、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.15%、MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.03%;最适宜菌丝球生长发育的理化因素为:培养温度 28℃、摇瓶转速为 120 r/min、pH5.0、摇瓶装液量 25%、发酵时间 7 d、种子培养时间为 5 d.

本试验为冠突散囊菌工业化生产菌丝球提供了依据,为进一步研究其发酵液的生物活性奠定了基础,同时可以大幅度地降低冠突散囊菌开发的成本.所以采用液体发酵技术生产菌丝球是一种实用的方法,具有广阔的发展前景.

参考文献

[1] 张晓毅.绿色木霉菌黄色素的发酵优化、提取分离及结构鉴定[D].合肥:安徽农业大学,2014.

[2] 齐祖同,孙曾美.茯砖茶中优势菌种的鉴定[J].真菌学报,1990,9(3):176-179.

[3] 温琼英.茯砖茶中主要微生物的研究[J].茶叶通讯,1986,25(4):19-21.

[4] 杨抚林,邓放明,赵玲艳,等.茯砖茶发花过程中优势菌的研究进展[J].茶叶科学技术,2005,46(1):4-7.

[5] 王志刚,童哲,程苏云.茯砖茶中霉菌含量和散囊菌鉴定及利弊分析[J].食品科学,1992,57(5):6-8.

[6] 陈云兰.茯砖茶冠突散囊菌的分类鉴定及其对茯砖茶品质影响[D].南京:南京农业大学,2004.

[7] 丁婷,吕嘉彬.陕西茯砖茶中“金花”菌的生物学特性分析[J].食品工业,2012,34(1):104-106.

[8] 余志勇.茯砖茶抗腹泻作用研究[D].长沙:湖南农业大学,2010.

[9] 熊昌云,屠幼英,欧阳梅,等.人工接种发酵茯砖茶降脂减肥作用研究[J].菌物学报,2011,30(2):349-354.

[10] 宋鲁彬.中国黑茶药理功能评价及活性物质研究[D].长沙:湖南农业大学,2008.

[11] 杨抚林.冠突散囊菌液体发酵工艺及其发酵液对消化酶活性影响的研究[D].长沙:湖南农业大学,2005.

[12] 傅冬和,刘仲华,黄建安,等.高通量筛选研究茯砖茶降脂功效[J].茶叶科学,2006,26(3):209-214.

[13] 邓放明.茯砖茶中冠突散囊菌分离培养及发酵液胞外多糖与应用酶学研究[D].长沙:湖南农业大学,2007.

[14] 邓放明,龚淑莉,杨伟丽.冠突散囊菌胞外多糖生物活性高通量筛选试验[J].食品与机械,2007,23(6):48-51.

[15] 吕嘉彬,郑欣欣,马亚宁.冠突散囊菌液体发酵产降脂类物质的初步研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(6):115-118.

【责任编辑:陈佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0134-04

# 新疆核桃分心木总皂苷和总黄酮 的体外抗氧化活性

令狐晨, 谢姆西努尔·阿卜来提, 阿依吐伦·斯马义\*

(新疆医科大学 药学院, 新疆 乌鲁木齐 830011)

**摘 要:**为了研究新疆核桃分心木中总皂苷和总黄酮的抗氧化活性,以 VC 作为阳性对照,检测了核桃分心木中总皂苷和总黄酮对超氧阴离子( $\text{O}_2^{\cdot -}$ )、羟基自由基( $\text{OH}\cdot$ )、DPPH 等的清除作用,并对总皂苷和总黄酮的还原能力进行了测定.结果表明:总皂苷和总黄酮均具有较好的对 DPPH 自由基、羟基自由基、超氧阴离子自由基等的清除能力和铁还原能力,并在一定的质量浓度范围内成量效关系.核桃分心木总皂苷和总黄酮均具有较强的抗氧化活性.

**关键词:**核桃分心木;总皂苷;总黄酮;抗氧化

中图分类号:R285

文献标志码: A

## In vitro antioxidant activity of saponins and flavonoids from xinjiang *Diaphragma Juglandis Fructus*

LINGHU Chen, Xmnuer · Abulaiti, Aytulun · Simayil\*

(College of Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China)

**Abstract:** To research antioxidant activity in vitro of total saponins and total flavonoid from *Diaphragma Juglandis Fructus*, Using VC as a positive control, the antioxidant activity in vitro of total saponins and total flavonoid from *Diaphragma Juglandis Fructus* were evaluated by scavenging rates against DPPH, superoxide anion, hydroxyl radicals and ferric reducing antioxidant power. The results showed that both total saponins and total flavonoid had scavenging effects on DPPH, superoxide anion, hydroxyl radicals and ferric reducing antioxidant power. Over the studied concentration range, the radical scavenging activity had a dose-effect relationship. Total saponins and total flavonoid from *Diaphragma Juglandis Fructus* have strong antioxidant activity.

**Key words:** *Diaphragma Juglandis Fructus*; total saponins; total flavonoids; antioxidant activity

\* 收稿日期:2015-11-23

基金项目:乌鲁木齐市科学技术计划项目(Y121310009)

作者简介:令狐晨(1992—),女,山西运城人,在读硕士研究生,研究方向:新疆地方药用植物

通讯作者:阿依吐伦·斯马义(1959—),女,乌孜别克族,新疆乌鲁木齐人,教授,硕士生导师,研究方向:药物分析和天然药物化学,  
aytulunss@126.com

## 0 引言

新疆核桃分心木(*Diaphragma Juglandis Fructus*)是胡桃科核桃属植物——核桃的果核内的木质隔膜,其多弯曲、破碎而不整齐;表面呈淡棕色至棕褐色,或棕黑色,略有光泽;质脆,易折断,气微,味微苦。核桃分心木主要用于治疗肾虚、遗精、滑精、遗尿、尿血、带下、泻痢等症<sup>[1-3]</sup>。

抗氧化剂主要是通过终止自由基链反应从而清除自由基,起到保护机体的作用。因此,寻找适当的外源性抗氧化剂清除体内自由基,对治疗疾病和保护人体健康很有益处。

植物中存在众多消除活性氧自由基的抗氧化剂。已有文献报道,植物中的黄酮<sup>[4]</sup>、皂苷<sup>[5]</sup>等活性物质具有一定的抗氧化活性,但有关核桃分心木总皂苷和总黄酮的体外抗氧化活性研究在国内外却尚未见相关报道,导致人们对分心木的药用价值没有充分地认识,严重浪费了该药用资源。

为合理利用该植物资源并确定其主要的抗氧化活性成分,本实验通过提取核桃分心木总皂苷及总黄酮成分,研究了其体外抗氧化活性,从而为探索核桃分心木这种维药的药理作用机制提供了基础,并为核桃分心木的综合开发提供了理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

齐墩果酸对照品(上海源叶生物科技有限公司,批号 YY20110428);芦丁标准品(上海源叶生物科技有限公司,批号 YA0709SA14);核桃分心木(购于新疆和田地区,由新疆医科大学药学院帕丽达·阿布利孜教授鉴定为胡桃科植物胡桃果核的干燥木质隔膜);高氯酸、冰醋酸、甲醇、浓硫酸、乙醇、石油醚、正丁醇、DPPH 溶液、水杨酸、硫酸亚铁溶液、双氧水、磷酸盐缓冲溶液(pH=8.2)、邻苯三酚、乙酸乙酯、盐酸、铁氰化钾、三氯乙酸等均为分析纯试剂,均购于天津富宇精细化工有限公司。

### 1.2 仪器与设备

UV2250 型紫外可见分光光度计(日本岛津);EYELAN-1001 型旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司);DK-S24 型电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司);SK3200H 型超声清洗机(上海汉克科学仪器有限公司);ABI04-N 型多功能电子天平(上海梅特勒-托利多仪器有限公司);DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);FW135 型粉碎机(北京永光明医疗仪器厂)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 核桃分心木总黄酮的提取

称取核桃分心木 50 g,加入 400 mL 50% 的乙醇溶液,同时放入到超声清洗机中进行超声 20 min,对溶液进行过滤,弃滤渣,浓缩滤液得浸膏,浸膏加入 200 mL 水溶解,用 200 mL 的石油醚萃取 3 次,石油醚层弃去,再用乙酸乙酯 200 mL 萃取,萃取 3 次,将乙酸乙酯萃取液合并并浓缩,得总黄酮样品,加 50% 乙醇定容至 100 mL<sup>[6]</sup>。

采用  $\text{NaNO}_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaOH}$  显色体系吸光度法测定总黄酮的含量<sup>[7]</sup>。以芦丁为对照品,标准曲线为  $A=12.369C-0.0158(r=0.9999)$ ,其中,吸光度(A)为纵坐标,质量浓度(C)为横坐标,检测波长为 506 nm,测定其提取率及质量浓度。

#### 1.3.2 核桃分心木总皂苷的提取

称取核桃分心木 25 g,加入 80% 乙醇 625 mL,80 °C 水浴回流提取 2 h,回流 2 次,过滤,水浴挥干,加蒸馏水适量超声使其溶解,用等体积的正丁醇萃取 3 次,将正丁醇萃取液合并并浓缩,得总皂苷的样品,加 80% 乙醇定容至 100 mL。

采用 5% 香草醛-冰醋酸-高氯酸显色体系吸光度法测定总皂苷的含量<sup>[8]</sup>。以齐墩果酸为对照品,标准曲线为  $A=39.221C-0.0264(r=0.9992)$ ,其中,吸光度(A)为纵坐标,质量浓度(C)为横坐标,检测波长为 563 nm,测定其提取率及质量浓度。

#### 1.3.3 DPPH 自由基清除能力测定<sup>[9]</sup>

用制备的总黄酮和总皂苷分别配成浓度合适的样品溶液 1 mL,加入 4 mL 浓度为 0.004% 的 DPPH 溶液,摇匀,室温下避光反应 30 min,在 517 nm 处测其吸光度  $A_i$ ;取 4 mL 不同浓度的样品液,加入 1 mL 甲醇测定吸光度值为  $A_j$ ;取 4 mL 0.004% DPPH 溶液,加入 1 mL 甲醇测定吸光度值为  $A_0$ 。重复三次,分别计算样品对 DPPH 的清除率。计算公式为:

$$\text{清除率}(\%)=[1-(A_i-A_j)/A_0]*100\%$$

#### 1.3.4 羟基自由基清除能力测定<sup>[10]</sup>

取 1 mL 浓度为  $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫酸亚铁,加入 1 mL 浓度为  $4.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的水杨酸-乙醇溶液,再加不同浓度的样品液 1 mL,最后加 1 mL  $4.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应,于 37 °C 水浴中反应 30 min,在 510 nm 处测吸光值。用 1 mL 蒸馏水代替 1 mL 不同浓度的样品液所测得样品的吸光值为  $A_0$ ;用 1 mL 样品液代替 1 mL 蒸馏水所测得样品的吸光值为  $A_s$ ;用 1 mL 蒸馏水代替 1 mL 双氧水所测得的吸光值为  $A_m$ 。重复三次,清除率按

下式计算：

清除率(%)=[1-(A<sub>x</sub>-A<sub>so</sub>)/A<sub>0</sub>]\*100%.

1.3.5 超氧阴离子自由基清除能力测定<sup>[11]</sup>

采用邻苯三酚自氧化法<sup>[12,13]</sup>,取 5 mL 0.15 mol·L<sup>-1</sup>的磷酸缓冲液(pH=8.2)与 1 mL 样品液混合,于 25℃恒温水浴 15 min,加入 0.2 mL 浓度为 45 mmol·L<sup>-1</sup>的邻苯三酚,摇匀,在第四分钟时加入 10 mol·L<sup>-1</sup>盐酸 1 滴终止反应,于 325 nm 处测定样品吸光值为 A<sub>1</sub>;用 0.2 mL 蒸馏水代替 0.2 mL 的 45 mmol·L<sup>-1</sup>邻苯三酚所测定的吸光值为 A<sub>2</sub>;用 1 mL 溶剂代替 1 mL 样品液所测定的吸光值为 A<sub>3</sub>.重复三次,清除率按下式计算:

清除率(%)=[1-(A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>)/A<sub>3</sub>]\*100%.

1.3.6 Fe<sup>3+</sup>还原能力测定

将 0.25 mL 不同浓度的样品液、0.25 mL pH 6.6 的磷酸缓冲溶液和 0.25 mL 1%的铁氰化钾混合,于 50℃水浴 20 min 后加入 10%三氯乙酸溶液 0.25 mL,500 r·min<sup>-1</sup>离心 10 min,取上清液 0.5 mL 加蒸馏水 2.5 mL 和 0.2%三氯化铁溶液 0.1 mL,摇匀,室温下静置 10 min,在 700 nm 处测吸光值.

1.3.7 统计学方法

采用 SPSS 17.0 统计学软件计算 IC<sub>50</sub>.

2 结果与讨论

2.1 总皂苷和总黄酮的含量

经计算,核桃分心木总皂苷的提取率为 2.7%,在实验中定容至 100 mL 的总皂苷提取液中,总皂苷的质量浓度为 6.78 mg·mL<sup>-1</sup>.

核桃分心木总黄酮的提取率为 4.2%,在实验中定容至 100 mL 的总黄酮提取液中,总黄酮的质量浓度为 21.02 mg·mL<sup>-1</sup>.

2.2 对 DPPH 自由基的清除能力

如图 1 所示,核桃分心木总皂苷和总黄酮对 DPPH 自由基具有较强的清除能力.总皂苷和总黄酮在实验浓度范围内,对 DPPH 自由基的清除能力呈现量效关系.当总皂苷的浓度为 5 ug·mL<sup>-1</sup>时,其清除率为 32.74%.随着总皂苷质量浓度的增大,其清除能力增加;当总黄酮浓度为 16 ug·mL<sup>-1</sup>时,其清除率为 28%.随着总黄酮质量浓度的增大,其清除能力增加.当总黄酮的质量浓度为 64 ug·mL<sup>-1</sup>时,清除率基本达到最大值 70.3%,此后在增加总黄酮的质量浓度,清除率基本无明显变化.

VC、总皂苷、总黄酮的 IC<sub>50</sub> 分别为 9.428 ug·mL<sup>-1</sup>、8.296 ug·mL<sup>-1</sup>、44.291 ug·mL<sup>-1</sup>.从

IC<sub>50</sub> 数据可知,总皂苷在清除 DPPH 自由基的能力方面基本和 VC 相当,而总黄酮的效果不如 VC.

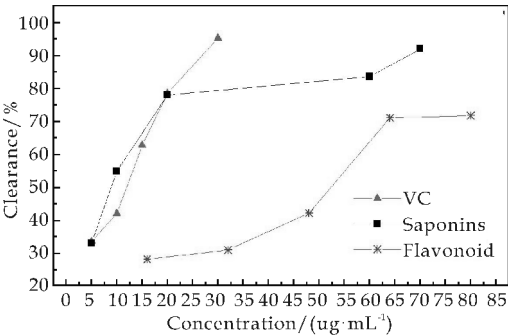


图 1 VC、分心木总皂苷和总黄酮对 DPPH 自由基的清除能力

2.3 对羟基自由基的清除能力

核桃分心木对羟基自由基的清除能力结果如图 2 所示.由图 2 可以看出,总皂苷和总黄酮对羟基自由基都表现出了一定的清除能力,且在实验浓度范围内呈现量效关系.总皂苷和总黄酮在质量浓度为 0.6 mg·mL<sup>-1</sup>时,其清除率分别为 36%、23.7%.随着质量浓度的增大,两者清除能力增加.当质量浓度增加到 1.6 mg·mL<sup>-1</sup>时,两者的清除率基本达到最大值.此后,继续增加质量浓度,两者的清除率均基本无明显变化.

VC、总皂苷、总黄酮的 IC<sub>50</sub> 分别为 0.054 mg·mL<sup>-1</sup>、0.934 mg·mL<sup>-1</sup>、1.193 mg·mL<sup>-1</sup>.从 IC<sub>50</sub> 数据可知,总皂苷和总黄酮对羟基自由基的清除能力不如 VC,但总黄酮和总皂苷两组在浓度梯度之间存在差异性(p<0.05),在相同浓度下,总皂苷对羟基自由基的清除能力比总黄酮强.

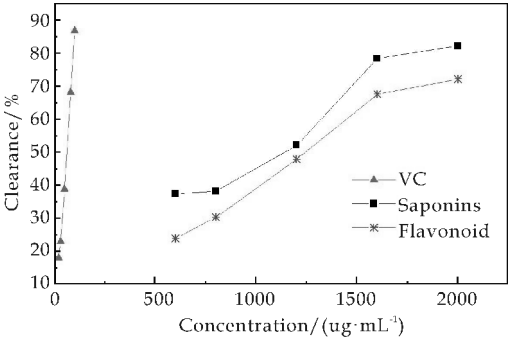


图 2 VC、分心木总皂苷和总黄酮对羟基自由基的清除能力

2.4 对超氧阴离子自由基的清除能力

由图 3 可知,总皂苷和总黄酮在清除超氧阴离子自由基方面有着较强的能力,且在实验质量浓度范围内呈现量效关系.总皂苷质量浓度在 1~8 mg·mL<sup>-1</sup>之间时,对该自由基的清除率为 38.65%~85.4%;总黄酮质量浓度在 1~8 mg·mL<sup>-1</sup>之



间时,对该自由基的清除率为 31.9%~75.4%。

VC、总皂苷、总黄酮的  $IC_{50}$  分别为  $0.103\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $2.208\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $3.340\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。从  $IC_{50}$  数据可知,总皂苷和总黄酮在对超氧阴离子自由基的清除能力方面不如 VC,但总黄酮和总皂苷两组在浓度梯度之间存在差异性( $p < 0.05$ ),在相同浓度下,总皂苷对超氧阴离子自由基的清除能力比总黄酮强。

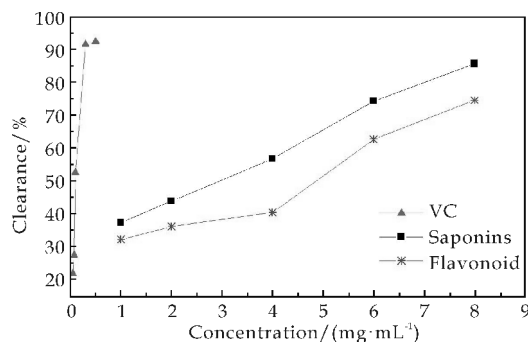


图 3 VC、分心木总皂苷和总黄酮对超氧阴离子自由基的清除能力

## 2.5 $Fe^{3+}$ 还原能力测定

由图 4 可以看出,在实验浓度范围内,总皂苷和总黄酮的还原能力与其质量浓度成明显的量效关系。总皂苷和总黄酮的还原效果都不如 VC,但是总黄酮和总皂苷具有一定的抗氧化性。

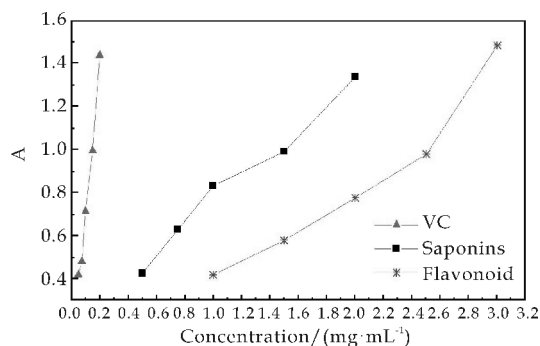


图 4 VC、分心木总皂苷和总黄酮的  $Fe^{3+}$  还原能力测定

## 3 结论

据报道,抗氧化剂能够预防各种由自由基引起的与老化相关的疾病。例如,动脉硬化、糖尿病、心血管病、老年性痴呆、白内障、关节炎等,这些疾病都被认为与自由基相关<sup>[14,15]</sup>。传统合成的抗氧化剂具有副作用,不易长期使用。故从植物中寻找天然的抗氧化剂越来越受到研究者的关注。目前,有关核桃分心木的抗氧化活性方面鲜有报道,因此,对核桃分心木药材的认识不充分,造成了药用资源的浪费。

本实验研究了核桃分心木总皂苷和总黄酮的

体外抗氧化活性。实验结果表明:总皂苷和总黄酮都具有一定的体外抗氧化活性,均具有较好的 DP-PH 自由基、羟基自由基、超氧阴离子自由基清除能力和铁还原能力。但是,其抗氧化性方面都比 VC 弱,可能原因是总黄酮和总皂苷含有一定的杂质,并不是单一的化合物。

本实验对核桃分心木抗氧化活性进行了初步研究,为进一步对核桃分心木分离纯化所得单体的药理活性的研究奠定了基础,亦为开发利用核桃分心木药用资源提供了一定的理论基础。

今后的研究将对总皂苷和总黄酮进行进一步分离、纯化、鉴定,以得到单体成分,并探讨抗氧化的单体成分,这可为更深入的生物活性研究及药材开发提供理论参考。

## 参考文献

- [1] 阿巴拜克热·热合曼. 维吾尔医常用生药(维吾尔文)[M]. 乌鲁木齐:新疆人民卫生出版社,2004.
- [2] 穆塔力甫·艾力,阿吉·艾米提. 维吾尔医常用草药(维吾尔文)[M]. 乌鲁木齐:新疆人民卫生出版社,2005.
- [3] 全国中草药汇编编写组. 中草药大辞典[M]. 北京:人民卫生出版社,1975.
- [4] 吴晓宁,余陈欢,徐静红. 乌蕨总黄酮体外抗氧化活性的研究[J]. 医药导报,2010,29(3):292-294.
- [5] 赵志敏,南艳平,唐青涛,等. 无患子总皂苷的体外抑菌及抗氧化活性研究[J]. 时珍国医国药,2013,24(4):799-801.
- [6] 刘德胜,郑红,韩景田. 茅莓总黄酮提取工艺的优化[J]. 湖北农业科学,2012,51(9):3295-3297.
- [7] 师梅梅,杨建雄,任维. 荔枝草总黄酮的体外抗氧化研究[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版),2012,40(5):60-63.
- [8] 朱青梅,令狐晨,阿依吐伦·司马仪. 新疆核桃分心木总皂苷的提取纯化工艺研究[J]. 西北药学杂志,2015,30(1):20-23.
- [9] 米娜瓦尔·哈帕尔,艾尼瓦尔·吾买尔,阿孜古丽·吐尔逊,等. 维药罗勒提取物中总黄酮含量及其抗氧化活性研究[J]. 新疆医科大学学报,2012,35(6):736-739.
- [10] 卢化,张义生,郭胜男,等. 银木总黄酮体外抗氧化活性研究[J]. 中国药师,2015,18(4):556-557.
- [11] 黄秋洁,叶勇,欧贤红,等. 两种药用植物总黄酮体外抗氧化活性比较[J]. 医药导报,2013,32(5):576-578.
- [12] 张娜,杨保求,王倩,等. 枣核黄酮类物质的抗氧化性研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(5):2037-2039.
- [13] 韩少华,朱靖博,王妍妍. 邻苯三酚自氧化法测定抗氧化活性的方法研究[J]. 食品科技,2009,27(6):155-157.
- [14] 宋填,李庆勇,王春成,等. 独角莲块茎的体外抗氧化活性及成分研究[J]. 中成药,2012,34(1):159-161.
- [15] 黄红英,邓斌,蒋刚彪. 苦竹叶总黄酮的超声提取及其抗氧化研究[J]. 时珍国医国药,2009,20(6):1443-1445.

【责任编辑:晏如松】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0138-05

# 星载多轴联动系统载荷特性分析

赵志明

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**星载多轴联动系统是星载精密跟踪、定位及瞄准系统的关键组成部分,由于其动力学环境的复杂性,载荷特征的提取值得深入研究.分析了搭载于移动平台的多轴联动系统的摩擦力矩来源,提出了适合其的摩擦力矩改进模型;阐述了搭载于移动平台的多轴联动系统产生线绕力矩的原因,给出了基于样机试验的线绕力矩模型;全面分析了搭载于移动平台的多轴联动系统可能产生的陀螺效应,并给出了相应的模型;给出了多载荷耦合作用下的某型多轴系统力学模型,并针对上述三种载荷给出了响应的仿真分析结果.以某型星载多轴系统为案例,系统分析了摩擦力矩、线绕力矩及陀螺效应三种典型载荷,并建立了多载荷作用下的耦合动力学模型.分析结果表明,当摩擦力矩为驱动力矩 8% 左右时,所引起系统加速度突变值约为其峰峰值的 10%;当系统存在线绕力矩时,系统的残余力矩出现突变,突变值约为无线绕力矩时残余力矩的 60%;多轴联动系统俯仰轴扰动所引起的速度增量最大约为扰动速度的 70%.本文工作可为建立多轴联动系统动力学模型的重要输入条件,为运动学及动力学仿真及试验提供了基础模型和基础数据.

**关键词:**多轴联动系统;摩擦;线绕力矩;陀螺效应

**中图分类号:**TH745      **文献标志码:**A

## Research of loading characteristics for satellite-based multi-axis system

ZHAO Zhi-ming

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

**Abstract:**Satellite-based multi-axis system is the key part of precise system for Acquiring, Tracking,Pointing (ATP). Because of its complex dynamic situations, the characteristics identification of loading is worth studying. The contents include analysis on the resources of friction torque,improved friction torque model,the cable torque model based on certain experiment,research on gyroscopic effect of satellite-based multi-axis system and its model,establishing the dynamic model considering coupled loads and simulation results. The work can supply the input data for dynamics modelling of multi-axis system. Taking certain satellite-based multi-axis system for example, the friction torque,cable torque and gyroscopic effect are studied, and the coupled dynamic model is also given. There are three results as following:the accelaration alteration is 10% of the peak to peak when the friction torque is 8% of driven torque;the residual torque alteration with cable torque are 60% of the residual torque

\* 收稿日期:2015-12-07  
基金项目:国家自然科学基金项目(51305246);陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1107);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-07)  
作者简介:赵志明(1981—),男,山东威海人,讲师,博士,研究方向:运动控制、旋转机械动力学和故障诊断

without cable torque; the max incresment of voloctiy results by disturbance of pitch axis is 70% of disturbance velocity. The foundational model and data for the simulation and experiment of multi-axis system are also can be provided by this research.

**Key words:** multi-axis system; friction; cable torque; gyroscopic effect

0 引言

多轴联动结构是一种典型的机械结构,其广泛应用于各种设备中,例如机床装备<sup>[1]</sup>.星载多轴联动系统是星载精密跟踪、定位及瞄准系统的关键组成部分,而星载精密跟踪、定位及瞄准系统是星载 ATP(Acquiring, Tracking, Pointing)平台的关键组成,主要用于搭载相关探测器,实现对空间及地面目标的扫描、捕获、跟踪探测的星载运动平台<sup>[2-4]</sup>.

空间目标探测对相关载荷的探测性能要求越来越高,全天候、全天时、全天域信息获取为发展目标的空间目标监视系统,是夺取空间信息权的基础,是实现空间攻防能力的基本信息保障.随着外太空技术的不断发展,以及星载靶场的建设,星载目标探测及空间打击武器是未来发展的趋势,星载 ATP 平台技术势必将作为一项关键技术广泛应用于未来航天发展.

在微重力自由浮动状态下,星载多轴联动系统具有多个动力学上的新特点,如姿态干扰性、约束冗余性及非完整性等.在诸多复杂条件下星载多轴联动系统的运动学及动力学特性是一项典型研究热点,其中多轴联动系统对浮动平台输出的残余力矩或残余角动量是其动力学设计的关键目标函数.

而载荷作为运动学及动力学的输入条件,是动力学设计的基础条件.星载多轴联动系统由于其动力学环境的复杂性,载荷的确定及合理优化值得深入研究.本文针对此类问题开展深入研究,给出星载多轴联动系统的三类关键载荷及其特征,并以某型多轴联动系统为例进行三类载荷的性能仿真分析,给出动力学设计建议.

