

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

## 陕西科技大学学报(自然科学版)

Shaanxi Keji Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)  
(双月刊 1982年创刊) 第35卷 第2期 2017年4月25日出版

## Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Natural Science Edition Bimonthly Started in 1982)  
Vol. 35 No. 2 Apr. 2017

主管单位: 陕西省教育厅  
主办单位: 陕西科技大学

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

主 编: 李志健  
副 主 编: 杨 军

Chief Editor Li Zhi-jian  
Associate Editor Yang Jun

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

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

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

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

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

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

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

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



陕西科技大学学报(自然科学版)

第三十五卷 第二期(总第171期)

二〇一七年四月



- 中国期刊方阵“双效期刊”
- 中国科技核心期刊
- 陕西省优秀科技期刊

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

# 陕西科技大学学报

SHANXI KE JI DA XUE XUE BAO (ZI RAN KE XUE BAN)

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

2 自然科学版  
Natural Science Edition  
第35卷 第2期  
VOL. 35 NO. 2  
2017

陕西科技大学主办



## 目 次

### · 轻工技术与工程 ·

- 酶预处理纤维形貌尺寸和比表面积的变化方式及规律 … 李新平, 朱晶航, 王 转, 等(1)
- 端羟基超支化聚(胺-酯)复鞣剂的合成与应用性能研究 …………… 任龙芳, 赵永霞, 张嘉瑜, 等(6)
- 漂白活化剂的制备及在羽绒漂白中的应用 …………… 王学川, 陈 珂, 强涛涛, 等(12)
- 聚二甲基硅氧烷/碳纳米管导电超疏水复合涂层的制备及性能 …………… 薛朝华, 张 磊, 贾顺田(17)
- 流速和初始浓度对可渗透反应墙修复模拟铅污染地下水的回归分析研究 …………… 范春辉, 高雅琳, 樊 琼(23)
- 硅橡胶膜萃取高盐混合废水中芳香胺的特性研究 …………… 花 莉, 石 岩, 马宏瑞, 等(28)
- 酸洗废液对污泥脱水性能的影响 …………… 孙根行, 刘 沛, 符 丹, 等(34)

### · 材料科学与工程 ·

- 一步水热法制备  $\text{MoO}_3@\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$  及其电化学性能研究 …………… 朱建锋, 鹿 萧, 任国富, 等(40)
- 三维碳纳米材料的制备及其电化学性能 …………… 黄剑锋, 李瑞梓, 许占位, 等(45)
- EVA/纳米  $\text{SiO}_2$  阻燃复合材料的性能研究 …………… 岳小鹏, 蔺奕存(50)
- 混合层对小分子有机太阳能电池性能的影响 …………… 张方辉, 吕 晶(56)
- 镁掺杂羟基磷灰石的制备及其生物活性研究 …………… 赵雪妮, 王婉英, 王旭东, 等(61)

### · 化学与化学工程 ·

- 有机硅磺酸盐的制备及其在稠油降粘中的应用性能 …………… 黄良仙, 张 乐, 赵雪雪, 等(66)
- 一种含酯基的咪唑啉型季铵盐化合物的合成及性能研究 …………… 樊国栋, 魏晓晓(72)

聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的制备及阻燃性能研究 ..... 周建华, 郝变芝, 高敬民(77)

尼龙 6 短纤维/聚丁二酸丁二醇酯复合体系的结晶行为 ..... 王海军, 王帅毅(82)

甲乙酮肪封闭水性聚氨酯/聚乙烯醇复合材料的制备及性能 .....  
..... 赵艳娜, 姬定西, 任贝鸽, 等(86)

聚酰胺梳形高分子水煤浆分散剂的制备与性能研究 ..... 朱军峰, 王 佩, 王卓妮, 等(92)

复杂低渗油藏 CO<sub>2</sub> 非混相驱注入方式优选 ..... 李蒙蒙, 廖新维, 李 琪, 等(98)

基于可拓理论的海上油田注采效率综合评价 ..... 马奎前, 黄安琪, 陈民锋(103)

• 生命科学与工程 •

茯砖茶中咖啡碱与 EGCG 的 HPLC 检测分析 ..... 秦俊哲, 刘凯利, 黄亚亚, 等(110)

Qrr1 对溶藻弧菌不同生理功能及毒力的调控研究 ..... 刘 欢, 杨金芳, 张姗姗, 等(114)

蝙蝠葛叶总黄酮提取工艺优化及体外抗氧化活性研究 ..... 孔 阳, 马养民, 彭 欢(121)

谷胱甘肽高产酵母融合子的制备及发酵工艺 ..... 钱卫东, 吴启航, 刘昱辰, 等(126)

四甲基脲酸对镉损伤小鼠肝脏的保护作用 ..... 龚 频, 皮思慧, 杨文娟, 等(131)

高乌甲素缩醛类化合物的合成及抗肿瘤活性研究 ..... 杨文艳, 冯国忠, 梁承远, 等(135)

• 机械、电气工程与信息技术 •

偏心轮推杆行星传动的参数优化及其软件设计 ..... 张 淳, 范浪层(142)

基于蚁群算法的 PID 参数优化 ..... 汤 伟, 冯晓会, 孙振宇, 等(147)

改进粒子群神经网络在发射机控制器故障诊断中的应用 ... 党宏社, 刘芳芳, 张 超(154)

基于 OpenCV+Python 的道路结冰检测系统的设计 .....  
..... 李 颀, 季雨薇, 王志鹏, 等(158)

基于定向天线和中继随机分布的 AF 协作通信系统 ... 王明伟, 张会生, 李立欣, 等(165)

基于 SVPWM 的软起动器研究 ..... 陈景文, 张 东(171)

无线传感器网络中基于事件触发的分布式滤波 ..... 赵 航, 张大伟(177)

• 物理与数学科学 •

多智能体系统在切换拓扑和时变时延下的  $H_{\infty}$ —一致性 ..... 覃 茜, 李庆奎(183)

一种改进的支持向量机模型研究 ..... 郭晨晨, 朱红康(189)



# Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Natural Science Edition)

2017

Vol. 35

No. 2

Sum No. 171

## CONTENTS

Changes and rules of enzymatic pretreatment of cellulose fiber on its morphology and specific surface area .....	LI Xin-ping, ZHU Jing-hang, WANG Zhuan, et al(1)
Study on synthesis and application properties of hydroxyl-terminated hyperbranched poly(amine-ester) retanning agent .....	REN Long-fang, ZHAO Yong-xia, ZHANG Jia-yu, et al(6)
Preparation of bleaching activators and application in the feather bleaching .....	WANG Xue-chuan, CHEN Ke, QIANG Tao-tao, et al(12)
Preparation and properties of electrically conductive superhydrophobic PDMS/MWCNTs coatings .....	XUE Chao-hua, ZHANG Lei, JIA Shun-tian(17)
Regression analysis of flow velocity and initial concentration about repair lead contaminated groundwater with permeable reactive barrier .....	FAN Chun-hui, GAO Ya-lin, FAN Qiong(23)
Study on the characteristics of the extraction of aromatic amine from high salinity mixed wastewater with silicone rubber membrane .....	HUA Li, SHI Yan, MA Hong-rui, et al(28)
Effect of waste pickling liquor on sludge dewatering performance .....	SUN Gen-xing, LIU Pei, FU Dan, et al(34)
One-pot hydrothermal to prepare $\text{MoO}_3@\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ and research on electrochemical properties .....	ZHU Jian-feng, LU Xiao, REN Guo-fu, et al(40)
Preparation and electrochemical properties of three-dimensional carbon nanomaterials .....	HUANG Jian-feng, LI Rui-zi, XU Zhan-wei, et al(45)
Investigation on the performance of EVA/Nano- $\text{SiO}_2$ flame retarded composite .....	YUE Xiao-peng, LIN Yi-cun(50)
Effect of mixing layer on performance of small molecule organic photovoltaic cells .....	ZHANG Fang-hui, LV Jing(56)
Study on preparation and bioactivity of magnesium doped hydroxyapatite .....	ZHAO Xue-ni, WANG Wan-ying, WANG Xu-dong, et al(61)
Preparation of organic silicone sulfonate and its application properties of viscosity reduction in viscous crude oils .....	HUANG Liang-xian, ZHANG Le, ZHAO Xue-xue, et al(66)
Synthesis and performance of quaternary ammonium salt compound of imidazoline containing ester .....	FAN Guo-dong, WEI Xiao-xiao(72)
Study on the preparation and flame retardancy of ammonium polyphosphate hybrid nano-silica sol .....	ZHOU Jian-hua, HAO Bian-zhi, GAO Jing-min(77)

Crystallization behavior of nylon-6/poly(butylene succinate) composites .....	WANG Hai-jun, WANG Shuai-yi(82)
Preparation and characterization of methyl ethyl ketoxime blocked waterborne polyurethane/polyvinyl alcohol composite .....	ZHAO Yan-na, JI Ding-xi, REN Bei-ge, et al(86)
Synthesis and properties of comb-like polyacrylamide dispersants for coal-water slurry .....	ZHU Jun-feng, WANG Pei, WANG Zhuo-ni, et al(92)
Optimization of CO <sub>2</sub> immiscible injection in complex low permeability reservoir .....	LI Meng-meng, LIAO Xin-wei, LI Qi, et al(98)
Comprehensive evaluation on injection-production efficiency in offshore oilfield based on extension theory .....	MA Kui-qian, HUANG An-qi, CHEN Min-feng(103)
Analysis of caffeine and EGCG in the Fu brick tea by HPLC .....	QIN Jun-zhe, LIU Kai-li, HUANG Ya-ya, et al(110)
Regulation of Qrr1 on various physiological functions and virulence of <i>Vibrio alginolyticus</i> .....	LIU Huan, YANG Jin-fang, ZHANG Shan-shan, et al(114)
Study on optimum extraction and antioxidative activity of total flavonoids from the Leaf of <i>Menispermum dahuricum</i> DC. ....	KONG Yang, MA Yang-min, PENG Huan(121)
Preparation and fermentation process of GSH high-yield yeast fusant .....	QIAN Wei-dong, WU Qi-hang, LIU Yu-chen, et al(126)
Protective effects of theacrine against cadmium-induced hepatotoxicity in mice .....	GONG Pin, PI Si-hui, YANG Wen-juan, et al(131)
Synthesis and antitumor activity of lappaconitine acetal compounds derivatives .....	YANG Wen-yan, FENG Guo-zhong, LIANG Cheng-yuan, et al(135)
The parameter optimization and software design of eccentric wheel handspike planetary transmission .....	ZHANG Chun, FAN Lang-ceng(142)
Parameters optimization of PID controller based on ant colony algorithm .....	TANG Wei, FENG Xiao-hui, SUN Zhen-yu, et al(147)
Application of neural network with improved particle swarm optimization algorithm in the transmitter controller fault diagnosis .....	DANG Hong-she, LIU Fang-fang, ZHANG Chao(154)
Design of road icing detection system based on OpenCV+Python .....	LI Qi, JI Yu-wei, WANG Zhi-peng, et al(158)
Multi-relay AF cooperative communication system with randomly distributed relays and directional antennas .....	WANG Ming-wei, ZHANG Hui-sheng, LI Li-xin, et al(165)
The research of soft starter based on SVPWM .....	CHEN Jing-wen, ZHANG Dong(171)
Event-based distributed filtering over wireless sensor networks .....	ZHAO Hang, ZHANG Da-wei(177)
$H_{\infty}$ consensus for multi-agent systems with switching topologies and time-varying delays .....	TAN Xi, LI Qing-kui(183)
Research on an improved support vector machine model .....	GUO Chen-chen, ZHU Hong-kang(189)

---

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0001-05

# 酶预处理纤维形貌尺寸和比表面积的变化方式及规律

李新平<sup>1</sup>, 朱晶航<sup>1</sup>, 王 转<sup>1</sup>, 杜 敏<sup>1</sup>, 陈立红<sup>2</sup>

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

**摘 要:**利用复合纤维素酶水解漂白马尾松纤维,观察在不同酶水解程度下,纤维形貌、尺寸参数以及比表面积的变化.借助扫描电子显微镜描述纤维形态的变化形式,应用纤维形态分析仪测定酶水解纤维的平均长度、宽度以及细小纤维含量,采用气体吸附 BET 法测定纤维的比表面积大小.结果表明:原料纤维易被酶水解作用“切断”,“切断”后形成的纤维易从两端发生水解;漂白马尾松纤维细胞壁表层存在大量纹孔呈线性分布,“撕裂”主要出现在纹孔连线区域;随着酶用量的增加,纤维平均长度先略有增加,然后持续降低,细小纤维含量一直增加,纤维平均宽度先降低然后持续上升,纤维的比表面积呈现先降低再增加再降低再增加的 W 型变化.

**关键词:**纤维素酶;表面形貌;纹孔;尺寸参数;比表面积

**中图分类号:**TQ353      **文献标志码:**A

## Changes and rules of enzymatic pretreatment of cellulose fiber on its morphology and specific surface area

LI Xin-ping<sup>1</sup>, ZHU Jing-hang<sup>1</sup>, WANG Zhuan<sup>1</sup>, DU Min<sup>1</sup>, CHEN Li-hong<sup>2</sup>

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

**Abstract:**By the hydrolysis of bleached pine fibers with complex cellulase, the changes of morphology, size and specific surface area of the fibers were observed under different degrees of enzymatic hydrolysis. By means of scanning electron microscope, the changes of fiber morphology were characterized, and the average length, width, and the content of fine fibers were measured by fiber morphology analyzer. The specific surface area of fibers was determined by gas adsorption. The results show that the raw fiber is easy to "cut off", then the fiber easily from the ends of the hydrolysis. Bleaching of Masson pine fiber cell wall surface exist a lot of pit showed a linear distribution, and tearing occurred mainly in the pit connection region. With the increase of the dosage of enzyme, average fiber length first increased slightly, then continued to decrease, fines content has been increased, average width first decreased and then continued to rise, and the specific surface area took the changes of W-type.

**Key words:**cellulase; surface topography; pit; size paramete; specific surface area

\* 收稿日期:2016-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(31370578); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JZ013); 陕西省科技厅重点实验室科研计划项目(2011HBSZS014)

作者简介:李新平(1965—),男,新疆库尔勒人,教授,博士生导师,研究方向:纤维素功能性材料

## 0 引言

纤维素微纤丝 (Cellulose Microfibril, 简称 CMF) 是一种在高速高压剪切与冲击力作用下将植物纤维剥离成直径小于 100 nm, 长度为几百个纳米甚至达到微米级别的微细纤维. 作为一种新型的纳米级纤维素功能材料, CMF 具有极为诱人的应用前景和潜在价值, 可作为增稠剂、稳定剂、悬浮剂、分散剂、乳化剂、湿润剂、凝胶剂和浆内及表面施胶剂等广泛应用于食品、医药、化妆品、涂料和造纸等领域. 由于其强度高、刚度大、重量轻、可生物降解和可再生性在先进复合材料中的应用前景也极为广阔.

国内外对 CMF 的制备主要是依靠化学预处理结合机械解离, 其中预处理包括酸、碱、氧化、酶等<sup>[1-3]</sup>, 机械解离主要借助摩擦力和剪切力将纤维润胀, 逐渐分离出 CMF. 在众多化学处理方法中, 采用酸处理、碱处理和有机溶剂处理会产生大量的杂质, 而且要分离得到纯的 CMF 需消耗大量的水资源及动力资源. 因此, 使用强酸强碱处理法制备 CMF 的研究日趋减少, 取而代之的是氧化预处理和酶预处理.

采用生物酶预处理方法制备 CMF 的研究相对较少, 但却是一种更加绿色环保的制备方法<sup>[4]</sup>. 多孔结构决定了纤维细胞壁内部的可及表面积和细胞壁与外部交换分子介质的最大粒度, 这直接关系到木材纤维的渗透性、可及度和反应性<sup>[5,6]</sup>. 在酶水解过程中, 限制酶水解速率的不是纤维素链本身, 而是受限与纤维素底物的物理结构, 酶分子对于纤维素链的可及度<sup>[7]</sup>.

本文通过改变纤维素酶对漂白针叶木纤维的水解程度, 利用扫描电子显微镜观察漂白马尾松纤维经复合纤维素酶处理后纤维形貌所发生的变化, 利用纤维形态分析仪测量经酶水解后, 纤维长度、宽度以及细小纤维含量发生的变化, 利用快速比表面积分析仪测定酶水解纤维的比表面积, 来探究酶水解作用对纤维细胞壁的作用方式以及纤维形态的变化规律, 为酶预处理辅助机械解离制备 CMF 提供理论依据和技术支撑.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

(1) 主要材料: 漂白马尾松木浆, 取自国内某造纸厂, 聚合度为 734. 复合纤维素酶选用液体酶, 型号 Celluclast1. 5L, (提取自 *Trichoderma reesei*

ATCC 26921), 密度为 1.2 g/mL, 最适温度为 40 °C ~ 50 °C, 最适 pH 为 4 ~ 6, 其滤纸酶活为 104 FPU/mL<sup>[8]</sup>.

(2) 主要仪器: MorFi Compact 纤维形态分析仪, 法国 Techpap; S4800 场发射扫描电镜, 日本日立公司; Gemini VII2390 全自动快速比表面积分析仪, 美国麦克默瑞提克仪器有限公司.

### 1.2 样品制备

称取适量纤维浆料置于锥形瓶中, 加入一定量的纤维素酶液, 用 pH=4.8 的柠檬酸缓冲液调节浆浓至 3%, 然后置于恒温水浴振荡器中, 设定温度为 50 °C, 反应 2 h. 反应结束后立即用沸水浴灭活 10 min, 用布氏漏斗抽滤, 蒸馏水反复洗涤, 收集纤维, 置于聚乙烯自封袋中平衡水分备用.

### 1.3 分析测定

#### 1.3.1 纤维形态分析仪

取 30 mg 绝干纤维样品加入到 1 000 mL 蒸馏水中, 经疏解机分散成均匀的悬浮液后, 利用纤维形态分析仪检测样品形态参数, 设定测定纤维根数为 5 000 根, 检测项目包括纤维的平均长度、宽度、细小纤维 (长度小于 200 μm, 宽度小于 5 μm) 含量等.

#### 1.3.2 扫描电子显微镜

取适量经复合纤维素酶水解的纤维样品, 采用冷冻干燥的方式脱除水分, 用日立 S4800 扫描电子显微镜观察纤维表面形貌.

#### 1.3.3 比表面积测定

气体吸附法因其测试原理的科学性、测试过程的可靠性、测试结果的一致性, 在国内外各行各业中被广泛采用, 是公认的最权威的比表面积测试方法. 氮气吸附 (即 BET 法) 最为常用, BET 法测定纤维表面和内部孔隙是根据吸附等温线方程来计算的, 以氮气为吸附介质, 在不同压力下, 氮气按多层方式吸附在纤维表面和内部通孔, 当各层达到吸附平衡时, 测量平衡吸附压力和吸附气体量<sup>[9,10]</sup>. 表面积即为吸附质分子所能达到的材料外表面和内部通孔总表面之和.

酶处理后纤维样品先经冷冻干燥, 然后在 80 °C (由漂白马尾松纤维的热重分析确定, 避免纤维受热变形) 下经氮气吹扫 2 h, 采用全自动比表面积测定仪测定纤维比表面积.