1 摩擦力矩

地面的跟踪设备发展比较完善,在建模、仿真和实验方面研究较多<sup>[5-9]</sup>,但机载、舰载和星载跟踪设备上存在的问题,重点是对低速目标难以实现平稳跟踪.因为在低速跟踪时,轴系轴承的启动力矩和运转力矩波动大,摩擦力矩的非线性,使得控制系统无法实现快速平稳的跟踪.星载多轴联动系统在捕获目标时需要大范围的精确运动,摩擦力(矩)是必须考量的关键因素之一.

1.1 摩擦来源

星载多轴联动系统的摩擦主要来源于以下几个方面:一是驱动及变速装置的摩擦,二是支承部件的摩擦,主要是滚动轴承的摩擦.目前对它们引入摩擦的处理方法一般有两种,一是从摩擦学的角度寻求更优的摩擦副、润滑材料等,二是从控制理论的角度采用各种控制策略对摩擦进行控制<sup>[10,11]</sup>.前者已有大量的摩擦学基础试验的支撑,但对星载多轴联动系统来说,采用可靠的摩擦副及润滑材料是关系系统能否正常运行的关键.因此,更多的从控制的角度出发对摩擦力(矩)进行控制,以达到精密运动的目的.

1.2 摩擦力矩模型

摩擦力矩的模型准确程度关系到摩擦因素对多轴联动系统的精度影响分析.关于摩擦模型的研究在传统摩擦学中已有大量研究,提出了诸多的摩擦模型<sup>[12]</sup>,工程上常用的静态模型有库伦摩擦模型、粘性摩擦模型、库伦及粘性摩擦混合模型、Stribeck 摩擦模型,同时上世纪九十年代提出的 LuGre 摩擦模型是目前研究最多的摩擦模型,它能够较好的反映各种条件下的摩擦效应,从摩擦学的角度来看,它不失为目前考虑因素最多的一种摩擦模型.但是,从摩擦控制的角度来看,上述五种模型中的 Stribeck 摩擦模型和 LuGre 摩擦模型中由于存在较多的待识别参数,在实际的应用中显得略微不可靠.

针对搭载于浮动平台的多轴联动,尤其是工作于空间环境中的此类系统,若利用较为复杂的摩擦模型,很难获得符合实际情况的摩擦模型中的待定参数.因此在工程中较为常用的摩擦模型仍以库伦摩擦模型或改进的库伦摩擦模型为主.库伦摩擦模型可表示如下:

$$M_f = M_c \text{Sgn}(\dot{\theta}) = \begin{cases} M_c & (\dot{\theta} > 0) \\ M_s & (\dot{\theta} = 0) \\ -M_c & (\dot{\theta} < 0) \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: $\dot{\theta}$ ——瞬时角速度,rad/s; $M_c$ ——动摩擦力矩,Nm; $M_s$ ——静摩擦力矩,Nm; $\text{sgn}$ ——符号函数.

根据多轴系统的运行特点及单项试验结果,提出了一种改进的库伦模型可表示为:

$$M_f = M_c \text{Sgn}(\dot{\theta}) = \begin{cases} M_c & (\dot{\theta} > \theta_0) \\ M_s & (-\theta_0 < \dot{\theta} < \theta_0) \\ -M_c & (\dot{\theta} < -\theta_0) \end{cases} \quad (2)$$

式(2)中: $\theta_0$ ——试验确定某一速度值;其他符号同式(1)。

改进的库伦模型已用于某型多轴联动系统的典型应用案例二轴转台。

## 2 线绕力矩

作为典型的机电一体化设备,多轴联动系统若搭载于固定平台上,各种电线及信号线对整个系统的影响有一些研究<sup>[13]</sup>,但通常在实际中并不做考虑。但是,当多轴联动系统搭载于浮动平台,而且浮动平台处于空间运动状态,并且多轴联动系统与浮动平台的质量相差不大时,多轴联动系统的微小力矩或角动量输出皆会引起浮动平台运动轨迹的改变,甚至导致其不能正常运行,有文献<sup>[14]</sup>开展了空间光电跟踪系统动量平衡设计与试验的研究。线绕力矩就是这样一种能引起上述连锁反应的一种扰动力矩,必须加以考究。

### 2.1 线绕力矩的来源

线绕力矩主要来源于两个方面。一是,多轴联动系统在试验阶段或在轨运行阶段,均需要外界对其供电。以二轴转台的俯仰轴为例,该轴系上有两个电机,分别驱动两个电机,一个高速一个低速。当俯仰轴随方位轴联动时外界的供电线路势必会对二轴转台产生扰动力矩。

二是,多轴联动系统运行过程中外界需要监测其诸多物理量,例如角位移、角速度和角加速度等。这些物理量的监测由于其高可靠性的要求很难通过无线传输实现,因此信号传输线是必不可少的,这些线缆通常是通过固定于中空轴系内,在轴系转动时会对轴系的质量特征带来影响,引入扰动力矩。

### 2.2 线绕力矩模型

线绕力矩的研究目前较少,理论模型的建立尚需一段曲折的道路。在这种情况下,试验模型就显得尤为重要。

针对多轴联动系统的典型应用案例——二轴转台,课题组开展了线绕力矩模型参数识别试验,并从试验的角度基本确认线绕力矩的模型为二阶系统模型。从试验结果(如图1所示)可看出,整个线绕扰动为典型的欠阻尼弹簧—阻尼—惯量系统。可建立自由振动动力学方程为:

$$J\ddot{\beta} + b\dot{\beta} + k\beta = 0 \quad (3)$$

式(3)中: $\beta$ 为试验中气浮平台的角位移, $b$ 与

$x$ 为根据试验数据确定的物理量。

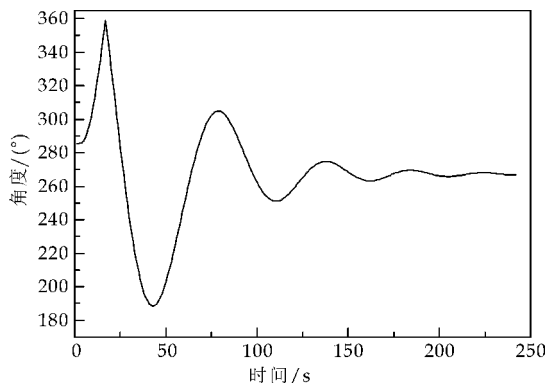


图1 角度变化(实验值)

并且由实验结果可得阻尼、试验平台转动惯量,从而可得线绕非线性干扰的模型(如图2所示)。对于这样的干扰力矩,它是随转速方向变换而周期变换的,它们对系统的作用亦好亦坏,需要对其进行控制,以消除其对系统的不良影响,从而提高系统的定位精度。

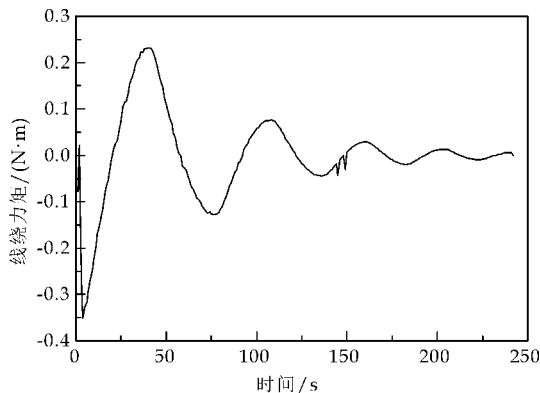


图2 识别的线绕力矩

## 3 陀螺力矩

在多转子系统运动过程中,陀螺力矩是系统动力学建模必须考虑的因素。在多轴联动系统中,由于存在多个转子的运动,并且高速转子与低速转子共存,这正是陀螺效应产生的必要条件。因此,对多轴系统的动力学建模时必须考量可能存在的陀螺效应。

### 3.1 陀螺力矩的来源

针对搭载于移动平台的多轴联动系统,其陀螺效应主要来源于两方面,现以上述的二轴转台为例进行分析。其一,二轴转台两个轴系上装有动量平衡轮,它属于高速运转的部件,当俯仰轴系上的平衡轮高速自转的同时会受到方位轴的联动,则会产生陀螺力矩。其二,二轴转台搭载于移动平台上,当移动平台在调姿过程中,其存在三个方向的转动分量,且角速度较高。当二轴转台运动时,两个方向的



角位移则构成了对移动平台的扰动,则会对移动平台产生陀螺力矩。

上述两种陀螺力矩的效应最终合成于移动平台之上,当积累到一定的程度势必引起平台的调姿失控。因此,在多轴联动系统动力学建模时陀螺力矩是不可忽略的。

### 3.2 陀螺力矩模型

当陀螺转子高速转动时,记转子运动的瞬时角速度为  $\omega_i$ ,则转子自转的角动量  $H$  的矢端速度为:

$$u = \omega_i \times H \tag{4}$$

根据莱沙尔定律,可以得到此时转子受到的外力矩为:

$$M_t = \omega_i \times H \tag{5}$$

该力矩是其它部件作用在转子上的,根据作用与反作用定律,可以得出转子的反作用力矩应为:

$$M = H \times \omega_i \tag{6}$$

这个力矩是作用在强迫陀螺仪转子轴运动的部件之上,故称为转子的陀螺反作用力矩,简称陀螺力矩。

针对上述二轴转台,在动力学建模时需分析两种陀螺力矩的影响。

## 4 多载荷耦合作用下的建模

本文上述的分析,可以获得该动力学方程关于摩擦力矩、线绕力矩及陀螺力矩的输入条件,为后续动力学仿真奠定基础。

以某型二轴转台为例,讨论上述三种载荷对系统动力学行为的影响规律。该二轴转台基本结构如图 3 所示,是由俯仰轴和方位轴构成的两轴系统。其工作原理及过程为:直流无刷电机驱动俯仰轴和方位轴做旋转运动,两轴运动耦合实现对目标的精确定位;工作性能参数:在最大速度为  $6^\circ/\text{s}$ ,最大加速度为  $2^\circ/\text{s}^2$  的情况下,达到跟踪精度  $12'$ ,同时到达跟踪稳定性  $36'/\text{s}$ ;结构外观尺寸约为:  $300\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 450\text{ mm}$ 。

根据 Lagrange-Maxwell 方程,可以得到系统的机电耦合动力学方程为:

$$M(\theta, \dot{\theta})\ddot{\theta} + C(\theta, \dot{\theta})\dot{\theta} + K(\theta, \dot{\theta})\theta = F(\theta, \dot{\theta}) \tag{7}$$

该模型包含了前述的摩擦力矩、线绕力矩及陀螺力矩。

### 4.1 摩擦力矩对指向精度的影响

根据建立的二轴转台模型,不失一般性,对其俯仰轴的若干物理量进行仿真分析,仿真结果如图 4 所示。

图 4 中显示了俯仰轴在一定驱动力矩作用下,并考虑摩擦力矩的情况下,其角速度与角加速度的输出情况。结果显示,摩擦力矩对角速度有影响,主

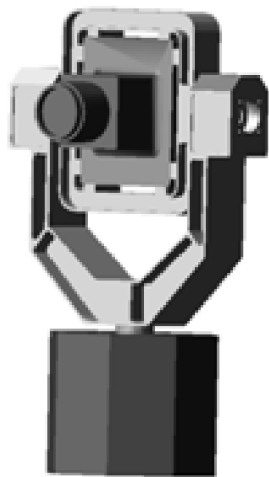


图 3 二轴转台示意图

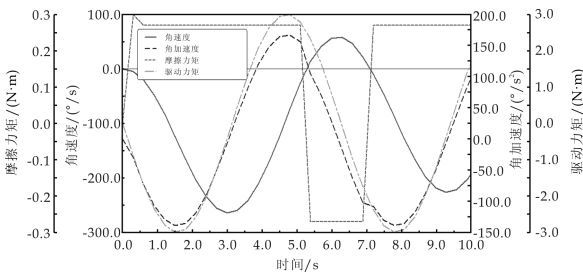


图 4 摩擦力矩对系统的影响仿真

要是在最大值处产生平顶现象;而对角加速度的影响,主要体现在摩擦力矩引起其突变,当摩擦力矩为驱动力矩 8% 左右时,所引起的加速度突变值约为其峰峰值的 10%。

对于星载多轴联动系统这两个影响是值得考量的,前者反映了多轴联动系统对外输出的角动量,后者则反映了对外输出的残余力矩。此类对外输出值过大会引起多轴联动系统搭载平台的在轨运行姿态变化,而输出值的突变则会引起搭载平台的运行姿态突变。

### 4.2 线绕力矩对残余角动量的影响

线绕力矩的模型更多地依赖于大量实验数据。根据某型二轴转台的试验结果,对线绕力矩对系统的残余角动量输出进行了仿真分析,其结果如图 5 所示。

结果显示,当有线绕力矩时,系统的残余力矩出现突变,突变值约为无线绕力矩时残余力矩的 60%,变化的大小及方向与速度的方向有关。也就是说,线绕力矩会引起残余角动量方向的多变,这对搭载于移动平台之上的多轴系统显然是不利的,需要通过机械和控制的手段加以抑制。

### 4.3 陀螺力矩对残余角动量的影响

根据建立的二轴转台模型,假设俯仰轴对惯性主轴的转动为  $x$  方向,方位轴对其惯性主轴的转

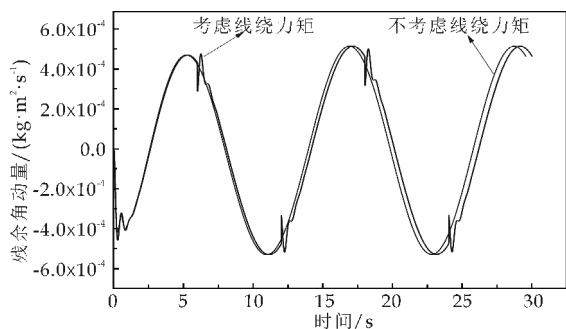


图5 线绕力矩对系统的影响仿真

动为  $y$  方向,  $z$  方向由右手法则确定, 仿真结果如图6所示。

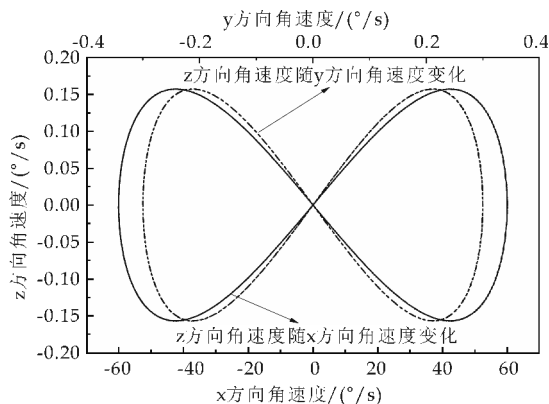


图6 陀螺力矩对系统的影响仿真

结果显示, 当  $x$  方向有较大角速度时, 在  $y$  方向施加小角速度扰动, 会引起  $z$  方向的角速度的变化;  $z$  方向角速度增量与  $x$  方向、 $y$  方向的角度均呈正比关系, 且  $z$  方向角速度的变化是非单值函数, 由于  $y$  方向扰动所引起的  $z$  方向速度最大约为扰动速度的 70%。速度大小及方向的变化势必引起残余角动量的变化。

## 5 结论

(1) 分析了搭载于移动平台的多轴联动系统的摩擦力矩来源, 提出了适合其的摩擦力矩改进模型。结果表明当摩擦力矩为驱动力矩 8% 左右时, 所引起系统加速度突变值约为其峰峰值的 10%。

(2) 阐述了搭载于移动平台的多轴联动系统产生线绕力矩的原因, 给出了基于样机试验的线绕力矩模型。结果表明当系统存在线绕力矩时, 系统的残余力矩出现突变, 突变值约为无线绕力矩时残余力矩的 60%。

(3) 全面分析了搭载于移动平台的多轴联动系统可能产生的陀螺效应, 并给出了相应的模型。结果表明  $z$  方向角速度增量是非单值函数, 由于  $y$  方向扰动所引起的  $z$  方向速度最大增量约为扰动速度的 70%。

(4) 给出了多载荷耦合作用下的某型多轴系统

力学模型, 并针对上述三种载荷给出了响应的仿真分析结果。

上述工作可为建立多轴联动系统动力学模型的重要输入条件, 为运动学及动力学仿真及试验提供了基础模型和基础数据。

## 参考文献

- [1] 赵希梅, 郭庆鼎. 数控机床多轴联动伺服电机的零相位自适应鲁棒交叉耦合控制[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(12): 129-133.
- [2] Hilkert J M. Inertially stabilized platform technology concepts and principles[J]. Control Systems Magazine, 2008, 28(1): 26-46.
- [3] Marton L. On analysis of limit cycles in positioning systems near strickebeck velocities[J]. Mechatronics, 2008, 18(1): 46-52.
- [4] Masten M K. Inertially stabilized platforms for optical imaging systems-tracking dynamic targets with mobile sensors[J]. Control Systems Magazine, 2008, 28(1): 47-64.
- [5] 车双良. 高精度光电测控系统及控制策略研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2003.
- [6] 陈武晖, 毕天妹, 杨奇逊, 等. 机电耦合对轴系扭振动态特性的影响[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(4): 49-55.
- [7] 江华, 刘利. 三轴仿真转台系统的动力学建模与耦合分析[J]. 弹箭与制导学报, 2007, 25(1): 255-257.
- [8] 李慧, 沈湘衡. 光电经纬仪的机电动力学建模与耦合[J]. 光学精密工程, 2007, 15(10): 1577-1582.
- [9] 刘延斌, 金光, 何惠阳. 三轴仿真转台系统模型建立及解耦控制研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(3): 323-328.
- [10] Zhao Z M, Yuan X Y. Backstepping designed sliding mode control for a two-axis tracking system[C]//ICIEA 2010. Taichung: IEEE, 2010: 1593-1598.
- [11] Zhao Z M, Yuan X Y, Guo Y, et al. Modelling and simulation of a two-axis tracking system[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part I-Journal of Systems and Control Engineering, 2010, 224(12): 125-137.
- [12] Brian Armstrong H, Dupont P, De Wit C C. A survey of models, analysis tools and compensation methods for the control of machines with friction[J]. Automatica, 1994, 30(7): 1083-1138.
- [13] Yano Y, Takagawa S. Theoretical study on rotation of doubly layered torque balance cable[C]//MTS/IEEE Conference on Celebrating the Past-Teaming Toward the Future. San Diego, CA: Marine Technology Soc, 2003: 1342-1347.
- [14] 李治国, 高立民, 张博妮, 等. 空间光电跟踪系统动量平衡设计与试验[J]. 光学精密工程, 2013, 21(1): 62-68.

【责任编辑: 陈佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0143-05

# 前悬架刚柔耦合建模及仿真分析

张小珍, 沈嵘枫\*, 周成军, 周新年

(福建农林大学 交通与土木工程学院, 福建 福州 350002)

**摘 要:**运用 MotionView 软件对某前悬架进行了建模与仿真分析. 在刚柔耦合动力学建模理论中, 使用了 Craig-Bampton 和 Craig-Chang 方法来描述物体的弹性. 通过前悬架刚柔耦合建模, 建立了前悬架的悬架系统、转向系统、轮胎系统, 从而构建了前悬架模型; 在前悬架的仿真分析中, 分析了车轮跳动行程、前束角变化、主销内倾角、主销外倾角等的特性曲线变化, 得到的前悬架特性参数满足设计要求, 表明刚柔耦合模型比刚性模型更能准确地反应前悬架的实际性能.

**关键词:**前悬架; MotionView 软件; 刚柔耦合; 建模; 仿真

**中图分类号:**U461      **文献标志码:**A

## Modeling and simulation analysis of front suspension rigid-flexible coupling

ZHANG Xiao-zhen, SHEN Rong-feng\*, ZHOU Cheng-jun, ZHOU Xin-nian

(School of Transportation and Civil Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** Modeling and simulation analysis of a front suspension with MotionView software. In the dynamic modeling theory of rigid-flexible coupling, Craig-Bampton and Craig-Chang methods are used to describe the elasticity of an object. In the front suspension rigid flexible coupling model, the front suspension model is achieved by establishing front suspension system, steering system, tire system. In the front suspension simulation, the characteristic curve change of wheel hoptrip, the angle of the front beam, kingpin inclination angle, the camber angle of the main pin are analyzed, and got that characteristic parameters of front suspension is to meet the design requirements, also showed that rigid-flexible coupling model than the rigid model can accurately reflect the front suspension frame of actual performance.

**Key words:** front suspension; Motion View software; rigid-flexible coupling; modeling; simulation

\* 收稿日期:2015-12-10  
基金项目:国家教育部创新科技计划项目(111ZC5040); 福建农林大学高水平大学建设重点资助项目(113-612014018); 福建农林大学教材与实践研究项目(111414044); 福建农林大学林业智能机械立体化教材项目(112515013); 福建农林大学实验教学示范中心资助项目(111zsl110)  
作者简介:张小珍(1991—),女,福建龙岩人,在读硕士研究生,研究方向:机械设计  
通讯作者:沈嵘枫(1970—),男,福建莆田人,副教授,博士,研究方向:林业机械设计, fjshenrf@163.com

## 0 引言

悬架是用来连接车架与车轮的传力装置,它可以缓解不平路面对整车产生的冲击和振动,其性能的好坏直接影响着整车的平顺性和操纵的稳定性<sup>[1-4]</sup>.在车轮的上下跳动过程中,应保证上跳和下跳参数在合理的范围内变化,以确保整车的稳定行驶.在传统刚性动力学分析中,把悬架机构设定为刚形体,忽视了机构的变形所带来的影响,跟实际模拟存在较大差距,无法精确地分析悬架的运动情况<sup>[5-7]</sup>.若结合柔性动力学分析,对悬架进行刚柔耦合分析,更贴切悬架的实际运动.

以某型车麦弗逊前悬架为研究对象,考虑了悬架运动过程中下摆臂的变形,基于 MotionView 软件分析了该车的前悬架性能,建立了刚体模型和刚柔耦合模型,并利用该软件分别对这两个模型进行仿真分析、对结果进行对比分析.结果表明,刚柔耦合模型的建立和仿真分析能够更加准确地描述出汽车运动学特性.因此,为了确保汽车的安全性,对前悬架的刚柔耦合模型进行运动学分析是非常必要的.

## 1 刚柔耦合动力学建模理论

随着新材料和新技术的快速发展,在许多的工程机械领域中,出现了很多轻质、高速运动的多体系统,这些系统的运动机构的柔性对系统的性能产生了很大的影响<sup>[8]</sup>.传统的多体动力学分析将运动机构假定为没有变形的刚性体,由此得到的结果无法反映时间系统的性能.

对于这个问题, MotionView 软件具有刚柔耦合分析能力,能在分析过程中考虑构建的柔性变形,从而最大程度地模拟机构在实际工作中的状态.其对柔性体的分析采用 Craig-Bampton 和 Craig-Chang 方法,用模态合成柔性来描述物体的弹性.主要是采用结构模态综合技术来描述界面点上的约束或载荷产生的变形,这是因为界面点更能体现出在受约束系统中,除了惯性力引起的变形外,还受到了约束力的作用,而且在模型中,柔性体和其它刚体的连接处是通过柔性体的界面点上的约束或载荷来实现的.

### 1.1 Craig-Bampton 方法

Craig-Bampton 方法给定每个边界自由度一个单位位移,而其它所有边界自由度均保持固定,每个节点 6 个自由度方向上的刚度均不为零.应用

位移矩阵  $\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_w \\ \mathbf{X}_s \end{pmatrix}$ , 计算出:

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{K}} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_w & 0 \\ 0 & \mathbf{X}_s^T \mathbf{P}_c \end{pmatrix} \\ \hat{\mathbf{M}} = \mathbf{X}^T \mathbf{M} \mathbf{X} \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中:  $\hat{\mathbf{K}}$  为模态刚度矩阵;  $\hat{\mathbf{M}}$  为模态质量矩阵;  $\mathbf{D}_w$  为特征值的对角矩阵;  $\mathbf{X}_w$  为特征向量矩阵;  $\mathbf{X}_s$  为位移矩阵;  $\mathbf{P}_c$  为界面力矩阵;  $\mathbf{M}$  为结构质量;  $\mathbf{X}$  为原始模态振型.

### 1.2 Craig-Chang 方法

Craig-Chang 方法使用无约束的结构进行模态综合,其结果中包含六阶刚体模态.根据质量矩阵正交化:

$$\mathbf{X}_R^T \mathbf{M} \mathbf{X}_R = \mathbf{I} \quad (2)$$

式(2)中:  $\mathbf{X}_R$  为结构的刚体模态;  $\mathbf{M}$  为结构质量;  $\mathbf{I}$  为正交化的质量矩阵.

结构惯性释放静力分析:

$$\mathbf{K} \mathbf{X}_A = \mathbf{P}_E = (\mathbf{I} - \mathbf{M} \mathbf{X}_R \mathbf{X}_R^T) \mathbf{P}_A \quad (3)$$

式(3)中:  $\mathbf{K}$  为刚度矩阵;  $\mathbf{X}_A$  为惯性释放连接模态;  $\mathbf{P}_E$  为平衡的载荷矩阵;  $\mathbf{X}_R$  为结构刚体模态;  $\mathbf{P}_A$  为界面点每个自由度方向上单位力集合.

应用位移矩阵  $\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}_w \\ \mathbf{X}_s \end{pmatrix}$ , 计算得出:

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{K}} = \begin{pmatrix} \mathbf{D}_w & \mathbf{X}_w^T \mathbf{P}_E \\ \mathbf{P}_E^T \mathbf{X}_s^T \mathbf{P}_c & \mathbf{X}_s^T \mathbf{P}_c \end{pmatrix} \\ \hat{\mathbf{M}} = \mathbf{X}^T \mathbf{M} \mathbf{X} \end{cases} \quad (4)$$

为了使上述两种方法模态矩阵为正交矩阵,求解特征值  $q$ :

$$\hat{\mathbf{K}} \mathbf{q} = \lambda \hat{\mathbf{M}} \mathbf{q} \quad (5)$$

将获得的特征向量转换为矩阵  $\mathbf{N}$ , 可将上述两种方法的模态要素转化为等效的、正交的模态坐标基  $\mathbf{q}^*$ .

$$\mathbf{N} \mathbf{q}^* = \mathbf{q} \quad (6)$$

得到模态合成公式:

$$\mathbf{u} = \sum_{i=1}^M \phi_i q_i = \sum_{i=1}^M \phi_i \mathbf{N} \mathbf{q}^* = \sum_{i=1}^M \phi_i^* \mathbf{q}^* \quad (7)$$

式(7)中:  $\phi$  为正则模态;  $\phi_i^*$  为正交化模态.

## 2 前悬架刚柔耦合建模

悬架系统是一个复杂的系统,包含了多个子系统,子系统之间通过通讯器连接,由相应的模板文件生成.模板是模型中最基础的部分,通过约束把具有结构参数、质量参数、几何参数和力学特性参数的部件连接起来<sup>[9-11]</sup>.子系统包含前悬架子系统、转向子系统、车轮子系统等,通过建立子系统组装成一个前悬架<sup>[12]</sup>.

对麦弗逊前悬架进行假设和简化:首先假设前悬架的所有部件都是刚性体,不发生变形;所有部



件的连接都通过铰链连接;先不考虑运动时部件间的摩擦力,修改各硬点的坐标值,同时替换刚体下摆臂为柔性下摆臂.下面,将对各子系统进行建模.

2.1 前悬架子系统

根据麦弗逊前悬架的零件参数、部件间的约束关系以及软件中的麦弗逊结构,建立了前悬架子系统结构.其主要包括螺旋弹簧、转向节等构件,具体如图 1 所示.

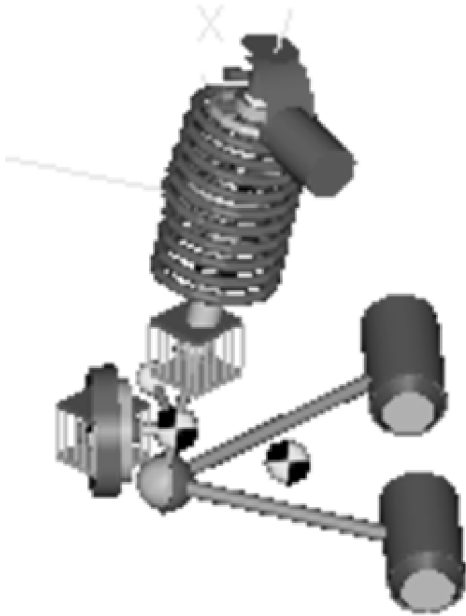


图 1 前悬架子系统

2.2 转向子系统

在建立转向子系统时,需参照实际的机械构造,使用 MotionView 软件中的建模工具,建立各构件并设定构件的运动副.如方向盘的约束为转动副约束,转向轴的约束为圆柱副约束,并使用万向节连接转向轴和转向传动轴,从而构成转向子系统,具体如图 2 所示.

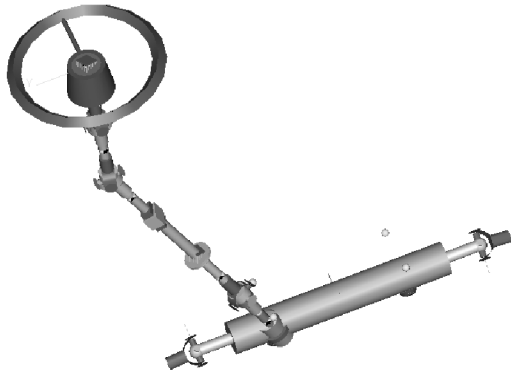


图 2 转向子系统

2.3 轮胎子系统

轮胎是连接车辆与地面直接接触的元件,把路

面的不平度反映至车身的振动和冲击,可以改善汽车的平顺性,通过传递侧向力、纵向力实现加速、制动和驱动等<sup>[13]</sup>.通过 MotionView 软件,选择具有代表性的轮胎模型并对其进行建模,同时选用 PAC2002 轮胎,对轮胎的参数进行调整,从而得到了轮胎子系统,具体如图 3 所示.

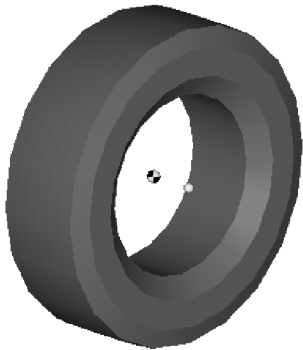


图 3 轮胎子系统

2.4 刚柔耦合模型

对前悬架子系统、转向子系统、轮胎子系统等模型进行组装,形成了前悬架刚体模型,并加载了一些工况,具体如图 4 所示.把悬架的刚体下摆臂替换成柔性下摆臂,便构成了一个前悬架的刚柔耦合模型,具体如图 5 所示.

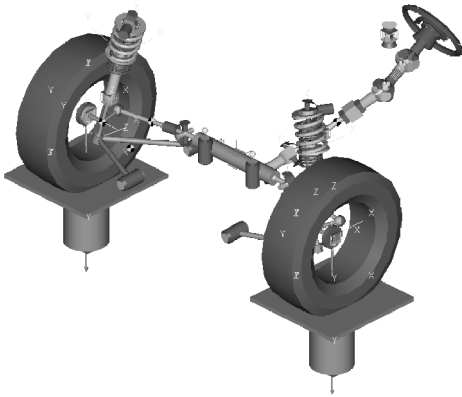


图 4 前悬架刚体模型

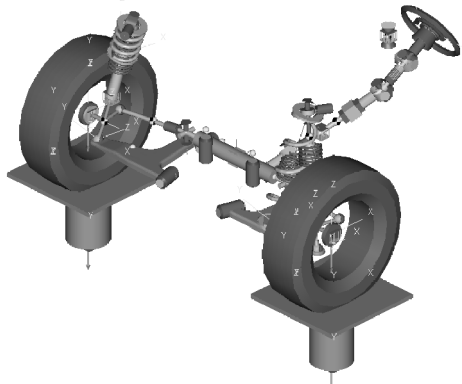


图 5 前悬架刚柔耦合模型

3 前悬架的仿真分析

在 MotionView 软件标准界面中,建立了前悬架的刚体和刚柔耦合模型,并加载轮胎的运动工况,分别对这两种模型进行仿真分析,并对比分析了这两种模型的运动特性。

在运动过程中,刚体和柔性构件在工况加载下发生变形,其硬点坐标也会发生不一致的变化。故通过前悬架跳动行程、前束角变化、主销内倾角、主销外倾角等参数的变化来验证刚柔耦合模型更贴近实际运行情况。车轮跳动行程为  $-100 \sim 100$  mm,仿真时间为  $0 \sim 10$  s,其它设置如表 1 所示。使用 MotionSolve 求解器进行求解,实现了两模型的仿真分析。

表 1 前悬架仿真相关参数设定

| 参数          | 数值        | 参数      | 数值    |
|-------------|-----------|---------|-------|
| 前轮半径/mm     | 310       | 质心高度/mm | 711.2 |
| 前轮刚度/(N/mm) | 250       | 桥速比     | 3.00  |
| 前轮质量/N      | 15 568.70 | 传动比     | 1.00  |
| 轴距/mm       | 2 794     | 制动率     | 0.70  |

3.1 车轮跳动的行程

在不平的路上行驶或转弯时,所引起的车身侧倾会引起车轮的上下跳动。给左右轮胎的测试台施加一个驱动约束,其方程为:

$$S=100 * \sin(360d * time) \tag{8}$$

由图 6 可知,不管是刚体模型还是刚柔耦合模型,其上下跳动的行程都在  $-100 \sim 100$  mm 范围内,均满足设计要求。在图 6 中还可以发现,刚柔耦合模型上下跳动行程小于刚体模型,故刚柔耦合模型能更好地模拟实际跳动行程。

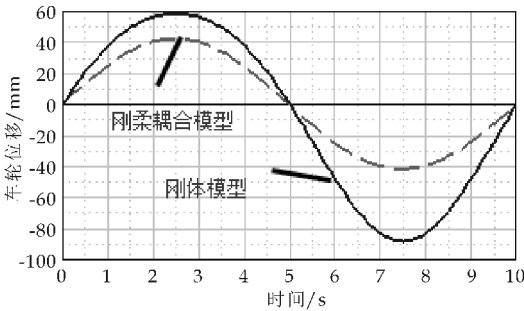


图 6 轮胎跳动的行程变化曲线

3.2 前束角变化特性

前束角是指车辆在直线前行方向与前轮平面之间的夹角<sup>[14]</sup>。前轮上跳时,前束角在  $0^{\circ} \sim 0.5^{\circ}/50$  mm 之间的变化是较理想的特性值<sup>[15]</sup>。设车轮中线点 A 的坐标为  $(X_A, Y_A, Z_A)$ , 车轮轴线的参考点 B 坐标为  $(X_B, Y_B, Z_B)$ , 则前束角为:

$$\delta = -\arctan \frac{Y_A - Y_B}{X_A - X_B} \tag{9}$$

由图 7 可知,该车刚体模型前悬架前束角的变化范围为  $-0.0015^{\circ} \sim 0.0023^{\circ}$ ,变化幅度较小,而且变化趋势满足设计要求。刚柔耦合前悬架的前束角为  $0^{\circ}$ ,车辆直线前进,确保了车辆在直线运动时的稳定性,所以该设计满足设计要求。

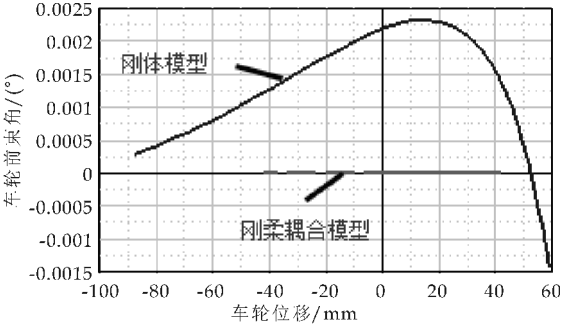


图 7 前束角的变化曲线

3.3 主销内倾角的变化特性

主销内倾角是指铅垂线和主销轴线之间的夹角在车辆横向平面上的投影,一般车辆主销内倾角的范围为  $5^{\circ} \sim 13^{\circ}$ <sup>[16]</sup>。设上安装点 C 的坐标为  $(X_C, Y_C, Z_C)$ , 下摆臂外点 D 的坐标为  $(X_D, Y_D, Z_D)$ , 则主销内倾角  $\sigma$  为:

$$\sigma = -\arctan \frac{X_C - X_D}{Z_C - Z_D} \tag{10}$$

由图 8 可知,刚体模型和刚柔耦合模型的曲线变化趋势一致,两种模型的主销内倾角均在设计范围内,满足设计要求。

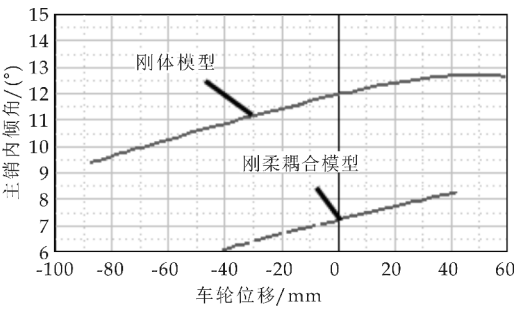


图 8 主销内倾角的变化曲线

3.4 主销外倾角的变化特性

主销外倾角是车轮胎面与路面不相垂直时,向外倾斜的一个角度。为了提高前轮的工作安全性和操纵的稳定性,需要对主销外倾角进行设置<sup>[17]</sup>。车轮上跳时,车轮外倾角变化为  $-2^{\circ} \sim 0.5^{\circ}/50$  mm。设车轮中线点 A 的坐标为  $(X_A, Y_A, Z_A)$ , 车轮轴线的参考点 B 坐标为  $(X_B, Y_B, Z_B)$ , 转向节轴颈的轴线为直线 AB, 则主销外倾角  $\gamma$  为:

$$\gamma=\arctan \frac{Z_A-Z_B}{X_A-X_B} \tag{11}$$

由图 9 可知,当车轮上跳时,两种模型的外倾角的变化范围为 $-2^{\circ}\sim 0^{\circ}/50\text{ mm}$ ,满足设计范围.刚柔耦合模型在上跳时,其外倾角会比刚体模型大,但在设计范围内.适度的车轮外倾角变化能更好地协调车轮和路面的作用力,而且还可以提高车轮的寿命和使用燃油的经济性.

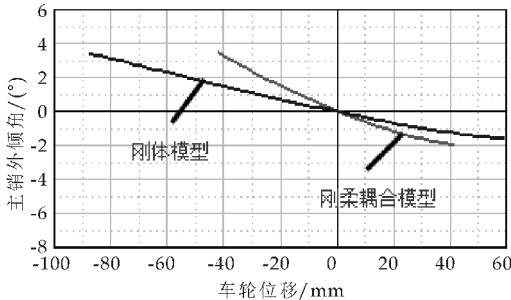


图 9 主销外倾角的变化曲线

4 结论

(1)使用 MotionView 软件建立了前悬架的刚体模型,并阐述了该软件建立前悬架模型的理论方法.在软件中,建立了前悬架子系统、转向子系统、轮胎子系统等而形成刚体模型,同时,使用柔性体下摆臂代替刚体构件,建立了刚柔耦合模型.

(2)通过 MotionView 软件,对刚体模型和刚柔耦合模型的前悬架进行了仿真分析.结果表明,前悬架跳动行程、前束角变化、主销内倾角、主销外倾角等参数均在设计的要求范围内.

(3)通过 MotionView 软件,对前悬架的性能进行了分析.通过对比分析刚体模型和刚柔耦合模型的前悬架,可知刚柔耦合模型能很好地反映前悬架的动力性能.

参考文献

[1] 杨新军,康 峰,蔡 维,等.麦弗逊前悬架的刚柔耦合模型仿真及优化分析[J]. 计算机辅助工程,2013,22(S1): 102-106.

[2] 吴光强,黄焕军,叶光湖.基于分数阶微积分的汽车空气悬架半主动控制[J]. 农业机械学报,2014,45(7):19-25.

[3] 孙晓强,陈 龙,汪少华,等.半主动空气悬架阻尼多模型自适应控制研究[J]. 农业机械学报,2015,46(3):351-357.

[4] Guido Koch,Tobias Kloiber. Driving state adaptive control of an active vehicle suspension system[J]. IEEE Transactions on Control Systems Technology,2014,22(1):44-57.

[5] 欧 健,张青林,杨鄂川,等.考虑悬架柔性的刚柔耦合汽车平顺性研究[J]. 机械设计与制造,2015(2):132-134, 138.

[6] 李欣冉,陈无畏,陈晓新.基于刚柔耦合模型的悬架 NVH 性能研究[J]. 中国机械工程,2014,25(7):978-983.

[7] 蔡恒兴,金志扬,李劲松,等.刚柔耦合麦弗逊式悬架优化分析[J]. 机械设计与制造,2014(9):37-39.

[8] 张立军,赵 亮.考虑车架柔性的刚柔耦合汽车平顺性分析[J]. 噪声与振动控制,2013,33(6):96-99.

[9] 李 康,吕彩琴,王玉帅.基于刚柔耦合的双横臂前悬架性能分析[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版),2014,29(4):76-80.

[10] 廖林清,宋 礼,陈 兵,等.客车空气悬架的建模与 K&C 特性分析[J]. 重庆理工大学学报,2015,29(1):6-11.

[11] 杨 鸣,赵 波.客车悬架系统柔体建模方法研究[J]. 客车技术与研究,2012(6):8-11.

[12] 秦玉英,侯志国,高 峰,等.汽车刚柔耦合建模及平顺性分析[J]. 辽宁工业大学学报(自然科学版),2014,34(4): 245-249.

[13] 周海超,杨 建,梁 晨,等.V 形仿生非光滑结构对轮胎胎花纹气动噪声影响[J]. 华中科技大学学报(自然科学版),2015,43(11):27-32.

[14] 秦 伟,耿庆松,黄勇刚,等.某车型麦弗逊转向悬架分析与优化设计[J]. 农业机械学报,2014,45(10):15-20.

[15] 杨瑞鑫,陈 勇.汽车悬架 K&C 特性分析及其对整车性能的影响[J]. 北京信息科技大学学报,2014,29(5):92-95.

[16] 丁亚康,翟润国,井绪文.基于 ADAMS/INSIGHT 的汽车悬架定位参数优化设计[J]. 汽车技术,2011(5):33-36.

[17] 廖永升,刘拥军,陈 璟,等.基于 ADAMS 的麦弗逊悬架运动学优化[J]. 科学技术与工程,2012,12(20): 4 935-4 940.

【责任编辑:晏如松】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0148-06

# 基于 DSP 的纸机滚动轴承故障诊断

郭文强<sup>1</sup>,夏令君<sup>1</sup>,齐 璐<sup>1</sup>,刘乐乐<sup>2</sup>,张宝嵘<sup>1</sup>,彭 程<sup>1</sup>

(1.陕西科技大学 电气与信息工程学院,陕西 西安 710021; 2.63751 部队,陕西 西安 710038)

**摘 要:**为解决传统滚动轴承检测方法实时性差、准确率低的问题,本文提出了一种 DSP 与 Mallat 算法以及 BP 神经网络相结合的纸机滚动轴承故障诊断方法.首先用振动传感器采集滚动轴承振动信号,然后将采集到的振动信号经过 AD 转换传输到 DSP 中,并经过 Mallat 算法处理将振动信号分解为 BP 神经网络所需的特征量,最后通过 BP 神经网络判断出故障的类型.实验结果表明,基于 DSP 的纸机滚动轴承故障诊断方法具有较好的实时性和准确性.

**关键词:**纸机; 轴承; 故障诊断; DSP; 神经网络

**中图分类号:**TH133.3;TP216      **文献标志码:**A

## DSP based fault diagnosis of rolling bearing for paper-making machine

GUO Wen-qiang<sup>1</sup>, XIA Ling-jun<sup>1</sup>, QI Lu<sup>1</sup>, LIU Le-le<sup>2</sup>,  
ZHANG Bao-rong<sup>1</sup>, PENG Cheng<sup>1</sup>

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Techndogy, Xi' an 710021, China; 2. 63751 Troops, Xi'an 710038, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of real-time and low accuracy for rolling bearing fault diagnosis, this paper presents a combination of Mallat algorithm and BP neural network based on DSP for paper-making machine fault diagnosis methods. Vibration signals from rolling bearing are acquired via vibration sensor controlled by DSP. After AD conversion, the vibration signals are decomposed as the feature vectors by Mallat algorithm and the diagnosis model is obtained based on the BP neural network coded in DSP which can determine the fault type. The experimental results show that the fault diagnosis method based on DSP for paper machine rolling bearing has good real-time performance and accuracy.

**Key words:** paper-making machine; bearing; fault diagnosis; DSP; neural network

0 引言

在生产生活中,造纸业一直占据着重要的地位.随着科技的进步,纸张产量越来越高,随之而来纸机的造价亦越来越昂贵、结构越来越复杂,一旦出现故障将会造成巨大损失.滚动轴承是纸机中使

用最多的零部件,据统计,一台纸机中大概有 500 多个滚动轴承<sup>[1]</sup>,而且滚动轴承工作环境恶劣,不同的轴承寿命相差很大,难以预测.传统的滚动轴承检测方法有油膜电阻法、温度分析法、油样分析法、噪声分析法、频谱分析法<sup>[2]</sup>等.以上方法均存在结果不准确、成本高等缺陷.而振动信号分析方法

\* 收稿日期:2015-10-13

基金项目:陕西省教育厅专项科研项目(2013JK1114); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-03)

作者简介:郭文强(1971—),男,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:智能决策、故障诊断、无线传感器网络



则存在准确率高、易于分析等优点,故得到了广泛的应用。

轴承正常运行时,振动信号能量主要集中在低频段,当轴承出现故障时,故障引起的冲击脉冲会激发轴承的高频振动. 小波分解中的 Mallat 算法能够将信号分解为不同频率的信号,随着分解层数的增加,信号的分解都能够达到更精细的程度,能够有效地提取出振动信号不同频率带的特征信号。

BP 神经网络是目前使用最广泛的算法模型之一,具有非线性映射能力、自学习自适应能力以及较强的容错能力. 经过训练,能够得到一个有效的滚动轴承故障诊断模型。

为得到一个准确性高、实时性好的滚动轴承故障诊断模型,本文将 Mallat 算法和 BP 神经网络两种算法相结合,并固化到 DSP 中,充分利用 DSP 信号处理的优势对纸机滚动轴承状态进行了实时诊断。

### 1 滚动轴承振动原理及故障分类

当轴承在一定速度下运转时,轴承的工作条件和加工误差以及本身的故障因素会对轴承振动系统产生激励,从而使轴承产生振动。

滚动轴承具有相当复杂的振动和噪声,有些是由轴承本身结构特点引起的;有些是和制造装配有关,如滚动体和滚道的表面波纹、表面粗糙度以及几何精度不够高等,在运转中都会引起振动和噪声。

正常情况下,滚动轴承振动频率较低,当滚动轴承出现故障的时候,故障部位就会产生周期性的高频振动. 其故障振动信号脉冲宽度在  $\mu\text{s}$  数量级,将激起系统或结构的高频响应,响应水平取决于故障的类型. 不同的故障会产生不同的振动频率和振幅,因此,根据不同的振动信号可以分辨出不同的故障类型。

按照故障原因,常见的滚动轴承故障有磨损失效、疲劳失效、腐蚀失效、破损失效、压痕失效、胶合失效、烧伤失效<sup>[3]</sup>;按照故障发生的位置,可以分为正常、内圈故障、外圈故障和滚动体故障。

### 2 系统组成

为了能够快速运行 Mallat 算法和 BP 神经网络算法,需要处理芯片具有超高的主频和强大的信号处理能力. DSPTMS320C6748 为功耗最低浮点型 DSP 芯片,采用 TI 第三代超长指令集,主频最高 700 MHz,整个系统由四个部分组成:(1)信号采集模块负责纸机滚动轴承的振动信号采集,包

括 AD 采样、信号放大等功能;(2)逻辑控制模块负责控制整个系统,包括控制 AD 采集、数据的缓存以及工作方式的切换;(3)信号处理模块是整个系统的核心,负责算法的运行和振动信号处理以及 LCD 结果显示;(4)电源模块负责整个系统的供电. 系统组成如图 1 所示。

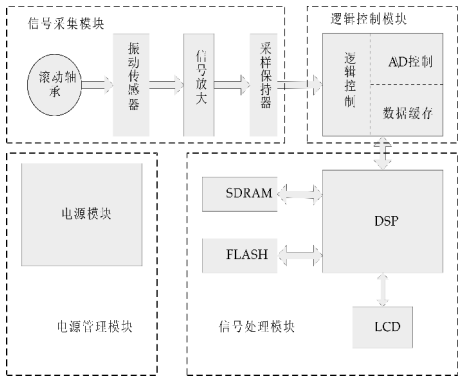


图 1 系统结构图

软件开发采用 Matlab 和 CCS 混合编程的方式完成程序的开发. 常用的 DSP 开发语言有 C 语言和汇编语言. C 语言结构清晰,简单明了,更容易开发;汇编语言执行速度快但编写难度大. 本文采用汇编语言与 C 语言相结合的方式设计开发. 其中,汇编语言用于开发较为简单的 Mallat 算法程序,并作为子函数来调用,对于复杂度较高的 BP 神经网络程序则采用 C 语言开发。

### 3 振动信号的 Mallat 算法分解

#### 3.1 Mallat 算法原理

Mallat 算法能够将信号多级分解,从而获得更精确的信号分量,如图 2 所示. 在图 2 中,  $a_0$  为原始信号、 $d(n)$  为第  $n$  层的高频分量、 $a(n)$  为低频分量。

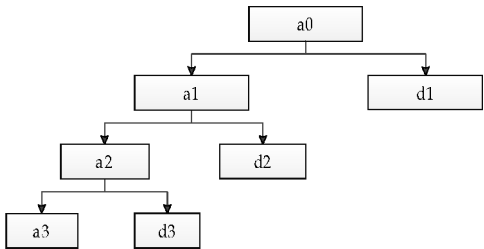


图 2 Mallat 算法的三级分解图

在信号分解的过程中,原信号  $a(n-1)$  通过分别与高通滤波器和低通滤波器卷积,然后经过下抽样每隔一个元素抽取一个元素组成一个新的序列,即可得到低频信号  $a(n)$  和 高频信号  $d(n)$ ,如图 3 所示,其信号分解过程可用公式(1)~(2)实现<sup>[4]</sup>。

$$d_{j+1}(n) = a_j(n) * H_{-}d(n) =$$

$$\sum_{k \in z} H\_d(k) \times a_j(2n - k) \tag{1}$$

$$a_{j+1}(n) = a_j(n) * G\_d(n) = \sum_{k \in z} G\_d(k) \times a_j(2n - k) \tag{2}$$

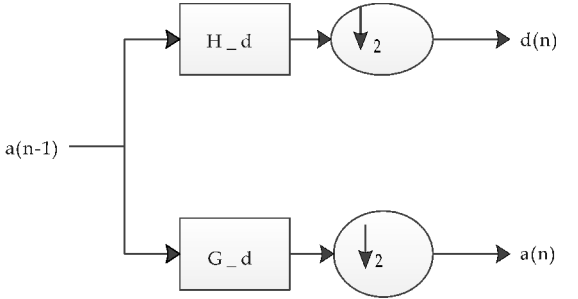


图 3 Mallat 算法的分解原理图

利用 Matlab 的 wfilters(‘wave name’) 可以获取 4 个滤波器系数, 具体命令如下:

```
[Lo_D, Hi_D, Lo_R, Hi_R] = wfilters('db1')
```

3.2 Mallat 算法的 DSP 实现

Mallat 算法又被称为快速小波变换, 这从空间概念上形象地说明了小波的多分辨率特性. 随着变换尺度的变化, 可以观察到信号不同频率下的特征.

Mallat 算法的 DSP 实现过程使用了大量的积分运算, 普通的寻址方式会增加处理的运算强度, 从而降低运算速度. 这里采用 DSP 独特的循环寻址方式, 循环寻址是寄存器寻址的方式之一, 其原理如图 4 所示.

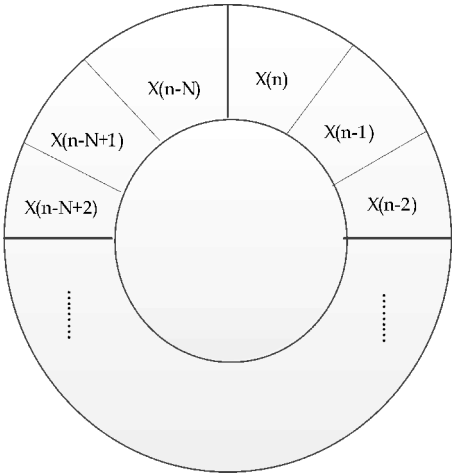


图 4 循环寻址原理图

循环寻址涉及到一个循环缓冲区, 其缓冲区的数据  $x(n)$  由指针定位, 数据的第一次写入从  $x(n)$  开始, 按顺时针方向连续写入, 新数据会被写到  $x(n)$ , 数据会以此类推到  $x(n - N)$ , 数据的总长度为  $N$ . 在计算的时候, 指针从  $x(n)$  开始指向下一个数据的位置, 直到  $x(n - N)$ . 当有新的数据要写入时, 指针会沿逆时针方向指向  $x(n - N)$ , 周而复始

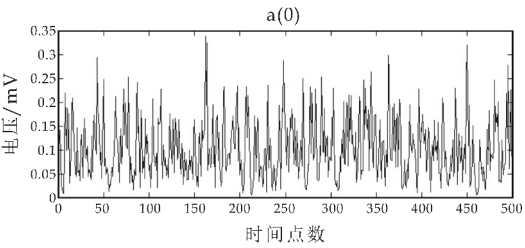
直到整个计算完成<sup>[5]</sup>.

Mallat 算法主要是在两个循环中完成的, 其中, 内循环通过系数与输入数值的相乘累加得到一个尺度值; 外循环则是保证每次内循环执行完成后指针正确的平移. DSP 中对应核心代码如下:

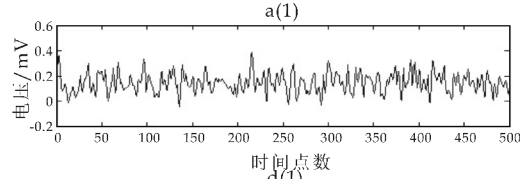
```
RPTS @L UPPER //循环次数
MPYF * AR0 ++ %, * AR2, R0 //输入序列与小波系数运算
||ADDF R0, R2 //并行执行 ADDF R0, R2
```

特征量太少会影响 BP 神经网络的训练准确度, 太多则会加大运算量, 造成运算速度过慢. 实验中发现, 为了达到较好的训练效果, 本文采用四个特征量来训练 BP 神经网络, Mallat 算法每次只对低频进行分解, 需要进行三级分解方可得到四个特征量.

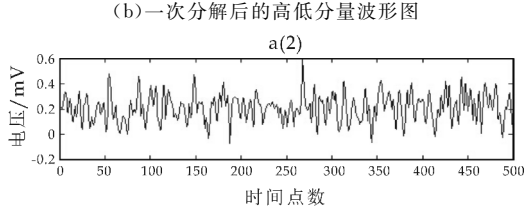
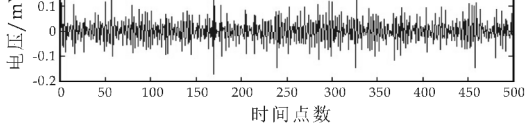
图 5(a) 为滚动轴承内圈故障 3 点方向振动信号波形图, 采样率为 12 k/s; 图 5(b) 为振动信号经过 Mallat 一次分解后的高低频两个分量, 两个分量的信号波形差异很大, 低频分量反应了原始波形的大致走向, 高频分量则包含了故障信号; 图 5(c) 为一次分解后的低频分量; 经过二次分解后的高低频分量; 图 5(d) 为二次分解后的低频分量三次分解后的高频分量和低频分量. 从图 5 可以看出, 随着分解次数的增加, 分解的高频分量越来越小, 不同频率的振动信号分量振幅和频率都不相同.