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌

原纤维和经过复合纤维素酶处理后的纤维的

扫描电镜图见图 1 所示。未经复合纤维素酶处理的漂白马尾松纤维本身较长,可以看出纤维表面并不光滑,有许多细纤维,如图 1(a)所示。纤维表层有很多圆形小孔,即为纹孔,大部分纹孔呈线性排列,且所在处有凹陷,如图 1(b)所示。随着纤维素酶的加入,纤维从表面开始被纤维素酶“腐蚀”,整体结构遭到破坏,纤维的长度和宽度都发生变化,逐渐丧失纤维形态,变成纤维碎片。

当酶用量为 3.0 FPU/g 时,纤维本身被破坏,出现两种现象:(1) 纤维发生撕裂,如图 1(e)所示,可以看出在纤维表层纹孔较多的地方出现裂口,并有不断加剧的趋势;(2) 纤维被“切断”,在纤维某个节点附近的微细纤维集中断裂,如图 1(c)所示,纤维貌似被“切断”,如图 1(d)所示。当酶用量为 5.0 FPU/g 时,纤维明显变短,在部分短纤维上出现缝隙,将各个纹孔连接起来,如图 1(f)所示;当酶用量为 10.0 FPU/g 时,纤维断裂加剧,尺寸变得更小,部分纤维沿纵向被“撕裂”开的纤维细胞壁内表面大范围被腐蚀,呈微细纤维化,如图 1(h)所示,但细胞壁内表面被腐蚀的程度与外表面相比明显不同,如图 1(g)所示;当酶用量增加到 20.0 FPU/g 时,纤维已无法保持其基本形态,被破坏严重,呈现出碎片化。

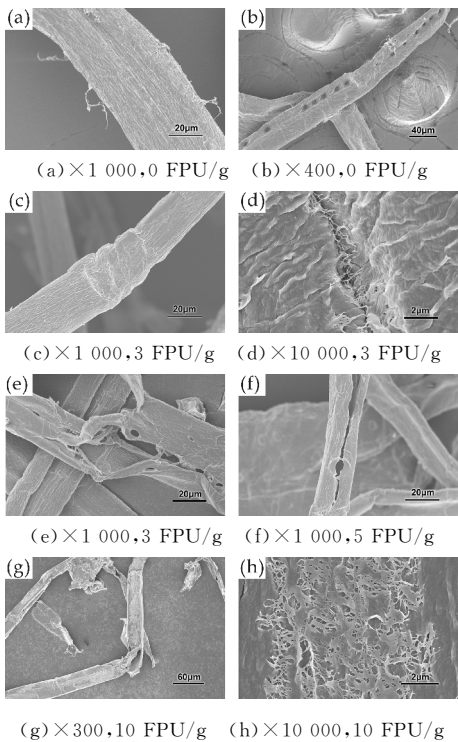


图 1 不同酶用量下酶预处理纤维的 SEM 图

酶水解过程中,酶分子也会通过纹孔渗透到细胞壁内部,因此,纹孔的类型、状态及分布对酶水解纤维的速率和方式等都有重要意义。Shi-You Ding

等<sup>[11]</sup>利用受激拉曼散射显微(SRS)镜观察真菌纤维素酶水解植物细胞,发现细胞壁完全被降解的时间取决于细胞壁的质量浓度,细胞壁越薄越疏松,水解速度越快。纹孔所处位置酶分子容易渗透,即该处细胞壁比较疏松,可及度大。大量酶分子经纹孔渗透到可及度较大的区域发生水解,该区域结构被破坏,形成孔洞或裂缝,酶分子经孔洞或裂缝进入到细胞腔内部,促进水解反应的进行,进而纤维形态被破坏。因此,纤维细胞壁纹孔的分布与酶水解过程中纤维形态的变化关系密切。

随着纤维形态被破坏,纤维细胞壁的内腔逐渐暴露在酶分子的可及范围内,部分纤维素酶分子吸附在次生壁内层( $S_3$  层)表面或经  $S_3$  层向细胞壁内部渗透,导致  $S_3$  层发生酶水解反应,内腔表面呈被腐蚀状。关于细胞壁外表面和内腔表面被腐蚀程度不相同的原因,涉及到细胞壁微细结构,即次生壁外层( $S_1$ )和内层( $S_3$ )的可及度,可及度越大腐蚀越严重。

## 2.2 纤维长度和细小纤维含量

纤维素酶局部水解纤维细胞壁,纤维的尺寸参数和细小纤维含量随之发生变化,纤维平均长度和细小纤维含量随酶用量的变化如图 2 所示。纤维变短的原因主要有两个:纤维被“切断”和单根纤维从两端发生水解。从图 2(a)中可以看出,随着酶用量的增加,纤维平均长度先小幅度增加,再逐渐下降,但其平均变化率逐渐降低。纤维平均长度增加是因为酶用量小于 0.5 FPU/g 时,酶分子优先吸附在具有较大比表面积 of 细小纤维上,部分细小纤维被完全水解,但由于酶水解过程中会生成新的细小纤维,并且新生成的细小纤维的平均长度和数量均大于被完全水解的原有的细小纤维的平均长度和数量,因此,纤维平均长度和细小纤维含量均有小幅度上升。随着酶用量的增加,纤维逐渐被“切断”,产生大量的细小纤维。纤维两端也比较容易与酶分子发生接触,进而发生水解,导致纤维变短,纤维两端发生水解的强度与端口数量密切相关。

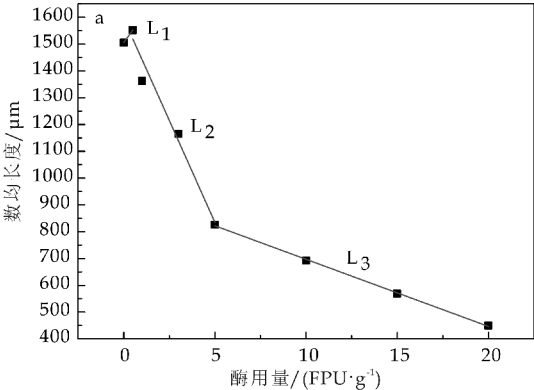
$L_1, L_2, L_3$  为不同阶段酶用量与纤维数均长度的拟合线段,  $L_4, L_5, L_6$  为不同阶段酶用量与细小纤维含量的拟合线段,  $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5, L_6$  的斜率和纵坐标的变化率如表 1 所示。

由  $|\Delta_6| > |\Delta_3|$  可以看出,当酶用量较大时,纤维长度会进一步下降,但下降速率变小,而细小纤维增加速率变大。纤维长度已经下降到一定程度,不易再被切断,纤维两端的水解反应逐渐加剧,纤维长度下降较慢。由此可以看出,纤维的切断作

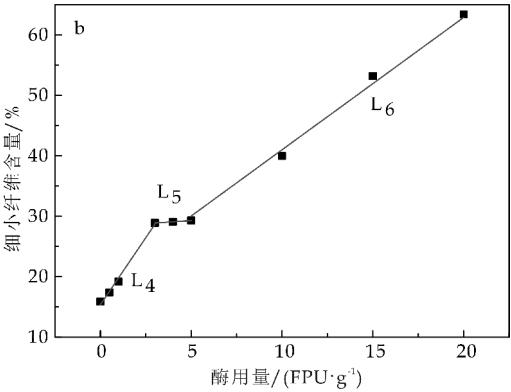
用是有限的,切断作用对纤维长度的影响占主导,两端水解对纤维长度的影响比较弱. 由图 2(a)还可以看出,酶用量小于 5.0 FPU/g 时,纤维长度下降比较快,说明切断作用比较明显;当酶用量大于 5.0 FPU/g 时,纤维长度下降速度变慢,说明随着纤维整体尺寸的下降,纤维越来越不容易被切断,并且纤维素酶的水解效率逐渐降低.

表 1  $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5, L_6$  的斜率和变化率

线段	斜率	纵坐标变化率/%
$L_1$	$K_1 = 92$	$\Delta_1 = 3.1$
$L_2$	$K_2 = -161.3$	$\Delta_2 = -46.8$
$L_3$	$K_3 = -25.1$	$\Delta_3 = -45.5$
$L_4$	$K_4 = 4.3$	$\Delta_4 = 81.8$
$L_5$	$K_5 = 0.2$	$\Delta_5 = 1.4$
$L_6$	$K_6 = 2.27$	$\Delta_6 = 116.4$



(a) 纤维长度



(b) 细小纤维含量

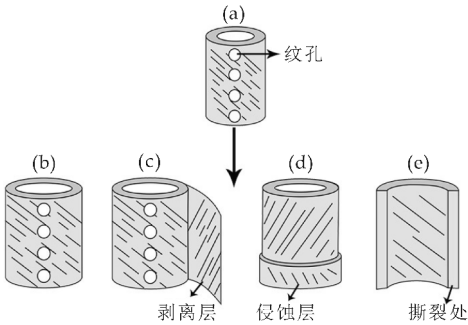
图 2 纤维长度和细小纤维含量随酶用量的变化

细小纤维主要来自两个方面:纤维原料当中原本就存在的和酶水解过程当中产生的. 由图 2(b)可以看出,随着酶用量的增加,细小纤维含量持续增加,但增加速率呈现出三个阶段  $L_4, L_5, L_6$ , 且  $|K_4| > |K_6| > |K_5|$ . 当酶用量小于 3.0 FPU/g 时,大部分酶分子进入可及度较大的区域,切断和剥皮作用比较剧烈,会产生大量的纤维碎

片,其中包括大量的细小纤维. 尽管部分细小纤维会被水解,但由于反应底物浓度相对较小,所以细小纤维被完全水解的速率要小于其生成速率;当酶用量达到 3.0 FPU/g 时,尽管酶浓度提高,但由于在细胞壁结构当中,可及区域分布不均匀,只有部分酶分子可以进入到可及度较大的区域,细小纤维的生成速率较小. 在该阶段,细小纤维的生成速率和被完全水解的速率均有所提升,但细小纤维被完全水解的速率仍要低于其生成速率,因此细小纤维含量在此阶段的增加速率有所下降;当酶用量超过 5.0 FPU/g 时,随着水解强度的增加,纤维被破坏的程度加剧,暴露出来的可及度较大的区域越来越多. 除了有足够的酶分子聚集在“位移区”水解“切断”纤维,还有更多的酶分子分布到细胞壁的其他区域,因而发生更多的“侵蚀”、“剥皮”水解反应,产生更多的细小纤维. 虽然随着酶用量的提高,细小纤维生成速率和被水解速率也都有所提升,但前者提升的幅度要大于后者.

2.3 纤维宽度

纤维本身所含有的孔隙使得纤维素酶能够进入到纤维内部,甚至细胞壁内部. 在酶水解过程中,可被纤维素酶吸附的纤维表面积的大小和暴露出来的结晶纤维的多少,决定了酶对于纤维的可及度<sup>[12]</sup>. Arantes 等<sup>[13]</sup>认为纤维素酶的水解反应大部分发生在细胞壁的层间,而不是在纤维片段的端口,其结果是纤维发生润胀和剥皮现象. 然而利用扫描电镜观察经不同酶浓度水解得到的纤维,除了能观察到剥皮现象外,还发现纤维片段发生侵蚀和撕裂. 因此认为酶水解导致纤维宽度发生变化的现象有四种:润胀、剥皮、侵蚀、撕裂,如图 3 所示.



(a) 原纤维 (b) 润胀 (c) 剥皮 (d) 侵蚀 (e) 撕裂

图 3 酶预处理对纤维宽度作用示意图

润胀作用使得纤维宽度有所增大;剥皮作用和侵蚀作用使纤维一侧或两侧受损;对撕裂作用而言,初期纤维宽度增大,当纤维被完全撕裂的时候,纤维宽度又会下降. 纤维宽度的变化是由这四种现

象共同造成的. 纤维宽度随酶用量的变化如表 2 所示. 纤维宽度先减小后增大, 产生这些变化与酶分子在细胞壁表面的聚集程度和运动状况有关. 酶用量较小时, 酶分子水解纤维表面的细小纤维, 且此时润胀作用不明显, 导致纤维宽度减小. 随着酶用量的增加, 润胀作用加强, 剥皮、侵蚀、撕裂等现象逐渐出现, 纤维宽度逐渐小幅度增加.

表 2 纤维宽度和比表面积随酶用量的变化

样品	酶用量 /(FPU · g <sup>-1</sup> )	宽度/μm	比表面积 /(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )
1	0	30.9	0.977 1
2	0.5	30.0	0.924 3
3	1.0	32.0	0.818 8
4	3.0	32.7	1.299 0
5	5.0	32.9	1.570 7
6	10.0	33.5	1.185 4
7	15.0	34.1	1.015 7
8	20.0	34.7	1.224 8

2.4 比表面积

酶水解纤维素的前提是酶分子必须吸附在纤维素上, 因此, 纤维素底物的可及表面积是限制纤维素降解的关键因素. 对于多孔性结构而言, 表面积分外表面积和内表面积. 内表面积被认为是限制酶解速率最主要的因素, 且内表面积和酶解速率之间是正相关关系<sup>[14,15]</sup>. 纤维尺寸越小, 其外表面积越大. 经酶水解后, 纤维尺寸下降, 其外表面积持续增大; 内部孔隙减少, 内表面积下降.

由表 2 还可以看出, 随着酶用量的增加, 纤维的比表面积呈 W 型变化, 由此可以说明, 外表面积和内表面积的变化是不同的. 在酶用量小于 1FPU/g 时, 比表面积呈下降趋势, 说明在此阶段内表面积减小的速率要大于外表面积增加的速率, 即在此阶段, 酶水解反应主要发生在细胞壁内部, 纤维细胞壁的内部可及表面积要大于外部可及表面积. 随着反应程度的加剧, 一方面, 纤维形态被破坏, 生成大量纤维碎片, 部分内表面积由于细胞壁的破裂而转变成外表面积; 另一方面, 细胞壁结构当中在产生新孔隙的同时许多原有的孔隙会消失, 新孔产生会增加内表面积, 孔隙消失会减小内表面积而增加外表面积. 这两种变化均会对纤维比表面积造成影响, 具体哪个占主导, 取决于内表面积和外表面积当中的可及表面积的大小.

3 结论

(1) 纹孔的存在对于复合纤维素酶水解纤维具有积极影响, “撕裂”作用主要发生在纹孔所在区域, 导致细胞壁出现裂缝或直接被彻底“撕裂”成纤维碎片.

(2) 不同酶水解程度下, 纤维被“切断”变短的速率不同, 细小纤维含量上升的速率也不同. 纤维细胞壁外表面和内表面均会发生酶水解反应, 但内表面和外表面的酶水解速率不同.

(3) 酶水解过程中, 纤维宽度的变化是润胀、剥皮、侵蚀、撕裂四种现象共同作用的结果, 其中润胀、撕裂均有利于纤维宽度的增加.

(4) 随着复合纤维素酶水解强度的增加, 纤维的比表面积呈先降低再增加再降低再增加的 W 型变化, 外表面积持续增大, 内表面积随孔隙的增多而增大, 随孔隙的消失而减小, 呈先减小再增大的周期性变化.

参考文献

[1] Tian Cuihua, Yi Jianan, Wu Yiqiang, et al. Preparation of highly charged cellulose nanofibrils using high-pressure homogenization coupled with strong acid hydrolysis pretreatments[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 485-492.

[2] Reddy K O, Zhang Jinming, Zhang Jun, et al. Preparation and properties of self-reinforced cellulose composite films from agave microfibrils using an ionic liquid[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 114: 537-545.

[3] 李珊珊, 张 洋, 王 超, 等. 纤维素酶协同机械法制备微/纳纤维[J]. 天津农业科学, 2013, 19(11): 4-8.

[4] Tibolla H, Pelissari F M, Menegalli F C. Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment [J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 59(2): 1 311-1 318.

[5] Persson P V, Hafren J, Fogden A, et al. Silica nanocasts of wood fibers: A study of cell-wall accessibility and structure[J]. Biomacromolecules, 2004, 5(3): 1 097-1 101.

[6] Martinez Sanz M, Gidley M J, Gilbert E P. Application of X-ray and neutron small angle scattering techniques to study the hierarchical structure of plant cell walls: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 125: 120-134.

[7] Arantes V, Saddler J N. Cellulose accessibility limits the effectiveness of minimum cellulase loading on the efficient hydrolysis of pretreated lignocellulosic substrates[J]. Biotechnology for Biofuels, 2011, 4(7): 1-17.

(下转第 22 页)

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0006-06

# 端羟基超支化聚(胺-酯)复鞣剂的合成与应用性能研究

任龙芳, 赵永霞, 张嘉瑜, 强涛涛

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

**摘 要:**以二乙醇胺(DEA)、丙烯酸甲酯(MA)为原料,通过 Michael 加成反应合成 AB<sub>2</sub> 单体,然后以三羟甲基丙烷(TMP)为核,AB<sub>2</sub> 单体为支化单元,通过酯交换反应分别合成了一代、二代和三代端羟基超支化聚(胺-酯)(HPAE-I、HPAE-II 和 HPAE-III)。用红外光谱(FT-IR)和凝胶渗透色谱(GPC)对 HPAEs 的分子结构进行了表征,并将不同代数 HPAE 作为复鞣剂应用于绵羊服装蓝湿革的复鞣工序中。应用结果表明:当复鞣剂的用量为蓝湿革重量的 3%时,经 HPAE-III 复鞣后革样的性能优于 HPAE-I 和 HPAE-II 复鞣革,其背脊部和腹胶部的增厚率分别达到了 14.88%和 19.51%。HPAE-III 复鞣革的力学性能明显优于德赛坦 RST 复鞣革;与德赛坦 RST 复鞣剂相比,HPAE-III 复鞣革的抗张强度,其背脊部和腹胶部分别提高了 46.20%和 67.12%;对于撕裂强度,其背脊部和腹胶部分别提高了 65.57%和 72.15%;三代 HPAEs 复鞣革的耐干擦牢度基本一致,HPAE-I 复鞣后的革样的耐湿擦牢度与德赛坦 RST 复鞣革基本一致,均大于 HPAE-II 和 HPAE-III 复鞣后的革样。

**关键词:**端羟基超支化聚合物;复鞣剂;应用性能

**中图分类号:**TS529.2      **文献标志码:**A

## Study on synthesis and application properties of hydroxyl-terminated hyperbranched poly(amine-ester) retanning agent

REN Long-fang, ZHAO Yong-xia, ZHANG Jia-yu, QIANG Tao-tao

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

**Abstract:**AB<sub>2</sub> monomer was synthesized by Michael addition of diethanolamine (DEA) and methyl acrylate (MA). Then the hydroxyl-terminated hyperbranched poly (amine-ester) with different generations (HPAE-I,HPAE-II and HPAE-III) was prepared respectively via transesterification of trimethylolpropane (TMP) and AB<sub>2</sub> monomer in which TMP was used as the core and AB<sub>2</sub> monomer as the branching unit. The structure of HPAEs were character-

\* 收稿日期:2016-12-04

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51403120);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:**任龙芳(1981—),女,山东聊城人,教授,博士,研究方向:环保型皮革与合成革绿色化学品

ized by Fourier Transform Infrared Spectra (FT-IR) and Gel Permeation Chromatography (GPC). HPAEs with different generations as retanning agents were applied in the retanning process of wet blue leather. The application results show that when the dosages of HPICEs retanning agent is 3% (basing on the weight of wet blue leather), the properties of leather retanned with HPAE-III are better than that of HPAE-I and HPAE-II. The thickening rate of the back and belly are 14.88% and 19.51%, respectively. Meanwhile, the mechanical properties were obviously better than that of leather retanned with RST. Compared with that of leather retanned with RST, the tearing strength of the back and belly of leather retanned with HPAE-III are increased by 46.20% and 67.12%, the tensile strength of back and belly are increased by 65.57% and 72.15%. The dry-rub fastness of leather retanned by HPAEs with different generations nearly is the same, the wet-rub fastness of leather retanned by HPAE-I is as same as that of leather retanned by RST, and they are both better than those of leather retanned with HPAE-II and HPAE-III.

**Key words:** hydroxyl-terminated hyperbranched polymers; retanning agents; application properties

## 0 引言

复鞣在整个制革过程中占有很大的比重,通过复鞣,可以改变革的身骨特性,赋予成革良好的弹性、延伸性、柔软性、染色性、丰满性和防水性等<sup>[1]</sup>,因此,复鞣材料的质量是决定复鞣效果的重要因素<sup>[2]</sup>. 常规皮革复鞣工序所用的材料主要有碱式铬盐、铅盐、铝盐等无机盐以及植物鞣剂、合成鞣剂、树脂鞣剂和醛鞣剂等有机物,为了节约宝贵的金属资源,减少环境污染,开发利用新型绿色复鞣剂是复鞣工序发展的方向所在<sup>[3,4]</sup>.

近年来,超支化聚合物以其新奇的结构、独特的性能<sup>[5-10]</sup>在制革行业中的应用越来越多. 超支化聚合物是一种高度无规则并且具有三维立体球状结构的多支化聚合物<sup>[11]</sup>,与线性聚合物相比具有一系列新颖独特的物理、化学特性,如良好的溶解性、低粘度、高反应活性及大量末端官能团等<sup>[12,13]</sup>. 它的端基带有大量反应活性官能团(如羟基、氨基等),可以利用这些基团与皮胶原纤维上的活性基团(如羟基、氨基及羧基等)<sup>[14]</sup>结合成牢固的化学键,从而可用作皮革复鞣剂以赋予皮革一些特殊的复鞣效果<sup>[15-17]</sup>,如提高丰满度、增强抗水性、耐光性以及改变革的表面电荷、改善染色性能等<sup>[18]</sup>. 端羟基超支化聚合物作为超支化聚合物的一种,由于结构外端含有大量的羟基,化学反应活性高,可以直接用作功能型复鞣剂. 其特有的三维近球型分子结构对胶原纤维有一定的交联与支撑能力,可以在一定程度上提高纤维的耐湿热稳定性,使皮革手感丰满;特别对于铬鞣革的复鞣,可以

显著提高铬鞣革的抗张强度和撕裂强度<sup>[19]</sup>.