(a) 内圈故障振动信号波形图



(b) 一次分解后的高低分量波形图



(d) 二次分解后的高低分量波形图

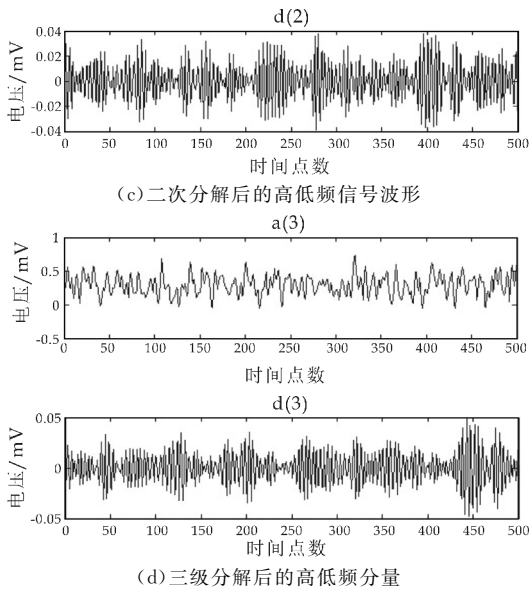


图 5 Mallat 分解前后振动信号波形图

#### 4 BP 神经网络的 DSP 实现

BP 神经网络是一种按误差逆传播算法训练的多层前馈网络,是目前应用最广泛的神经网络模型之一。

BP 神经网络的 DSP 实现包括两个部分:神经网络模型的训练和滚动轴承故障推理。

##### 4.1 模型训练

Kolmogorov 定理<sup>[6]</sup>表明任何连续函数  $f(x)$  能被三层前馈神经网络实现,其中,隐层结点数  $s=2n+1$ ( $n$  为输入层结点数)。图 6 为滚动轴承振动信号处理的 BP 神经网络模型,该模型包括输入层、输出层、隐含层。其中,输入层包含四个节点,分别为 I(1)、I(2)、I(3)、I(4);隐含层为 1 层,共包含 9 个节点,分别为 Y(1)、Y(2)、Y(3)、Y(4)、Y(5)、Y(6)、Y(7)、Y(8)、Y(9);输出层包含两个节点,分别为 O(1)和 O(2)。BP 神经网络的学习规则是使用最速下降法,通过反向传播来不断调整网络的权值和阈值,从而使网络的误差平方和最小。

本文采用 Altera 公司的 DSP 开发平台 CCS 集成开发环境开发 DSP 程序,编程语言为 C 语言,程序开发完成编译无误后通过仿真器下载到 DSP 的 Flash rom 中。

DSP 中 BP 神经网络的具体构建过程如下:

(1)第一步:定义训练实例  $x(n)$  和  $y(n)$ ,网络模型为 NET。

网络结构定义 DSP 对应程序代码如下:

```
typedef struct //网络定义
{
    LAYER * * Layer; //隐含层
```

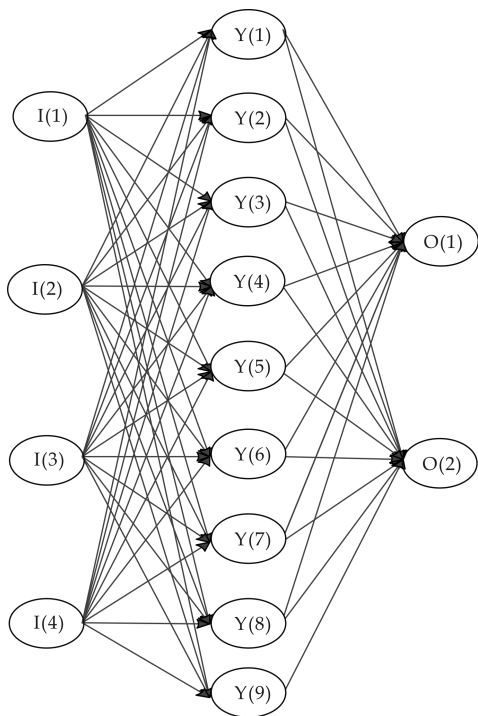


图 6 BP 神经网络模型

```
LAYER * Inputlayer; //输入层
LAYER * Outputlayer; //输出层
float Error; //允许误差
float Eta; //学习率
}NET;
```

该段代码定义了 BP 神经网络结构,其中包括隐含层 Layer、输入层 Inputlayer、输出层 Outputlayer、允许误差 Error、学习率 Eta。

(2)第二步:初始化权值,权值初始化通过 Randomreal 语句产生 0~1 之间的随机数来完成,代码如下:

```
void RandomWeights(NET * Net)
{
    int l,i,j;
    for(l=1;l<NUM_LAYERS;l++)
        for(i=1;i <= Net->Layer[l]->Units;i++)
            for(j=0;j <= Net->Layer[l-1]->Units;j++)
                Net->Layer[l]->Weight[i][j]=RandomReal();
    return;
}
```

(3)第三步:网络正向传播,依次求出各层节点输出值。

$$output_j = \sum_{i=1}^m \frac{1}{1 + e^{w_{ij} \times output_i}} \quad (3)$$

正向传播主要代码如下:

```
Void PropagateLayer (NET * Net,LAYER
* Lower,LAYER * Upper      //层间顺传播
{
    int i,j; float sum;
    for(i=1;i <= Upper->Units;i++)
    {
        sum= 0;
        for(j=1;j<=Lower->Units;j++)
            sum+= (Upper->Weight[i][j] *
Lower->Output[j]);
        Upper->Output[i]=(float)(1/(1+
exp(-sum)));          //输出结果传递
    }
    return;
}
```

正向传播的过程是在两个循环内完成的. 其中,外循环 i 在层间循环,内循环 j 在节点之间循环. 利用公式(3)计算出每个节点的输出 Output[i].

(4)第四步:网络反向传播,计算传播误差,修正权值.

$$Error_i = \sum_{j=1}^m output_j \times (1 - output_j) \times w_{ij} \times Error_j \tag{4}$$

反向传播过程的主要代码如下:

```
void BackpropagateLayer(NET * Net,LAYER
* Upper,LAYER * Lower)
{
    int i,j;
    float Out,Err;
    for(i=1;i<=Lower->Units;i++)
    {
        Out=Lower->Output[i];
        Err= 0;
        for(j=1;j<=Upper->Units;j++)
            Err+=(Upper->Weight[j][i] *
Upper->Error[j]);
        Lower->Error[i] = Out * (1 - Out) *
Err;
    }
    return;
}
```

反向传播的过程和正向传播的过程类似,也是在两个循环中完成. 其中,外循环 i 用于层间循环,j 用于节点间循环,不同的地方是传播方向以及输出值,反向传播通过公式(4)实现,输出值为各层误差

```
值 Error[i].
    权值调整部分代码如下:
void AdjustWeights(NET * Net)
{
    int l,i,j;
    float Out,Err;
    for(l=1;l<NUM_LAYERS;l++)
        for(i=1;i<=Net->Layer[l]->Units;i++)
            for(j=0;j<=Net->Layer[l-1]->
Units;j++)
            {
                Out = Net->Layer[l-1]->Out-
put[j];
                Err=Net->Layer[l]->Error[i];
                //节点误差
                Net->Layer[l]->Weight[i][j]+=
                (Net->Eta * Err * Out);
            }
    return;
}
```

权值调整过程包括三个循环,最外层的循环 l 在层间循环,中间层循环 i 在 Upper 层节点间循环,内层循环 j 在 Lower 层节点间循环,通过层间误差 Error 与节点输出 Output、权值 weight[i][j] 相乘,并与原来权值相加得到新的权值.

- (5)第五步:进入下一次传播,检测误差 |target(i)-outlayer(i)->out|<Error 若误差值大于预设值则转到第四步.
- (6)第六步:滚动轴承故障诊断模型存储.

4.2 滚动轴承故障推理

BP 神经网络训练完成后,即可用于滚动轴承的故障推理,其推理过程和模型正向传播过程相同. 模式切换时通过按键来控制,当 BP 神经网络训练误差小于最小误差时,程序会停止训练,并驱动相应的 LED 闪烁,通过相应的按键选择进入推理模式. 推理数据来源于 Mallat 算法三级分解后四个频带的特征量,用于训练和诊断推理的数据不能重复.

当有振动信号输入 DSP 时,利用 Mallat 算法将振动信号分解为四个特征量,然后将特征量送进训练好的 BP 神经网络模型,经过推理输出层的两个节点输出,经过预设诊断阈值  $\theta$  对比分析滚动轴承的故障类型. 以下为内圈故障诊断 DSP 主要代码:

```
for(i=1;i<=Net->Outputlayer->Units;i++)
{
```



```
if(fabs(Net->Outputlayer->Output[i]-0)<
=Theta)
&&.(fabs(Net->Outputlayer->Output[i+1]
-1)<=(1-Theta))
printf(“内圈故障”);
}
```

诊断过程主要是对输出层两个节点值进行判断,该段代码是对滚动轴承内圈故障诊断结果进行判断,Theta( $\theta$ )是诊断阈值,内圈故障设为(01).

5 实验结果分析

实验部分采用的是 Case Western Reserve 大学实验室采集的滚动轴承振动信号<sup>[7]</sup>.在采集振动信号时分别在滚动轴承 3 点、6 点和 12 点方向放置了 3 个振动传感器,采集的数据包括滚动轴承正常、内圈故障、外圈故障和滚动体故障四种状态;采样率分别为 12 k/s、24 k/s、48 k/s;实验中滚动轴承破损点直径分别为 0.007 mils、0.014 mils、0.021 mils、0.028 mils,本文选用 0.007 mils 对应数

据.

应用本文提出的 DSP 诊断方法进行轴承状态诊断实验.实验中取 BP 神经网络训练误差 Err=0.01,诊断阈值  $\theta$  取为 0.618.具体实验结果见表 1~2 所示.

表 1 轴承内圈故障振动原始信号和 Mallat 算法三级分解情况

| 组号    | 原始信号    | 三级分解后的信号 |          |          |         |
|-------|---------|----------|----------|----------|---------|
|       |         | a(3)     | d(1)     | d(2)     | d(3)    |
| 1     | 0.120 5 | 0.021 2  | 0.017 2  | -0.091 0 | 0.227 5 |
| 2     | 0.141 3 | -0.003 3 | 0.030 2  | 0.113 4  | 0.351 6 |
| 3     | 0.083 7 | 0.022 4  | -0.014 8 | -0.054 2 | 0.363 8 |
| 4     | 0.026 3 | 0.004 1  | -0.029 8 | -0.063 8 | 0.247 9 |
| 5     | 0.010 6 | -0.020 6 | 0.012 5  | 0.121 8  | 0.120 5 |
| ...   | ...     | ...      | ...      | ...      | ...     |
| 4 001 | 0.174 5 | 0.005 5  | 0.029 0  | 0.016 3  | 0.078 3 |
| ...   | ...     | ...      | ...      | ...      | ...     |
| 4 996 | 0.276 9 | 0.008 6  | -0.018 3 | -0.009 5 | 0.094 9 |
| 4 997 | 0.059 4 | 0.006 0  | -0.018 2 | -0.028 1 | 0.114 3 |
| 4 998 | 0.134 2 | -0.012 9 | 0.020 0  | 0.002 8  | 0.130 0 |
| 4 999 | 0.225 3 | -0.003 8 | 0.023 4  | 0.071 9  | 0.051 7 |
| 5 000 | 0.086 7 | 0.017 6  | -0.019 2 | -0.099 6 | 0.031 0 |

表 2 基于 DSP 的滚动轴承诊断结果(推理诊断阈值  $\theta=0.618$ )

| 组号    | 轴承实际状态 | 特征向量     |          |          |          | DSP 推理结果 |         | DSP 诊断结果 |
|-------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|
|       |        | a(3)     | d(1)     | d(2)     | d(3)     | Y(1)     | Y(2)    |          |
| 1     | 正常     | 0.143 9  | 0.201 4  | 0.243 8  | 0.300 2  | 0.134 2  | 0.3523  | “正常”     |
| 2     | 正常     | 0.375 8  | 0.409 7  | 0.327 8  | 0.145 5  | 0.231 2  | 0.322 2 | “正常”     |
| ...   | ...    | ...      | ...      | ...      | ...      | ...      | ...     | ...      |
| 1 000 | 正常     | 0.021 8  | 0.103 3  | 0.287 8  | 0.325 4  | 0.123 1  | 0.263 4 | “正常”     |
| 1     | 内圈故障   | -0.021 2 | 0.017 2  | -0.091 0 | 0.227 5  | 0.125 2  | 0.988 6 | “内圈故障”   |
| 2     | 内圈故障   | -0.003 3 | 0.030 2  | 0.113 4  | 0.351 6  | 0.212 1  | 0.837 6 | “内圈故障”   |
| ...   | ...    | ...      | ...      | ...      | ...      | ...      | ...     | ...      |
| 1 000 | 内圈故障   | 0.058 2  | -0.081 5 | 0.092 1  | -0.032 0 | 0.323 1  | 0.887 9 | “内圈故障”   |
| 1     | 滚动体故障  | -0.005 8 | 0.024 6  | 0.001 8  | -0.015 9 | 0.789 8  | 0.003 2 | “滚动体故障”  |
| 2     | 滚动体故障  | -0.005 0 | 0.001 4  | 0.029 6  | -0.011 8 | 0.998 9  | 0.010 2 | “滚动体故障”  |
| ...   | ...    | ...      | ...      | ...      | ...      | ...      | ...     | ...      |
| 1 000 | 滚动体故障  | -0.050 0 | 0.056 1  | 0.008 5  | -0.042 9 | 0.899 7  | 0.1220  | “滚动体故障”  |
| 1     | 外圈故障   | -0.003 7 | 0.012 5  | -0.016 6 | -0.005 3 | 0.887 9  | 0.986 9 | “外圈故障”   |
| 2     | 外圈故障   | 0.029 2  | -0.014 1 | -0.030 0 | 0.054 2  | 0.998 7  | 0.787 6 | “外圈故障”   |
| ...   | ...    | ...      | ...      | ...      | ...      | ...      | ...     | ...      |
| 1 000 | 外圈故障   | 0.047 2  | 0.043 1  | -0.055 1 | 0.058 0  | 0.889 7  | 0.798 9 | “外圈故障”   |

表 1 为滚动轴承内圈故障原始振动信号数据和 Mallat 算法三级分解后的四个特征量数据,共 5 000 组,其中采样率为 12 k/s.实验中样本训练数据为 4 000 组,测试数据为 1 000 组.

表 2 中的数据为 DSP 利用训练完成的 BP 神经网络模型故障诊断情况.其中,四个特征量分别为 Mallat 算法三级分解后的四个频带的振动信号分量: a(3)、d(3)、d(2)、d(1),诊断结果包括滚动轴承的四种状态:正常状态、内圈故障、滚动体故

障和外圈故障.

实验结果为:

(1)1 000 组样本数据,滚动轴承正常情况下诊断准确率为 100%,内圈故障情况下诊断准确率为 98.82%,滚动体故障诊断准确率为 98.64%,外圈故障诊断准确率为 97.25%;平均故障诊断正确率为 98.68%,高于文献[8]的 95.28%.

(下转第 170 页)

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0154-05

# 一种蓄电池充放电效率测试系统的设计

孟彦京, 白 冲, 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:** 电池相当于一个转移能量的携带体, 那么它的充放电效率就显得尤为重要. 需要设计一款以 DSP 为控制芯片的电池充放电效率测试系统, 主要通过控制不同的充放电方式, 计算出电池充电消耗的电能和放电放出的电能, 从而计算出充放电效率. 并且用铅酸电池进行了实验, 得出铅酸电池在先恒流后恒压充电, 恒流放电的方式下, 充放电效率在 85% 左右.

**关键词:** 蓄电池; 充放电; 效率测试

**中图分类号:** TM930      **文献标志码:** A

## Design of a battery charge and discharge efficiency test system

MENG Yan-jing, BAI Chong, WANG Su-e

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

**Abstract:** Battery is equivalent to a transfer of energy to carry body, then the charging and discharging efficiency is particularly important. In this paper, the design is a DSP chip to control the battery charging and discharging efficiency test system, mainly through different charging and discharging control, calculate the charge the battery release electric energy consumption and discharge of electric energy, to calculate the charge discharge efficiency. And experiments were carried out using lead-acid batteries, that lead-acid batteries prior constant current constant voltage charging, constant current discharge and charge discharge efficiency in about 85%.

**Key words:** battery; charge discharge control; efficiency test

0 引言

蓄电池广泛应用于电力、交通、通信等行业, 作为备用电源为直流负荷供电<sup>[1]</sup>. 它就相当于一个储存和转移能量的携带体, 将发出来的电储存起来, 或者通过它将电网的电转移到其他移动设备中<sup>[2]</sup>. 因此, 蓄电池的充放电效率, 即就是蓄电池放出电能与充进去所消耗电能的比值, 显得尤为重要<sup>[3]</sup>.

本文针对蓄电池的充放电过程, 设计了一种可以测试蓄电池充放电效率的系统, 可以实现不同电流、不同电压的恒流恒压两阶段充电, 能够完成蓄电池每个充电或者放电状态电压、电流的测试, 以

\* 收稿日期: 2015-11-20  
基金项目: 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、储能

及一个完整的充放电循环过程中效率的测试。

## 1 系统简介

系统由 DSP 控制测试电路的切换,实现各参数的采集和计算,并通过键盘显示模块实现功能选择和参数设置<sup>[4]</sup>。检测系统主要由充电回路、放电回路和控制单元组成,系统结构图如图 1 所示。

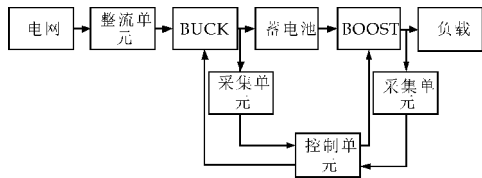


图 1 系统结构图

充电回路主要由整流单元、BUCK 变换单元和信号采集单元组成。整流单元是将电网的交变电流整成直流电;BUCK 变换单元是将整流出的直流电变换成可控制的电压电流,以实现多种方式充电。采集单元主要采集 BUCK 电路的输出电压和电流,将其输送到控制芯片中。

放电回路主要包括 BOOST 变换单元、采集单元和控制单元,BOOST 主要实现放电时电压电流的可控,采集单元将采集到的放电电压和电流送到控制单元,从而更好地控制放电电压和电流<sup>[5]</sup>。控制单元是利用采集来的充电电压电流或者放电电压电流,一方面更好地控制充放电电流电压,实现多种方式的充放电,另一方面是计算出充电时消耗的电能和放出的电能,从而计算出充放电效率<sup>[6]</sup>。

## 2 系统硬件设计

### 2.1 电池充电模块

在电池的检测过程中需要对电池进行多次充电,充电电路如图 2 所示,主要包括变压器、整流单元、BUCK 单元和滤波单元。充电过程中,电网电流先经过变压器,由于本文的设计指标是交流输入电压,范围为 220~240 V,功率为 2 kW。所以本文选用功率为 2 kW,变比为 4:1 的工频变压器,故输出的副边电压为 50 V,电流为 40 A。然后再经过 VD<sub>1</sub>、VD<sub>2</sub>、VD<sub>3</sub> 和 VD<sub>4</sub> 组成的单相全桥整流电路,将交流电整成不可控的直流电<sup>[7]</sup>。

由于本文最终要实现对充电方式的可控,即要很好地控制电池输入侧的电流和电压,所以在整流桥之后加了一个 BUCK 电路,从而实现对电压和

电流的可控。此设计中 BUCK 电路采用的是电感电流连续模式,主要是因为断续模式输出纹波增加,要满足输出电压纹波低,就需要较大的电容,损耗也较大。另一方面,连续模式输入电流的峰值近似等于输出电流,但是断续模式输入电流的峰值近似输出电流的一倍,加大了功率器件的定额。由于电力电子器件在开通和关断过程中会产生过电压和过电流,造成开关损耗。因此,最终给 V 加上了 RCD 缓冲电路,V 开通时缓冲电容 C<sub>s</sub> 先通过 R<sub>s</sub> 向 V 放电,使电流 i<sub>c</sub> 先上一个台阶,以后因为有 di/dt 抑制电路的 L<sub>r</sub>,i<sub>c</sub> 的上升速度减慢。在 V 关断时,负载电流通过 VD<sub>s</sub> 向 C<sub>s</sub> 分流,减轻了 V 的负担,抑制了 du/dt 和过电压。

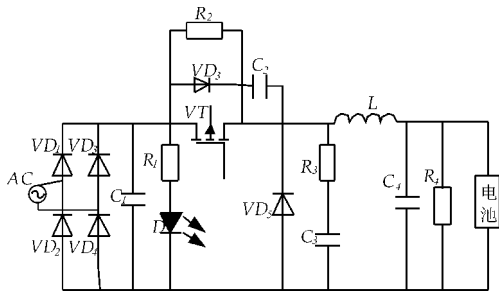


图 2 充电电路

如果选择充电功能,系统会提示进行充电方式的选择,包括恒压限流充电、恒流限压充电、智能三段式充电、脉冲充电和充电方式组合,默认采用智能三段式充电方式;选择充电方式后,系统会提示进行各种参数的设置,包括充电电压、充电电流、终止电压、终止电流、充电时间、充入容量;设置完参数后,对电池进行充电实验,同时采集充电电压、充电电流,记录充电时间,然后根据公式(1)计算出充电所消耗的电能<sup>[8]</sup>。

$$Q_{\text{充}} = \int_0^t u(\tau) i(\tau) d\tau \quad (1)$$

式(1)中:Q<sub>充</sub>为一个完整的充电过程所消耗的电能;u(τ)为某个时刻的充电电压;i(τ)为某个时刻的充电电流。

### 2.2 电池放电模块

电池的放电过程是一个恒流的过程,放电电路如图 3 所示。

如果选择放电功能,系统会采用恒流放电方式;然后进行各种参数设置,包括放电电流、终止电压、终止电流、放电时间、放电容量;设置完参数后,系统对电池进行放电实验,同时采集充电电压、充





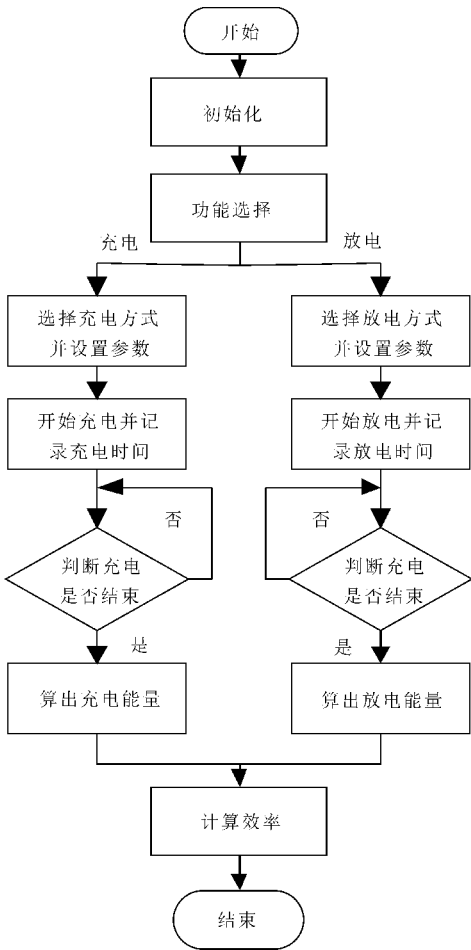


图 6 系统主流程图

失水。一般为了缩短充电时间又防止过充，都采用先恒流后恒压的两段式充电<sup>[14]</sup>。

恒流放电就是放电电流恒定的放电方式，一般为了防止过放对电池造成损害，在恒流放电末期可采用一段时间的恒压放电。

3.2 充满和放完的判断条件

软件设计的另一个难点就是对电池充满和放完判断条件的选择。首先电池是否充满直接影响着后面电池效率的计算；另外，电池若长期处于欠充状态就有可能会出现不可逆的极板硫酸盐化，造成电池的容量减小，寿命缩短<sup>[15]</sup>。

该系统对于充电是否充满的判断条件是，按照一定充电率的电流进行充电，当电池两端电压达到某一值时，改为恒压充电，然后判断充电电流在某一个时间段内不再变化就认为充电结束。

放电，本文是根据放电终止电压判断的，当电池两端的电压降低到终止电压时，放电结束，停止放电。

4 实验部分

4.1 实验设计

本文实验选用的是型号为 36B20L 的密封免维护铅酸蓄电池，容量为 36 Ah，电压是 12 V，一般常用于电动车。

充电电压一般限制在 13.8~14.2 V 之间，充电电流在 3.6~18 A 之间，故本文选用先恒流后恒压的两段式充电，恒流充电的电流设置为 3.6 A，当电压上升到 14.4 V 时改用恒压充电，此时充电电流开始下降，但下降的速率越来越慢，当电流在 5 min 内没有变化时，认为充电结束，停止充电，计算充电所消耗的电能<sup>[16]</sup>。

充电结束后，让电池静置 1~2 h，然后开始放电实验，本文选择的是直接对电阻放电，放电电流是 3.6 A。随着放电的进行，电池两端的电压开始下降，刚开始电压下降速率较快，逐渐减慢，当电池两端电压低于放电终止电压 10.8 V 时，放电结束，停止放电。计算电池放出的电能。最后，计算出电池的效率。

4.2 实验数据及分析

充电方式为先恒压后恒流，放电方式为恒流，其中充电的恒流阶段电流为 3.6 A，放电电流为 3.6 A 的充放电方式，进行测试。

通过该测试系统测试某一次充电过程的充放电电压及电流的变化曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出，由于刚开始是恒流充电，所以充电电流不变，当转为恒压充电的时候电流开始下降，刚开始下降速率比较快，当快充满时电流又趋于平缓。电压曲线，刚开始有一段上升的特别快，然后趋于平稳，快进入恒压时，电池的端电压增加又开始加快，直到进入恒压阶段，电池电压保持不变。从电池的内部结构可以知道，电池最开始没有进入稳定状态，变化速率比较快，紧接着进入稳态，变化趋于平缓，当快充满时，速率又有些波动。和理论的充放电曲线接近。

本文按照实验的先后顺序，每 20 次完整的充放电循环为一组，算出平均充放电时间、平均消耗的电能、平均放出的电能以及平均充放电效率，得出的数据如表 1 所示。

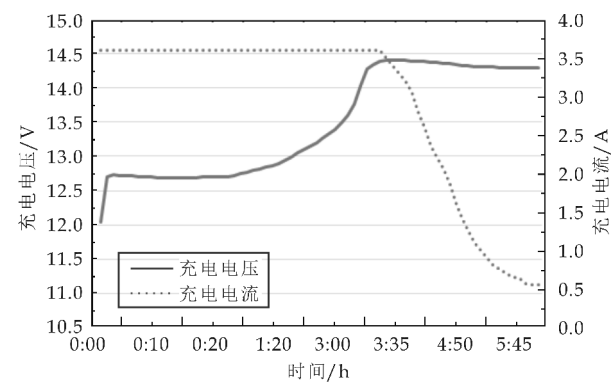


图 7 充电电压以及电流的变化曲线

表 1 充放电效率测试数据表

| 组别            | 1     | 2     | 3     | 4      | 5     |
|---------------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 平均充电时间/h      | 11.08 | 11.10 | 11.02 | 10.69  | 10.08 |
| 平均放电时间/h      | 7.167 | 6.750 | 6.700 | 6.570  | 6.021 |
| 平均消耗的电能/(w·h) | 330.0 | 330.8 | 329.8 | 325.6  | 319.8 |
| 平均放出的电能/(w·h) | 288.3 | 285.4 | 283.7 | 278.68 | 270.2 |
| 效率/%          | 87.36 | 86.28 | 86.03 | 85.59  | 84.50 |

根据表 1 可以看出随着实验的进行,电池不断老化,充放电效率再不断降低,即电池对电能的转化效率在不断降低.由于本文每次间隔是 20 次,可以看出在相同间隔次数里面,充放电效率刚开始下降的速率比较快,然后趋于平缓,后面又开始加快.充放电时间,以及充进去和放出来的能量也是这种趋势<sup>[17]</sup>.

从电池的内部结构来看,也是正常的,刚开始电池没有进入稳定时期,所以充放电效率下降的速率比较快,紧接着电池进入稳态,充放电效率降低的速率减慢,最后快进入加速老化时期,所以充放电效率又加快降低.从总体上来看,虽然电池的充放电效率在逐步降低,但这一型号电池在彻底老化之前,它的充放电效率维持在 85%左右.

5 结论

该系统可以实现对不同电池充放电效率的测试,可以实现不同方式的充放电,并且可以人为设置充放电的电压和电流,而且可以完全自动化,无人值守地对蓄电池进行充放电实验.最后通过对 36AH 的铅酸蓄电池进行近百次的实验,得出铅酸电池在先恒流后恒压充电,恒流放电的充放电方式

下,蓄电池的充放电效率在 85%左右.

参考文献

[1] 王福鸾. 中国铅酸电池市场应用现状和未来展望[J]. 蓄电池, 2014, 51(4): 171-175.

[2] 刘 彤. 智能蓄电池性能监测仪主机的设计与实现[J]. 现代电子技术, 2013, 36(17): 93-95.

[3] 高 飞, 杨 凯. 储能用磷酸铁锂电池循环寿命的能量分析[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(5): 41-45.

[4] 刘 彤, 谢永超. 基于 ARM 的蓄电池性能检测仪的设计[J]. 电源技术, 2014, 38(12): 260-262.

[5] 陆志刚, 郝木凯, 黄晓东, 等. 蓄电池充放电特性仿真及试验研究[J]. 可再生能源, 2012, 30(12): 21-25.

[6] 刘丽娜. 手机电池智能测试仪的设计[J]. 天津理工大学学报, 2008, 24(5): 61-63.

[7] 贾 周, 王金梅. 基于 MATLAB 的单相桥式整流电路研究[J]. 电源世界, 2009, 25(4): 33-35.

[8] 乔波强. 蓄电池剩余容量预测技术现状及发展[J]. 电源世界, 2012, 28(2): 21-26.

[9] 李红林, 孙逢春, 张承宁. 动力电池充放电效率测试分析[J]. 电源技术, 2005, 29(1): 49-51.

[10] 许 会, 车新生, 曹崇耀, 等. 蓄电池测试装置单片机数据采集记录系统[J]. 电源技术, 1994, 18(6): 13-17.

[11] 周永鹏, 韦 萌. 基于 DSP 的蓄电池充放电装置研究[J]. 电力电子技术, 2007, 41(2): 38-40.

[12] 陈静瑾, 余宁梅. 阀控铅酸蓄电池分段恒流充电特性的研究[J]. 电源技术, 2004, 28(1): 32-33.

[13] 李小谦, 谢 炜, 耿 攀, 等. 基于 DSP 的船用蓄电池分级恒流充电控制系统[J]. 舰船科学技术, 2012, 34(5): 74-77.

[14] Safari M, Delacourt C. Mathematical modeling of lithium iron pho-sphate electrode-galvanostatic charge/discharge and path depende-ncce[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(2): 63-73.

[15] 张 歆. 铅酸蓄电池使用寿命影响因素及其电池失效原因[J]. 中国科技信息, 2014(21): 125-126.

[16] 苏万樯, 温旭辉. 铅酸蓄电池最大可充电流的定义探讨——一种适合于电动汽车回馈制动应用的方法[J]. 电源技术, 2002, 26(5): 333-335.

[17] 高野知宏. 电池充放电系统的设计[J]. 电源技术应用, 2009(10): 58-61.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0159-05

# 一种基于分层 AP 的视频关键帧提取方法研究

党宏社, 白 梅

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为从大量的视频资源中高效准确地提取关键帧图像来表达视频的主要内容,针对传统 AP 聚类方法提取关键帧无法适应大规模图像集的问题,提出一种分层 AP 的关键帧提取方法.提取所有视频序列的颜色和纹理特征,将待聚类的图像集进行分层,用传统 AP 聚类方法求取每个图像子集的聚类中心;用得到的聚类中心进行自适应的 AP 聚类,根据 Silhouette 指标选取最优的聚类结果,即可得到视频序列的关键帧代表.实验表明,该方法能快速准确地提取视频最优关键帧,在保证保真度指标的同时能提高关键帧提取的压缩比,且适用于不同类型的视频资源.

**关键词:**视频检索; 关键帧; AP; 层次划分; 聚类

**中图分类号:**TP391      **文献标志码:**A

## Research on video key-frame extraction based on hierarchical affinity propagation clustering

DANG Hong-she, BAI Mei

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

**Abstract:**In order to extract key frames from large-scale different videos more effectively and accurately,since traditional AP algorithm is inappropriate to the large-scale pictures clustering,a hierarchical AP method for key frame extraction is proposed.First get the color and texture features of all video sequences,the pictures set is divided into several subsets,the traditional AP is used to obtain the exemplars of each subset;Then the adaptive AP is implemented on the obtained exemplars,the key frames of video sequences are extracted according to the index of Silhouette for the best clustering result. The experimental result shows that proposed method is efficient in key-frame extraction and suitable for all types video resources, has a high fidelity while the compression ratio is improved greatly.

**Key words:**video retrieval; key-frame; AP; hierarchical division; clustering

\* 收稿日期:2015-11-27

基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2015SF275)

作者简介:党宏社(1962—),男,陕西武功人,教授,博士,研究方向:计算机控制、多源信息融合、数字图像处理

## 0 引言

视频包含了大量的静态帧图像,同一个镜头下的视频图像极其相似,因此含有较多冗余信息.关键帧反映了镜头的主要内容,提取最具代表性的帧图像用以实现视频检索以及视频摘要能达到更加高效准确的结果.

关键帧的提取主要有阈值法、基于镜头边界、运动分析和聚类的方法.阈值法根据帧与帧之间的差异与阈值的比较确定关键帧,当视频中有目标快速运动,就会选择过多的关键帧;边界法依赖于镜头检测的结果,所选关键帧不一定最具代表性;基于运动分析的方法要分析视频中的运动<sup>[1]</sup>,难度与计算量都较大;聚类方法在模式识别、图像处理领域都得到广泛的应用<sup>[2]</sup>,现在更多学者将关键帧提取的研究目光聚焦于不同的聚类方法.文献[3,4]用类模糊 C 均值聚类和 MeanShift 可以自适应提取关键帧数量,但均需指定初始聚类中心.文献[5]利用 AP(Affinity Propagation cluster,仿射传播聚类,简称 AP)算法的优势,不需要指定聚类中心和聚类个数,对图像进行 AP 聚类再进行摘要的选取,可以有效准确地描述原始图像集,但是当数据增多会消耗更大的内存和更多的时间.

文献[6]对于大规模的数据,先利用 CVM(Core Vector Machine,核心向量机)进行压缩得到新的数据集再采用改进的 AP 聚类算法可提高 AP 算法的速度.文献[7]采用分层推举和全局划分的方式不仅提高了 AP 算法的效率,同时改善了数据的聚类效果.

本文对视频图像用 AP 算法进行关键帧提取.视频包含的图像数据量巨大,直接采用 AP 聚类计算复杂度较大,先对视频图像数据量进行分层,分为若干个图像子集,对每一个子集进行 AP 聚类,得到较多的聚类中心,再用这些聚类中心组成的图像集进行二次 AP 聚类,最终得到的聚类中心即为所要提取的关键帧.

## 1 AP 算法简介

AP(Affinity Propagation cluster,仿射传播聚类)算法是 2007 年在 Science 上提出的一种新的聚类方法<sup>[8]</sup>.该方法无需事先指定类别数目,在聚类初始时将数据集中所有样本均看作是聚类中心,通过消息相互传递和不断的迭代过程,每个样本竞争成为聚类中心或者选择至某个聚类中心的类别,最终获得若干个质量较高的聚类中心.

假设有数据集  $L = (X_1, X_2, \dots, X_N)$ ,  $N$  个样

本点建立  $N \times N$  的相似度矩阵  $S$ .样本  $X_i = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  与  $X_j = (r_1, r_2, \dots, r_n)$  的相似度定义为:

$$s(X_i, X_j) = -\sqrt{\sum_{k=1}^n (x_k - r_k)^2} \quad (1)$$

该值越大表示样本  $X_i$  与  $X_j$  越相似.

相似度矩阵  $S$  对角线位置上  $s(i, i)$  的大小称为参考度,决定了样本  $X_i$  能否成为聚类中心,  $s(i, i)$  的值越大,表明样本  $X_i$  成为聚类中心的可能性越大<sup>[9]</sup>.

初始化参考度后样本与样本之间进行吸引度  $r(i, j)$  与归属感  $a(i, j)$  消息的传递.

$$r(i, j) = s(i, j) - \max_{m \neq j} \{a(i, m) + s(i, m)\} \quad (2)$$

$$r(i, i) = s(i, i) - \max_{m \neq i} \{a(i, m) + s(i, m)\} \quad (3)$$

$$a(i, j) = \min\{0, r(j, j) + \sum_{m \neq i, j} \max(0, r(m, j))\} \quad (4)$$

$$a(i, i) = \sum_{m \neq i} \max\{0, r(m, i)\} \quad (5)$$

在初始时刻,参考度均取相同的值,按照上述公式进行迭代更新,在更新的过程中,为了防止震荡,引入一个阻尼因子  $\lambda$ ,主要起收敛作用,在迭代过程中进行加权更新.

$$r_i = (1 - \lambda)r_i + \lambda r_{i-1} \quad (6)$$

$$a_i = (1 - \lambda)a_i + \lambda a_{i-1} \quad (7)$$

多次迭代,得到收敛的聚类中心.

## 2 基于分层 AP 的关键帧提取

### 2.1 特征提取

本文中视频帧图像的特征通过颜色和纹理来表征.颜色矩利用线性代数中矩的概念,即图像中任何的颜色分布都可以用矩来表示.颜色分布主要集中在低阶矩中,将图像中的颜色分布用颜色一阶矩平均值(Average)、颜色二阶矩方差(Variance)和颜色三阶矩偏斜度(Skewness)来表示.利用颜色矩对图像进行描述,无需量化图像特征,由于每个像素具有颜色空间的三个颜色通道,因此总共用 9 个分量来描述一幅图像的颜色矩<sup>[10]</sup>.图像纹理特征反映了图像区域内重复出现的结构变化及其灰度或色彩的排列规律,是图像的全局统计特征.基于 Gabor 滤波器的纹理特征提取方法利用 Gabor 小波多方向与多尺度的特点,提取相关纹理信息,但是算法处理过程中计算数据量大.本文采用灰度共生矩阵反映不同图像在方向、间隔、变化幅度及快慢上的差异.

通过颜色和纹理特征提取算法获取训练样本中每幅图像的特征向量  $R(r_1, r_2, \dots, r_{25})$ ,为防止



大数据淹没小数据,按照式(8)作归一化处理.

$$r_i' = \frac{r_i - r_{\min}}{r_{\max} - r_{\min}} \quad (8)$$

## 2.2 分层 AP 算法

### 2.2.1 分层聚类

在处理小规模数据集的聚类实验结果中,标准 AP 算法均取得了较好的效果.但是随着数据规模增大,样本数目达到 3 000 以上时,AP 算法的劣势也逐渐明显<sup>[11]</sup>,因为 AP 算法的核心思想就是每个数据点都是潜在的聚类中心,在计算过程中要分别计算多个  $N \times N$  矩阵,样本与样本之间消息进行两两传递,需要更多的时间消耗.视频关键帧提取是视频检索、视频摘要提取的重要环节,速率要求较高,针对 AP 聚类算法处理数据量巨大的视频帧图像效率不高的缺陷,本文采用分层 AP 聚类算法对大量的视频帧图像进行关键帧的提取.

标准 AP 算法的计算复杂度为  $O(N^2)$ ,当  $N$  增大,算法复杂度急剧增长.分层 AP 的主要思想是分层执行 AP 聚类,先对所有样本数据进行层次划分,将  $N$  个大规模数据样本划分为若干个小规模子集,对每个子集执行 AP 聚类算法,得到每个子集中具有代表意义的样本,然后对这些代表样本再次进行 AP 聚类,进而得到最终的聚类中心.在进行分区大小选择时,将子集大小设置为 1 000,即先对每 1 000 个样本进行标准 AP 聚类,得到进行自适应 AP 聚类的新数据集.

### 2.2.2 参考度的选取

参考度  $p$  又称偏向参数, $p(i)$ 代表了样本被选作聚类中心的倾向性,由式(2)、(3)看出,参考度选的越大,最终得到的聚类类别越多,为了得到较好的聚类效果,文献[12]和文献[13]通过自动调整参考度大小以获取最佳聚类效果.一般取相似度的中值可获得相对中等的聚类数目,将  $p$  的调整范围设为  $[2p_m, p_m/2]$ ,其中  $p_m$  为相似度的中值.从大到小调整参考度,每次调整的幅度为:

$$p_{sep} = \frac{0.01p_m}{0.1\sqrt{K} + 50} \quad (9)$$

$K$  为当前的聚类个数,即在产生  $K$  个类别时动态调整参考度.

对于调整过程中不同的聚类结果引入 Silhouette 聚类评价指标获取最佳聚类效果.假设  $N$  个样本被聚为  $K$  个类别,则每个样本的 Sil 指标为:

$$\text{Sil}(i) = \frac{b(i) - a(i)}{\max\{a(i), b(i)\}} \quad (10)$$

其中, $a(i)$ 表示样本  $i$  与该样本所在类别的其他样本的平均距离, $b(i)$ 表示样本  $i$  与最近类别中

的样本的平均距离.聚类结果中所有样本的 Sil 平均值即可反映聚类结果的好坏,该值越大表明聚类效果越优,选取 Sil 指标最大对应的聚类结果即为最优聚类结果.

### 2.3 本文算法描述

本文对视频帧图像进行颜色、纹理特征提取,再按照上述分层 AP 聚类算法进行关键帧提取.算法具体步骤设计如下:

(1)选取一段视频,读取将其转换为静态帧图像,假设共有  $N$  帧图像,记为图像集  $L = (X_1, X_2, \dots, X_n)$ ,提取每帧图像的颜色和纹理特征属性  $X_i = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ ;

(2)将数据集  $L$  划分为  $M$  个子集  $L_1, L_2, \dots, L_M$ ,则每个子集中有  $N/M$  个样本,  $L = L_1 \cup L_2 \cup \dots \cup L_M$ ;

(3)对每个子集执行标准 AP 聚类算法,在进行初始聚类的时候,为了得到相对中等数目的关键帧,在初始化参考度的时候选择相似度矩阵的中位值;

(4)对得到的子集的代表样本再次进行 AP 聚类,参与再次聚类的图像数据集明显减少,动态调整参考度,结合 Silhouette 指标选取其中的最优聚类结果;

(5)获得最终聚类结果,选取每个类别的聚类中心即为该段视频的关键帧.

## 3 结果与分析

为了验证该方法的有效性,本文引进视频关键帧保真度和压缩率<sup>[14,15]</sup>来评测关键帧提取的效果.保真度越大,所提取的关键帧越能准确描述原视频表达的内容;压缩率越大则表明提取的关键帧越简洁,对于后续的视频检索或视频摘要就越容易<sup>[16]</sup>.

假设原始视频集中  $L = (X_1, X_2, \dots, X_N)$  有  $N$  帧图像,提取出的关键帧有  $K$  幅图像,  $F = (R_1, R_2, \dots, R_K)$ ,关键帧集合  $F$  与原视频中随机帧  $X_i$  的距离定义为:

$$D(F, X_i) = \min\{D(R_j, X_i) \mid j = 1, 2, \dots, K\} \quad (11)$$

关键帧集合与原视频集合的距离为:

$$D(F, L) = \max\{D(F, X_i) \mid j = 1, 2, \dots, K\} \quad (12)$$

保真度则为:

$$\text{Fidelity}(F, L) = \max\{D(X_i, R_j) \mid i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, K\} - D(F, L) \quad (13)$$

$\max\{D(X_i, R_j) \mid i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, K\}$  表示关键帧集合中某一帧与原始视频中视频序列的最远距离.

原始视频序列的压缩率为：

$$CR(F,L)=1-K/N \tag{14}$$

本文选取了不同类型不同时长的视频资源,取阻尼系数 $\lambda=0.5$ ,最大迭代次数设置为1 000,分别对其进行特征提取再进行分层 AP 聚类后关键帧的提取,结果如表 1 所示.标准 AP 与分层 AP 算法提取的关键帧的保真度与压缩率结果如图 1、图 2 所示.

表 1 两种方法的聚类性能

| 视频类型 | 帧数     | AP   |        | 分层 AP |        |
|------|--------|------|--------|-------|--------|
|      |        | 关键帧数 | 聚类时间/s | 关键帧数  | 聚类时间/s |
| 监控   | 3 820  | 167  | 1 943  | 98    | 138    |
| 体育   | 1 499  | 103  | 132    | 69    | 53     |
| 广告   | 4 971  | 389  | 3 439  | 147   | 196    |
| 新闻   | 2 101  | 198  | 224    | 99    | 63     |
| 电影   | 15 119 | 441  | 36 543 | 118   | 286    |

由表 1 可以看出,当图像集规模较小(<3 000)时,标准 AP 算法执行速度较快,提取的关键帧数目较多,能反映视频镜头的主要内容.但是当视频图像集规模增大,标准 AP 算法需要的时间开销急剧增大,提取关键帧消耗过多的时间会严重影响视频检索的速度.采用分层 AP 算法提取的关键帧由于将大数据集分层执行,速度明显提升,而且分层后的 AP 算法由于二次聚类的图像集只是各个图像子集的聚类中心,提取到关键帧的数目减

少,因此压缩率较高(如图 2 所示).对比两种方法的保真度指标(如图 1 所示),本文算法得到的关键帧并没有丢失视频镜头表达的关键内容.

图 3 和图 4 是分别采用标准 AP 和分层 AP 对同一个镜头进行关键帧提取的结果.

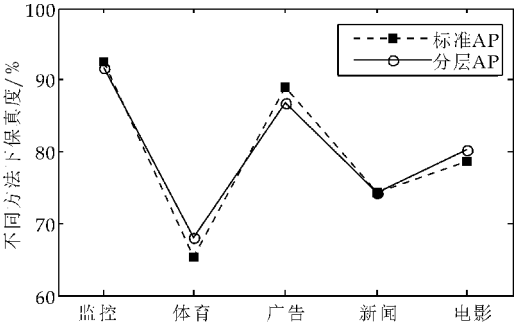


图 1 两种方法的关键帧保真度

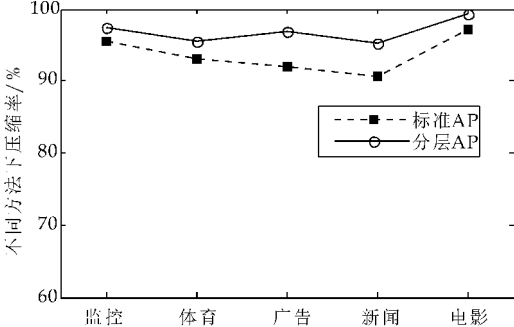


图 2 两种方法的关键帧压缩率

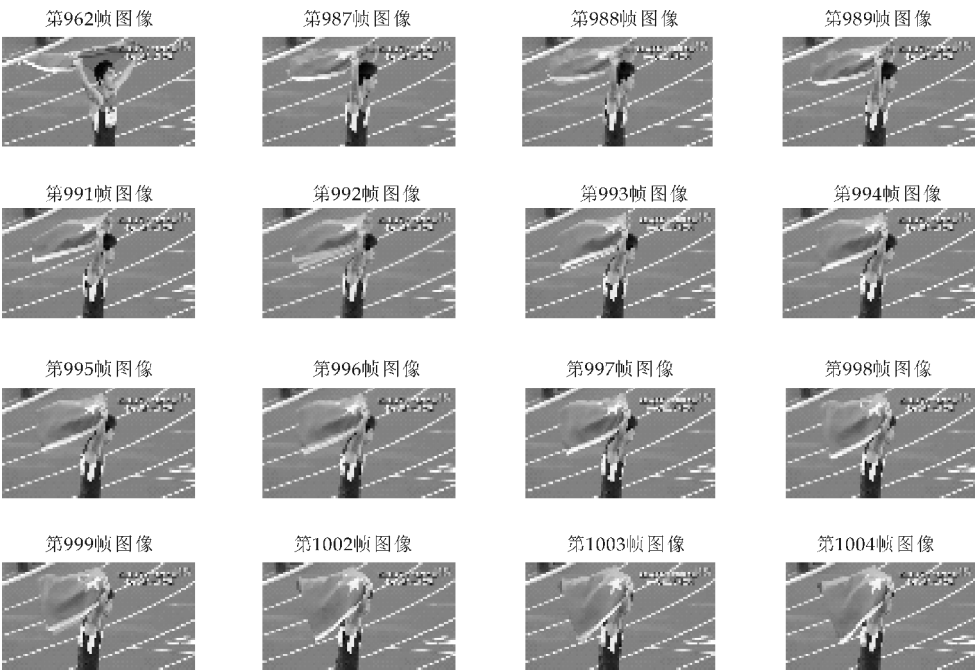


图 3 标准 AP 提取的关键帧

体育类视频的特点是包含了很多运动对象,因此相比于其他类型的视频,该类关键帧的保真度较低.从图 3 和图 4 的仿真结果可以看出,用标准 AP

算法得到的一个镜头(该镜头包含 69 帧图像)的 16 幅关键帧,采用分层算法仅用 2 幅图像即可代表该镜头,在能够代表镜头内容的前提下,大大提

高了压缩率.



(a)第 962 帧图像



(b)第 1002 帧图像

图 4 分层 AP 提取的关键帧

#### 4 结束语

本文采用分层 AP 聚类算法对视频图像进行关键帧提取,AP 聚类算法克服了传统的聚类算法需要事先指定聚类数目以及需要初始化聚类中心等不足.针对大规模视频资源,本文提出的方法可高效准确地自适应提取视频中的关键帧信息,通过对不同类型的视频资源进行仿真与分析,表明本文的方法具有很强的通用性.如何合理有效地对大规模数据进行分区,使得分区结果既有代表性又能很好地提高算法的效率是下一步研究的主要工作内容.

#### 参考文献

[1] Liu Tianming, Zhang Hongjiang, Qi Feihu. A novel video key frame extraction algorithm based on perceived motion energy model[J]. IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology, 2003, 13(10): 1 006-1 013.

[2] 孙吉贵, 刘 杰, 赵连宇, 等. 聚类算法研究[J]. 软件学报, 2008, 19(1): 48-61.

[3] 张亚迪, 李俊山, 胡双演. 类模糊 C 均值聚类的关键帧提取算法[J]. 微电子学与计算机, 2009, 26(2): 89-92.

[4] 杨 鹏, 裴继红, 杨 烜. 基于不变矩和 MeanShift 聚类的视频关键帧提取[J]. 计算机应用与软件, 2009, 26(2): 238-240.

[5] 范少冲, 彭进业, 冯 晓, 等. 基于多核学习和 AP 聚类的图像摘要选取方法[J]. 计算机应用研究, 2011, 28(6): 2 365-2 368.

[6] 甘月松, 陈秀宏, 陈晓晖. 一种 AP 算法的改进: M-AP 聚类算法[J]. 计算机科学, 2015, 42(1): 232-235.

[7] 刘晓楠, 尹美娟, 李明涛, 等. 面向大规模数据的分层近邻传播聚类算法[J]. 计算机科学, 2014, 41(3): 184-188.

[8] Frey B J, Dueck D. Clustering by passing messages between data points[J]. Science, 2007, 315(5 814): 972-976.

[9] Paccanaro A, Casbon J A, Saqi M A. Spectral clustering of protein sequences[J]. Nucleic Acids Research, 2006, 34(5): 1 571-1 580.

[10] 张少博, 全书海, 石 英, 等. 基于颜色矩的图像检索算法研究[J]. 计算机工程, 2014, 40(6): 252-255.

[11] 谷瑞军, 汪加才, 陈 耿, 等. 面向大规模数据集的近邻传播聚类[J]. 计算机工程, 2010, 36(23): 22-24.

[12] Ding Fan, Luo Zhigang, Shi Jinglong, et al. Overlapping community detection by kernel-based fuzzy affinity propagation[C]//Proceedings of International Workshop on Intelligent Systems and Applications. Wuhan: IEEE, 2010: 1-4.

[13] 王开军, 张军英, 李 丹, 等. 自适应仿射传播聚类[J]. 自动化学报, 2007, 33(12): 1 242-1 246.

[14] H. S. Chang, S. Sull, S. U. Lee. Efficient video indexing scheme for content-based retrieval[J]. IEEE Trans on Circuits and Systems for Video Technology, 1999, 9(8): 1 269-1 279.

[15] T. Y. Liu, X. Zhang. Shot reconstruction degree: A novel criterion for key frame selection[J]. Pattern Recognition Letters, 2004, 25(1): 1 451-1 457.

[16] Sun Z H, Fu P, Xiao J, et al. A feature distance based algorithm for video segmentation[C]//Proceedings of the 7th IASTED International Conference on Computer Graphics and Imaging. Kauai Hawaii: ACTA Press, 2004: 406-410.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0164-07

# 基于 ZigBee 无线网络的养殖场 场信息监测系统设计

李 颀, 冯宇谦, 周晓岚

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对养殖场部分信息监测需要人工测量与人工记录,且监测信息不全面,不能综合反映养殖场环境信息等问题,设计开发了一种基于 ZigBee 无线网络的养殖场信息监测系统.该系统能够对养殖场禽畜舍温度、湿度、 $\text{NH}_3$  浓度、风速、用水量和用电量进行采集,并通过 ZigBee 网络将传感器数据传输到监控室内上位机监测系统,该系统基于 Delphi 和 SQL Server2005 编程,便于养殖场信息存储、查询和分析.实际测试表明:该系统能够有效、准确地监测养殖场内各禽畜舍的环境信息,通过 ZigBee 自组网特性,布线复杂程度低、可扩展性强,系统具有一定的推广应用价值.

**关键词:**养殖场; 信息监测; ZigBee 无线网络; Delphi

**中图分类号:**S126

**文献标志码:**A

## Design of information monitoring system based on ZigBee wireless network for breeding farms

LI Qi, FENG Yu-qian, ZHOU Xiao-lan

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

**Abstract:**In view of the need for monitoring the information in the breeding farms, manual measurement and manual recording are applied to monitoring of some information, which is not comprehensive, and can't reflect the environmental information of the breeding farms. For the above situation, an information monitoring system based on ZigBee wireless network is designed and developed for breeding farm, which can collect the temperature, humidity,  $\text{NH}_3$  concentration, wind speed, water and electricity of poultry houses, and the sensor data is transmitted to the computer monitoring system based on Delphi and SQL Server2005 programming in monitoring room though the ZigBee network, the computer monitoring system is convenient to storage, query and analysis the breeding farm information. Experimental result shows: the system monitors the sensor information effectively and accurately in breeding farm, and it reduces the complexity of wiring and enhances scalability by means of ZigBee wireless network. The system has application value.