本文采用“有核一步法”,合成了不同代数的端羟基超支化聚(胺-酯)(HPAE),并将其作为复鞣剂应用于绵羊服装蓝湿革的复鞣工序中,考察不同代数 HPAE 的应用性能.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

(1)主要试剂:二乙醇胺(DEA)、对甲苯磺酸(P-TSA),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸甲酯(MA),AR,天津市大茂化学试剂厂;三羟甲基丙烷(TMP)、无水甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),AR,天津市天力化学试剂有限公司;蓝湿皮,工业级,河北东明皮革有限公司;脱脂剂DN、黑色染料BLACK,工业级,斯塔尔化工有限公司;中和剂NT、加脂剂LQ-5,工业级,四川德赛尔化工实业有限公司;复鞣剂德赛坦RST,固含量13%,四川亭江新材料股份有限公司;甲酸,工业级,常州中耀精细化工有限公司;碳酸氢钠,AR,淄博市淄博飞硕化工有限公司;甲酸钠,AR,天津市福晨化学试剂厂;溴甲酚绿,AR,上海亨代劳商贸有限公司.

(2)主要仪器:VERTE70 傅立叶变换红外光谱,德国 Bruker 公司;515 HPLC 型凝胶渗透色谱仪,美国沃斯特公司;转鼓,GSD-350,无锡新达轻工机械有限公司;电子天平,BS224S,北京赛多利斯仪器系统有限公司;数字皮革厚度测定仪;MH-YDI,陕西科技大学阳光电子研究所;摩擦色牢度

测试仪, Y571D, 温州方圆仪器有限公司; 皮革拉力强度测试机, XK-8012, 昆山向科检测仪器有限公司。

1.2 端羟基超支化聚(胺-酯)(HPAE)的合成与表征

1.2.1 HPAE 的合成<sup>[20]</sup>

在 250 mL 三口烧瓶中加入 0.1 mol DEA 和 10 mL 甲醇, 在室温下搅拌至 DEA 完全溶解, 缓慢滴加 0.2 mol MA(时间为 15~20 min), 加料完毕后升温至 35 ℃ 保温反应 4 h, 然后抽真空除去甲醇和过量的 MA, 即可得到 AB<sub>2</sub> 单体, 将 AB<sub>2</sub> 单体粗品经真空抽滤后, 用乙醚萃取洗涤除去甲醇溶液, 得到无色透明油状物。在三口烧瓶中, 加入 0.05 mol TMP 和 2% 的对甲苯磺酸(以 AB<sub>2</sub> 单体与 TMP 质量总和为基准), 升温至 110 ℃~120 ℃, 搅拌并滴加 AB<sub>2</sub> 单体(时间为 20~30 min), 于 120 ℃ 下反应 5 h。使用旋转蒸发器在 -0.08 MPa、100 ℃ 下抽滤, 直到没有气泡冒出为止, 即可得到一种黄色的粘稠液体。将制得的 HPAE 粗品经丙酮溶解、二氯甲烷重沉淀、乙醚萃取洗涤, 重复操作 3 次, 将得到的上层液体在旋转蒸发器中减压蒸馏除去溶剂, 控制 AB<sub>2</sub> 单体和 TMP 的摩尔比分别为 3:1、9:1 和 21:1 即可得到不同代数端羟基超支化聚(胺-酯)HPAE-I、HPAE-II 和 HPAE-III。图 1 为 HPAE-I 的合成反应式。

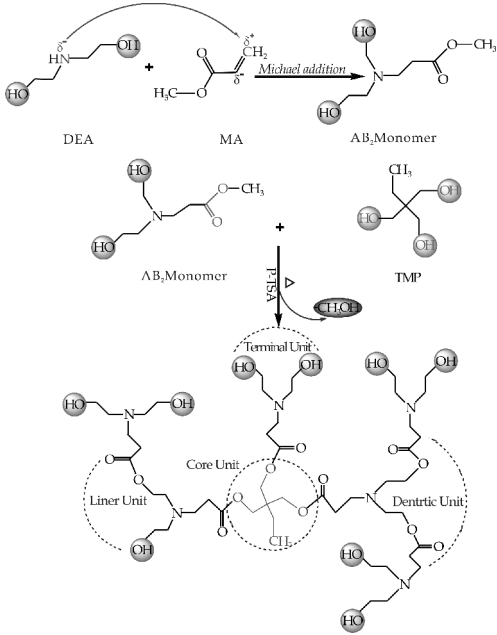


图 1 HPAE-I 的合成反应式

1.2.2 表征

(1) 红外光谱

测试之前将样品置于真空干燥炉中, 在 105 ℃

下通过旋转蒸发去除未反应物和溶剂。然后采用德国 Bruker 公司的 VERTE70 傅立叶变换红外光谱仪, 取适量的样品均匀涂于窗片上, 经 KBr 涂膜法测定。

(2) 相对分子质量统计

通过加入 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液中和 HPAE 的 pH 为 6.5±0.1, 以 0.1 mol/L NaNO<sub>3</sub> 为流动相, 以聚乙二醇为标样, 采用美国沃斯特公司的 515 HPLC 型凝胶渗透色谱仪测得。

1.3 HPAE 的应用工艺

用绵羊服装蓝湿革进行应用实验, 工艺实验时沿着皮的背脊线对称取样, 其中一片用德赛坦 RST 进行复鞣, 另外三片, 使用不同代数 HPAE 进行复鞣。测定复鞣前后革的厚度及坯革的物理力学性能, 复鞣工艺如表 1 所示。

表 1 绵羊服装蓝湿革复鞣工艺

工序	化料 /g	用量 /%	温度 /℃	时间 /min	pH	备注
回水	水	200	40			
	脱脂剂 DN	1.5		40		
水洗	水	200	40	10		
中和	水	150	40			
	中和剂 NT	1				
	小苏打	0.8				1:20 稀释
	甲酸钠	1		90	5.5~5.8	检查切口
水洗	水	200	40	10		
复鞣	水	150	40			
	复鞣剂 HPAEs	3		120		同时做对比试验
水洗	水	200	40	10		
加脂	水	100	55			
染色	加脂剂 LQ-5	18		60		
	黑色染料 BLACK	2.5		30		用水溶解
	甲酸	1.5		3×10+30	3.5~4.0	
水洗, 出鼓, 晾干, 手工搓软						

注: 以削匀蓝湿革质量作为其它用料基准。

德赛坦 RST 复鞣剂是丙烯酸树脂类复鞣剂, 该复鞣剂对革的增厚作用明显、与革纤维结合能力强、选择填充作用强, 是一种综合复鞣效果较好的复鞣剂。因而选用该复鞣剂作为对比, 从而确定本文所述的端羟基超支化聚合物的复鞣应用性能。

1.4 复鞣后革样的性能测试

1.4.1 增厚率

分别测定不同代数 HPAE 复鞣前后皮革定点处的厚度<sup>[20]</sup>, 取样是在革的背臀部、腹股部各取 5 个点进行测量, 测量点呈十字形, 结果以算数平均

值表示,精确至 0.01 mm.

1.4.2 抗张强度和撕裂强度

分别测定不同代数的 HPAE 复鞣后革的抗张强度增幅和撕裂强度增幅<sup>[20]</sup>.

1.4.3 耐干、湿擦牢度

根据轻工行业标准方法<sup>[20]</sup>分别测试不同代数的 HPAE 复鞣后革的耐干、湿擦牢度.

2 结果与讨论

2.1 HPAE 的表征结果

2.1.1 红外光谱分析

由图 2 可以看出,不同代数之间的聚合物在官能团结构上基本一致,只是峰的强弱不同. 聚合物与单体的红外谱图很相似,但由 a 至 c 可以看出,3 376 cm<sup>-1</sup>的 OH 吸收峰,2 880 cm<sup>-1</sup>处的 C—H 吸收峰,1 618 cm<sup>-1</sup>处的酯基(O=C—O)中 C=O 基的吸收峰,1 050 cm<sup>-1</sup>处的 C—N 吸收峰逐渐增强.

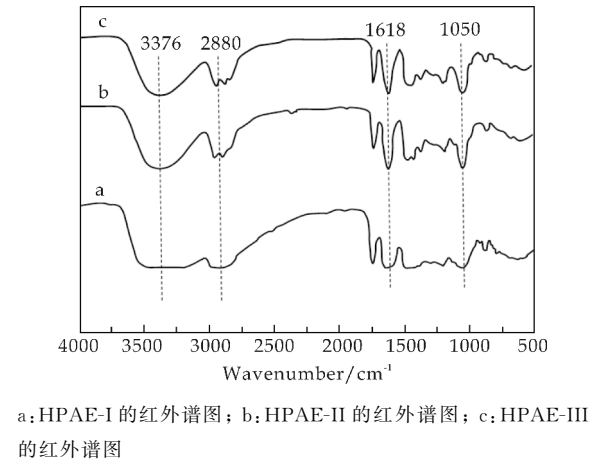


图 2 不同代端羟基超支化聚(胺-酯)的红外谱图

2.1.2 相对分子质量测定结果

超支化聚合物的相对分子质量的表征比较困难<sup>[21]</sup>,由于常规方法都是以已知相对分子质量的线性聚合物作为多分散性指数的标样,而超支化聚合物的相对分子质量与流体力学半径(Rh)之间的关系,与相同相对分子质量的线性聚合物不一样,近球形分子比相同相对分子质量的线性分子的流体力学半径小得多,因此,以聚乙二醇为标样的 GPC 测量的相对分子质量会比实际值低得多,如表 2 所示. 而且由于是“有核一步法”,不能有效控制其结构精确增长,所以代数越高,相对分子质量的分布越宽<sup>[22]</sup>,其中可能含有其它低代数的聚合物,从而导致理论值与测定值相差越大.

表 2 不同代数 HPAE 相对分子质量

代数	理论相对分子质量	GPC 测定结果
1	611	320
2	1 565	538
3	3 473	789

对于皮革来说,皮纤维间的孔隙距离是一定的,这也决定了起鞣制作用的鞣剂分子的大小. 如果鞣剂分子太小,很难与皮胶原形成有效的结合;相反,如果鞣剂的相对分子量过大,则很难向皮内渗透. 制革常用的植物鞣剂相对分子量一般在 500~3 000,若低于 500,鞣制效果则会不理想;若高于 3 000,则会影响植物鞣剂与纤维的结合. 如图 3 所示,是不同相对分子量的鞣剂在皮革中纤维间的分布模型图. 以合成鞣剂与植物鞣剂的分子量大小作为参考,HPAE 的相对分子质量大小适中,理论上不会影响其在皮革加工上的应用.

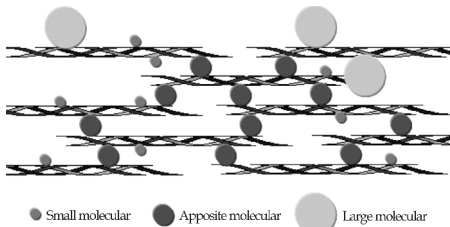


图 3 不同相对分子量的鞣剂在皮革中纤维间的分布模型图

2.2 不同代数 HPAE 复鞣性能测试结果

2.2.1 增厚率

经不同代数 HPAE 复鞣后革样的增厚率如表 3 所示. 由表 3 可知,不同代数的 HPAE 复鞣剂对腹部部位增厚更为明显,HPAE-III 复鞣后革的增厚最优,背脊部位增厚率达到 14.88%,腹部部位增厚率达到 19.51%,由于 HPAE 分子质量大且含有大量—OH 等活性基团,它自身的羟基取代其它基团,与有配位点的铬离子配位形成新的配合物. 而在铬鞣革中,最可能的配体有 H<sub>2</sub>O、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和 OH<sup>-</sup>,又根据配位体与三价铬离子配位能力大小顺序<sup>[23]</sup>:H<sub>2</sub>O<SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><SO<sub>3</sub><sup>2-</sup><胶原羧基<OH<sup>-</sup>,HPAE 可以看作 OH<sup>-</sup>可取代 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、H<sub>2</sub>O 等,其中 HPAE-III 分子质量大且含有的一OH 多,故而该复鞣剂分子对革的增厚效果较好. 但 HPAE 复鞣革的增厚作用略低于德赛坦 RST,这是由于 HPAE 复鞣剂材料分子链上活性基团是羟基,而 RST 的活性基团是羧基,其可以更好地与 Cr<sup>3+</sup>络合或革纤维结合,表现出很好地填充性能. 因而,HPAE 相比于 RST 复鞣剂,对铬鞣革的增厚略低.

表 3 不同代数 HPAE 复鞣后革的增厚率

复鞣剂类型	背臀部增厚率/%	腹胛部增厚率/%
RST	26.47	30.29
HPAE-I	5.08	9.09
HPAE-II	9.41	11.87
HPAE-III	14.88	19.51

注:以上皮革样品的厚度均为五点的平均值

2.2.2 抗张强度和撕裂强度的分析

不同代数 HPAE 复鞣后革的抗张强度和撕裂强度测试结果如表 4 所示. 由表 4 可知, 经 HPAE-I 复鞣对铬鞣革的抗张强度和撕裂强度的提高相比 HPAE-II 和 HPAE-III 较小, 这是由于 HPAE-I 的相对分子质量太小, 不能在胶原纤维之间形成有效的多点交联所致. 经 HPAE-III 复鞣后革的力学性能优于德赛坦 RST 复鞣革, 对于抗张强度, 其背脊部和腹胛部分别提高了 46.20% 和 67.12%, 对于撕裂强度, 其背脊部和腹胛部分别提高了 65.57% 和 72.15%, 这是由于端羟基超支化聚合物具有特殊的支化结构和大量的端基官能团, 进入皮革内部后, 与皮胶原形成氢键结合以及在胶原纤维之间生成有效的交联结构, 具有很好的复鞣效果. 正是这种交联作用, 有效地抑制了革纤维受到轴向拉力作用时所产生的变形, 提高了革样的撕裂强度和抗张强度, 其中 HPAE-III 分子结构合适且含有的一OH 多, 与皮胶原形成的氢键结合以及在胶原纤维之间生成的有效交联结构较多, 故而 HPAE-III 复鞣后革样的撕裂强度和抗张强度提高显著.

表 4 不同代数 HPAE 复鞣后革的物理力学性能

样品编号		抗张强度 /MPa	抗张强度 增幅/%	撕裂强度/ (N·mm <sup>-1</sup> )	撕裂强度 增幅/%
RST	背脊部	9.2	—	27.84	—
	腹胛部	16.76	—	38.13	—
HPAE-I	背脊部	11.09	17.04	40.54	45.62
	腹胛部	19.75	17.84	62.06	62.76
HPAE-II	背脊部	12.22	32.83	43.34	55.68
	腹胛部	23.38	39.50	64.64	69.53
HPAE-III	背脊部	13.45	46.20	45.26	65.57
	腹胛部	28.01	67.12	65.64	72.15

注:以上抗张强度以及撕裂强度均为多次取样测试后的平均值

2.2.3 耐干、湿擦牢度的分析

三种不同代数 HPAE 复鞣后革的耐干、湿擦牢度测试结果如表 5 所示. 由表 5 可以看出, HPAE 复鞣剂鞣革有良好地耐干擦性能, 但耐湿擦性能略低于德赛坦 RST. 由于 HPAE 分子中含有的活性基团—OH 可与胶原纤维上的一NH<sub>2</sub> 发生氢键结合, 随着 HPAE-I、HPAE-II、HPAE-III 分子中—OH 的增多, 胶原纤维上未发生氢键结合的一NH<sub>2</sub> 越来越少, 因此对染料分子的吸附作用

随之减弱, 在湿擦时结合不牢固的染料容易脱落下来, 因而 HPAE-II 和 HPAE-III 复鞣后革样的耐湿擦牢度略低于 HPAE-I 以及 RST 复鞣后革样的耐湿擦牢度.

表 5 不同代数 HPAE 复鞣后革的耐干湿擦性

复鞣剂类型	干擦级数	湿擦级数
RST	2~3	2~3
HPAE-I	3	2~3
HPAE-II	3	2
HPAE-III	3	2

2.3 HPAE-III 最佳用量的确定

用不同用量的 HPAE-III 按照实验工艺对绵羊服装蓝湿革进行复鞣, 其中复鞣 pH 为 5.5, 温度为 40℃, 时间 2 h. 在复鞣前后测定革的厚度, 得出增厚率, 试验结束后测定其物理力学性能. 不同用量的 HPAE-III 复鞣剂复鞣后革的增厚率、抗张强度和撕裂强度的测试结果如表 6 所示.

由表 6 可知, HPAE-III 复鞣后革的增厚率在 HPAE-III 的用量为 3.0% 时, 增厚率达到最大值 9.93%; 当其的用量大于 3.0% 时, 鞣革增厚效果不再明显变化; HPAE-III 复鞣后革的抗张强度、撕裂强度均在 HPAE-III 的用量为 3% 时达到最大值, 当其用量大于 3.0% 时, 革的抗张强度和撕裂强度无增加趋势. 这是因为当 HPAE-III 复鞣剂的用量为 3.0% 时, 复鞣剂向坯革渗透达到平衡, 鞣剂分子与坯革中活性基团结合相应达到平衡, 继续增大复鞣剂的用量时, 过多的复鞣剂不能有效的渗透到坯革中并与纤维上的活性基团结合, 因此继续增大复鞣剂用量, 坯革的增厚率、抗张强度和撕裂强度并不能增加, 因而将 HPAE 复鞣剂的最佳用量定为蓝湿革重量的 3.0%.