**Key words:**breeding farm; information monitoring; ZigBee wireless network; Delphi

\* 收稿日期:2015-11-13

**基金项目:**陕西省科技厅农业科技攻关计划项目(2015NY028); 西安市未央区科技计划项目(201305); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-15)

**作者简介:**李 颀(1973—),女,陕西西安人,教授,研究方向:工业自动化与智能控制



0 引言

近几年来,随着畜牧业的发展,养殖产业发展速度不断加快,并向规模化、现代化方向推进,特别是大群体、高密度饲养畜禽的日益增加,养殖场内的环境质量已经上升为影响畜禽健康状态与生产性能的首要问题. 各类流行性疾病的不断爆发和传播,将会给畜禽养殖带来严重的打击,为了有效防治疫病的发生与传播,在不断加强疫病防控体系的同时,对养殖场环境的监测逐渐得到国内外企业和学者的重视<sup>[1-6]</sup>.

随着无线通信技术的不断发展,近年来出现了面向低成本设备无线组网要求的 ZigBee 技术,它是一种近距离、低成本、低功耗、低速率的双向无线传输技术,主要适用于自动控制、远程控制甚至家用设备联网的需要. 通过 ZigBee 网络技术实现传感器节点与数据汇集中心节点的无线通信,并可以充当路由进行信息交换,更加符合养殖场信息检测过程中对多点检测、多要素、移动性、便捷性等方面的要求.

养殖场内禽畜舍环境通常比较复杂,环境信息之间相互影响,目前虽已有相关学者在养殖场信息采集方面进行了相关研究,并已实现相关功能,但大多数只是涉及畜禽舍内部温度、湿度、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 和光照等信息检测<sup>[7-12]</sup>,并未涉及整个养殖场信息的采集管理,因此不能全面综合地反映整个养殖场内的环境信息.

从环境信息综合性和牲畜的健康角度出发,还需要考虑到其他环境因素. 禽畜舍内适当的风速会

对温度、湿度和 NH<sub>3</sub> 浓度起到一定的调节作用;通过观察禽畜舍用水量可以了解到牲畜的生长状况和健康状况;通过观察禽畜舍用电量可以得知养殖场内大型风机设备以及取暖设备的运转状况,同时也间接反映了禽畜舍内通风量、温度、湿度、NH<sub>3</sub> 浓度的变化.

本文结合河南某牧业公司对养殖场综合信息采集需求,针对上述问题,设计了基于 ZigBee 技术的养殖场信息采集系统,使用 ZigBee 无线通信技术将养殖场内禽畜舍温度、湿度、NH<sub>3</sub> 浓度、风速、畜禽舍用水量和用电量信息传输到监测管理中心上位机,工作人员通过上位机监测整个养殖场的采集信息,当传感器数据超过阈值时,及时报警以便于现场监控人员进行调控,还可以通过上位机查看传感器历史数据,便于工作人员分析历史数据,提高养殖场生产力. 该系统组网灵活,信息采集完整准确,系统部署方便,维护成本低,降低工作人员劳动强度,为养殖场进行科学养殖提供了基础的环境数据依据.

1 系统方案设计

本系统实际应用的养殖场所处环境较为广阔,此养殖场一共建有 22 个禽畜舍,布局为 2 排 11 列,监测室处于第一排禽畜舍正前方,单个禽畜舍长 105 m,宽 17.2 m,相邻禽畜舍横向间隔 8 m,纵向间隔 10 m. 每个禽畜舍安装 1 个传感器检测节点检测禽畜舍环境信息,路由器节点安装于人行道旁,协调器安装于监控室内部通过 RS-232 串口连接上位机电脑,系统总体结构如图 1 所示.

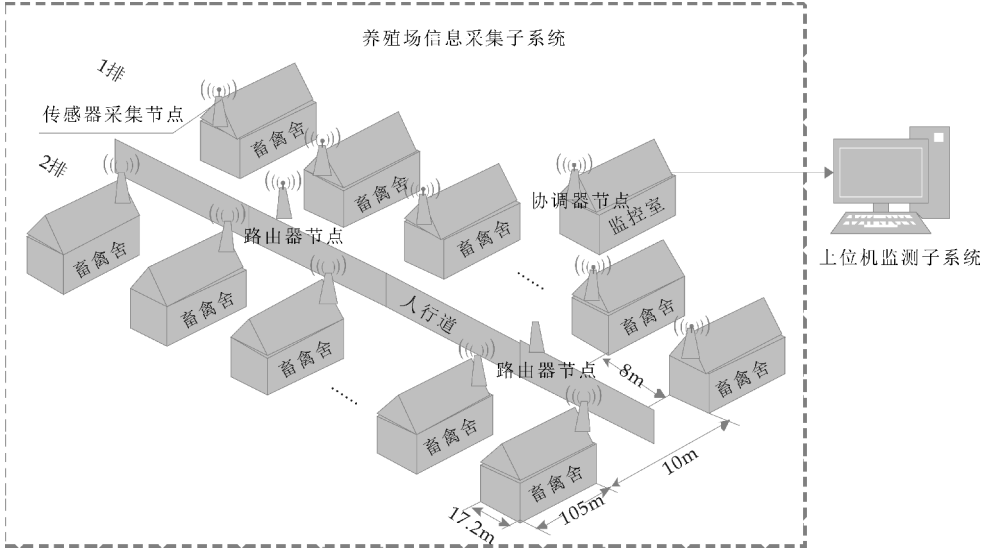


图 1 养殖场信息监测系统结构图

根据传感器节点和协调器节点的位置情况测量,最远直线距离为 170 m,因此 ZigBee 节点的传

输距离只要能够大于 170 m,便可以实现传感器数据的采集与传输. 然而 ZigBee 的传输范围一般介

于 10~100 m 之间,为了保障传感器检测节点能够协调器节点稳定通信,使用 CC2591 增加无发射功率,配合 2.4 GHz 全向天线发射,相邻节点之间可靠传输距离可以高达 500 m,自动重连距离高达 400 m,完全满足此养殖场内数据传输距离. 为了避免 ZigBee 信号受到养殖场内障碍物阻挡,影响无线信号强度,在两排禽畜舍中间人行道的路边处每隔 90 m 放置 1 个路由器节点,通过 ZigBee 网络进行多跳转发,保障养殖场 ZigBee 内无线数据的稳定传输.

为了达到系统设计需求,系统整体设计分为两部分:养殖场信息采集子系统设计与上位机监测子系统设计. 养殖场信息采集子系统主要由传感器检测节点、路由器节点和协调器节点组成,传感器检测节点主要负责对畜禽舍温度、湿度、NH<sub>3</sub> 浓度、风速、用水量和用电量信息进行采集,然后通过路由器节点以无线多跳方式发送给协调器,完成养殖场传感器信息的采集与传输;上位机监测子系统由图形用户界面和数据库组成,上位机接收到传感器数据后,通过图形用户界面显示各畜禽舍环境参数,然后存储在数据库中,便于工作人员查询和分析养殖场数据,提高养殖场的养殖和管理水平.

1.1 养殖场信息采集子系统

养殖场信息采集子系统主要实现养殖场信息通过以 CC2530 为核心的 ZigBee 无线网络技术进行传感器数据的采集,主要由传感器检测节点、路由器节点和协调器节点组成.

传感器检测节点主要采集养殖场畜禽舍中的传感器数据,包括养殖场畜禽舍环境温度、湿度、风速、NH<sub>3</sub> 浓度、畜禽舍用水量和畜禽舍用电量. 传感器节点根据养殖场的需求布置在监测点,通过 ZigBee 传感器检测节点核心处理器依次采集运算后,依照系统定义的通信数据帧结构组成数据发送帧,然后将数据帧无线发送出去.

路由器节点主要为整个信息采集系统提供无线信息路由转发功能,整个信息采集系统中的 ZigBee 节点通过自组网的方式组成网状结构,构成无线传感器网络. ZigBee 传感器检测节点通过采集各个传感器的数据,沿着路由器节点以多跳方式进行数据传输,经过多跳路由发往协调器接收节点.

协调器节点为整个网络的建立发起者,具有整个网络的最高权限,是整个网络的维护者,管理传感器节点和路由器节点的加入和离开,并接收所有传感器节点发送的传感器数据,再通过串口将传感器数据发送至上位机监测系统.

1.2 上位机监测子系统

上位机监测子系统是整个 ZigBee 网络系统的数据汇聚中心和系统监测中心. 上位机监测系统使用 Delphi 可视化编程软件编写,结合 SQL Server 2005 数据库存储传感器数据. 通过连接协调器节点接收养殖场信息采集节点中传感器数据,在图形用户界面显示养殖场中传感器数据,实时监测养殖场情况,并存储在数据中,便于管理人员对养殖场传感器信息查看和分析.

2 系统硬件设计

本系统采用的 ZigBee 无线传输技术的核心处理器使用 TI 公司的 CC2530 单芯片集成 SOC,支持 IEEE 802.15.4 标准,集成了高性能的 RF 收发器,标准的增强型 8051 CPU,系统内可编程闪存,8KB RAM,最高拥有 256KB 的闪存,8 通道 12 位模数转换,1 个 16 位定时器和 2 个 8 位定时器,21 个可编程 I/O 引脚和许多其它强大的功能. 结合 TI 公司开发的 ZigBee 协议栈(Z-Stack™),为养殖场多种传感器数据采集和传输提供了硬件支持,适用于多种传感器数据采集.

2.1 传感器采集节点硬件设计

传感器采集节点主要用于检测畜禽舍室内温度、湿度、风速和 NH<sub>3</sub> 浓度以及畜禽舍用电量与畜禽舍用水量的环境参数,传感器采集节点硬件结构如图 2 所示,主要由 ZigBee 核心处理单元 CC2530、温湿度传感器、NH<sub>3</sub> 传感器、风速传感器、用水量传感器、用电量传感器、复位电路、电源模块组成.

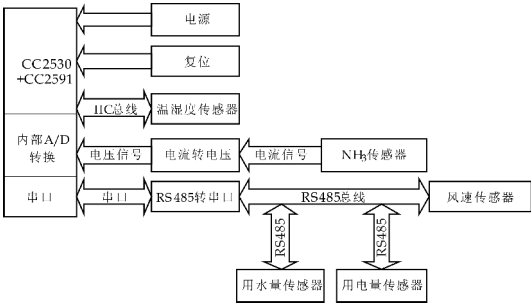


图 2 传感器采集节点结构图

ZigBee 核心处理单元 CC2530 主要负责传感器数据采集和无线数据传输,采用 3.3 V 电压供电,通过 CC2591 功率放大,增强无线发射信号强度,保障信号传输的稳定性. 图 3 为 CC2530 + CC2591 的核心模块的电路原理图,也是所有 ZigBee 节点的最小系统.

温湿度传感器采用 SHT10 数字式温湿度一体传感器,此传感器采用 IIC 通讯接口,温度测量

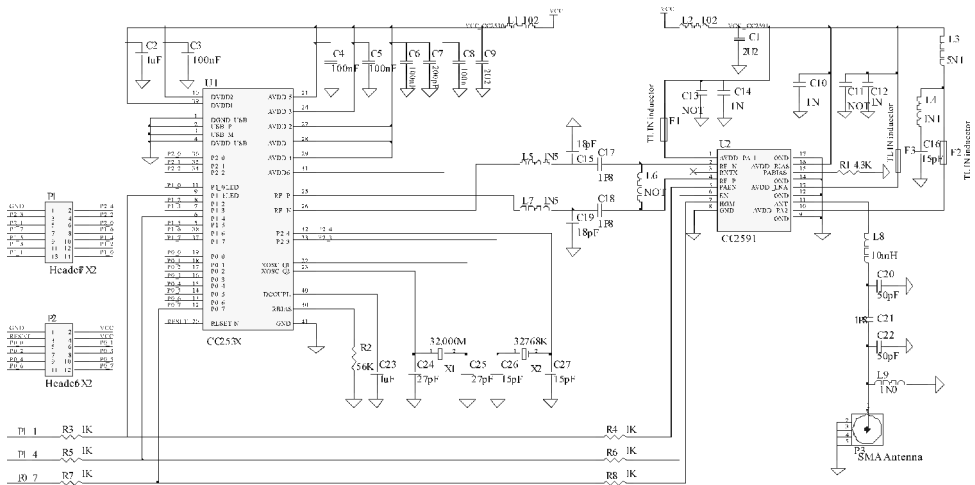


图 3 CC2530+CC2591 核心模块原理图

精度为±0.5℃,湿度测量精度为±4.5%RH;温度测量范围为-40℃~123.8℃;湿度测量范围为0~100%RH;传感器默认返回14位温度数据和12位湿度数据,外壳采用防水设计,完全适用于畜禽舍环境内部温度和湿度采集。

NH<sub>3</sub>浓度传感器采用型号为BGD-NH<sub>3</sub>电化学式传感器,电化学传感器通过与被测NH<sub>3</sub>发生反应并产生与气体浓度成正比的电信号来检测NH<sub>3</sub>浓度.测量范围为0~100mg/L,测量精度为±1%F.S,防护等级为IP66,采用4~20mA标准电流输出;采集传感器数据前需要把4~20mA电流信号转换为电压信号,再通过CC2530内部自带12位A/D通道进行电压采集,从而实现采集NH<sub>3</sub>浓度采集。

风速传感器采用YGC-FS三杯式风速传感器,其测量范围为0~70m/s,启动风速为0.3m/s,其输出为RS-485信号,抗干扰能力好,且精度较高,防护等级为IP45;通过MAX485将CC2530的串口电平转为RS-485电平,再与风速传感器连接,通过指令读取当前环境风速。

用电量传感器采用DTS862电子式三相四线电能表,其遵循DL/T645-1997通讯规约,适用于大型自动抄表系统,该电表内部通过计算实际用电量后再以RS-485的方式输出.CC2530通过使用通信规约中的数据帧命令读取实时用电量信息。

用水量传感器采用JRM-2C计数直读式用水量传感器进行检测,传感器通过检测安装在水表上的磁针的转动圈数来检测用水量,磁针的安装位置可以根据实际情况来选择安装精度,安装位置精度越小,磁针转圈数越多,计数也越多.用水量通过圈数与磁针的精度乘积来计算用水量,CC2530通过RS-485方式读取用水量传感器的检测信号。

由于传感器节点需要多种电压供电,数据采集

频率较高,采用锂电池供电,势必造成带电时间短,会给工作人员带来维护不便;禽畜舍中安装有大量的照明设备和取暖烤灯,留有大量的220V电源接口,为了保障传感器采集节点的稳定工作,采集节点采用开关电源模块供电,电源接入方便,布线简短,既不影响传感器工作稳定性,又能根据采集需求合理布局传感器节点.开关电源输出24V/1A和5V/1A,再通过稳压芯片LM2576-12和ASM1117-3.3转换12V和3.3V,24V为NH<sub>3</sub>传感器供电,12V为用水量传感器供电,5V为风速传感器供电,3.3V为核心模块及温湿度传感器供电。

2.2 路由器节点硬件设计

路由器节点的核心模块和传感器检测节点的核心模块相同,均使用CC2530主控芯片和CC2591功率放大芯片,区别在于路由器节点在此不进行传感器数据采集,因此硬件上只需要最小系统便可以工作。

2.3 协调器节点硬件设计

协调器节点主要负责接收所有传感器节点的无线发送数据,同时作为数据终端设备DTE(Data Terminal Equipment)通过EIA-RS-232C标准接口与上位机通信,将传感器数据传输到上位机监测系统。

由于EIA-RS-232C接口电气特性规定逻辑1为-3~-15V,逻辑0为3~15V.而协调器使用TTL电平,为了实现上位机EIA-RS-232C与TTL电平和逻辑关系的转换,在此使用MAX232芯片把CC2530串口电平转换为EIA-RS-232C电平,其工作电路如图4所示。

3 系统软件设计

系统软件主要包含ZigBee协议栈Z-Stack开



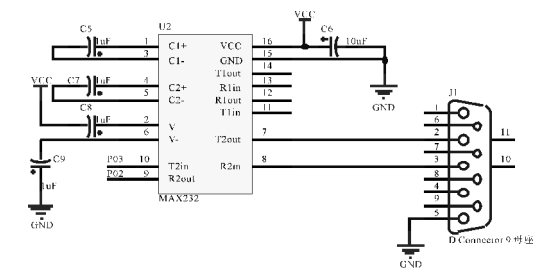


图 4 TTL 电平与 EIA-RS-232C 电平转换电路图

发和上位机软件开发两部分。Z-Stack 开发的目的是使得协议栈能够满足实际系统功能需求,主要进行应用层开发,实现养殖场传感器信息采集,并组成 ZigBee 网络,进行采集终端节点与协调器通信。上位机软件开发主要包含图形用户界面开发和数据库开发,通过图形用户界面可以帮助工作人员可以直观的读取养殖场的传感器数据,同时利用数据库存储采集到的传感器数据,便于工作人员查看和分析历史数据。

3.1 Z-Stack 应用开发

ZigBee 网络中协调器和路由器均属于全功能设备(FFD),传感器节点(终端节点)属于精简功能设备(RFD),RFD 设备不具有 FFD 设备的路由功能,而路由节点区别于协调器节点的最重要一点是:协调器负责网络的发起和建立,因此路由器节点和传感器节点只能向协调器节点申请加入网络<sup>[13-16]</sup>。

协调器节点上电后会初始化并建立网络,然后监听网络中是否有采集节点请求加入网络,如果收到采集节点请求加入网络,协调器会采用分布式分配机制为采集节点分配 16 位扩展地址(Extended address),协调器在建立网络成功后将使用 0X000 作为自己的扩展地址,采集节点入网成功后将以 16 位扩展地址与协调器通信,协调器收到采集节点发送的数据后会通过串口发送给上位机。协调器节点软件流程图如图 5 所示,传感器节点软件流程图如图 6 所示。

本系统为了便于管理所有畜禽舍中传感器节点发送的数据帧,且由于采集传感器数量多,各传感器有效数据字节长度不同,为保障协调器节点和上位机监控系统能够准确的识别各个畜禽舍中传感器节点发送的数据帧,因此定义传感器数据帧结构如表 1 所示。传感器数据帧的结构主要由数据帧头、传感器节点地址、协调器节点地址、畜禽舍编号、传感器数据和帧尾组成。各个传感器的数据在通信帧中的位置固定,传感器节点依次采集各个传感器数据,并存放在对应位置,传感器数据采集完成后,通过 ZigBee 射频信号发送给协调器。

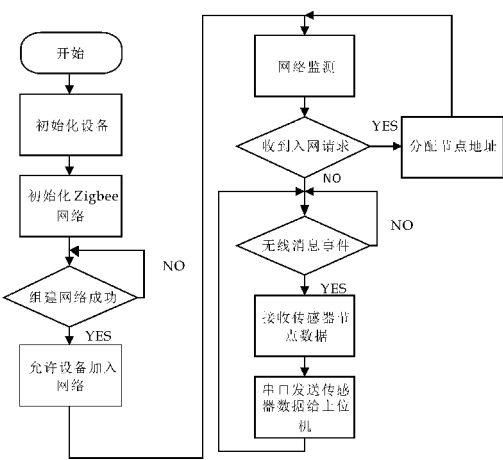


图 5 协调器节点流程图

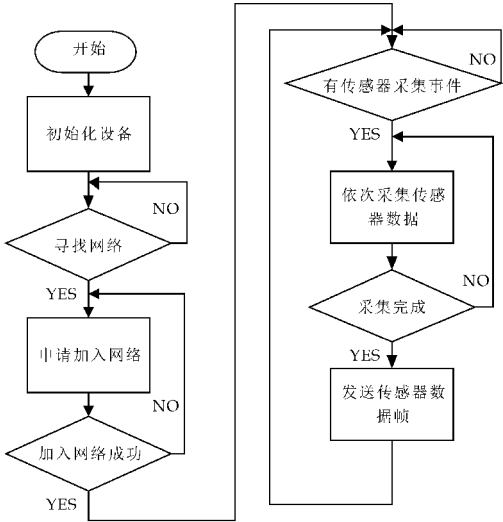


图 6 传感器采集节点流程图

表 1 ZigBee 传感器通信帧结构

| 定义                 | 数据        | 长度/B |
|--------------------|-----------|------|
| 帧头                 | 0XFE,0XFE | 2    |
| 传感器节点地址            | 协调器分配     | 2    |
| 协调器节点地址            | 0X0000    | 2    |
| 畜禽舍编号              | 0X01~0XFF | 1    |
| 温度                 | 保留        | 2    |
| 湿度                 | 保留        | 2    |
| NH <sub>3</sub> 浓度 | 保留        | 2    |
| 风速                 | 保留        | 3    |
| 用水量                | 保留        | 4    |
| 用电量                | 保留        | 4    |
| 帧尾                 | 0XEF,0XEF | 2    |

使用 ZigBee 无线网络分析仪进行抓包分析,数据包如图 7 所示。从 Texas Instruments Packet Sniffer 软件抓到的数据包可以看到每个数据包由很多段组成,由于协议栈采用分层结构实现,所以数据包显示时不同层使用不同的颜色表示。

从数据包中可以看到协调器组建网络直到终端节点加入网络的整个过程,以及采集节点与协调器节点的通信数据帧,在图 7 介质访问控制层 MAC payload 栏中后面有如下数据帧:FE FE 6F 79 00 00



01 01 05 03 1D 06 A4 30 31 31 00 00 1B 83 33 35 6A 9C EF EF,此为采集节点发送给协调器节点的数据帧,数据帧中包含了采集到的各个传感器数据信息,

协调器收到后再通过串口发送到上位机,上位机在对数据进行解析、显示、存储和分析。

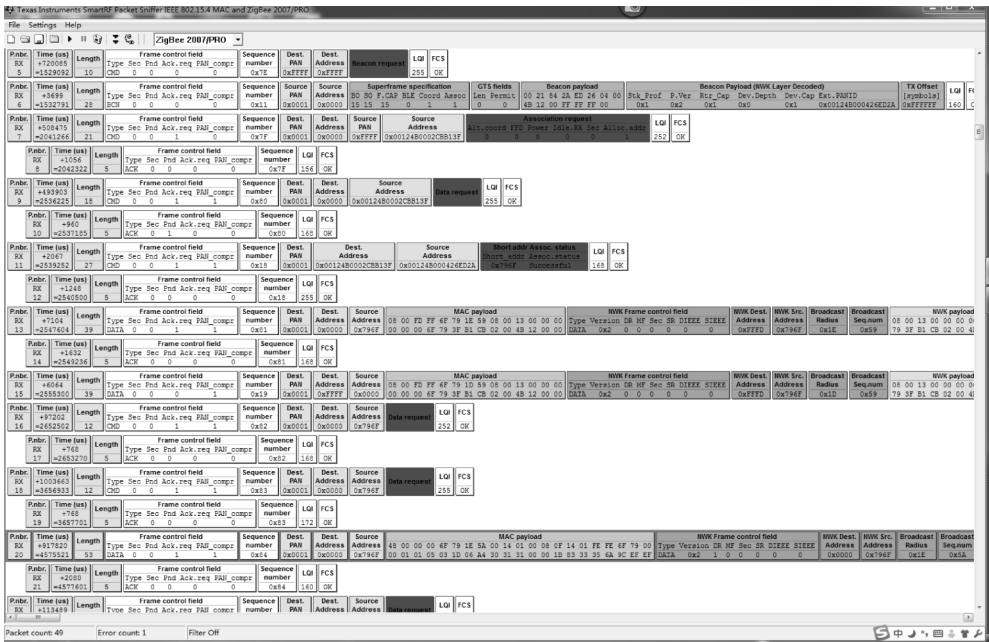


图 7 ZigBee 协议分析仪捕获的数据包

3.2 上位机软件开发

上位机借助于 Delphi 可视化的集成开发环境 (IDE),其采用面向对象的 Object Pascal 编程语言和基于部件的开发结构框架,配合高速的编译器和强大的数据库支持,与 Windows 编程紧密结合.数据库使用 SQL Server 2005,通过 ADOConnection 和 ADOQuery 连接 Delphi 开发环境,为数据库开发和他提供了便捷。

为了测试本文养殖场环境监测系统的稳定性,本系统在河南某牧业有限公司进行了长达 6 个月的测试,系统运行稳定.图 8 为上位机监测界面,通过上位机图形用户界面,工作人员直观的看到养殖场内所有传感器采集的数据,了解到养殖场内全面的环境信息;图 9 为历史数据查询界面,以湿度作为查询对象为例,工作人员通过上位机可以查看数据库中的历史数据,为养殖场提供完整的环境信息数据,便于养殖场工作人员依据历史数据合理科学的调节饲养环境和饲养过程,提高养殖场生产力。

4 结束语

本文根据河南某牧业公司养殖场信息监测需求,设计了基于 ZigBee 无线网络的养殖场信息监测系统.首先介绍了检测系统中传感器采集节点中核心硬件设计和各传感器选择,然后对 Z-Stack 开发和基于 Delphi 和数据库的上位机开发做了具体

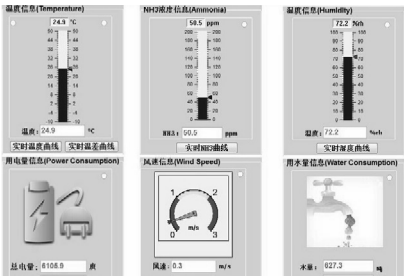


图 8 上位机监测子系统图形用户界面

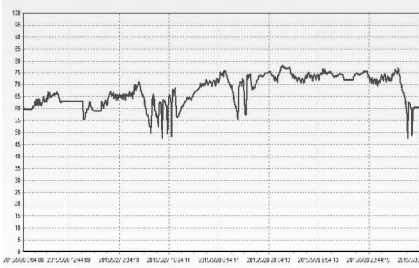


图 9 湿度历史数据变化曲线

的应用介绍,最后对系统进行了实地测试.该系统通过部署在养殖场内的 ZigBee 节点构成自组网络,传感器节点完成传感器信息采集后,经由多跳方式传往协调器节点,通过监控室的上位机监测界面查看传感器数据,经过在实际环境中测试,能够准确地监测养殖场内环境信息.该系统布线简单、组网方便,适应不同规模的养殖场需求,并可以根据实际需要,增加其他类型的传感器,具有安装灵活性和硬件可裁剪性,为企业提提供全面综合的环境

监测信息,同时为疾病判断和预测提供数据支持,具有一定的推广应用价值.

参考文献

[1] 丛 希,胡晓丽,袁洪印.国内外畜禽舍环境监控系统研究现状[J].农业与技术,2012,32(6):106-107.  
[2] 陆明洲,沈明霞,丁永前,等.畜牧信息智能监测研究进展[J].中国农业科学,2012,45(14):2 939-2 947.  
[3] 王雷雨,孙瑞志,曹振丽.畜禽健康养殖中环境监测及预警系统研究[J].农机化研究,2012,34(10):199-203.  
[4] 许建林.物联网技术在禽舍环境监控中的应用[J].中国家禽,2013,35(14):56-57.  
[5] 付 倩.基于单片机禽舍环境控制系统设计[J].科技创新与应用,2014,4(14):31-32.  
[6] 师树恒,和东周.基于 ATmega128 的禽舍环境控制器的设计[J].华北水利水电学院学报,2011,32(4):14-18.  
[7] 孙岐峰,杜 锋.基于 ARM 的禽舍环境监控系统设计[J].电子测试,2013,20(12):73-74.  
[8] 钟 翔,李 刚,张桂英,等.无线传感器网络技术及其在畜禽舍环境监控中的应用[J].中国家禽,2012,34(22):44-43.

[9] 张书涛,吴孜越.分布式无线禽舍环境监控系统设计[J].中国家禽,2014,36(9):50-52.  
[10] 高中霞,朱凤武,涂川川,等.基于无线传感器网络(WSN)的禽舍环境监测系统[J].农机化研究,2012,34(5):139-142,146.  
[11] 王 冉,徐本崇,魏瑞成,等.基于无线传感网络的畜禽舍环境监控系统的设计与实现[J].江苏农业学报,2010,26(3):562-566.  
[12] 张飞云.基于 ZigBee 无线网络的智能猪舍控制系统设计[J].广东农业科学,2013(15):185-187.  
[13] 韩华峰,杜克明,孙忠富,等.基于 ZigBee 网络的温室环境远程监控系统设计与应用[J].农业工程学报,2009,25(7):158-163.  
[14] 吴沧海,何火娇,熊焕亮,等.基于 RFID 与 ZigBee 的牛场远程监测系统设计与实现[J].农机化研究,2013,35(2):163-166.  
[15] 张 亮,李树珍,谢永军,等.基于单片机的鸡舍环境监控系统的硬件设计[J].河北科技师范学院学报,2011,25(4):1-4.  
[16] 李惠敏,连京华,孙 凯,等.家禽环境自动化控制技术研究进展[J].中国家禽,2013,35(14):41-44.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 153 页)

(2)BP 神经网络平均训练时间为 3~5 秒(4 000组样本数据);诊断推理时间为 1.786 微秒,低于文献[8]时域诊断法所需的 6.280~7.200 毫秒诊断耗时.

(3)根据 Case Western Reserve 大学公布的数据显示,最大采样率为 48 k/s,实验用数据涉及滚动轴承破损直径为 0.007 mils.由于轴承破损直径是 0.007~0.028 mils 中最小值,类似于滚动轴承早期故障,可见该方案能同时满足滚动轴承故障诊断的实时性和准确性要求.

6 结论

本文提出了一种基于 DSP 的纸机滚动轴承故障诊断方法,实现了 Mallat 算法和 BP 神经网络在 DSP 中的运行.经过大量实验验证,该方案对于纸机滚动轴承的故障类型判断准确率高,甚至能够检测出滚动轴承早期故障,并且克服了以往纸机滚动轴承故障诊断设备实时性差的缺点.

参考文献

[1] 肖方煜.改进的小波阈值去噪算法及其在纸机滚动轴承故障振动信号预处理中的应用[D].西安:陕西科技大学,2013.  
[2] 杨云云.造纸机干燥部滚动轴承的故障诊断研究[D].西安:陕西科技大学,2012.  
[3] 万 猛.基于贝叶斯网的轴承失效分析应用研究[D].郑州:河南科技大学,2013.  
[4] 吴 多,程多福.基于 DSP 的快速小波分解和重构[J].吉林大学学报,2004,22(3):214-218.  
[5] 李仁刚,李少青,范小飞.DSP 处理器循环寻址方式的设计与实现[C]//第十一届计算机工程与工艺学术会议.安徽黄山:中国计算机学会计算机工程与工艺专业委员会,2007:199-201.  
[6] 黄 丽.BP 神经网络算法改进及其应用研究[D].重庆:重庆师范大学,2008.  
[7] Bearing Data Center. Seeded fault test data[DB/OL]. <http://csegroups.case.edu/bearingdatacenter/>, 2015-05-24.  
[8] 沈长青.旋转机械设备关键部件故障诊断与预测方法研究[D].合肥:中国科学技术大学,2014.

【责任编辑:晏如松】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0171-04

# 具有周期传染率的 SVEIR 传染病模型的定性分析

杜燕飞, 曹 慧

(陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**研究了一类具有周期传染率的 SVEIR 传染病模型的动力学性态. 定义了模型的基本再生数,得到了无病周期解全局稳定性的条件,讨论了系统的一致持续生存,并通过数值模拟展示了所得到的理论结果和模型复杂的动力学性态.

**关键词:**周期传染病模型; 基本再生数; 稳定性

**中图分类号:**O175      **文献标志码:**A

## Analysis of a SVEIR epidemic model with periodic infection rate

DU Yan-fei, CAO Hui

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

**Abstract:** A SVEIR epidemic model with periodic infection rate is formulated and studied. The basic reproduction number is defined, the global dynamics for disease-free periodic solution is established. The uniform persistence of system is also discussed. Numerical simulations are conducted to demonstrate our theoretical results and complex dynamics of the model.

**Key words:** periodic epidemic model; the basic reproduction number; stability

### 0 引言

众所周知,气候、环境和社会活动的周期性变化会导致一些传染病的爆发呈现周期性. 例如麻疹、水痘、腮腺炎和风疹等,这几类传染病的发病数据都展示出明显的季节性波动现象<sup>[1,2]</sup>. 因此,当我们研究一些具有季节性的疾病时,应考虑人为活动和环境气候因素所引起的传染率的周期性变化,以描述季节性波动对模型的动力学性态的影响,使模型更具有一般性且符合实际.

目前,许多学者对具有周期性波动传染病的动力学行为进行了大量的研究<sup>[3-13]</sup>. 研究的成果主

要集中在疾病的一致持续和消除、定义、计算基本再生数和相应的阈值理论、周期解的存在性和稳定性等. 本文将建立一类具有周期传染率的 SVEIR 模型,并研究其动力学性态.

### 1 周期传染率的 SVEIR 模型

考虑感染者恢复后具有终身免疫力的传染病问题. 我们把总人口分为易感者、接种者、潜伏者、染病者和恢复者 5 类,并且分别用  $S(t)$ ,  $V(t)$ ,  $E(t)$ ,  $I(t)$  和  $R(t)$  表示  $t$  时刻这 5 类个体的数量.  $\Delta$  是人口增长率,  $p$  是新生儿的接种率,  $\mu$  表示个体的自然死亡率. 假设部分接种者会产生并始终保

\* 收稿日期:2015-11-16  
基金项目:国家自然科学基金项目(11301314); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JQ1025)  
作者简介:杜燕飞(1984—),女,浙江东阳人,讲师,硕士,研究方向:生物数学

持免疫力;而部分接种者会丧失免疫力,成为易感者. $\epsilon$  和  $\alpha$  分别表示潜伏者的发病率和染病者的治愈率; $\gamma$  表示接种人群丧失免疫力的比率. 假设疾病的传染率呈周期性,用  $\beta(t)$  表示染病者与易感者接触后成功感染的概率. 本文考虑如下具有双线性传染率的非自治 SVEIR 传染病模型:

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} &= \Lambda(1-p) + \gamma V(t) - \beta(t)S(t)I(t) - \mu S(t), \\ \frac{dV(t)}{dt} &= \Lambda p - \gamma V(t) - \mu V(t), \\ \frac{dE(t)}{dt} &= \beta(t)S(t)I(t) - \epsilon E(t) - \mu E(t), \\ \frac{dI(t)}{dt} &= \epsilon E(t) - \alpha I(t) - \mu I(t), \\ \frac{dR(t)}{dt} &= \alpha I(t) - \mu R(t), \end{aligned} \tag{1}$$

将系统(1)中所有方程相加得  $dN(t)/dt = \Lambda - \mu N$ , 即  $\lim_{t \rightarrow \infty} N(t) = \Lambda/\mu$ . 容易证明系统(1)的解是最终一致有界的,以及解的正性.

**引理 1** 系统(1)具有初始条件  $S(0) > 0, V(0) > 0, E(0) > 0, I(0) > 0, R(0) > 0$  的解在  $[0, \infty)$  上存在且为正.

由于系统(1)中的前四个方程中不含  $R(t)$ , 且第五个方程是线性的, 因此, 我们仅需考虑由前四个方程所组成的模型, 即系统(2)的动力学性态.

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} &= \Lambda(1-p) + \gamma V(t) - \beta(t)S(t)I(t) - \mu S(t), \\ \frac{dV(t)}{dt} &= \Lambda p - \gamma V(t) - \mu V(t), \\ \frac{dE(t)}{dt} &= \beta(t)S(t)I(t) - \epsilon E(t) - \mu E(t), \\ \frac{dI(t)}{dt} &= \epsilon E(t) - \alpha I(t) - \mu I(t). \end{aligned} \tag{2}$$

为了得到系统(2)的无病周期解, 考察方程

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} &= \Lambda(1-p) + \gamma V(t) - \mu S(t), \\ \frac{dV(t)}{dt} &= \Lambda p - \gamma V(t) - \mu V(t), \end{aligned} \tag{3}$$

满足初始条件  $(S(0), V(0)) = (S^0, V^0) \in \mathbb{R}^2_+$  的解. 利用文献[14]中相似的证明方法, 容易验证系统(3)存在唯一的  $\omega$  周期解  $(S^*(t), V^*(t))$ . 于是系统(2)存在唯一的无病周期解  $(S^*(t), V^*(t), 0, 0)$ .

2 基本再生数

下面利用积分算子谱半径的方法来定义系统

(2)的基本再生数. 系统(2)在无病周期解  $(S^*(t), V^*(t), 0, 0)$  的线性化系统所对应的感染者的方程为

$$\begin{aligned} \frac{dE(t)}{dt} &= \beta(t)S^*(t)I(t) - \epsilon E(t) - \mu E(t), \\ \frac{dI(t)}{dt} &= \epsilon E(t) - \alpha I(t) - \mu I(t), \end{aligned} \tag{4}$$

记  $F(t) = \begin{pmatrix} 0 & \beta(t)S^*(t) \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, V(t) = \begin{pmatrix} \epsilon + \mu & 0 \\ -\epsilon & \alpha + \mu \end{pmatrix}$ , 对  $s \in \mathbb{R}$ , 设  $Y(t, s)$  是方程  $\frac{dY(t, s)}{dt} = -V(t)Y(t, s), \forall t \geq s, Y(s, s) = I$   $2 \times 2$  的矩阵解, 其中  $I$  是  $2 \times 2$  的单位矩阵. 令  $C_\omega = \{x: x \in C(\mathbb{R}, \mathbb{R}^2), x(t+\omega) = x(t)\}$ , 其范数定义为  $\|x\| = \sup_{t \in [0, \omega]} |x(t)|$ , 则  $C_\omega$  是 Banach 空间. 定义  $C_\omega$  上的一个线性算子  $L$  为  $(L\phi)(t) = \int_0^\infty Y(t, t-a)F(t-a)\phi(t-a)da, t \in \mathbb{R}, \phi \in C_\omega$ , 则(2)的基本再生数就定义为  $L$  的谱半径, 即  $R_0 = \rho(L)$ .

3 疾病的一致持续和消除

下面研究系统(2)的全局动力学性态.

**定理 1** 如果  $R_0 < 1$ , 则无病周期解  $(S^*(t), V^*(t), 0, 0)$  是全局渐近稳定的; 反之, 若  $R_0 > 1$ , 则它是不稳定的.

**证明:** 由文献[15]中的定理 2.2 可得, 当  $R_0 < 1$  时,  $(S^*(t), V^*(t), 0, 0)$  是局部稳定的; 当  $R_0 > 1$  时, 它是不稳定的. 下面只需证当  $R_0 < 1$  时, 它是全局吸引的.  $\forall \eta > 0$ , 存在  $\bar{t} > 0$  使得当  $t > \bar{t}$  时,  $S(t) \leq S^*(t) + \eta$ . 进一步的, 可限制  $\eta > 0$  充分小, 使  $V(t) \leq V^*(t) + \eta$ . 现在考虑如下辅助系统

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{E}(t)}{dt} &= \beta(t)(S^*(t) + \eta)\tilde{I}(t) - (\epsilon + \mu)\tilde{E}(t), \\ \frac{d\tilde{I}(t)}{dt} &= \epsilon\tilde{E}(t) - (\alpha + \mu)\tilde{I}(t). \end{aligned} \tag{5}$$

此系统等价于

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \tilde{E} \\ \tilde{I} \end{pmatrix} = (F(t) - V(t) + \eta M(t)) \begin{pmatrix} \tilde{E} \\ \tilde{I} \end{pmatrix}, \tag{6}$$

其中  $M(t) = \begin{pmatrix} 0 & \beta(t) \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ . 由文献[16]中的引理 2.1 可知, 存在一个正  $\omega$  周期函数  $V(t) = (V_1(t), V_2(t))$ , 使得  $W(t) \leq V(t) \exp(p_1 t)$  是系统(6)的一个解, 其中  $p_1 = \frac{1}{\omega} \ln \rho(\Phi_{F-V+\eta M}(\omega))$ . 选取  $\tilde{t} > \bar{t}$  和一个实数  $\alpha > 0$  使得  $\tilde{E}(\tilde{t}) \leq \alpha V_1(0), \tilde{I}(\tilde{t}) \leq \alpha V_2(0)$ . 利用标准比较定理可得

$$E(t) \leq \tilde{E}(t) \leq \alpha e^{p_1(t-\tilde{t})} V_1(t-\tilde{t}),$$



$I(t) \leq \tilde{I}(t) \leq ae^{p_1(t-\tilde{t})}V_2(t-\tilde{t}), t \geq \tilde{t}$ .  
取充分小的  $\eta > 0$ , 使  $\rho(\Phi_{F-V+\eta M}(\omega)) < 1$ , 于是  $p_1 < 0$ . 那么  $\lim_{t \rightarrow \infty} E(t) = 0, \lim_{t \rightarrow \infty} I(t) = 0$ . 故对于系统 (2), 有  $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) = S^*(t), \lim_{t \rightarrow \infty} V(t) = V^*(t)$ . 因此, 无病周期解  $(S^*(t), V^*(t), 0, 0)$  是全局渐近稳定的.

**定理 2** 如果  $R_0 > 1$ , 那么存在一个正数  $\epsilon > 0$ , 使得系统 (2) 具有初值  $(S^0, V^0, E^0, I^0) \in \{(S, V, E, I) \in X : E > 0, I > 0\}$  的任意解  $(S(t), V(t), E(t), I(t))$  满足  $\liminf_{t \rightarrow \infty} E(t) \geq \epsilon, \liminf_{t \rightarrow \infty} I(t) \geq \epsilon$ . 此外, 系统 (2) 至少存在一个正周期解.

**证明:** 令  $P: X \rightarrow X$  是系统 (2) 的 Poincaré 映射, 即  $P(x^0) = \phi(\omega, x^0), x^0 \in X$ , 其中  $\phi(t, x^0)$  是系统 (2) 具有初值  $\phi(0, x^0) = x^0$  的唯一解. 定义  $X := \{(S, V, E, I) \in \mathbb{R}_+^4 : S+V+E+I \leq \Delta/\mu\}$ . 由引理 1 知,  $X$  是系统 (2) 的闭的正向不变集. 再令

$X_0 := \{(S, V, E, I) \in X : E > 0, I > 0\}$ ,  
 $\partial X_0 := X/X_0$ . 显然  $X_0$  是正不变的, 且  $\partial X_0$  是  $X$  的相对闭集. 记

$$M_\partial = \{(S^0, V^0, E^0, I^0) \in \partial X_0 : p^m(S^0, V^0, E^0, I^0) \in \partial X_0, \forall m \geq 0\}.$$

容易证明

$$M_\partial = \{(S, V, 0, 0) : S \geq 0, V \geq 0\}. \quad (7)$$

显然  $P$  在  $M_\partial$  上有唯一的不动点  $M_0(S^*, V^*, 0, 0)$ .

下证  $P$  关于  $(X_0, \partial X_0)$  是一致持续的. 由于  $R_0 > 1$  当且仅当  $\rho(\Phi_{F-V}(\omega)) > 1$ , 可以选择取充分小的  $\xi > 0$ , 使  $\rho(\Phi_{F-V+\xi M}(\omega)) > 1$ . 注意到 (3) 的扰动系统

$$\begin{aligned} \frac{dS_\sigma(t)}{dt} &= \Lambda(1-p) + \gamma V_\sigma(t) - \beta(t)S_\sigma(t)\sigma - \mu S_\sigma(t), \\ \frac{dV_\sigma(t)}{dt} &= \Lambda p - \gamma V_\sigma(t) - \mu V_\sigma(t). \end{aligned} \quad (8)$$

系统 (8) 的 Poincaré 映射有唯一正的、全局吸引的  $\omega$  周期解  $(S_\sigma^*(t), V_\sigma^*(t))$ . 因为  $(S_\sigma^*(0), V_\sigma^*(0))$  关于  $\sigma$  连续, 于是可固定充分小的  $\sigma > 0$  使得  $S_\sigma^*(t) > S^*(t) - \xi$  和  $V_\sigma^*(t) > V^*(t) - \xi$ .

由解对初值的连续依赖性, 存在  $\delta_0 > 0$ , 使得当  $\|(S^0, V^0, E^0, I^0) - M_0\| \leq \delta_0$  时, 有  $\|\phi(t, (S^0, V^0, E^0, I^0)) - \phi(t, M_0)\| < \sigma, t \in [0, \omega]$ .

现在可以断言

$$\limsup_{m \rightarrow \infty} \|P^m(S^0, V^0, E^0, I^0) - M_0\| \geq \delta_0.$$

若不然, 则存在某个  $(S^0, V^0, E^0, I^0) \in X_0$ , 使得  $\limsup_{m \rightarrow \infty} \|P^m(S^0, V^0, E^0, I^0) - M_0\| < \delta_0$ . 不失一般

性, 假设对任意的  $m \geq 0, \|P^m(S^0, V^0, E^0, I^0) - M_0\| < \delta_0$ . 则由解对初值的连续性知, 对  $t \in [0, \omega]$ ,

$$\begin{aligned} \|\phi(t, P^m(S^0, V^0, E^0, I^0)) - \phi(t, M_0)\| &< \sigma. \\ \text{进一步计算可得} \\ \|\phi(t, (S^0, V^0, E^0, I^0)) - \phi(t, M_0)\| \\ &= \|\phi(t', P^m(S^0, V^0, E^0, I^0)) - \phi(t', M_0)\| < \sigma \end{aligned} \quad (9)$$

其中,  $t' = t - m\omega \in [0, \omega], m = \left\lceil \frac{t}{\omega} \right\rceil$ . 令  $\phi(t, (S^0, V^0, E^0, I^0)) = (S(t), V(t), E(t), I(t))$ , 由不等式 (9) 可推出  $0 \leq E(t) \leq \sigma, 0 \leq I(t) \leq \sigma, t \geq 0$ . 于是

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dt} &\geq \Lambda(1-p) + \gamma V(t) - \beta(t)S(t)\sigma - \mu S(t), \\ \frac{dV}{dt} &= \Lambda p - \gamma V(t) - \mu V(t). \end{aligned}$$

因为 (8) 的 Poincaré 映射的不动点  $(S_\sigma^*(0), V_\sigma^*(0))$  是全局吸引的, 且  $S_\sigma^*(t) > S^*(t) - \xi$  和  $V_\sigma^*(t) > V^*(t) - \xi$ , 则存在充分大的  $T_1 > 0$ , 使得  $S(t) \geq S^*(t) - \xi, V(t) \geq V^*(t) - \xi, t \geq T_1$ . 则  $\forall t \geq T_1$ , 有

$$\begin{aligned} \frac{dE(t)}{dt} &\geq \beta(t)(S^*(t) - \xi)I(t) - \epsilon E(t) - \mu E(t), \\ \frac{dI(t)}{dt} &= \epsilon E(t) - \alpha I(t) - \mu I(t). \end{aligned}$$

因为  $\rho(\Phi_{F-V-\xi M}(\omega)) > 1$ , 由文献 [16] 中的引理 2.1 和标准比较定理可得  $\lim_{t \rightarrow \infty} E(t) = \infty, \lim_{t \rightarrow \infty} I(t) = \infty$ . 这与  $0 \leq E(t) \leq \sigma, 0 \leq I(t) \leq \sigma$  矛盾.

因为在  $M_\partial$  的每一条轨道收敛到  $M_0$ , 且  $M_0$  在  $M_\partial$  中是非循环的. 由一致持续的非循环定理,  $P$  关于  $(X_0, \partial X_0)$  是一致持续的. 又由于  $M_0$  在  $X$  中是孤立的, 因此, 由文献 [14] 中的定理 3.1.1 可知, 系统 (2) 关于  $(X_0, \partial X_0)$  是一致持续的.

进一步, 由文献 [14] 中的定理 1.3.6 可得,  $(S^*(t), V^*(t), E^*(t), I^*(t))$  是系统 (2) 的一个严格正的  $\omega$  周期解.

#### 4 数值模拟

下面利用数值模拟来验证所得的结论. 对于模型 (2), 令参数  $\Lambda = 0.02, p = 0.85, \gamma = 0.34, \epsilon = 0.5, \alpha = 0.2, \mu = 0.02, \beta_0 = 0.14, \beta(t) = \beta_0[1 + 0.6\cos(2\pi t)]$ , 则基本再生数  $R_0 = 0.97 < 1$ . 在图 1 中, 模拟了具有初始条件  $s^0 = 0.2, v^0 = 0.2, e^0 = 0.2, i^0 = 0.2$  的解的渐近性态, 表明无病周期解是全局渐近稳定的, 传染病最终消除.

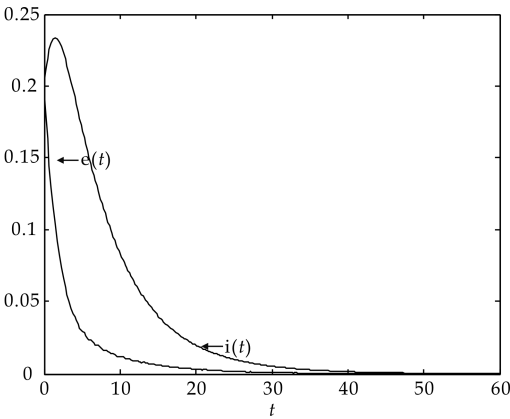


图 1 疾病的消除

令  $\Delta=0.14, p=0.5, \beta_0=0.21$ , 其它参数同图 1, 则基本再生数  $R_0=6.24>1$ . 图 2 的模拟结果说明了系统的一致持续生存.

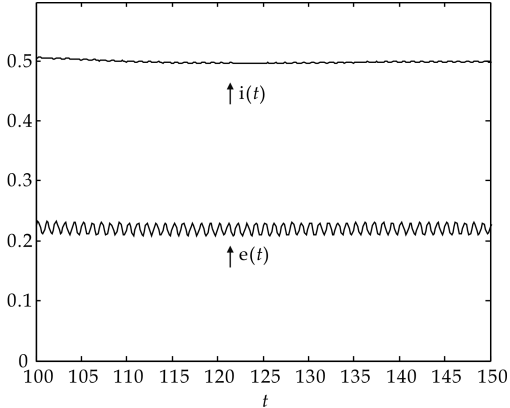


图 2 疾病的一致持续

5 结论

研究了一类具有周期双线性传染率的 SVEIR 模型的动力学性态. 利用积分算子的谱半径定义了模型的基本再生数, 证明了无病周期解的全局稳定性, 利用 Poincaré 映射半流讨论了系统的一致持续生存, 并通过数值模拟验证了结论的正确性. 我们的模型、方法和结论对周期传染病模型的应用及研究是一次成功的探索.

参考文献

[1] Keeling M, Rohani P. Modelling infectious disease in humans and animals[M]. Princeton: Princeton University

Press, 2008.

[2] Zhou Y C, Cao H. Discrete tuberculosis transmission models and their application[C]//A Survey of Mathematical Biology, Fields Communications Series, S. Sivaloganathan, eds. Canada: A Copublication of the AMS and Fields Institute, 2010: 83-112.

[3] 曹 慧, 王玉萍. 具有饱和治愈率的离散 SIS 传染病模型的动力学性态[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(5): 147-150.

[4] Schwartz I B. Small amplitude, long periodic out breaks in seasonally driven epidemics[J]. J. Math. Biol., 1992, 30: 473-491.

[5] Bacaer N. A pproximation of the basic reproduction number for vector-borne disease with a periodic vector population[J]. Bull. Math. Biol., 2007, 69: 1 067-1 091.

[6] Liu L, Zhao X Q, Zhou Y. A tuberculosis model with seasonality[J]. Bull. Math. Biol., 2010, 4: 931-952.

[7] 杜 鹏, 段彩霞, 廖新元. 一类具 logistic 出生率的 SIS 传染病模型的全局稳定性[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(4): 167-171.

[8] Ma J., Ma Z. Epidemic threshold conditions for seasonally forced SEIR models[J]. Math. Biosci. Eng., 2006, 3: 161-172.

[9] 徐文雄, 冯 锋. 潜伏期具传染力 SEIS 模型正平衡点的全局稳定性[J]. 数学的实践与认识, 2012, 42(9): 108-114.

[10] 原三领, 韩丽涛, 马知恩. 一类潜伏期和染病期均传染的流行病模型[J]. 生物数学学报, 2001, 16(4): 392-398.

[11] Chen I J. Glogal stability of a SEIR epidemic model with nonmonotone incidence rate[J]. Journal of Biomathematics, 2009, 24(4): 591-598.

[12] Z. Teng, L. Chen. Permanence and extinction of periodic predator-prey systems in a patchy environment with delay [J]. Nonlinear Analysis: Real World Application, 2003, 4: 335-364.

[13] T. Zhang, Z. Teng. On a nonautonomous SEIRS model in epidemiology[J]. Bull. Math. Biol., 2007, 69: 2 537-2 559.

[14] Zhao X Q. Dynamical systems in population biology[M]. New York: Springer-Verlag, 2003.

[15] Wang W, Zhao X Q. Threshold dynamics for compartmental epidemic models in periodic environments[J]. J. Dynam. Differential Equations, 2008, 3: 699-717.

[16] Zhang F, Zhao X Q. A periodic epidemic model in a patchy environment [J]. J. Math. Anal. Appl., 2007, 325: 496-516.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)01-0175-06

# P2P 在线借贷平台的定价研究

芦彩梅<sup>1</sup>, 高小俊<sup>2</sup>

(1. 山西大学 管理与决策研究所, 山西 太原 030006; 2. 山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

**摘 要:**P2P 在线借贷平台作为一种新型的信贷模式,其定价问题是 P2P 在线借贷平台运营的重要部分.将双边市场理论应用到 P2P 在线借贷平台中,考虑在双寡头竞争下,将组内网络外部性引入到标准 Hotelling 模型中,分析 P2P 在线借贷平台在两边用户均为单归属、一边为单归属另一边为部分多归属、双边均为部分多归属三种市场结构下的 P2P 在线借贷平台的定价问题.研究表明,加入组内网络外部性会降低平台对借款人和贷款人的定价,和市场结构无关.P2P 借贷平台上的借款人和贷款人的归属情况相同时,平台对两边采取相同的定价,否则采取不同的定价.P2P 在线借贷平台在初期发展阶段要先抢占市场份额,建立论坛、群组等促进用户多交流,可以有效地吸引更多用户加入平台.

**关键词:**P2P 在线借贷平台;定价;双边市场;Hotelling 模型

**中图分类号:**F224      **文献标志码:**A

## Pricing research of peer to peer online lending

LU Cai-mei<sup>1</sup>, GAO Xiao-jun<sup>2</sup>

(1. Institute of Management and Decision, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. College of Mathematical Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:**P2P online lending platform as a new credit model,its pricing is an important part of the online P2P lending platform operations. Analyzing pricing issue of P2P online lending that has three kinds of market structure including both sides are single-homing,one single-homing and another partial multi-homing and both partial multi-homing under the duopoly competition,through applying two-sided market theory to P2P online lending, incorporated intra-group network externality into the standard Hotelling model. Studies have shown that intra-group network externality will reduce platform pricing for borrowers and lenders,which has nothing to do with market structure. Borrowers and lenders on P2P online lending with same ownership will take same price,otherwise it will take different pricing. In the early stages of development,the platform should first seize market share,establish forums,groups, etc. to promote more exchanges,that can effectively attract more users to join the platform.

**Key words:**P2P online lending; pricing; two-sided markets; Hotelling model

\* 收稿日期:2015-11-30

基金项目:山西省教育厅高校人文社科重点基地项目(2013304)

作者简介:芦彩梅(1975—),女,山西忻州人,副教授,研究方向:中小企业融资

## 0 引言

近年来,随着互联网技术的高速发展,P2P (Peer to Peer Lending)在线借贷平台越来越受到学者们的关注.P2P在线借贷平台是基于信用的借贷平台为投资人和借款人提供信息和服务,通过互联网技术实现个人到个人的信用贷款<sup>[1]</sup>.