表 6 不同用量的 HPAE-III 复鞣后革的增厚率以及物理力学性能

HPAE-III 用量/%	2	3	4	5	6
增厚率/%	0.93	6.12	4.46	2.75	2.82
抗张强度/MPa	9.42	9.93	7.26	6.71	6.02
撕裂强度/(N·mm <sup>-1</sup> )	20.76	21.91	28.67	21.14	21.65

3 结论

以二乙醇胺、丙烯酸甲酯为原料, 采用“有核一步法”合成了不同代数的 HPAE, 用红外光谱(FT-IR)、GPC 对 HPAE-I 的分子结构进行了有效的表征. 并将不同代数的 HPAE 用于绵羊服装蓝湿革的复鞣工艺中, 结果表明当复鞣剂的用量为皮重的 3% 时, 经 HPAE-III 复鞣后革样的性能优于

HPAE-I 和 HPAE-II 复鞣革,其背脊部和腹胛部的增厚率分别达到了 14.88% 和 19.51%;并且 HPAE-III 复鞣革的力学性能明显优于德赛坦 RST 复鞣革,对于抗张强度,其背脊部和腹胛部分别提高了 46.20% 和 67.12%,对于撕裂强度,其背脊部和腹胛部分别提高了 65.57% 和 72.15%;三代 HPAE 复鞣革的耐干擦牢度基本一致,HPAE-I 复鞣后的革样的耐湿擦牢度与德赛坦 RST 复鞣革基本一致,均大于 HPAE-II 和 HPAE-III 复鞣后的革样。同时,对 HPAE 与胶原纤维的结合方式进行了分析,表明其可作为复鞣剂使用,以减少铬鞣剂使用产生的污染。

## 参考文献

- [1] 魏世林,刘振华.制革工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [2] 王少强,邱化玉.丙烯酸树脂复鞣剂的应用现状及其前景[J].皮革化工,2007,24(1):19-23.
- [3] Hedges A. R. Industrial applications of cyclodextrins[J]. Chem. Rev.,1998,98(5):2 035-2 044.
- [4] Pinto P C R,Sousa G,Crispim F,et al. Eucalyptus globulus bark as source of tannin extracts for application in leather industry[J]. ACS Sustainable Chem. Eng.,2013,1(8):950-955.
- [5] Zhou Q,Jie S,Li B G. Preparation of hydroxyl-terminated polybutadiene with high Cis-1,4 content[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2014,53(46):17 884-17 893.
- [6] Florian P,Jena K K,Alauddin S,et al. Preparation and characterization of waterborne hyperbranched polyurethane-urea and their hybrid coatings[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2010,49(10):4 517-4 527.
- [7] 梅锦岗,杨建军,吴明元,等.超支化水性聚氨酯的合成与表征[J].高分子材料科学与工程,2012,28(6):16-20.
- [8] De B,Gupta K,Mandal M,et al. Biodegradable hyperbranched epoxy from castor oil-based hyperbranched polyester polyol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2013,3(2):445-453.
- [9] 韩文松.紫外光固化超支化聚酯丙烯酸酯/二氧化硅杂化材料的制备[J].高分子材料科学与工程,2014,32(12):160-164.
- [10] Wiedemann T,Voit G,Tchernook A,et al. Monofunctional hyperbranched ethylene oligomers[J]. Journal of the American Chemical Society,2014,136(5):2 078-2 085.
- [11] 曲忠先,焦剑,王轶洁,等.超支化聚合物的研究进展[J].材料导报,2006,20(3):25-28.
- [12] Zou J H,Zhao Y B,Shi W F. Preparation and properties of proton conducting organic inorganic hybrid membranes based on hyperbranched aliphatic polyester and phosph[J]. Journal of Membrane Science,2004,245(1-2):35-40.
- [13] Mezzenga R,Boogh L. A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites[J]. Composites Science and Technology,2001,61(5):787-795.
- [14] Luan S F,Shi B,Fan H J,et al. Influence of polyfunctional groups in the polymer auxiliary for chrome tanning on exhaustion[J]. China Leather,2003,32(21):24-28.
- [15] 吕玲洁,王国伟,庄玲华,等.超支化聚合物在皮革领域的应用研究进展[J].皮革科学与工程,2012,22(5):32-36.
- [16] Wang X C,Qiang T T,Ren L F,et al. Synthesis and application of a chrome-tanning assistant of hyperbranched polymer[J]. China Leather,2006,35(5):43-44.
- [17] Burkinshaw S M,Froehling P E,Mignanelli M. The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres[J]. Dyes Pigm,2002,53(3):229-235.
- [18] 王学川,袁绪政,丁建华,等.超支化聚合物复鞣剂的制备及应用[J].中国皮革,2007,36(23):40-44.
- [19] 王学川,袁绪政,强涛涛,等.端羟基超支化聚合物的合成及对铬鞣革复鞣性能的影响[J].精细化工,2009,26(1):11-16.
- [20] 罗晓民,丁绍兰,周庆芳.皮革理化分析[M].北京:中国轻工业出版社,2013.
- [21] 陆玉,林德,魏焕郁,等.超支化聚(胺-酯)的分子设计及其制备[J].高分子学报,2000(4):411-413.
- [22] 赵辉,韩迎娜,王果.羟端基超支化聚胺酯的合成与表征[J].中州大学学报,2004,21(4):116-118.
- [23] 陈武勇,李国英.鞣制化学(修订版)[M].北京:中国轻工业出版社,2005.

【责任编辑:陈佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0012-05

# 漂白活化剂的制备及在羽绒漂白中的应用

王学川, 陈珂, 强涛涛, 刘叶, 林启涛, 陈学峰, 郑汉平, 顾卫兵

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**利用端羟基超支化聚合物(HBP)和醋酸进行酯化反应,合成一种新型漂白活化剂.对其合成条件进行优化,并与常用的活化剂四乙酰乙二胺(TAED)进行应用性能对比.结果表明:当 HBP 和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的摩尔比为 1 : 3,反应温度为 110  $^\circ\text{C}$ ,反应时间为 4 h 时,合成的新型漂白活化剂对羽绒的漂白效果最佳.新合成的漂白活化剂与常用的漂白活化剂 TAED 相比,新合成的漂白活化剂漂白效果更好,使羽绒白度比用 TAED 漂白时提高了 10%.

**关键词:**活化剂;羽绒;漂白

**中图分类号:**TS959.16      **文献标志码:**A

## Preparation of bleaching activators and application in the feather bleaching

WANG Xue-chuan, CHEN Ke, QIANG Tao-tao, LIU Ye,  
LIN Qi-tao, CHEN Xue-feng, ZHENG Han-ping, GU Wei-bing

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

**Abstract:**A new type of bleach activator was synthesized by esterification of hydroxy-terminated hyperbranched polymer (HBP) and acetic acid. The synthesis conditions were optimized, and compared with the conventional activator tetraacetylenediamine (TAED). Results show that when the molar ratio of 1 : 3 of HBP and  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , reaction temperature is 110  $^\circ\text{C}$ , reaction time is 4 h, the synthesis of new bleaching activator of feather bleaching effect is best. Compared with the commonly used bleaching activator TAED, the new synthetic bleaching activator has better bleaching effect, which makes the down whiteness ratio improved by 10% compared with TAED.

**Key words:**activator; down; bleaching

0 引言

羽绒纤维是一种天然的蛋白质资源,以其优良

的性能被人们所熟知<sup>[1]</sup>.尤其是羽绒纤维轻软的质地,良好的蓬松性能,以及绝佳的保暖隔热性能,几乎没有其他纤维可以替代<sup>[2]</sup>.羽绒服装产品既柔软

\* 收稿日期:2016-11-23

基金项目:陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08);陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04);陕西科技大学研究生创新基金项目;无为东隆羽绒制品有限公司合作项目

作者简介:王学川(1963—),男,山西芮城人,教授,博士生导师,研究方向:环保型绿色轻纺助剂精细化学品

保暖,又轻盈舒适,在严寒的冬季一直是人们防寒保暖的首选<sup>[3]</sup>.随着一种轻薄柔软、透明、不透绒的新型羽绒服装面料的流行,羽绒服内填充的羽绒纤维形态和颜色均清晰可见,对羽绒“白度”品质的要求更加严苛<sup>[4]</sup>.

双氧水是一种绿色环保的氧化漂白剂,其分解产物对人体以及环境均无伤害<sup>[5]</sup>.双氧水漂白羽绒的过程非常复杂,目前关于双氧水漂白机理的说法为双氧水在漂白过程中会生成  $\text{HOO}^-$ ,而  $\text{HOO}^-$  具有强氧化性,能与有色物质中的双键发生反应,破坏羽绒中色素结构而使其脱色.且  $\text{HOO}^-$  不稳定,可以分解成氢氧根离子和活泼氧  $[\text{O}]$ ,  $[\text{O}]$  也能与色素中的双键结构发生反应,使色素脱色<sup>[6]</sup>.常用的漂白活化剂为四乙酰乙二胺(TAED),TAED的活化机理为TAED可与双氧水分解产生的  $\text{HOO}^-$  发生亲核取代反应生成过氧乙酸阴离子( $\text{CH}_3\text{COOO}^-$ )和二乙酰乙二胺(DAED).而  $\text{CH}_3\text{COOO}^-$  是比双氧水更活泼的漂白剂,能在低温、低 pH 值条件下产生漂白作用,从而提高漂白效率<sup>[7]</sup>.但是TAED在水中溶解性较差<sup>[8]</sup>.而双氧水漂白时间长,漂白温度高,对羽绒损伤较大<sup>[9]</sup>.

本研究利用超支化聚合物的改性和羽绒用双氧水漂白等知识,使端羟基超支化聚合物(HBP)和醋酸发生酯化反应,制备一种新型的漂白活化剂,并应用在羽绒漂白中,以提高羽绒的白度品质.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及试剂

白鸭绒,含绒量 90%,安徽无为东隆羽绒制品有限公司;二乙醇胺,工业级,成都市科龙化工试剂厂;无水甲醇,工业级,天津市天力化学试剂有限公司;丙烯酸甲酯,工业级,天津市科密欧化学试剂有限公司;三羟甲基丙烷,工业级,天津市博迪化工有限公司;对甲苯磺酸 PTSA,固含量 2%,北京西中化工厂;醋酸,工业级,天津市富宇精细化工有限公司;甲苯,工业级,淄博丰仓化工有限公司;双氧水,工业级,天津市河东区红岩试剂厂;润湿剂 WT-H,工业级,四川德赛尔化工实业有限公司;焦磷酸钠,工业级,天津市天力化学试剂有限公司.

### 1.2 主要仪器设备

数显恒温油浴锅,XMTF3000,巩义市予华仪器有限公司;旋转蒸发仪,R203B,上海申生科技有限公司;恒温水浴振荡器,SHA-C,国华企业;白度计,WSB-L,上海仪电物理光学仪器有限公司;电

子天平,PL2001-L,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;蓬松度计,实验室自制;付立叶红外光谱分析仪,VERTE70,德国 PE 公司.

### 1.3 $\text{AB}_2$ 单体的合成

在干燥三口烧瓶(500 mL)中加入 1.0 mol 二乙醇胺和 100 mL 无水甲醇,室温下搅拌均匀,滴加 2.0 mol 的丙烯酸甲酯,在 35 °C 下搅拌 4 h,然后在 60 °C, -0.08 MPa 下抽真空,得到  $\text{AB}_2$  单体<sup>[10]</sup>.  $\text{AB}_2$  单体的合成反应式如图 1 所示.

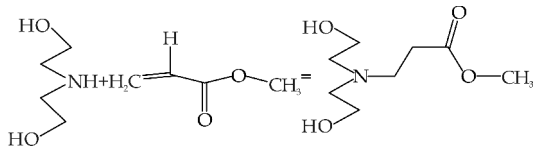


图 1  $\text{AB}_2$  单体的合成反应式

### 1.4 HBP 的合成

在干燥三口烧瓶(500 mL)中加入 0.5 mol 三羟甲基丙烷,之后加入总质量分数为 2% 的对甲苯磺酸,115 °C 下滴加  $\text{AB}_2$  单体 1.5 mol. 三羟甲基丙烷和  $\text{AB}_2$  单体的摩尔比为 1 : 3. 在 120 °C 下搅拌 3 h,然后在 100 °C, -0.08 MPa 抽真空,得淡黄色粘稠状液体,即 HBP<sup>[11]</sup>. HBP 的合成反应式如图 2 所示.

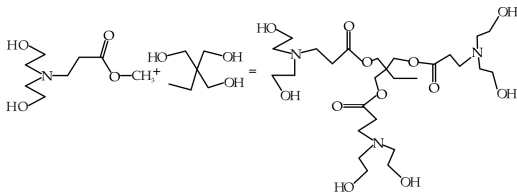


图 2 HBP 的合成反应式

### 1.5 新型漂白活化剂的合成

在干燥三口烧瓶(500 mL)中加入 0.4 mol HBP,之后加入 20 mL 甲苯,在 110 °C 下滴加 1.2 mol 的醋酸,搅拌 4 h,之后在 120 °C, -0.08 MPa 抽真空,得新型漂白活化剂.新型漂白活化剂的合成反应式如图 3 所示.

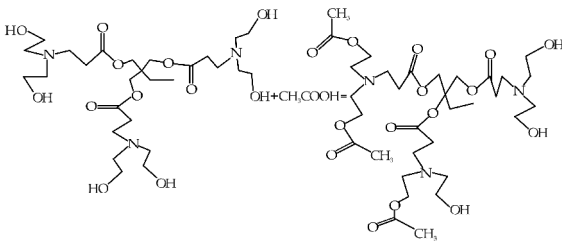


图 3 新型漂白活化剂的合成反应式

1.6 合成条件优化

在干燥三口烧瓶(500 mL)中加入 0.2 mol HBP,20 mL 甲苯,分别控制 HBP 和 CH<sub>3</sub>COOH 的摩尔比为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6;反应温度为 100 ℃、110 ℃、120 ℃、130 ℃、140 ℃;反应时间为 2 h、3 h、4 h、5 h、6 h,进行单因素实验.之后在-0.08 MPa、120 ℃抽真空,直到接液烧瓶中没有液体滴入或蒸馏烧瓶中没有气泡产生,即可得到新型漂白活化剂.

1.7 羽绒漂白

漂白工艺:双氧水作为漂白剂,合成的新型漂白活化剂以及 TAED 作为活化剂,焦磷酸钠作为稳定剂,对比两种活化剂对羽绒相关性能的影响.漂白工艺如表 1 所示.

表 1 漂白工艺

化料及操作	用量	温度/℃	时间/min
羽绒(含绒量 90%)	10 g	70~75	
水	500 mL		
润湿剂 WT-H	2 g/L		
双氧水	15 g/L		
焦磷酸钠	1.3g/L		
新型漂白活化剂	2.3 g/L		35
或 TAED			20
漂洗			10
自然干燥			

每次称取羽绒 10 g 于 1 000 mL 的锥形瓶中,量取 500 mL 一定温度的水,称取定量的漂白剂,稳定剂焦磷酸钠,用水化开,加入锥形瓶中,加入几滴润湿剂,盖上塞子,摇动锥形瓶使羽绒全部润湿,再将锥形瓶放置在恒温水浴振荡器上振荡一定时间后,加入活化剂,继续振荡,一定时间后取出锥形瓶,把瓶中的羽绒倒入缝好的尼龙布袋中,流水冲洗冷却,挂晾在通风处,自然晾干,备用<sup>[12]</sup>.

1.8 羽绒白度和蓬松度的检测

1.8.1 羽绒白度的检测

用 WSB-L 白度计测定羽绒白度<sup>[12]</sup>,同一试样重复测试三次,取平均值.

1.8.2 羽绒蓬松度的检测

采用 1 000 mL 的烧杯做为盛放羽绒的器皿,烧杯直径 10.20 cm.压板质量 18.1 g,直径 9.80 cm.每次称取羽绒 2 g,使羽绒蓬松,抖入蓬松仪内,用玻璃棒搅拌均匀并铺平后,盖上自制压板,让压板轻轻压于样品上自然下落,下降停止后静止 1 min,用三角尺在烧杯外侧测量,记录筒壁两侧刻度数,单位 mm.筒壁两侧的读数之差不能大于 10 mm,否则重新测量.同一试样重复测试三次,以三

次结果的六个数值的平均值为最终结果,保留两位小数.采用这种简易的方法测定活化剂处理过后的羽绒的蓬松度.

1.9 产物结构表征

用红外光谱分析仪对产物进行红外光谱分析.先用刮刀取适量试样均匀涂于窗片上,然后将另一块窗片盖上,稍加压力,来回推移,使之形成一层均匀无气泡的液膜,制成样品,放入红外光谱分析仪中.电脑屏幕上出现谱图后,进行相关的“谱图处理”.

2 结果与讨论

2.1 HBP 和 CH<sub>3</sub>COOH 的摩尔比对羽绒白度和蓬松度的影响

从图 4 可以看出,随着 HBP 和醋酸摩尔比的增加,羽绒白度和蓬松度先升高后降低,在摩尔比为 1:3 时,白度和蓬松度达到最大.在摩尔比超过 1:3 之后,羽绒白度和蓬松度都有所降低.

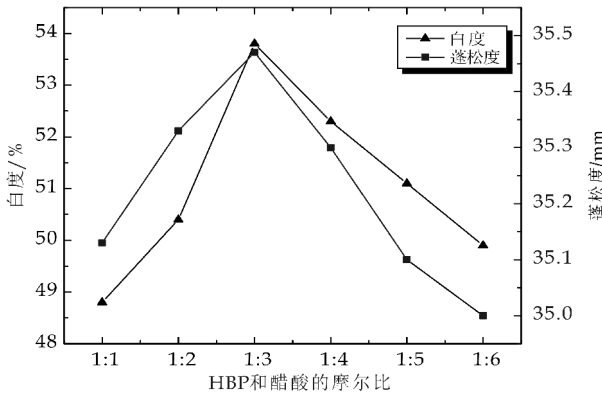


图 4 n(HBP):n(CH<sub>3</sub>COOH)对羽绒白度和蓬松度的影响

这是因为随着摩尔比的增加,端羟基超支化聚合物的端羟基不断和羧基反应形成酯基,酯基与双氧水分解产生的 HOO<sup>-</sup> 发生亲核取代,生成过氧乙酸阴离子,而过氧乙酸阴离子是比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 更活泼的漂白剂,过氧乙酸阴离子越来越多,白度提高.在 HBP 和醋酸摩尔比达到 1:3 时,酯基和羟基的摩尔比为 1:1,此时,新型漂白活化剂的溶解性和活化性最好,所以白度最高.在摩尔比超过 1:3 之后,虽然酯基越来越多,但羟基减少,溶解性变差,白度降低.蓬松度先升高后降低是因为新型漂白活化剂对羽绒结构的损伤由小变大.

综上所述,HBP 和醋酸的摩尔比为 1:3 时,羽绒的白度和蓬松度最高,为最优条件.

2.2 反应温度优化结果

从图 5 可以看出,随着反应温度的增加,羽绒白度和蓬松度先升高后降低,在 110 ℃ 时,白度和蓬松度达到最大.在温度高于 110 ℃ 之后,羽绒白度和蓬松度都下降.

这是因为随着温度的增加,HPB 端羟基和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  羧基反应速率加快,生成的酯基越来越多,酯基与双氧水分解产生的  $\text{HOO}^-$  发生亲核取代生成过氧乙酸阴离子越来越多,而过氧乙酸阴离子是比  $\text{H}_2\text{O}_2$  更活泼的漂白剂,所以白度提高.在温度为 110 ℃ 时,端羟基和羧基反应生成的酯基最多,酯基和  $\text{HOO}^-$  发生亲核取代生成的过氧乙酸阴离子最多,所以白度最高.在温度超过 110 ℃ 之后,端羟基和羧基反应速率减慢,生成的酯基减少,发生亲核取代生成的过氧乙酸阴离子减少,所以白度降低.蓬松度先升高后降低是因为新型漂白活化剂对羽绒结构的损伤由小变大.

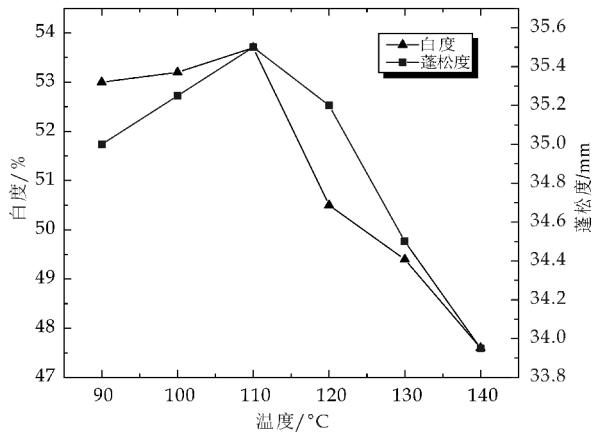


图 5 反应温度对羽绒白度和蓬松度的影响

综上所述,当反应温度为 110 ℃ 时,羽绒的白度和蓬松度最高,为最优条件.

2.3 反应时间优化结果

从图 6 可以看出,随着反应时间的增加,羽绒白度和蓬松度先升高后降低,在反应时间为 4 h 时,白度和蓬松度达到最大.在时间超过 4 h 之后,羽绒白度和蓬松度都下降.

这是因为随着时间的增加,端羟基超支化聚合物的端羟基和羧基反应生成的酯基越来越多,酯基与双氧水分解产生的  $\text{HOO}^-$  发生亲核取代生成的过氧乙酸阴离子越来越多,而过氧乙酸阴离子是比  $\text{H}_2\text{O}_2$  更活泼的漂白剂,所以白度提高.在时间为 4 h 时,端羟基和羧基反应生成的酯基最多,酯基和  $\text{HOO}^-$  发生亲核取代生成的过氧乙酸阴离子最多,所以白度最高.在时间达到平衡副反应发生之

后,端羟基和羧基的反应速率减慢,合成的酯基减少,发生亲核取代生成的过氧乙酸阴离子减少,所以白度降低.蓬松度先升高后降低是因为新型漂白活化剂对羽绒结构的损伤由小变大.

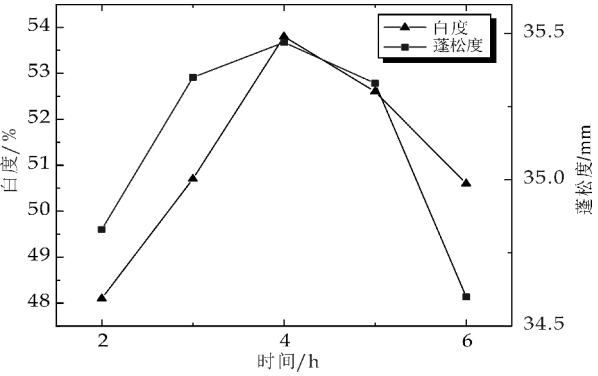


图 6 反应时间对羽绒白度和蓬松度的影响

综上所述,当反应时间为 4 h 时,羽绒的白度和蓬松度最高,为最优条件.