根据 Rochet 和 Tirole<sup>[2]</sup>对双边市场的定义,P2P在线借贷平台是典型的双边市场(Two-sided Markets)<sup>[3]</sup>.P2P在线借贷平台为借款人和贷款人提供平台,借款人发布借款信息,贷款人根据借款人的信用情况和自身的风险偏好选择合适的投资对象,双边用户在线达成交易,贷款人(借款人)的收益取决于加入该平台借款人(贷款人)的数量,平台通过合理地向双方最终用户适量收费,获得收益.

截至 2015 年 5 月底,我国正常运营的 P2P 在线借贷平台已高达 1946 家.虽然 P2P 在线借贷平台的数量在不断上升,但是多数平台发展规模较小.平台要想扩大市场规模就需要吸引更多的借款人和贷款人加入平台,而借款人参与平台主要是为了获得更多的收益,那么平台就应该对借款人和贷款人制定合理的定价.

Armstrong<sup>[4]</sup>首次将组外网络外部性引入双寡头平台竞争的模型中. Belleflamme<sup>[5]</sup>将组内网络外部性引入到双边平台定价研究中.基于此,本文将组内网络外部性<sup>[6-8]</sup>引入双边市场定价模型中来研究在用户不同归属下 P2P 在线借贷平台定价问题.此外,近年来每年有大量 P2P 在线借贷平台频频倒闭,P2P 在线平台自身风险大,因而不断有一些贷款人为分散风险会采取多平台同时加入来分散风险,因此,本文主要考虑了贷款人为部分多归属的情况<sup>[9]</sup>.

## 1 模型建立

本文采用标准 Hotelling 模型<sup>[10]</sup>,引入了组内网络外部性.

P2P 在线借贷平台有两边用户,一边为借款人,一边为贷款人.假设在双寡头竞争的情况下,两家平台分别位于线段 $[0,1]$ 的两端,分别为平台 1 和平台 2.假设借款人和贷款人的数量标准化均为 1,并且均匀分布在线段上.假设 P2P 平台为两边用户提供服务没有任何成本.

$b$  为借款人, $l$  为贷款人. $\alpha$  为组间网络外部性,

$\beta$  为组内网络外部性. $\mu_b^i$  为借款人  $b$  加入平台  $i$  获得的效用, $\mu_l^i$  为贷款人  $l$  加入平台  $i$  获得的效用; $n_b^i$  为平台  $i$  中借款人  $b$  的数量, $n_l^i$  为平台  $i$  中贷款人  $l$  的数量; $p_b^i$  为平台  $i$  向借款人  $b$  收取注册费, $p_l^i$  为平台  $i$  向贷款人  $l$  收取注册费; $\Pi_i$  为平台  $i$  的收益; $i=1,2$ .  $t$  为用户到平台的单位运输成本,本文中抽象为平台服务的差异化参数.

## 2 均衡分析

### 2.1 双边用户均为单归属

借款人和贷款人均均为单归属时,双边用户的 Hotelling 模型,如图 1 所示.

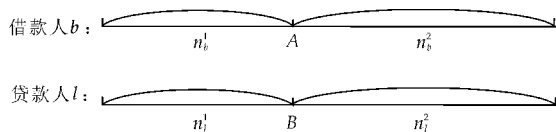


图 1 双边均为单归属

#### 2.1.1 仅考虑组间网络外部性

对借款人,假设某一个借款人到平台 1 的距离为  $x$ ,则借款人在平台 1 的净效用为: $\mu_b^1 = \alpha \cdot n_l^1 - p_b^1 - t \cdot x$ ,此借款人到平台 2 的距离为  $1-x$ ,借款人到平台 2 的净效用为: $\mu_b^2 = \alpha \cdot n_l^2 - p_b^2 - t \cdot (1-x)$ .贷款人同理,则在对称均衡时,平台最优定价为: $p_b^1 = p_b^2 = p_l^1 = p_l^2 = t - \alpha$ .平台最大化收益为  $\Pi_1 = \Pi_2 = t - \alpha$ ,此时,借款人和贷款人占平台 1 和平台 2 的市场份额为  $n_b^1 = n_b^2 = n_l^1 = n_l^2 = \frac{1}{2}$ .

#### 2.1.2 考虑组间网络外部性和组内网络外部性

对借款人这边,假设某一个借款人到平台 1 的距离为  $x$ ,借款人在平台 1 的净效用为:

$$\mu_b^1 = \alpha \cdot n_l^1 + \beta \cdot n_b^1 - p_b^1 - t \cdot x \quad (1)$$

此借款人到平台 2 的距离为  $1-x$ ,借款人到平台 2 的净效用为:

$$\mu_b^2 = \alpha \cdot n_l^2 + \beta \cdot n_b^2 - p_b^2 - t \cdot (1-x) \quad (2)$$

在对称均衡时,借款人归属的临界点如图点 A,在临界点用户到两个平台的净效用相等,且  $n_b^1 + n_b^2 = 1, x = n_b^1$ .得借款人到平台 1 和平台 2 的数量.同理,可得贷款人到平台 1 和平台 2 的数量.

假设平台通过向两边用户收取注册费而获得盈利,则平台的收益为:

$$\begin{cases} \Pi_1 = p_b^1 \cdot n_b^1 + p_l^1 \cdot n_l^1 \\ \Pi_2 = p_b^2 \cdot n_b^2 + p_l^2 \cdot n_l^2 \end{cases}$$



在对称均衡下, 当  $t > \alpha + \beta$  时, 平台存在最大收益, 平台最优定价为:  $p_b^1 = p_b^2 = p_l^1 = p_l^2 = t - \beta - \alpha$ . 平台最大收益为  $\Pi_1 = \Pi_2 = t - \beta - \alpha$ , 借款人和贷款人占平台 1 和平台 2 的市场份额为  $n_b^1 = n_b^2 = n_l^1 = n_l^2 = \frac{1}{2}$ .

### 2.1.3 借款人和贷款人两边的组间网络外部性和组内网络外部性均不同时

我们假设  $\alpha_1$  是每增加一个贷款人, 借款人的组间网络外部性强度,  $\alpha_2$  是每增加一个借款人, 贷款人的组间网络外部性强度.  $\beta_1$  是借款人之间的组内网络外部性强度,  $\beta_2$  是贷款人之间的组内网络外部性强度.

对借款人这边, 假设某一个借款人到平台 1 的距离为  $x$ , 借款人在平台 1 的净效用为:  $\mu_b^1 = \alpha_1 \cdot n_l^1 + \beta_1 \cdot n_b^1 - p_b^1 - t \cdot x$ , 此借款人到平台 2 的距离为  $1-x$ , 借款人到平台 2 的净效用为:  $\mu_b^2 = \alpha_1 \cdot n_l^2 + \beta_1 \cdot n_b^2 - p_b^2 - t \cdot (1-x)$ . 同理在对称均衡时, 平台的收益为  $\Pi_1 = \Pi_2 = t - \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$ , 借款人和贷款人占平台 1 和平台 2 的市场份额为  $n_b^1 = n_b^2 = n_l^1 = n_l^2 = \frac{1}{2}$ .

## 2.2 借款人为单归属和贷款人为部分多归属

如图 2 为借款人单归属和贷款人部分多归属, 双边用户的 Hotelling 模型.

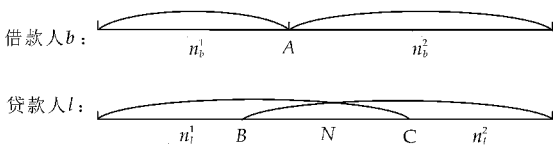


图 2 借款人为单归属, 贷款人为部分多归属

### 2.2.1 仅考虑组间网络外部性

对借款人这边, 假设某一个借款人到平台 1 的距离为  $x$ , 借款人在平台 1 的净效用为:  $\mu_b^1 = \alpha \cdot (N + n_l^1) - p_b^1 - t \cdot x$ , 此借款人到平台 2 的距离为  $1-x$ , 借款人到平台 2 的净效用为:  $\mu_b^2 = \alpha \cdot (N + n_l^2) - p_b^2 - t \cdot (1-x)$ . 在对称均衡下, 平台最优定价为:  $p_b^1 = p_b^2 = \frac{t^2 - \alpha^2}{t}$ ,  $p_l^1 = p_l^2 = 0$ . 平台的收益为  $\Pi_1 = \Pi_2 = \frac{t^2 - \alpha^2}{2t}$ , 借款人和贷款人占平台 1 和平台 2 的市场份额为:  $n_b^1 = n_b^2 = \frac{1}{2}$ ,  $n_l^1 = n_l^2 = \frac{2t - \alpha}{2t}$ .  $N = \frac{\alpha - t}{t}$ .

### 2.2.2 考虑组间网络外部性和组内网络外部性

当借款人为单归属、贷款人部分多归属时, 借款人分布情况与双边均为单归属时借款人的分布情况相同.

贷款人到平台 1 的单归属的净效用为:

$$\mu_l^1 = \alpha \cdot n_b^1 + \beta \cdot n_l^1 - p_l^1 - t \cdot x \quad (3)$$

贷款人到平台 2 的单归属的净效用为:

$$\mu_l^2 = \alpha \cdot n_b^2 + \beta \cdot n_l^2 - p_l^2 - t \cdot (1 - y) \quad (4)$$

多归属的贷款人的净效用为:

$$\mu_l^{12} = \alpha + \beta - p_l^1 - p_l^2 - t \quad (5)$$

当达到均衡时, 在临界点贷款人单归属获得的净效用与多归属获得的净效用相等, 解得贷款人到平台 1 和平台 2 的数量.

假设平台通过向两边用户收取注册费而获得盈利, 则平台的收益为:

$$\begin{cases} \Pi_1 = p_b^1 \cdot n_b^1 + p_l^1 \cdot (1 - n_l^1) \\ \Pi_2 = p_b^2 \cdot n_b^2 + p_l^2 \cdot (1 - n_l^2) \end{cases}$$

在对称均衡下, 当  $t > \alpha + \beta$  时, 平台存在最优定价为  $p_b^1 = p_b^2 = \frac{(t - \beta)^2 - \alpha^2}{t - \beta}$ ,  $p_l^1 = p_l^2 = 0$ . 平台最大收益为  $\Pi_1 = \Pi_2 = \frac{\alpha^2 - (\beta - t)^2}{2(\beta - t)}$ , 借款人和贷款人占平台 1 和平台 2 的市场份额分别为  $n_b^1 = n_b^2 = \frac{1}{2}$ ,

$$n_l^1 = n_l^2 = \frac{(t - \beta) - 2\alpha}{2(t - \beta)}, N = \frac{\alpha - (t - \beta)}{t - \beta}.$$

### 2.2.3 借款人和贷款人两边的组间网络外部性和组内网络外部性均不同时

对借款人这边, 假设某一个借款人到平台 1 的距离为  $x$ , 借款人在平台 1 的净效用为:  $\mu_b^1 = \alpha_1 \cdot (N + n_l^1) + \beta_1 \cdot n_b^1 - p_b^1 - t \cdot x$ , 此借款人到平台 2 的距离为  $1-x$ , 借款人到平台 2 的净效用为:  $\mu_b^2 = \alpha_1 \cdot (N + n_l^2) + \beta_1 \cdot n_b^2 - p_b^2 - t \cdot (1-x)$ .

在对称均衡下, 平台最优定价为:  $p_b^1 = p_b^2 = \frac{4(t - \beta_1)(t - \beta_2) - 3\alpha_1\alpha_2 - \alpha_2^2}{4(t - \beta_1)}$ ,  $p_l^1 = p_l^2 = \frac{1}{4}(\alpha_2 - \alpha_1)$ , 平台最大收益为:  $\Pi_1 = \Pi_2 = \frac{8(t - \beta_1)(t - \beta_2) - \alpha_1^2 - \alpha_2^2 - 6\alpha_1\alpha_2}{16(t - \beta_2)}$ , 借款人和贷款人

占平台 1 和平台 2 的市场份额为:  $n_b^1 = n_b^2 = \frac{1}{2}$ ,  $n_l^1 = n_l^2 = \frac{4(t - \beta_2) - \alpha_1 - \alpha_2}{4(t - \beta_2)}$ ,  $N = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2(t - \beta_2)} - 1$ .

## 2.3 借款人和贷款人均为部分多归属

借款人和贷款人均为部分多归属时, 用户的

Hotelling 模型如图 3 所示.

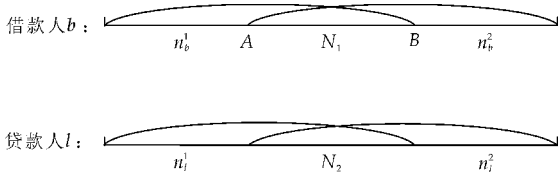


图 3 借款人和贷款人均为部分多归属

2.3.1 考虑组间网络外部性

借款人到平台 1 的单归属的净效用为:  $\mu_b^1 = \alpha \cdot (N_2 + n_l^1) - p_b^1 - t \cdot x$ , 借款人到平台 2 的单归属的净效用为:  $\mu_b^2 = \alpha \cdot (N_2 + n_l^2) - p_b^2 - t \cdot (1 - y)$ . 多归属的借款人的净效用为:  $\mu_b^{12} = \alpha - p_b^1 - p_b^2 - t$ . 当对称均衡时, 借款人归属的临界点如图点 A 和点 B, 在临界点用户单归属获得的净效用与多归属获得的净效用相等, 当  $t > \alpha$  时, 平台存在最优定价为:  $p_b^1 = p_b^2 = p_l^1 = p_l^2 = \frac{\alpha(t-\alpha)}{2t-\alpha}$ , 平台最大收益为  $\Pi_1 = \Pi_2 = \frac{2\alpha^2(t-\alpha)t}{(2t-\alpha)^2(\alpha+t)}$ , 借款人和贷款人占平台 1 和平台 2 的市场份额为:  $n_b^1 = n_b^2 = n_l^1 = n_l^2 = \frac{t-\alpha}{2t-\alpha}$ ,  $N_1 = N_2 = \frac{\alpha}{2t-\alpha}$ .

2.3.2 组间网络外部性和组内网络外部性

借款人到平台 1 的单归属的净效用为:  $\mu_b^1 = \alpha \cdot (N_2 + n_l^1) + \beta \cdot (N_1 + n_b^1) - p_b^1 - t \cdot x$ . 借款人到平台 2 的单归属的净效用为:  $\mu_b^2 = \alpha \cdot (N_2 + n_l^2) + \beta$

$\cdot (N_1 + n_b^2) - p_b^2 - t \cdot (1 - y)$ . 多归属的借款人的净效用为:  $\mu_b^{12} = \alpha + \beta - p_b^1 - p_b^2 - t$ .

当达到均衡时, 借款人归属的临界点如图点 A 和点 B, 在临界点用户单归属获得的净效用与多归属获得的净效用相等, 解得借款人到平台 1 和平台 2 的数量. 同理, 得贷款人到平台 1 和平台 2 的数量.

假设平台通过向两边用户收取注册费而获得盈利, 则平台的收益为:

$$\begin{cases} \Pi_1 = p_b^1 \cdot (1 - n_b^2) + p_l^1 \cdot (1 - n_l^2) \\ \Pi_2 = p_b^2 \cdot (1 - n_b^1) + p_l^2 \cdot (1 - n_l^1) \end{cases}$$

在对称均衡下, 当  $t > \alpha + \beta$  时, 平台存在最优定价且最优定价为:  $p_b^1 = p_b^2 = p_l^1 = p_l^2 = \frac{(\alpha+\beta)(\alpha+\beta-t)}{\alpha+\beta-2t}$ , 此时平台收益最大为:  $\Pi_1 = \Pi_2 = -\frac{2(\alpha+\beta)^2(\alpha+\beta-t)t}{(\alpha+\beta-2t)^2(\alpha+\beta+t)}$ , 借款人和贷款人占平台 1 和平台 2 的市场份额为:

$$\begin{aligned} n_b^1 = n_b^2 = n_l^1 = n_l^2 &= \frac{(\alpha+\beta)^2 - 2t^2}{(\alpha+\beta+t)(\alpha+\beta-2t)}, N_1 = N_2 \\ &= -\frac{(\alpha+\beta+2t)(\alpha+\beta-t)}{(\alpha+\beta+t)(\alpha+\beta-2t)}. \end{aligned}$$

组间网络外部性和组内网络外部性均不同时, 我们计算得到的定价及平台利润过于复杂, 因而暂不研究.

3 比较静态分析

表 1 各市场结构下平台定价及收益

| 市场结构        |                       | 平台定价  | 平台收益  |
|-------------|-----------------------|---|---|
| 双边均为单归属     | 组间网络外部性               | $p_b^1 = p_b^2 = p_l^1 = p_l^2 = t - \alpha$  | $\Pi_1 = \Pi_2 = t - \alpha$  |
|             | 组间网络外部性 + 组内网络外部性(相同) | $p_b^1 = p_b^2 = p_l^1 = p_l^2 = t - \alpha - \beta$  | $\Pi_1 = \Pi_2 = t - \alpha - \beta$  |
|             | 组间网络外部性 + 组内网络外部性(不同) | $p_b^1 = p_b^2 = t - \alpha_2 - \beta_1$<br>$p_l^1 = p_l^2 = t - \alpha_1 - \beta_2$  | $\Pi_1 = \Pi_2 = t - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} - \frac{\beta_1 + \beta_2}{2}$                             |
|             | 组间网络外部性               | $p_b^1 = p_b^2 = \frac{t^2 - \alpha^2}{t}$<br>$p_l^1 = p_l^2 = 0$   | $\Pi_1 = \Pi_2 = \frac{t^2 - \alpha^2}{2t}$   |
| 单归属 + 部分多归属 | 组间网络外部性 + 组内网络外部性(相同) | $p_b^1 = p_b^2 = \frac{(t-\beta)^2 - \alpha^2}{t-\beta}$<br>$p_l^1 = p_l^2 = 0$   | $\Pi_1 = \Pi_2 = \frac{(t-\beta)^2 - \alpha^2}{2(t-\beta)}$   |
|             | 组间网络外部性 + 组内网络外部性(不同) | $p_b^1 = p_b^2 = \frac{4(t-\beta_1)(t-\beta_2) - 3\alpha_1\alpha_2 - \alpha_2^2}{4(t-\beta_1)}$<br>$p_l^1 = p_l^2 = \frac{1}{4}(\alpha_2 - \alpha_1)$ | $\Pi_1 = \Pi_2 = \frac{8(t-\beta_1)(t-\beta_2) - \alpha_1^2 - \alpha_2^2 - 6\alpha_1\alpha_2}{16(t-\beta_2)}$ |

续表 1

| 市场结构      |                       | 平台定价   | 平台收益   |
|-----------|-----------------------|--|--|
| 双边均为部分多归属 | 组间网络外部性               | $p_b^1 = p_b^2 = p_l^1 = p_l^2 = \frac{\alpha(t-\alpha)}{2t-\alpha}$                     | $\Pi_1 = \Pi_2 = \frac{2\alpha^2 t(t-\alpha)}{(2t-\alpha)^2(t+\alpha)}$                          |
|           | 组间网络外部性 + 组内网络外部性(相同) | $p_b^1 = p_b^2 = p_l^1 = p_l^2 = \frac{(\alpha+\beta)(t-\alpha-\beta)}{2t-\alpha-\beta}$ | $\Pi_1 = \Pi_2 = \frac{2(\alpha+\beta)^2(t-\alpha-\beta)t}{(2t-\alpha-\beta)^2(t+\alpha+\beta)}$ |

**命题 1** 在 P2P 平台上当借款人和贷款人均  
为单归属以及仅贷款人为部分多归属时,平台定价  
及平台收益随着组内网络外部性的增加而减少;双  
边均为部分多归属时,则不一定.

由此可见,用户之间加强网络外部性可以减少  
平台收费.因而,对于用户应积极参与 P2P 平台的  
论坛、微博等各种社交圈,不仅可以增进用户之间  
相互了解或者增加对平台动态信息的了解,而且有  
助于使平台向用户少收费.

**命题 2** 对于借款人来说,双边均为部分多  
归属时支付的费用最低,仅贷款人为部分多归属时  
对借款人不利,平台对借款人收费最高.

分析:当仅考虑组间网络外部性时,平台对借  
款人的定价: $\frac{\alpha(t-\alpha)}{2t-\alpha} < t-\alpha < \frac{t^2-\alpha^2}{t}$ ,双边均为部  
分多归属的定价低于双边均为单归属的定价低于  
仅贷款人为部分多归属的定价.

当加入组内网络外部性时,平台对借款人的定  
价: $\frac{(\alpha+\beta)(t-\alpha-\beta)}{2t-\alpha-\beta} < t-\alpha-\beta < \frac{(t-\beta)^2-\alpha^2}{t-\beta}$ ,当  $t$   
 $> \alpha+\beta$  时,借款人和贷款人均均为部分多归属时定  
价低于双边均为单归属的定价低于贷款人部分多  
归属定价.

可见,双边均为部分多归属时借款人支付的费  
用最低.仅贷款人部分多归属时,平台向借款人收  
费最高.

所以,从平台发展的角度来看,在平台成立初  
期,加入平台的用户较少且基本上都是单归属,但  
是随着平台的发展,就会逐渐出现一些用户,尤其  
是贷款人这边出现部分多归属的行为,这样会导致  
平台不对称定价,对单归属的一边制定较高的价  
格.

**命题 3** 对于贷款人来说,仅贷款人部分多  
归属对贷款人有利,促使平台对贷款人低收费甚至  
不收费.

分析:当仅存在组间网络外部性时,平台对贷  
款人的定价: $\frac{\alpha(t-\alpha)}{2t-\alpha} < t-\alpha < \frac{t^2-\alpha^2}{t}$ ,双边均为部  
分多归属的定价低于双边均为单归属的定价低于  
仅贷款人为部分多归属的定价.此时,对于贷款人  
而言,双边均为部分多归属时平台向其收费最低.

当加入组内网络外部性时,平台对贷款人的定  
价: $0 < \frac{(\alpha+\beta)(t-\alpha-\beta)}{2t-\alpha-\beta} < t-\alpha-\beta$ ;当仅贷款人为  
部分多归属,组间网络外部性及组内网络外部性相  
同时,平台对贷款人收费为 0,平台对贷款人收费  
最低.

**命题 4** 从表 1 中我们可以看出,当借款人及  
贷款人的归属情况相同时,平台对双边的定价也相  
同,当双边的归属不同时,平台对两边采取了不同  
的定价,平台对多归属的一边的定价会较低,甚至  
补贴.

这与纪汉霖<sup>[11]</sup>、Rash<sup>[12]</sup>的研究结果一致.

**命题 5** 当借款人和贷款人均均为单归属和  
仅贷款人为部分多归属时,提高平台间的差异化程  
度有助于提高平台定价及平台收益.当双边均为部  
分多归属时,提高平台差异化程度增加平台定价,但  
平台收益的变化不能确定.

分析:从平台收益的公式我们可以看出,通过  
提高平台间的差异化程度可以增加平台收益.我国  
P2P 在线借贷平台还是一个新颖的平台,其双边用  
户均为刚刚接触这种平台,因而双边用户多归属  
的行为较少.平台可以参考双边用户均为单归属的  
情况作出决策.这与实际情况相符,我国已经有很  
多 P2P 平台相继推出一些独具特色的服务来吸引  
用户,如,宜信推出了宜农贷,红岭创投主要服务于  
创业者,国外的 Sofi 推出了针对名校学生的贷款,  
等等.

**命题 6** 无论是借款人还是贷款人,当其单  
归属时,组内网络外部性不影响其市场份额;当其  
为

部分多归属时,组内网络外部性与其市场份额成正相关关系.

分析:当借款人、贷款人为单归属时,借款人在两平台的市场份额均为  $\frac{1}{2}$ ,与组内网络外部性无关.

当借款人为单归属、贷款人为部分多归属时,借款人在两平台的市场份额仍均为  $\frac{1}{2}$ ,与组内网络外部性无关. 贷款人的市场份额为:

$$n_l^1=n_l^2=\frac{t-\beta-2\alpha}{2(t-\beta)}, N=\frac{\alpha-(t-\beta)}{t-\beta}.$$

$n_l^1+N=n_l^2+N=\frac{\alpha}{2(t-\beta)}$  与  $\beta$  成正相关关系.  $\beta$  越大,贷款人所占的市场份额越大.

当借款人和贷款人均均为部分多归属时,

$$n_b^1=n_b^2=n_l^1=n_l^2=\frac{(\alpha+\beta)^2-2t^2}{(\alpha+\beta+t)(\alpha+\beta-2t)},$$
$$N_1=N_2=-\frac{(\alpha+\beta+2t)(\alpha+\beta-t)}{(\alpha+\beta+t)(\alpha+\beta-2t)}.$$

以借款人为例,对加入平台 1 的借款人数量关于  $\beta$  求导,得

$$\frac{\partial(n_b^1+N_1)}{\partial\beta}=\frac{t(\alpha+\beta)^2+2t^3}{(\alpha+\beta+t)^2(\alpha+\beta-2t)^2}>0,$$

可知,随着  $\beta$  增加,加入平台 1 的借款人数量增加.

4 结论

本文在双寡头竞争的条件下,将组内网络外部性引入标准 Hotelling 模型中,在不同市场结构下,比较了仅有组间网络外部性、加入组内网络外部性以及双边用户的组内网络外部性和组间网络外部性均不同三种情况下平台定价和收益的区别,得到政策建议如下:

我国 P2P 在线借贷平台的发展仍处于初级阶段,平台现阶段的主要目的之一是扩大市场份额. 平台应积极建立论坛,大力主张用户加入论坛、微

博等群组,促进用户相互交流,以增大市场份额,并推出一些有特色的服务,来吸引用户提高收益. 但是每个用户无论借款人还是贷款人加入平台,必须将自身的相关资料上传到平台,经平台审核后才可以进行借贷,这样就产生了一定的审核成本.

参考文献

[1] 蔡炎宏,刘 淳,张春霞. P2P 网贷平台的定价策略研究[J]. 投资研究,2014,33(4):4-15.

[2] Rochet C, Tirole J. Platform competition in two-sided markets[J]. Journal of the European Economic Association,2003,4(6):990-1 029.

[3] 张 凯,李向阳. 部分重叠业务的双边平台企业竞争模型[J]. 系统工程理论与实践,2010,30(6):961-970.

[4] Armstrong M. Competition in two-sided markets[J]. Journal of Economics,2006,37(3):668-691.

[5] Belleflamme P, Toulemonde E. Negative intra-group externalities in two-sided markets[J]. International Economic Review,2009,50(1):245-272.

[6] 程贵孙. 组内网络外部性对双边市场定价的影响分析[J]. 管理科学,2010,23(1):107-113.

[7] 郭三党. 组内网络外部性不对称的多寡头双边市场定价策略[J]. 河南科学,2015,33(4):656-660.

[8] 陈富良,郭兰平. 负的组内网络外部性下双边平台定价策略研究[J]. 江西财经大学学报,2014(1):25-34.

[9] 纪汉霖,管锡展. 双边市场及其定价策略研究[J]. 外国经济与管理,2006,28(3):15-23.

[10] 纪汉霖,王小芳. 平台差异化且用户部分多归属的双边市场竞争[J]. 系统工程理论与实践,2014,34(6):1 398-1 406.

[11] 纪汉霖. 用户部分所归属条件下的双边市场定价策略[J]. 系统工程理论与实践,2011,31(1):76-83.

[12] Rasch A. Platform competition with partial multihoming under differentiation: A note[J]. Economics Bulletin,2007,12(7):1-8.

【责任编辑:陈 佳】