2.4 TAED 和新型漂白活化剂对羽绒白度和蓬松度的影响对比

取 2.3 g/L 新型漂白活化剂和 TAED 在相同温度和相同反应时间下对羽绒进行漂白,得到的结果如表 2 和表 3 所示.

表 2 TAED 和新型漂白活化剂对羽绒白度的影响	
活化剂	白度/%
新型漂白活化剂	53.80
TAED	48.70

表 3 TAED 和新型漂白活化剂对羽绒蓬松度的影响	
活化剂	蓬松度/mm
新型漂白活化剂	35.47
TAED	36.20

从表 2 和表 3 可以看出,新合成的漂白活化剂比 TAED 的漂白效果更好,使羽绒白度比用 TAED 漂白时提高了 10%.但是与 TAED 相比,新合成的活化剂使羽绒蓬松度有所降低.

这是因为 TAED 和新型漂白活化剂的结构相似,都含有具有活化性的基团,TAED 含有酰胺基,新型漂白活化剂含有酯基.TAED 和合成的活化剂结构式如图 7 所示.

TAED 和新型漂白活化剂的活化机理相同,都是生成了比  $\text{H}_2\text{O}_2$  更活泼的漂白剂,但是新型漂白活化剂的漂白效果更好,这是因为新型漂白活化剂含有羟基,使新型漂白活化剂的溶解性比 TAED 更好,进而使新合成的活化剂活性比 TAED 更好,对羽绒白度的影响也就更大.而蓬松度有所降低,是因为新合成的活化剂对羽绒的结构

损伤较 TAED 更大,所以使羽绒的蓬松度有所降低.

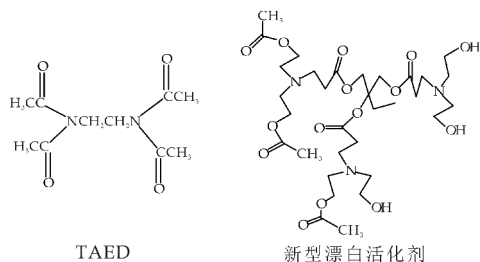


图 7 TAED 和新型漂白活化剂的结构式

## 2.5 新型漂白活化剂红外光谱分析结果

通过对新型漂白活化剂进行红外光谱分析,得到谱图如图 8 所示.

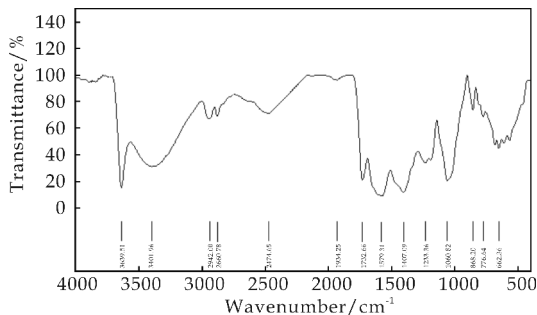


图 8 新型漂白活化剂红外光谱分析图

从图 8 可看到,红外光谱图在  $1740\text{ cm}^{-1}$  处有峰,即合成的新型双氧水漂白活化剂中含有酯基,而活化剂常含有酯基,这使得合成的产物具有一定的漂白活性.从图 8 中还可看到在  $1050\text{ cm}^{-1}$  处有峰,说明产物中含有羟基,这使合成的新型漂白活化剂更容易溶于水中,活化剂的活性更强,使双氧水的漂白效果更好.

## 3 结论

利用超支化聚合物的改性,合成了一种用于羽绒的新型漂白活化剂.通过实验所得结论如下:

(1)HBP 可与醋酸发生酯化反应,合成一种用于漂白的活化剂.

(2)合成新型漂白活化剂的最优条件为 HBP 和醋酸的摩尔比为  $1:3$ ,反应温度为  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为  $4\text{ h}$ .

(3)新合成的漂白活化剂与 TAED 相比,新合成的漂白活化剂漂白效果更好,使羽绒白度比用 TAED 漂白时提高了  $10\%$ .但蓬松度有所降低.

## 参考文献

- [1] GB/T 17685-2003,羽绒羽毛[S].
- [2] 赵耀明,杨崇岭,蔡 婷,等.羽毛纤维的结构/性能及应用[J]. 针织工业,2007,15(2):20-23.
- [3] 金 阳,李益民,李薇雅.羽绒纤维与其它蛋白质纤维结构的比较[J]. 纺织学报,2003,24(5):41-42.
- [4] 金 阳,李薇雅.羽绒纤维结构与性能的研究[J]. 毛纺科技,2000,10(2):14-17.
- [5] 高 晶,于伟东,潘 宁.羽绒纤维的形态结构表征[J]. 纺织学报,2007,28(10):1-4.
- [6] 张 婧.双氧水活化剂在织物前处理工艺中的应用研究[D]. 北京:北京服装学院,2009:35-37.
- [7] 吴军玲,张占柱.活化剂在织物漂白中的应用研究[J]. 印染助剂,2006,23(1):33-35.
- [8] 邹鸿春,谭国民.几种助剂在过氧化氢漂白中的应用[J]. 纸和造纸,2004(1): 34-35.
- [9] 强涛涛,张国国,王学川.端羟基超支化聚合物的合成与改性[J]. 日用化学工业,2012,42(6):413-417.
- [10] 王 俊,杨锦宗.一类新型的表面活性剂:树枝状高分子[J]. 日用化学工业,2002,32(1):35-37.
- [11] Spiro M,Griffith W P. The mechanism of hydrogen peroxide bleaching[J]. Textile Chemist and Colorist,1997, 29(11):12-13.
- [12] 周 岚,汤利桥,俞杭芳,等.灰色羽绒的漂白技术[J]. 纺织学报,2011,32(10):59-66.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0017-06

# 聚二甲基硅氧烷/碳纳米管导电超疏水复合涂层的制备及性能

薛朝华, 张磊, 贾顺田

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**将聚二甲基硅氧烷(PDMS)与十八胺改性的多壁碳纳米管(MWCNTs)共混后喷涂于玻璃表面制得具有一定耐磨性的导电超疏水复合涂层. 十八胺的修饰有效改善了 MWCNTs 在有机溶剂中的分散性, 提高了喷涂过程的便捷性及可重复性, 确保了碳纳米管在复合涂层中分布的均匀性和连续性. 通过使用扫描电镜、接触角测量仪、四探针电阻率测试仪等对所得涂层进行测试表征, 揭示了涂层液中两组分的对比对涂层微观形貌、疏水性、导电性及耐磨性的影响规律. 结果表明, 增大 PDMS 的配比有利于提高超疏水涂层的机械耐磨性能, 但是过量的 PDMS 不仅会降低涂层表面的粗糙度从而引起超疏水性能的下降, 而且会增强聚合物 PDMS 的绝缘作用从而使涂层的导电性能下降. 由于 PDMS 对多种基质都有比较好的粘结性, 故所得涂层还可适用于其他基质, 具有广阔的应用前景.

**关键词:**聚二甲基硅氧烷; 碳纳米管; 导电; 超疏水; 涂层

中图分类号:O647.5

文献标志码:A

## Preparation and properties of electrically conductive superhydrophobic PDMS/MWCNTs coatings

XUE Chao-hua, ZHANG Lei, JIA Shun-tian

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

**Abstract:**Electrically conductive superhydrophobic coatings with a certain anti-abrasion stability on glass substrates were fabricated by spraying suspension of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and octadecylamine functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The dispersibility of MWCNTs in solution could be improved effectively by modification with octadecylamine, which improved the convenience and repeatability of spraying process and made the distribution of MWCNTs in the composite coating uniform and continuous. Scanning electron microscope, contact angle system and resistivity tester were used to characterize the properties of the coatings. The influence of the concentration of PDMS and MWCNTs on microstructure, hydrophobicity, electrical conductivity and wear resistance of the coatings were discussed. The result shows that increasing the addition of PDMS favors the enhance-

\* 收稿日期:2016-10-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51572161, 51372146)

作者简介:薛朝华(1974—),男,贵州清镇人,教授,博士,研究方向:有机/无机纳米复合材料及界面功能材料

ment of anti-abrasion stability of the coatings. However, excess amount of PDMS could cause decline of the superhydrophobicity due to the decrease of roughness, and weaken the electrical conductivity due to the electrical insulation of PDMS. PDMS has good adhesiveness on various substrates, so the coating could be also applied to other substrates and has a broad application prospect.

**Key words:** PDMS; MWCNTs; electrically conductive; superhydrophobic; coating

## 0 引言

随着人类对自然现象的不断探索,仿生材料逐渐受到研究者的关注<sup>[1-3]</sup>.众所周知,水滴在荷叶表面呈现球状,并且会很快滚落,我们称这种性质为超疏水性.严格来说,超疏水表面就是指与水的接触角大于  $150^\circ$  且滚动角小于  $10^\circ$  的表面<sup>[4,5]</sup>.构筑超疏水表面一般应满足两个条件:一是表面能要低,二是表面需要一定的粗糙度<sup>[6-10]</sup>.这种表面不仅具有自清洁、防粘污、防雾防冰性,而且在减阻、防腐蚀、油水分离等方面也有广泛应用<sup>[11-13]</sup>.

随着科技的发展,单一的超疏水涂层已经不能满足人们的需求,多功能超疏水涂层应运而生<sup>[14-16]</sup>.导电超疏水涂层具有很好的电性能,可以在抗冰融冰、防水电子器件等方面发挥重要作用<sup>[17-20]</sup>.碳纳米管具有导电性好、长径比大的特点,是一种非常有价值的碳系材料,随着碳纳米管制备方法的成熟及各种性能地深入研究,使得碳纳米管的实际应用成为可能<sup>[21-24]</sup>.利用碳纳米管的优越性能,有望制备出具有导电性能的超疏水复合涂层.

基于此,本研究将十八胺改性碳纳米管与 PDMS 共混得到涂层液,将其喷涂于玻璃基材表面制得导电超疏水复合涂层.此方法操作简单,原料易得,且可以用于多种基质,具有广阔的应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

(1)主要材料:PDMS(道康宁 Sylgard 184 硅橡胶和固化剂以质量比 10:1 混合);MWCNTs(直径为 25 nm,纯度大于 95%,中科院成都有机所);十八胺(ODA,纯度 99.0%,天津市福晨化学试剂厂);浓硝酸( $\text{HNO}_3$ ,质量分数 65%);去离子水;氯化亚砷( $\text{SOCl}_2$ ,分析纯);二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,分析纯);无水乙醇(分析纯);丙酮(分析纯);四氢呋喃(THF,分析纯);玻璃片(帆船牌载玻片).

(2)主要仪器:荣田 F-75G 型喷枪;H600 型透射电镜(日本日立公司);S-4800 型场发射扫描电镜(日本日立公司);VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪(德

国布鲁克公司);Q500 型热重分析仪(美国 TA 公司);OCA20 型视频光学接触角测量仪(德国 Data-physics 公司);SZT-2B 四探针电阻率测试仪(苏州同创电子有限公司).

### 1.2 十八胺改性碳纳米管的制备

取 5 g MWCNTs 于 250 mL  $\text{HNO}_3$  中,在  $120^\circ\text{C}$  回流 24 h,将所得产物用去离子水稀释、洗涤、过滤,  $80^\circ\text{C}$  烘干得到羧基化 MWCNTs (MWCNTs-COOH).取 4.5 g MWCNTs-COOH 于 250 mL  $\text{SOCl}_2$  中,在  $70^\circ\text{C}$  回流 24 h,将所得产物离心后用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗涤除去残余的  $\text{SOCl}_2$ ,然后在  $80^\circ\text{C}$  烘干得到酰氯化 MWCNTs (MWCNTs-COCl).取 15 g 十八胺,在  $90^\circ\text{C}$  熔融,再加入 4 g MWCNTs-COCl 于  $90^\circ\text{C}$  下反应 24 h,将所得产物离心后用无水乙醇洗涤除去残余的十八胺,最后  $80^\circ\text{C}$  下烘干得到十八胺改性的 MWCNTs (MWCNTs-ODA).相关反应原理如图 1 所示.

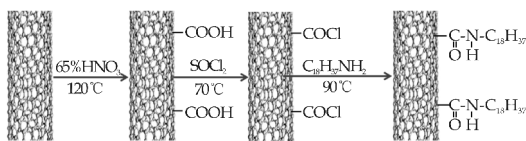


图 1 十八胺改性碳纳米管制备原理示意图

### 1.3 导电超疏水涂层的制备

将玻璃片依次用丙酮、去离子水、乙醇超声清洗,烘干备用.将一定量的 PDMS 超声溶解于 100 mL 的 THF 中,配置成浓度分别为  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $1.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $2.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  的 PDMS 溶液.取  $0.1 \text{ g}$  MWCNTs-ODA 分别置于上述溶液中,100 W 功率下超声 15 min 使其分散均匀,得到 MWCNTs-ODA@PDMS 涂层液.随后将所得涂层液喷涂于玻璃片表面,在  $80^\circ\text{C}$  固化 3 h 得到 MWCNTs-ODA@PDMS 涂层,如图 2 所示.

### 1.4 测试与表征

采用 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪对碳纳米管、十八胺和改性碳纳米管进行红外光谱(IR)表征.采用 Q500 型热重分析仪对碳纳米管进行热重

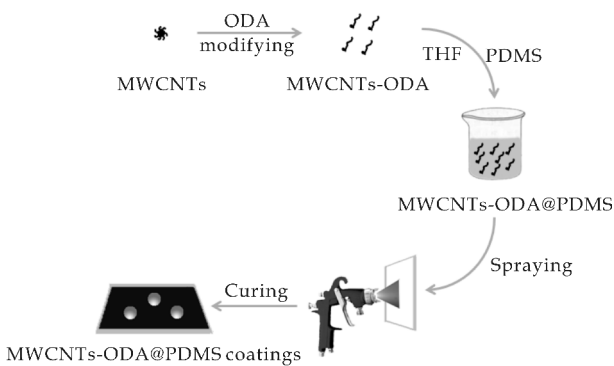


图 2 导电超疏水涂层的制备流程图

分析(TG). 采用 H600 型透射电镜对改性前后碳纳米管的分散性进行表征. 采用 S-4800 型场发射扫描电镜对涂层微观形貌进行观察. 采用 OCA20 型视频光学接触角测量仪对涂层的疏水性进行测试. 水滴大小采用  $10\ \mu\text{L}$ , 读取接触角、滚动角数据, 每个样品测试 5 个不同的位置, 取平均值. 采用 SZT-2B 四探针电阻率测试仪对涂层方块电阻进行测试, 每个样品测试 5 个不同的位置, 取平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 IR 表征结果

图 3 为改性前后 MWCNTs 与十八胺的红外光谱图. 从图 3 可以看出, MWCNTs-COOH 在波数  $3\ 465\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 O—H 的伸缩振动吸收峰, 在波数  $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 这说明原始 MWCNTs 上已经成功接枝了羧基. MWCNTs-ODA 在波数  $2\ 915\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 845\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 725\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 635\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 570\ \text{cm}^{-1}$  处都有出峰; 其中  $2\ 915\ \text{cm}^{-1}$  和  $2\ 845\ \text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  和  $-\text{CH}_3$  的 C—H 键的伸缩振动吸收峰,  $1\ 725\ \text{cm}^{-1}$  处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰,  $1\ 570\ \text{cm}^{-1}$  处为 C—N—H 键的弯曲振动吸收峰; 这些峰的出现说明十八胺成功修饰了 MWCNTs, 即产物为 MWCNTs-ODA.

### 2.2 TG 表征结果

图 4 为改性前后 MWCNTs 的在氮气氛围下的热重图. 从图 4 可以看出, 将三种 MWCNTs 煅烧至  $550\ ^\circ\text{C}$  时, 原始 MWCNTs 的质量损失仅为  $1.7\%$ , 而 MWCNTs-COOH 的质量损失高达  $7\%$ , 最终所得 MWCNTs-ODA 的质量损失达到  $11.9\%$ . 由此可见, 原始 MWCNTs 中存在少量非热稳定性杂质, 在高温下煅烧时, 这些杂质部分降解, 使得原始 MWCNTs 的质量有所下降; MWCNTs-COOH 上由于存在大量的羧基, 在煅烧过程

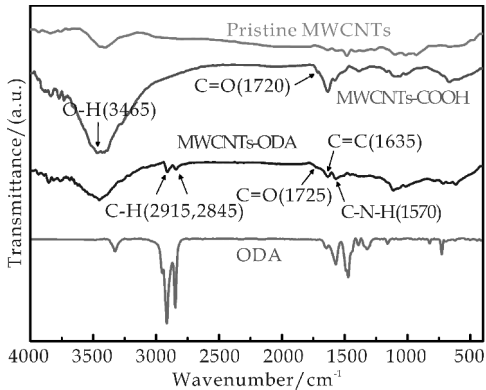


图 3 改性前后 MWCNTs

与十八胺的红外光谱图

中羧基不断降解, 从而使 MWCNTs-COOH 的质量大大降低; 而在 MWCNTs-ODA 中,  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  基团取代了 MWCNTs-COOH 中的羧基, 所得  $\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  基团在高温煅烧过程中不断降解, 由于  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  基团的分子量大于羧基, 因此 MWCNTs-ODA 的质量损失也就大于 MWCNTs-COOH. 这也间接说明了已成功制备出 MWCNTs-ODA.

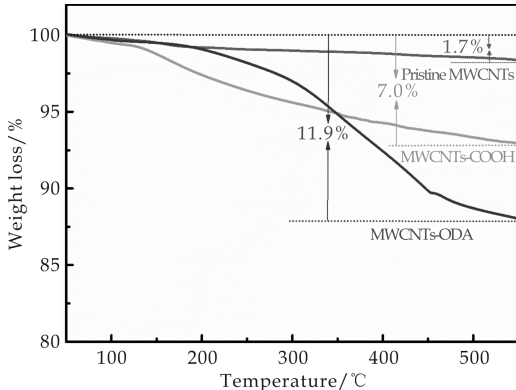


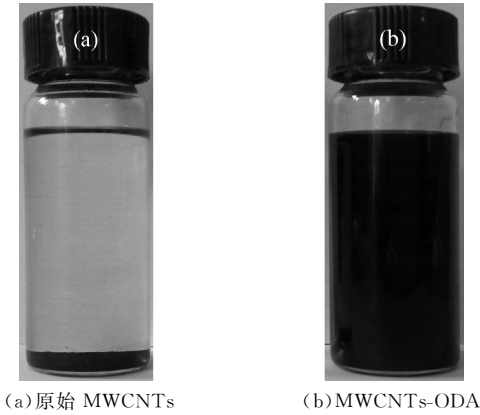
图 4 改性前后 MWCNTs 的热重图

### 2.3 TEM 表征结果

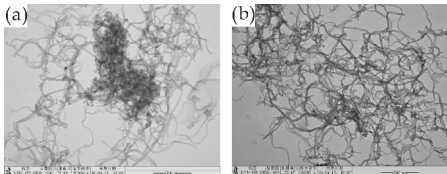
将原始 MWCNTs 与 MWCNTs-ODA 超声分散于 THF 中, 原始 MWCNTs 很快沉降, 聚集于瓶底, 如图 5(a) 所示; 而 MWCNTs-ODA 在静置一个月后, 仍然能够均匀分散于 THF 中, 如图 5(b) 所示.

图 6(a)、(b) 分别为改性前后 MWCNTs 的透射电镜图. 从图 6 可以看出, 原始碳纳米管不能很好的分散于 THF 溶液中, 且产生一定的团聚现象; 而制得的 MWCNTs-ODA 能够很好的分散于 THF 溶液中, 这是由于十八烷基的引入减小了碳纳米管之间的范德华力, 削弱了其在有机溶剂中的聚集效应, 使得 MWCNTs-ODA 在 THF 中具有良好的分散稳定性. 这不仅保证了喷涂过程的便捷性及可重复性, 同时能够有效提高碳纳米管在复合涂层中分布的均匀

性和连续性,从而保证涂层具有良好的导电性能。



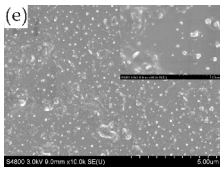
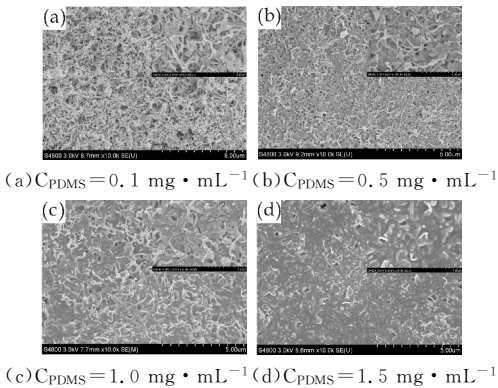
(a)原始 MWCNTs (b)MWCNTs-ODA  
图 5 MWCNTs 在 THF 中 100 W 功率下超声分散 15 分钟,再静置 1 个月后的照片



(a)原始 MWCNTs (b)MWCNTs-ODA  
图 6 透射电镜图

2.4 PDMS 浓度对涂层微观形貌的影响

图 7 为复合涂层的扫描电镜图.从图 7 可以看出,当 PDMS 浓度为  $0.1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,所得涂层中 PDMS 含量很少, MWCNTs-ODA 未被 PDMS 所包覆,涂层表面具有优异的粗糙结构;随着 PDMS 浓度的增加, MWCNTs-ODA 逐渐被 PDMS 所包覆,当 PDMS 浓度为  $1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,部分 MWCNTs-ODA 被 PDMS 包覆,使得涂层表面既有 PDMS,又有未被完全包覆的 MWCNTs-ODA,涂层依然具有一定的粗糙度;当 PDMS 浓度增大到  $2\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,碳纳米管完全被 PDMS 所包覆,基本上已观察不到 MWCNTs-ODA 的存在,涂层的粗糙结构被过量的 PDMS 所填埋,表面粗糙度急剧降低。



(e) $C_{\text{PDMS}} = 2.0\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$   
图 7 MWCNTs-ODA@PDMS 涂层的扫描电镜图

2.5 PDMS 浓度对涂层疏水性的影响

对复合涂层的疏水性进行测试,如图 8 所示.由图 8 可以看出,当 PDMS 浓度为  $0.1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,涂层表面水的接触角高达  $167^\circ$ ,滚动角小于  $1^\circ$ ,涂层具有优异的超疏水性;随着 PDMS 浓度的增加,涂层表面水的接触角逐渐降低,滚动角逐渐升高,当 PDMS 浓度为  $1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,涂层表面水的接触角降低到  $163^\circ$ ,滚动角大约为  $5^\circ$ ,涂层依然具有良好的超疏水性;当 PDMS 浓度增至  $2\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,涂层表面水的接触角已低至  $148^\circ$ ,水滴粘附于涂层上不能滚落,涂层失去了超疏水性.这是因为 MWCNTs-ODA 与 PDMS 本身都有良好的疏水性,所以复合涂层的超疏水性仅取决于涂层表面的粗糙度.根据前面所述 PDMS 浓度对涂层微观形貌的影响可以发现,当 PDMS 浓度从  $0.1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  增至  $1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,涂层表面的粗糙度虽然有所降低,但是依然保有一定的粗糙度,故在此过程中虽然涂层表面水的接触角有所降低,滚动角有所增加,但是涂层依然具有良好的超疏水性,水滴在涂层表面呈现 Cassie 状态<sup>[5]</sup>;而当 PDMS 浓度从  $1\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  增至  $2\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,涂层表面的粗糙度急剧降低,涂层表面水的接触角随之急剧降低,滚动角急剧增加,水滴在涂层表面由 Cassie 状态逐渐向 Wenzel 状态转变<sup>[25]</sup>,直至 PDMS 为  $2\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,涂层表面变得平整,所得涂层不再具有超疏水性。

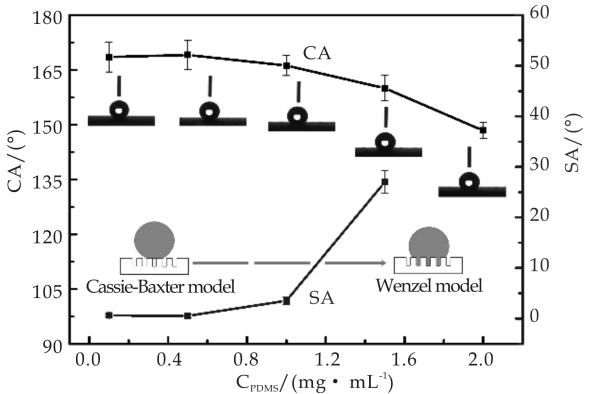


图 8 PDMS 浓度对涂层疏水性的影响

2.6 PDMS 浓度对涂层导电性的影响

对复合涂层的导电性进行测试,如表 1 所示.由表 1 可以看出,当 PDMS 浓度为  $0.1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  和  $1.0\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时,涂层的方块电阻分别为  $8.54\text{ k}\Omega/\text{sq}$ 、 $20.86\text{ k}\Omega/\text{sq}$  和  $38.71\text{ k}\Omega/\text{sq}$ ,呈依次缓慢增加的趋势,此时涂层仍具有一定的导电性;当涂层中 PDMS 的浓度大于  $1.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时,涂层的方块电阻大于  $2\,000\text{ k}\Omega/\text{sq}$ ,涂层已基本不具有导电性.通过观察不同涂层的微观形貌分析其原因:当 PDMS 浓度小于  $1.0\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时,大量碳纳米管在涂层表面互相贯穿、连接,故此时涂层的导电性由碳纳米管主导,涂层具有一定的导电性;当 PDMS 浓度大于  $1.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时,涂层表面的碳纳米管已基本被 PDMS 所包覆,涂层的方块电阻有明显的突变,故此时涂层的导电性由绝缘性的 PDMS 主导,涂层显示出绝缘体的性质,因而不具有导电性.

表 1 PDMS 浓度对涂层导电性的影响		
$C_{\text{PDMS}}$ / $(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	$C_{\text{MWCNTs-ODA}}$ / $(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$	方块电阻 / $(\text{k}\Omega\text{ sq}^{-1})$
0.1	1.0	8.54
0.5	1.0	20.86
1.0	1.0	38.71
1.5	1.0	$>2\,000$
2.0	1.0	$>5\,000$

2.7 导电超疏水涂层的耐磨性测试

对上述三个具有导电性的超疏水涂层进行耐磨性测试,将玻璃片上涂有涂层的一面放置于 600 目的砂纸上,在涂层背面放置 25 g 的砝码,拉动载玻片使涂层在砂纸上摩擦行进,每拉动 10 cm 设为一次摩擦循环,每进行一次摩擦循环后测定涂层的接触角和滚动角.

从图 9 的测试结果可以看出,当 PDMS 浓度为  $0.1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时,经过五次摩擦循环后,所得涂层失去超疏水性;当 PDMS 浓度为  $0.5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时,经过 7 次摩擦循环后,所得涂层失去超疏水性;而当 PDMS 浓度为  $1.0\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  时,经过 10 次摩擦循环后,涂层方才失去超疏水性.说明 PDMS 的引入有利于涂层自身以及涂层与基质之间牢度的提高;由于 PDMS 与多种基质都有比较好的粘结性,因此所得涂层可拓展应用于多种基质上.

3 结论

通过将 PDMS 与十八胺改性的碳纳米管进行简单的共混、喷涂,可以得到具有一定耐磨性的导电超疏水复合涂层.其中,通过用十八胺修饰碳纳

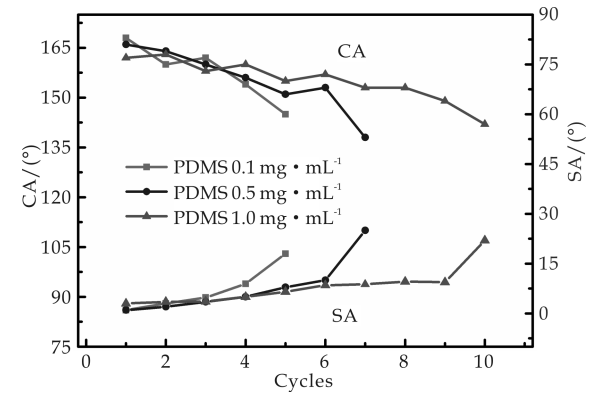


图 9 导电超疏水涂层的耐磨性测试

米管,改善了 MWNNTs 在有机溶剂中的分散性,确保了碳纳米管在复合涂层中分布的均匀性和连续性,为涂层具有良好的导电性提供了前提条件;十八胺改性碳纳米管在体系中既充当导电剂,又能为涂层提供一定的疏水性;成膜剂 PDMS 的引入不仅增强了涂层的耐磨性,还能进一步降低涂层的表面能,更为涂层应用于多种基质提供了可能.本研究为制备导电超疏水表面提供一个简单、实用的方法,具有广阔的应用前景.

参考文献

[1] 郭志光,刘维民. 仿生超疏水性表面的研究进展[J]. 化学进展,2006,18(6):721-726.

[2] 江 雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料[J]. 科技导报,2005,23(2):4-8.

[3] Kerstin Koch, Bharat Bhushan, Yong Chae Jung, et al. Fabrication of artificial lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion[J]. Soft Matter, 2009, 5(7):1 386-1 393.

[4] M. Sun, C. Luo, L. Xu, et al. Artificial lotus leaf by nanocasting[J]. Langmuir, 2005, 21(19): 8 978-8 981.

[5] S. Wang, L. Jiang. Definition of superhydrophobic states [J]. Advanced Materials, 2007, 19(21): 3 423-3 424.

[6] Chao Hua Xue, Jian Zhong Ma. Long-lived superhydrophobic surfaces[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 13(1): 4 146-4 161.

[7] Y. Li, S. Chen, M. Wu, et al. All spraying processes for the fabrication of robust, self-healing, superhydrophobic coatings[J]. Advanced Materials, 2014, 26(20): 3 344-3 348.

[8] T. Verho, C. Bower, P. Andrew, et al. Mechanically durable superhydrophobic surfaces [J]. Advanced Materials, 2011, 23(5): 673-678.

[9] Yi Hou, Zhen Wang, Jing Guo, et al. Facile fabrication of robust superhydrophobic porous materials and their application in oil/water separation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 46(3): 23 252-23 260.

- [10] Junping Zhang, Stefan Seeger. Polyester materials with superwetting silicone nanofilaments for oil/water separation and selective oil absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(24): 4 699-4 704.
  - [11] Thierry Darmanin, Frederic Guittard. Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 39(2): 16 319-16 359.
  - [12] S. Wang, K. Liu, X. Yao, et al. Bioinspired surfaces with superwettability: New insight on theory, design, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(16): 8 230-8 293.
  - [13] X. Tian, S. Shaw, K. R. Lind, et al. Thermal processing of silicones for green, scalable, and healable superhydrophobic coatings [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(19): 3 677-3 682.
  - [14] A. Asthana, T. Maitra, R. Buchel, et al. Multifunctional superhydrophobic polymer/carbon nanocomposites: Graphene, carbon nanotubes, or carbon black? [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 11(6): 8 859-8 867.
  - [15] Y. Wang, Y. Shi, L. Pan, et al. Multifunctional superhydrophobic surfaces templated from innately microstructured hydrogel matrix[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4 803-4 809.
  - [16] Sung Hoon Park, Eun Hyoung Cho, Jinseung Sohn, et al. Design of multi-functional dual hole patterned carbon nanotube composites with superhydrophobicity and durability[J]. *Nano Research*, 2013, 6(6): 389-398.
  - [17] 王 亮, 丁春梅, 朱 英, 等. 超疏水电导聚苯胺的界面聚合[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(6): 1 355-1 359.
  - [18] Y. Zhu, J. Zhang, Y. Zheng, et al. Stable, superhydrophobic, and conductive polyaniline/polystyrene films for corrosive environments[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(4): 568-574.
  - [19] Anirudh Balram, Sunand Santhanagopalan, Boyi Hao, et al. Electrophoretically-deposited metal-decorated CNT nanoforests with high thermal/electric conductivity and wettability tunable from hydrophilic to superhydrophobic [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(15): 2 571-2 579.
  - [20] Lie Shen, Hongliang Ding, Qinghua Cao, et al. Fabrication of ketjen black-high density polyethylene superhydrophobic conductive surfaces[J]. *Carbon*, 2012, 50(11): 4 284-4 290.
  - [21] 赵 利, 张丽东, 徐文华, 等. 碳纳米管超疏水表面的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(3): 155-157.
  - [22] 曹宏辉, 孙晓刚, 王 健, 等. 十八胺改性碳纳米管导电纸的性能研究[J]. *材料导报*, 2013, 27(1): 21-23.
  - [23] Qianqiu Tang, Jun Sun, Shuangmin Yu, et al. Improving thermal conductivity and decreasing supercooling of paraffin phase change materials by noctadecylamine-functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. *RSC Advances*, 2014, 69(4): 36 584-36 590.
  - [24] Kong H, Gao C, Yan D. Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes by insitu atom transfer radical polymerization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(2): 412-413.
  - [25] A. M. Peters, C. Pirat, M. Sbragaglia, et al. Cassie-baxter to wenzel state wetting transition: Scaling of the front velocity[J]. *The European Physical Journal E*, 2009, 29(4): 391-397.
- 【责任编辑:陈 佳】**

(上接第5页)

- [8] Ghose T K. Measurement of cellulase activities[J]. Pure & Applied Chemistry, 2009, 59(2): 257-268.
  - [9] Papadopoulos A N, Hill C A S, Gkaraveli A. Determination of surface area and pore volume of holocellulose and chemically modified wood flour using the nitrogen adsorption technique[J]. Holz als Roh-und Werkstoff, 2003, 61(6): 453-456.
  - [10] 田英姿, 陈克复. 用压汞法和氮吸附法测定孔径分布及比表面积[J]. 中国造纸, 2004, 23(4): 21-23.
  - [11] Ding Shiyu, Liu Yusan, Zeng Yining, et al. How does plant cell wall nanoscale architecture correlate with enzymatic digestibility[J]. Science, 2012, 6110(338): 1 055-1 060.
  - [12] Fabrizio A, Gabriella P, Andrea S, et al. Nanoscale structure of the cell wall protecting cellulose from enzyme attack[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(3): 1 107-1 113.
  - [13] Arantes V, Gourlay K, Saddler J N. The enzymatic hydrolysis of pretreated pulp fibers predominantly involves “peeling/erosion” modes of action[J]. Biotechnology for Biofuels, 2014, 7(1): 1-11.
  - [14] Huang R, Su R, Wei Q, et al. Understanding the key factors for enzymatic conversion of pretreated lignocellulose by partial least square analysis[J]. Biotechnology Progress, 2010, 26(26): 384-92.
  - [15] Grous W R, Converse A O, Grethlein H E. Effect of steam explosion pretreatment on pore size and enzymatic hydrolysis of poplar[J]. Enzyme & Microbial Technology, 1986, 8(5): 274-280.
- 【责任编辑·蒋亚儒】**

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0023-05

# 流速和初始浓度对可渗透反应墙修复 模拟铅污染地下水的回归分析研究

范春辉,高雅琳,樊琼

(陕西科技大学 环境科学与工程学院,陕西 西安 710021)

**摘要:**以粉碎秸秆、合成沸石、黄土源铁锰结核和粉煤灰作为可渗透反应墙(Permeable Reactive Barrier,简称 PRB)填料,对模拟铅污染地下水进行修复研究.选取铅初始浓度和流速两个影响因素进行单因素和混合正交试验,借助 SPSS 回归模型探讨两因素对铅修复效果的影响,并对相关数据进行拟合分析.结果表明:采用 PRB 系统支持最大铅的初始浓度为 20 mg/L,此时对于铅的去除率可达 80%以上.铅的去除率与其初始浓度和流速都有一定的相关性,且铅的去除率与流速相关性更高.二次线性回归模型能较好地拟合铅初始浓度和流速对铅去除率的影响,其拟合优度系数为 0.894.回归分析方法能够揭示 PRB 系统运行条件与模拟地下水中铅去除率的相关性和线性关系,对于污染地下水的深度修复行为具有指导意义.

**关键词:**可渗透反应墙;铅;去除率;回归分析

**中图分类号:**X523      **文献标志码:**A

## Regression analysis of flow velocity and initial concentration about repair lead contaminated groundwater with permeable reactive barrier

FAN Chun-hui, GAO Ya-lin, FAN Qiong

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

**Abstract:** Remediation experiment of lead contaminated groundwater was carried out by permeable reactive barrier (PRB) using crushed straw, synthesized zeolite, iron-manganese concretion derived from loess and fly ash as the filler. The initial concentration of lead and flow rate were selected for single factor test and mixed orthogonal test. SPSS regression model was used to explore the effect of the two factors on the remediation effects of lead, and the relevant data were fitted and analyzed. The results showed: The PRB system supported by the test of the maximum initial concentration of lead is 20 mg/L, and the removal rate of lead is more than 80%. The removal rate of lead has a certain correlation with initial concentration and flow rate, and the correlation between removal rate of lead and initial concentration is higher. Two linear regression model can better fit the initial concentration of lead and flow rate on the variation of removal rate, and its goodness of fit coefficient is 0.894. Therefore,

\* 收稿日期:2016-12-29  
基金项目:国家自然科学基金项目(21407103); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(2016-039)  
作者简介:范春辉(1982—),男,黑龙江汤原人,副教授,博士,研究方向:污染环境生态修复技术

the method of regression analysis can reveal the correlation and linear relationship between the operating conditions of PRB system and the removal rate of lead in groundwater, which is of guiding significance for the depth remediation of contaminated groundwater.

**Key words:** permeable reactive barrier (PRB); lead; removal rate; regression analysis

## 0 引言

随着工业的迅猛发展和人类活动的日益频繁, 重金属废水排放量日益增加<sup>[1]</sup>. 相关数据显示, 2014 年我国废水总排放量为 716.2 亿 t, 其中工业废水为 205.3 亿 t, 废水中重金属铅、镉总量达到 88.7 t<sup>[2]</sup>. 重金属废水的过量排放不仅对土壤和地下水资源造成严重污染, 还可能干扰环境生态功能的稳定和正常运转. 作为重要的饮用水源, 地下水中的重金属污染将通过食物链的富集作用影响人类健康. 如何修复重金属污染的地下水已成为当前亟待解决的环境污染问题.

现阶段, 地下水的原位和异位修复手段主要包括抽出处埋法、电动力学修复法、植物修复法等<sup>[3,4]</sup>, 其中可渗透反应墙 (Permeable Reactive Barrier, 简称 PRB) 因其处理效果好、外力依赖少、运行成本低等特点被研究者广泛关注, 并被认为是未来最具潜力的修复方法之一<sup>[5,6]</sup>. 孟凡生等<sup>[7]</sup>进行了以零价铁为 PRB 填料修复硝酸盐与铬污染地下水的研究, 发现  $\text{Fe}^0$  与硝态氮单独反应情况下, 当硝态氮浓度为 20 mg/L 时, 其去除率达到 95%. Moraci 等<sup>[8]</sup>设计了不同类型 PRB 装置, 结果证明: 零价铁与浮石混合后处理污染物的性能和渗透系数更好. 国内外学者的相关研究已经取得了初步成果, 但在诸如填料选择、操作方式、运行优化、相关性分析等方面仍然需要继续深入探讨. 尤其是 PRB 体系填料的选择已成为干扰修复效果的首要问题. 通常来看, 天然环保、廉价易得、环境风险低的填料更加积极有效<sup>[9]</sup>; 相比之下, 秸秆 (大宗农业固废)、粉煤灰 (大宗工业固废)、合成沸石和黄土源铁锰结核便凸显出其优势.

回归分析是研究多种变量间相互影响定量关系的一种统计分析方法<sup>[10]</sup>. 基于前期研究基础<sup>[11]</sup>, 本文以秸秆、粉煤灰、合成沸石和黄土源铁锰结核为 PRB 填料, 借助 SPSS 软件来分析各因素对铅去除率的影响以及因素间的相关性, 以期为黄土地区 PRB 技术的应用提供理论依据和技术指导.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

电子分析天平 (TE124S, SARTORIUS), 电热鼓风干燥箱 (WGL-125B, TAISITE), pH 计 (PB-10 型, SARTORIUS), 偏振塞曼原子吸收光度计 (Z-2000, HITACHI).

实验用水为桶装纯净水, 硝酸铅等化学试剂均为优级纯.

### 1.2 反应填料

基于前期研究基础, 本文选取秸秆、粉煤灰、合成沸石和黄土铁锰结核为 PRB 填料. 同时, 也鉴于这四种填料对于铅的去除机制不同, 本文力图通过其协同效应达到地下水的深度修复.

玉米秸秆取自吕梁市交城县段村, 60 °C 于干燥箱烘干后将秸秆去皮, 得到秸秆芯后用粉碎机粉碎, 过 1 mm 筛装袋保存.

铁锰结核取自黄土区中, 采集深度在 0~30 cm 处的土壤表层样品. 挑出砂砾、石块、植物根茎等杂物, 用大量的纯净水冲洗掉泥土, 然后将冲洗后的样品风干, 经研钵磨细, 过 60 目筛避光干燥保存备用.

粉煤灰取自学校锅炉房内, 常温下风干 24 h 后过 1 mm 筛, 装袋并置于干燥器中保存备用.

粉煤灰基合成沸石 (简称沸石) 的合成步骤参照前期研究方法<sup>[12]</sup>.

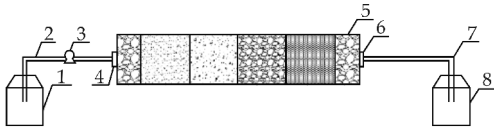
石英砂用纯净水多次冲洗后置于坩埚, 60 °C 烘干后过 1 mm 筛备用.

### 1.3 实验装置

设计了有机玻璃反应器若干, 每个反应器的总长度为 20 cm, 内径为 5 cm, 反应装置如图 1 所示. 反应器内填料按照秸秆、沸石、铁锰结核和粉煤灰的顺序排列, 厚度均为 4 cm; 在反应填料两端分别放入 2 cm 厚的石英砂层 (过滤、缓冲和保护作用). 采用硝酸铅配制模拟受重金属铅污染地下水.

反应器填装好后, 连续从其进水口缓缓注入清水, 使反应器内反应填料充分湿润, 直到将其间隙的空气全部排出为止. 反应器水平放置, 常温 (25 °C)

下用蠕动泵将模拟污染地下水均匀泵入反应器进水口内,并在出水口进行定时取样,反应时间为 12 h.



1. 储水瓶 2. 进水管 3. 蠕动泵 4. 进水口 5. 反应柱 6. 出水口 7. 出水管 8. 取样瓶

图 1 PRB 体系反应装置

1.4 实验方法

在进水 pH 为 6,流速 6 mL/min 条件下,研究 Pb 溶液进水浓度(5 mg/L,7.5 mg/L,10 mg/L,15 mg/L,20 mg/L,30 mg/L)对 Pb 去除率的影响;在 Pb 浓度 5 mg/L,pH 为 6 的条件下,研究进水流速(4 mL/min,6 mL/min,8 mL/min,10 mL/min)对 Pb 去除率的影响;并将 Pb 溶液进水浓度和进水流速进行混合正交,研究其对 Pb 去除率的影响.

Pb 去除率的公式如式(1):

$$Y(\%) = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $C_0$  为 Pb 初始浓度, $C_1$  为 Pb 反应 12 h 后的浓度.

1.5 分析方法和质量控制

重金属元素铅的含量采用原子吸收法测定,用火焰原子吸收光度计(AAS)测定样品中重金属铅的含量,其波长为 283.3 nm,气体流量为 2.2 L/min.

使用前,所有玻璃器皿均用 8%  $\text{HNO}_3$  溶液浸泡 12 h,经纯净水洗净后置于 60 °C 烘箱内烘干备用. 每个样品测定 3 次,用 Orign 8.0 软件和 SPSS 统计软件进行绘图和数据的处理.

2 结果与讨论

2.1 浓度和流速对 Pb 去除率的影响

通过模拟地下水装置来探讨 PRB 系统修复 Pb 污染地下水的效果. 考虑到影响地下水中 Pb 去除效果主要受 Pb 初始浓度和流速两个因素影响,探究在不同 Pb 初始浓度和流速下分析修复效果,结果如图 2 和图 3 所示.

通过单因素和混合正交研究,PRB 系统对 Pb 具有较高的去除率. 在一定初始浓度下,随着反应流速的增大,Pb 的去除率下降;在一定流速下,随着初始浓度的增大,Pb 的去除率亦下降. 当 Pb 初始浓度为 5 mg/L 时,流速对 Pb 去除率影响不大,

去除率在不同的流速下均可达到 90% 以上. 随着 Pb 初始浓度的增大,流速开始影响 Pb 去除效果,当 Pb 初始浓度为 7.5~20 mg/L 时,流速对 Pb 去除率逐渐呈线性关系;之后随着 Pb 初始浓度的继续增加,流速对 Pb 去除率影响逐渐减小. 当初始浓度为 30 mg/L 时,随着流速继续增大,Pb 的去除率明显降低,反应填料对 Pb 的去除效果不明显. 其原因可能是:在反应过程初始阶段,由于反应填料比表面积较大,与 Pb 离子反应结合位点较多,故该阶段具有较高的去除率. 当初始浓度增大、流速增加时,由于反应填料的总量恒定,PRB 填料的反应结合位点开始饱和,故其对 Pb 的去除率开始下降<sup>[13,14]</sup>.

综上所述:初始 Pb 浓度小于 5 mg/L 或大于 30 mg/L 时,流速对 Pb 去除率影响较小;在 Pb 初始浓度达到 20 mg/L 时,流速对 Pb 去除率影响最大. 所以,在一定的初始浓度下,通过流速的调节控制使模拟地下水的去除率达到较高水平,本系统支持最大初始 Pb 浓度为 20 mg/L.

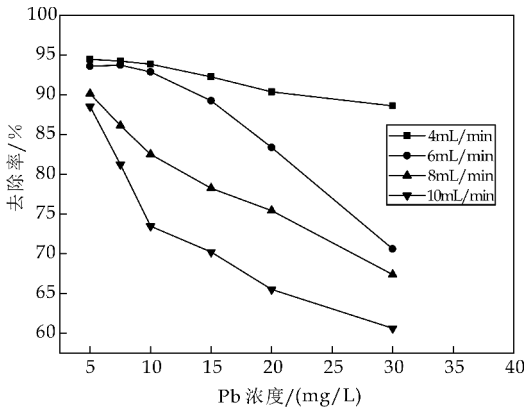


图 2 不同流速 Pb 去除率随初始浓度的变化曲线

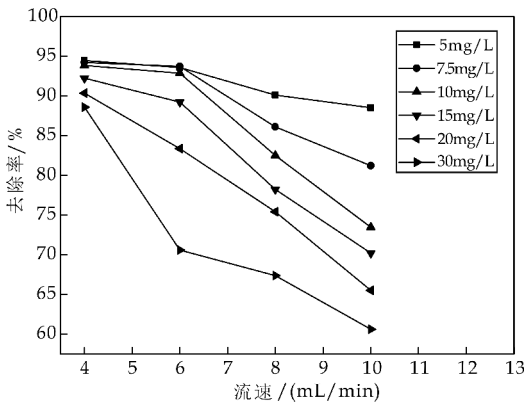


图 3 不同初始浓度 Pb 去除率随流速的变化曲线

2.2 Pb 去除率与流速和初始浓度分析

相关性分析是指多种变量间通过建立特定的相关变量或模型来进行因素的相关性分析,便于更准确的描述影响因素间的相关关系<sup>[15]</sup>.

2.2.1 两因素相关性分析

为了探究自变量流速和初始浓度与因变量 Pb 去除率之间的相关性,运用 SPSS 软件中的 pearson 系数进行两因素相关性分析.系数  $P$  范围在  $-1$  到  $1$  之间,绝对值  $P$  越接近于  $1$ ,相关性越高;当  $P>0$  时,说明两变量间正相关, $P<0$  则相反; $P=0$ ,表明两变量无相关性.

如表 1 所示,Pb 去除率和初始浓度的相关性系数  $P=-0.637$  且  $P<0$ ,说明去除率和初始浓度具有一定的负相关性;Pb 去除率和流速相关性系数  $P=-0.699$  且  $P<0$ ,表明去除率和流速具有高度的负相关关系,且关系是显著的;另外,流速和初始浓度相关性系数  $P=0$ ,可知流速和初始浓度完全不相关.

表 1 两因素相关性分析表

	初始浓度	流速	去除率
初始浓度	Pearson 相关性	1	0.000
	显著性(双侧)		—0.637*
	平方与叉积的和	1 720.833	0.000
	协方差	74.819	—1 332.746
	N	24	24
流速	Pearson 相关性	0.000	1
	显著性(双侧)		—0.699**
	平方与叉积的和	0.000	120.000
	协方差	0.000	5.217
	N	24	24
去除率	Pearson 相关性	—0.637*	—0.699**
	显著性(双侧)	0.001	0.000
	平方与叉积的和	—1 332.746	—386.170
	协方差	—57.945	—16.790
	N	24	24

2.2.2 偏相关性分析

变量间通常会因为一个变量的作用使另一个变量的相关系数产生偏差,不能准确地反映两变量间的线性相关程度<sup>[16]</sup>.本研究中,Pb 去除率受流速和初始浓度两因素的影响,为了剔除因素间的相互影响,确保相关性分析更准确,故运用 SPSS 软件进行偏相关性分析研究.

在控制流速的情况下,对 Pb 去除率和其初始浓度的相关性进行分析,结果如表 2 所示.研究表明:在控制流速的情况下,初始浓度和 Pb 去除率的相关性系数  $P=-0.891$ ,与两因素相关性分析中 Pb 去除率和初始浓度相关性系数  $P=-0.637$  相比相差较大,通过偏相关分析可知 Pb 去除率和

初始浓度具有较高的负相关关系.

同样地,控制初始浓度并分析流速和 Pb 去除率的相关性,结果如表 3 所示.在控制初始浓度的情况下,流速和 Pb 去除率的相关性系数  $P=-0.907$ ,比相关性研究中 Pb 去除率和流速相关性系数  $P=-0.699$  大很多.表明 Pb 去除率和流速具有高度负相关关系.

通过两因素相关分析和偏相关分析,可得出结论:Pb 去除率与 Pb 初始浓度和流速都有较高的负相关性,Pb 去除率和流速的相关性比其与 Pb 初始浓度的相关性高.

表 2 偏相关性分析表(初始浓度)

控制变量		初始浓度	去除率
初始浓度	相关性	1.000	—0.891
	显著性(双侧)		0.000
	df	0	21
流速	相关性	—0.891	1.000
	显著性(双侧)	0.000	
	df	21	0

表 3 偏相关性分析表(流速)

控制变量		初始浓度	去除率
流速	相关性	1.000	—0.907
	显著性(双侧)		0.000
	df	0	21
初始浓度	相关性	—0.907	1.000
	显著性(双侧)	0.000	
	df	21	0

2.3 Pb 去除率随初始浓度和流速二元线性回归分析

回归分析法是以大量实验数据为基础,运用数理统计方法确立自变量与因变量之间回归关系的函数式<sup>[17]</sup>.Pb 去除率受初始浓度和流速两个因素影响,Pb 去除率随其初始浓度的增大而减小,且随流速的增大而减小.

为了深入探究 Pb 去除率与其初始浓度和流速的关系,拟运用 SPSS 软件对其进行二元线性回归分析,明确 Pb 去除率与其初始浓度和流速的估算方程和拟合度.

其模型如公式(2)所示:

$$Y=K_1X_1+K_2X_2+K_3 \tag{2}$$

式(2)中:Y 表示因变量,Pb 去除率; $X_1$  表示自变量 1,Pb 流速; $X_2$  表示自变量 2,Pb 初始浓度; $K_1$  表示流速的系数; $K_2$  表示初始浓度的系数; $K_3$  表示常数项系数.

本研究运用 SPSS 软件进行二元线性回归分析,结果如表 4 所示.由表 4 可知:模型的拟合优度系数  $R^2=0.894$ . $R^2$  越接近 1,表示其拟合效果越

好,反映出 Pb 去除率与其流速和初始浓度的线性关系是高度显著的。

表 5 为方差分析表,模型设定统计量  $F=88.958$ ,且显著性水平的  $P=0$ ,可知模型通过设定检验,Pb 去除率与其流速和初始浓度间的线性关系显著。

表 4 模型整体拟合效果表

模型	R	R 方	调整 R 方	标准估计的误差	Durbin-Watson
1	0.946 <sup>a</sup>	0.894	0.884	3.576	1.265

a 为预测变量:Pb 初始浓度和 Pb 流速

表 5 方差分析表

Pb 模型	平方和	df	均方	F	Sig.
回归	2 274.908	2	1 137.454	88.958	0.000 <sup>a</sup>
1 残差	268.516	21	12.786		
总计	2 543.424	23			

a 为预测变量:Pb 初始浓度和 Pb 流速

表 6 是 Pb 回归系数表.通过回归系数可得出二元线性回归方程的表达式,如公式(3)所示:

$$Y = (-3.218X_1 - 0.774X_2 + 116.996) \times 100\%$$
(3)

式(3)中:Y 表示 Pb 去除率,单位%; $X_1$  表示 Pb 流速,单位 mL/min; $X_2$  表示 Pb 初始浓度,单位 mg/L。

表 7 为残差分析表.由表 7 可知,标准残差的绝对值最小和最大分别为 1.622 和 2.151.根据统计学中的  $3\sigma$  原则,标准残差的最大绝对值小于 3 时,说明样本数据中无奇异值,而本样中标准残差的最大绝对值为  $2.151 < 3$ ,所以该样本数据中不存在奇异值。

表 6 回归系数

Pb 模型	非标准化系数		标准系数	T	Sig.
	B	标准误差	试用版		
常量	116.996	2.708		43.201	0.000
1 流速	-3.218	0.326	-0.699	-9.859	0.000
初始浓度	-0.774	0.086	-0.637	-8.985	0.000

表 7 残差分析表

	极小值	极大值	均值	标准偏差	N
预测值	61.581	100.252	83.175	9.945	24
残差	-5.802	7.690	0.000	3.417	24
标准预测值	-2.171	1.717	0.000	1.000	24
标准残差	-1.622	2.151	0.000	0.956	24

图 4 和图 5 分别是模型残差的直方图和标准 P. P 概率图.由图 4 和 5 可知,随机变量残差服从正态分布,以斜线为中心且各点均匀散布在斜线周围,可证明样本确是来自正态总体。

根据 Pb 去除率随其初始浓度和流速二元线性回归分析,可得出结论:Pb 去除率随其初始浓度和流速改变使用二元线性回归模型是可行的,且模

型的拟合优度系数  $R^2=0.894$ . 其二元线性回归的方程表达式如式(3)所示。

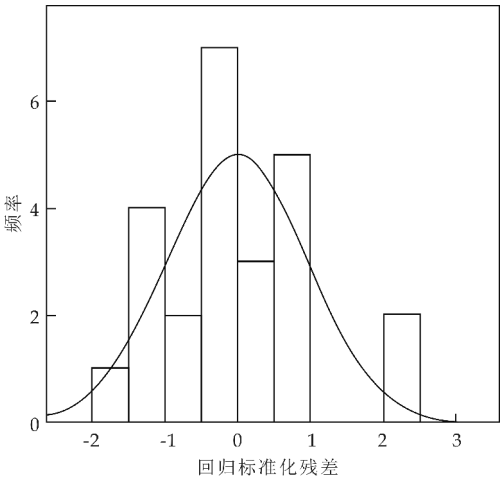


图 4 模型直方图

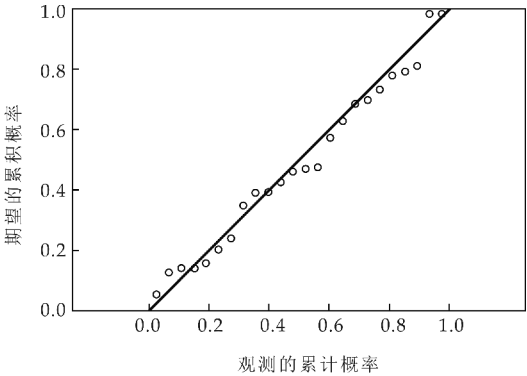


图 5 回归标准化残差的标准 P. P 图

3 结论

- (1)根据结果可知,以秸秆、合成沸石、铁锰结核和粉煤灰为填料的 PRB 系统模拟修复 Pb 污染地下水的研究可行。
- (2)Pb 去除率与其初始浓度和流速都有一定的相关性,Pb 去除率和流速的相关性比其与初始浓度的相关性高,流速和初始浓度完全不相关。
- (3)通过回归分析,表明 Pb 去除率随初始浓度和流速变化采用二元线性回归模型是可行的,且模型的拟合优度系数为 0.894。

参考文献

[1] Aziz H A, Adlan M N, Ariffin K S. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone[J]. Biore-source Technology, 2008, 99(6): 1 578-1 583.

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0028-06

# 硅橡胶膜萃取高盐混合废水 中芳香胺的特性研究

花莉, 石岩, 马宏瑞, 王天培, 郭培

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**研究了硅橡胶膜萃取高盐度邻甲苯胺、对甲苯胺混合废水及单一废水. 在单一废水条件下, 考察温度对邻甲苯胺和对甲苯胺回收的影响, 并对混合废水及单一废水萃取传质特性进行对比与分析. 结果表明: 利用硅橡胶膜萃取处理高盐度芳香胺混合废水有较好的处理效果, 芳香胺去除率为 87.9%, 回收率为 68.1%, 混合物体系中, 对甲苯胺的去除率高于邻甲苯胺, 回收率低于邻甲苯胺. 硅橡胶膜萃取处理高盐度芳香胺混合废水传质过程分为四个阶段; 单一废水中邻甲苯胺、对甲苯胺去除率分别达到 95% 和 96%, 邻甲苯胺废水去除率随温度升高而增大, 对甲苯胺去除率随温度升高而降低, 两者规律相反; 邻甲苯胺和对甲苯胺之间有强烈的耦合作用使芳香胺传质速率下降, 导致混合废水去除效果低于单一废水.

**关键词:**硅橡胶膜; 高盐度; 邻甲苯胺; 对甲苯胺; 废水

**中图分类号:**X703.1      **文献标志码:**A

## Study on the characteristics of the extraction of aromatic amine from high salinity mixed wastewater with silicone rubber membrane

HUA Li, SHI Yan, MA Hong-rui, WANG Tian-pei, GUO Pei

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

**Abstract:** This paper studies extraction of high salinity mixed wastewater containing o-toluidine and p-toluidine and single o-toluidine, p-toluidine wastewater with the silicone rubber membrane, in the single wastewater conditions, the effect of temperature on recovery of o-toluidine and p-toluidine was investigated. The characteristics of mass transfer in mixed wastewater and single wastewater were compared and analyzed. The results showed that it was available in the treatment of high salinity aromatic amine wastewater by silicone rubber membrane, The removal rate of aromatic amine was 87.9%, the rate of recovery was 68.1%, in the mixed system, the removal rate of o-toluidine was higher than that of p-toluidine, the recovery rate is lower. The mass transfer process of high salinity aromatic amine wastewater was divided into four stages, In Single wastewater, p-toluidine and o-toluidine removal rate reached 95% and 96%, respectively, the removal rate of o-toluidine was increased with the

\* 收稿日期:2016-11-27  
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013KTCL14); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM4127)  
作者简介:花莉(1978—),女,贵州贵阳人,副教授,博士,研究方向:固体废弃物处理处置技术、有机污染控制技术

temperature increase,while p-toluidine has the opposite rule,the strong coupling between P-toluidine and o-toluidine make aromatic amine mass transfer rate decreased,resulting in the removal efficiency of mixed wastewater is lower than that of the single wastewater.

**Key words:**silicone rubber membrane; high salinity; o-toluidine; p-toluidine; wastewater

0 引言

硅橡胶膜萃取技术是一种将硅橡胶与膜萃取相结合的新型膜处理技术,区别于常规液-液萃取法,具有可连续运行且易分离的优势.已有研究证明,硅橡胶膜作为一种均相聚合物材料无孔膜,对某些易挥发、低沸点有机物具有较高的选择透过性,因此硅橡胶膜萃取技术常适用于挥发性有机物以及沸点低的混合物的分离和提纯,如苯酚<sup>[1]</sup>、对甲酚<sup>[2]</sup>、苯胺<sup>[3]</sup>、苯甲酸<sup>[4]</sup>、对硝基苯甲酸<sup>[4]</sup>、甲苯<sup>[5]</sup>、乙酸<sup>[6]</sup>、乙醇<sup>[7]</sup>等.目前已有研究探讨了膜萃取技术的原理和特点,但一般仅局限于单一物质在硅橡胶膜内的扩散和传质,对于混合物质尚未讨论,而实际废水成分复杂,难以分离,要实现硅橡胶膜萃取技术的大规模应用,必须考虑膜萃取混合废水的传质特点与其特殊性.

因此,本文以邻甲苯胺和对甲苯胺的混合废水为研究对象,采用硅橡胶膜萃取技术在最佳实验条件下对废水进行处理,通过考察两种污染物的萃取过程,进一步确定物质在硅橡胶膜中的传质,为该技术的广泛应用提供条件.

1 实验部分

1.1 实验原理

邻甲苯胺和对甲苯胺分子可以溶解扩散进入硅橡胶膜,并被萃取液侧的盐酸吸收,生成不能透过膜的邻甲苯胺和对甲苯胺离子.由于两种物质互为同分异构体,因此在硅橡胶膜萃取技术的应用中具有一定的相似性,但由于物质结构不同,邻甲苯胺和对甲苯胺表现出不同的物理、化学性质.其参数如表 1 所示.

表 1 邻甲苯胺、对甲苯胺的物性比较<sup>[8]</sup>

名称	碱性	解离常数	亲水性	辛醇水系数	偶极矩	极性
邻甲苯胺	强	9.55	中	1.32	1.747 6	强
对甲苯胺	弱	8.92	弱	1.39	1.554 8	弱

1.2 仪器和试剂

(1)主要仪器:电子天平(AL104,Mettler-Toledo);紫外/可见分光光度计(UV2300,上海天美);pH 计(PHS-3C,上海雷磁);蠕动泵(KCP-C,

卡川尔流体科技有限公司);恒温磁力搅拌器(79-1,天津赛得利斯);超纯水机(UPHW-I-90T,成都优普);BROOKFIELD 粘度仪(DV-2-PYO,美国 Brookfield);液相色谱/质谱连用仪(LC/MS, 1260/6460,安捷伦).

(2)主要试剂:邻甲苯胺、对甲苯胺(上海阿拉丁);氢氧化钠(天津市科密欧);盐酸(天津市科密欧);氯化钠(天津市科密欧);甲醇、甲酸(天津市科密欧化学试剂有限公司).其中,甲醇、甲酸为色谱纯,其它实验试剂均为分析纯.实验所用水均为去离子水.

(3)膜材料:甲基硅橡胶膜管(上海革方橡塑有限公司)内径 3 mm,厚度 2 mm,长度 10 m.

1.3 实验装置

实验采用由膜与其支撑体所组成的管式膜组件,将 10 m 长的甲基硅橡胶膜管规则盘绕于支撑体上,置于 1 L 的玻璃容器中,作为反应器盛放萃取液,芳香胺分子透过硅橡胶膜与萃取液中的 HCl 作用,生成不能透过膜的芳香胺离子,从而使芳香胺离子在萃取液中得到富集.实验装置如图 1 所示.料液初始体积为 5 L,由蠕动泵控制料液流速,使其在膜管内流动,膜管外加入盐酸,并控制其 pH,通过加热装置控制反应器的温度,并在反应期间进行不间断的磁力搅拌以确保传热、传质均匀.

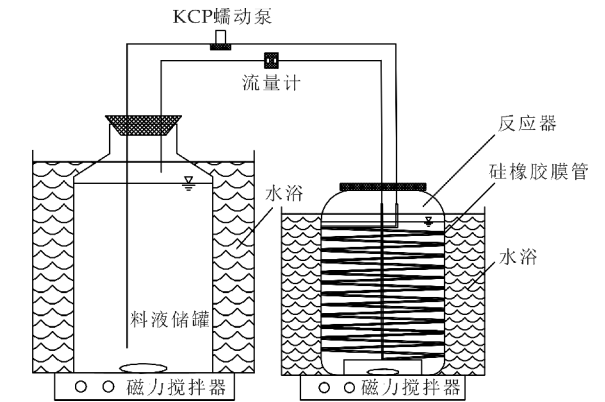


图 1 膜萃取实验装置示意图

1.4 实验方法

1.4.1 混合废水中邻甲苯胺和对甲苯胺浓度的测定

混合废水中的邻甲苯胺和对甲苯胺浓度采用

由安捷伦公司生产的液相色谱-质谱连用仪测定。色谱条件为:填充柱为 XB-C18 柱(18.5  $\mu\text{m}$ , 4.6  $\times$  250 mm),流动相为甲醇:水(0.1%甲酸)=1:1,流速为 0.5 mL/min,混合液进样量为 0.6  $\mu\text{L}$ ,柱温 30  $^{\circ}\text{C}$ 。质谱条件为:离子源类型为 AJS ESI,离子化电压为 65 V,载气为氮气( $\geq 99.999\%$ ),质量扫描范围为 50~200 amu。

#### 1.4.2 单一废水中邻甲苯胺和对甲苯胺浓度的测定

采用紫外/可见分光光度法在光程为 10 mm 的石英比色皿中测定。取一定量的邻甲苯胺,用去离子水稀释到适宜浓度,以去离子水作为空白对照,对溶液进行紫外法全波长扫描,实验重复 3 次,找到最大吸收波长,确定邻甲苯胺、对甲苯胺的测定波长分别为 280 nm、286.5 nm。对测量前的萃取液进行预处理,将溶液 pH 值调至 13 后,按照料液中浓度的测定方法,分别在最大吸收波长处测定。

#### 1.4.3 样品前处理

采用 0.22  $\mu\text{m}$  微滤膜对混合废水进行过滤,滤后溶液放入玻璃容器中备用,用移液管准确吸取 1 mL 备用溶液加入 25 mL 的玻璃比色管中,用甲醇稀释至刻线,混匀,进行高效液相色谱-质谱测定。萃取液中的邻甲苯胺和对甲苯胺浓度测定,需用 0.1 mol/L 的 NaOH 将废水 pH 值调至 13 后进行过滤和稀释操作。

#### 1.4.4 参数计算

(1)邻甲苯胺/对甲苯胺去除率  $\eta$  计算式如公式(1)所示。

$$\eta = \frac{C_{f,in} - C_{f,out}}{C_{r,in}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $C_{f,in}$ 为进水料液中的浓度(g/L), $C_{f,out}$ 为出水料液中的浓度(g/L)。

(2)邻甲苯胺/对甲苯胺回收率  $P$  计算式如公式(2)所示。

$$P = \frac{C_s \times V_s}{C_f \times V_f} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: $C_s$ 为萃取液中的邻甲苯胺浓度(g/L), $C_f$ 为反应前料液中的邻甲苯胺浓度(g/L), $V_s$ 为萃取液体积(L), $V_f$ 为料液体积(L)。

(3)渗透通量  $J$  计算式如公式(3)所示。

$$J = \frac{M_s}{A \times t} \quad (3)$$

式(3)中: $M_s$ 为透过物质量(g), $A$ 为膜有效面积( $\text{m}^2$ ), $t$ 为萃取时间(h)。

(4)芳香胺去除率计算式如公式(4)所示。

$$\eta = \frac{C_{f,in,t} - C_{f,out,t}}{C_{f,in,t}} \times 100\% \quad (4)$$

式(4)中: $C_{f,in,t}$ 为进水料液中的芳香胺浓度(g/L), $C_{f,out,t}$ 为出水料液中的芳香胺浓度(g/L)。

(5)芳香胺回收率计算式如公式(5)所示。

$$P_t = \frac{C_{s,t} - V_s}{C_{f,t} \times V_f} \times 100\% \quad (5)$$

式(5)中: $C_{s,t}$ 为萃取液中的芳香胺浓度(g/L), $C_{f,t}$ 为反应前料液中的芳香胺浓度(g/L)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅橡胶膜萃取高盐度芳香胺混合废水处理效果

在进水流速为 10 mL/min、萃取液 pH  $\approx 1$ 、NaCl 质量分数为 15%、反应温度为 30  $^{\circ}\text{C}$  的反应条件下,对高盐度芳香胺混合废水进行硅橡胶膜萃取处理。实验结果如图 2 和图 3 所示。

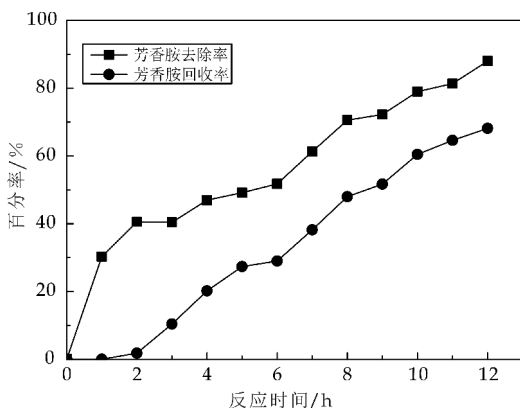


图 2 废水处理效果随时间变化曲线

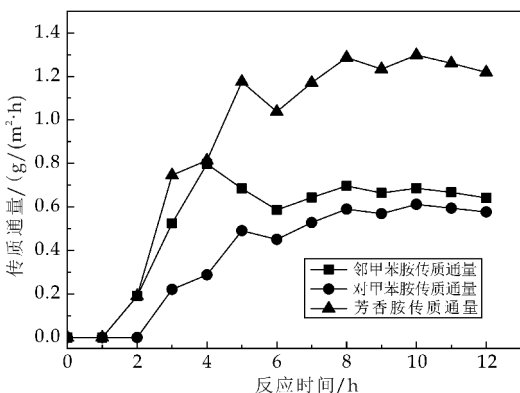


图 3 反应时间对传质通量的影响

由图 2 可以看到,随着反应时间的增加,芳香胺废水处理效果逐渐增强,当萃取进行 12 h 后,其去除率达到 87.9%,回收率达到 68.1%。在膜萃取传质的不同阶段,芳香胺的去除率和回收率变化趋势略有不同:

(1)当萃取反应进行 0~1 h 时,去除率迅速升

高,但萃取液中未检测到芳香胺,芳香胺回收率为 0%。这说明芳香胺分子在 0~1 h 时物质只在进水料液侧膜表面进行物质扩散和吸附溶解,未经硅橡胶膜内扩散至萃取液侧膜表面,进而从硅橡胶膜上解吸进入 HCl 溶液<sup>[9]</sup>,且由图 3 可以看到,在 0~1 h 时芳香胺传质通量为 0。此阶段芳香胺去除率上升的主要原因是硅橡胶膜的吸附作用。

(2)当萃取反应进行 1~2 h 时,去除率增速放缓,这可能是因为萃取反映初期硅橡胶对芳香胺的吸附速率大于芳香胺分子在膜内的扩散速率,大量芳香胺分子在膜表面聚集,使料液侧膜边界层厚度增大,浓差极化现象加重,传质速率下降。王洪军等<sup>[10]</sup>认为聚合物膜萃取待分离组分的第一阶段,不仅包括物质吸附溶解到膜表面的过程,还包括小分子溶剂扩散渗入聚合物分子链内部,使膜产生溶胀的过程,而硅橡胶膜的溶胀现象可以促进物质的传递。所以在反应初期,可以认为膜的溶胀作用较小,膜阻较大。此外,由图 2 可以发现,萃取液中存在芳香胺物质,回收率开始增大,由于萃取初期膜阻大,传质速率慢,因而回收率仍保持较低水平,芳香胺在 1~2 h 时的传质通量仅为 0~0.2 g/(m<sup>2</sup>·h)。

(3)当萃取反应进行 2~3 h 时,去除率基本保持不变,而回收率增速明显,传质通量迅速增大。此阶段,在高浓度小分子芳香胺的作用下硅橡胶膜的溶胀作用加剧,减弱了硅橡胶膜中链节之间的相互作用力,增加了聚合物中的部分自由体积,提高了芳香胺分子通过膜的扩散速度,从而导致膜传质通量增大<sup>[11]</sup>。王洪军等<sup>[10]</sup>认为膜的溶胀会改变组分在溶液与膜间的分配系数  $Kp$ ,随溶胀液平衡浓度升高, $Kp$  呈指数增长,硅橡胶与芳香胺之间的作用力增大。

(4)当萃取反应进行 3~12 h 时,去除率和回收率随时间增加呈线性增长,由图 3 可以发现,当反应进行到第 5 h 时,传质通量趋于平稳,保持在 1.2 g/(m<sup>2</sup>·h)左右。此时膜的溶胀作用基本达到平衡,传质速率不再增大,而分配系数  $Kp$  和扩散系数  $Dm$  在反应条件不变时保持恒定,传质通量小范围内波动,传质阻力与膜阻相近。

## 2.2 硅橡胶膜萃取高盐度混合芳香胺废水中单一组分处理效果

在进水流速为 10 mL/min、萃取液 pH≈1、NaCl 质量分数为 15%、反应温度为 30 ℃ 的条件下,采用硅橡胶膜萃取技术处理高盐度芳香胺混合废水,结果如图 2 所示。由图 2 可以看到,随时间增

加,芳香胺去除率和回收率逐渐增大,其中芳香胺由同分异构体邻甲苯胺和对甲苯胺构成,两者的去除效果略有不同。因此分别测定进出水料液与萃取液中邻甲苯胺和对甲苯胺的含量,计算高盐度芳香胺混合废水中邻甲苯胺和对甲苯胺各自的去除率和回收率,结果如图 4 所示。

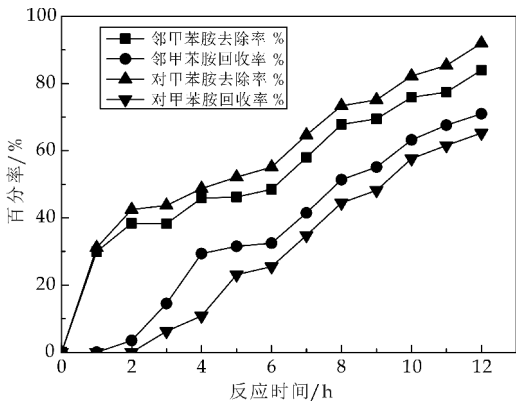


图 4 废水处理效果随时间变化曲线

由图 4 可以看出,混合废水中邻甲苯胺和对甲苯胺各自的去除率与回收率都随时间增长呈线性上升趋势,且传质过程基本与芳香胺混合废水去除效果一致,大致可分为四个阶段:(1)以吸附溶解为主的去除率上升阶段;(2)萃取液出现芳香胺物质且膜溶胀作用较小,传质阻力较大阶段;(3)在高浓度芳香胺小分子作用下硅橡胶膜溶胀加剧,传质通量增大阶段;(4)芳香胺去除率和回收率持续增大,但传质通量基本保持平衡阶段。

在不同反应阶段,邻甲苯胺和对甲苯胺传质状态略有不同。当萃取进行 1~2 h 时,邻甲苯胺扩散过膜被 HCl 萃取液吸收,对甲苯胺还未进行第二个阶段的传质,由图 3 可知,对甲苯胺在此阶段的传质通量为 0,邻甲苯胺的传质通量等于芳香胺传质通量。由于邻甲苯胺和对甲苯胺的结构性质不同,所以在同一反应条件下,两者在硅橡胶和水之间的分配系数  $Kp$  不同,在膜中传质速率  $Dm$  不同,芳香胺在膜中的渗透系数  $P = Dm \cdot Kp$ ,因此邻甲苯胺和对甲苯胺的渗透系数不同,完成传质的时间有先后差异。

一般来说,分配系数对膜萃取效率有很大影响,且与膜和萃取物结构性性质有很大关系,辛醇水系数可以反映化学品在有机相和水相间的分配能力,可以用物质的辛醇水系数解释其与膜萃取效率的关系<sup>[12]</sup>。由表 1 可知,对甲苯胺的辛醇水系数为 1.39,略高于邻甲苯胺 1.32,即对甲苯胺疏水性强于邻甲苯胺,更易在有机相中分配,与硅橡胶膜间的相互作用力更大。因此对甲苯胺的吸附速度较

快,如图 4 所示,对甲苯胺去除率在每一阶段都高于邻甲苯胺,但对甲苯胺的传质通量低于邻甲苯胺,如图 3 所示,这是因为硅橡胶和对甲苯胺之间较大的相互作用力不利于对甲苯胺解吸,使对甲苯胺在膜内堆积,传质变慢,导致回收率低于邻甲苯胺。

此外,渗透系数  $P$  还与萃取物物质结构(如极性、分子量等)有很大关系.偶极矩是表示分子极性的物理量,由表 1 可以看到,对甲苯胺偶极矩小于邻甲苯胺,对甲苯胺极性弱于邻甲苯胺,而高分子膜材料硅橡胶极性较弱,根据极性相似和溶剂化原则,对甲苯胺与硅橡胶之间的互溶性较好,相互作用力较高,因此去除率高于邻甲苯胺.分子间相互作用力大小不只与分子极性相关,多种因素(如极化度、分子间生成氢键的情况、分子络合物形成的可能性等)对其都有影响,但邻甲苯胺和对甲苯胺作为同分异构体除了分子极性不同,其他影响分子间引力的因素大致相同,因此两者在硅橡胶膜中的溶解性与其分子极性具有一定关系,可用偶极矩表示。

在邻甲苯胺/对甲苯胺浓度约为 2 g/L、萃取液  $\text{pH}\approx 1$ 、NaCl 质量分数为 15%及进水流速约为 9~10 mL/min 的条件下,分别考察温度对回收效果的影响,其结果如图 5 所示。

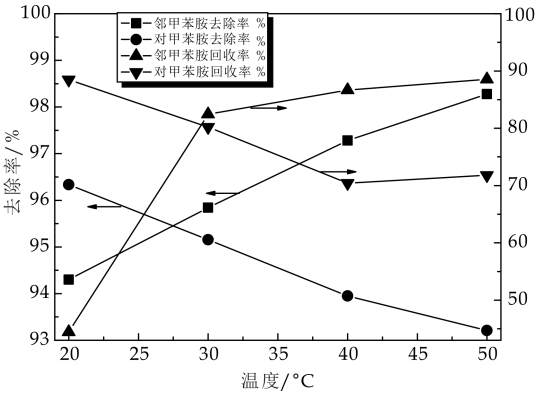


图 5 温度对单一废水回收效率的影响

邻甲苯胺去除率随温度升高而增大,对甲苯胺去除率随温度升高而降低,这是由于物质的溶解度不同,导致芳香胺在硅橡胶和水之间的分配系数  $Kp$  不同.由表 2 和表 3 可以看到,20 °C 时,对甲苯胺在水中的溶解度为 6.23 g/L,邻甲苯胺为 16.22 g/L,邻甲苯胺的疏水性弱于对甲苯胺,与有机相膜的相互作用力小于对甲苯胺,吸附速率较低,因此,在 20 °C 时其去除率低于对甲苯胺,这与处理混合废水时规律一致.根据威尔基(Wilke)等提出的公式(6):

$$D=7.4\times 10^{-15}(\Phi M_B)^{1/2}\frac{T}{\mu_B V_{bA}^{0.6}}\tag{6}$$

式(6)中:  $M_B$  为溶剂  $B$  的摩尔质量, kg/kmol;  $\mu_B$  为溶剂  $B$  的粘度, Pa·S;  $T$  为热力学温度, K;  $\Phi$  为溶剂  $B$  的缔和因子;  $V_{bA}$  为溶质  $A$  在正常沸点下的分子体积,  $\text{cm}^3/\text{mol}$ .

扩散系数  $Dm$  和反应温度成正比,与溶剂粘度呈反比,而粘度一般随温度增大而降低,因而芳香胺的传质速率一般随温度升高而增大.但渗透系数由扩散系数和分配系数的乘积构成.分配系数  $Kp$  随温度变化而改变.由表 2 和表 3 可以发现,对甲苯胺在水中的溶解度随反应温度的升高而增大,而邻甲苯胺的溶解度在反应温度升高时小幅下降,即邻甲苯胺与硅橡胶间的相互作用力变大,分配系数增大,而对甲苯胺与硅橡胶间的相互作用力变小,分配系数减小.因此,邻甲苯胺和对甲苯胺的渗透速率在综合作用下表现出不同的特点,两者的去除率随温度升高呈相反趋势。

表 2 对甲苯胺的溶解度

温度/°C	20	23.7	25	26.7	31.7	44
溶解度/(g/L)	6.23	7.13	7.4	9.5	11.42	17.73

表 3 邻甲苯胺的溶解度

温度/°C	20	25
溶解度/(g/L)	16.22	15.0

2.3 混合废水及单一废水硅橡胶膜萃取传质特性对比与分析

在膜萃取处理 12 h 时邻甲苯胺废水和对甲苯胺废水去除率分别为 95%和 96%,如图 6、7 所示.由图 2 可知,混合废水去除率为 87.9%,较单一废水去除率下降约 10%.由图 3、图 8 可知,混合废水传质通量约为 1.4 g/( $\text{m}^2\cdot\text{h}$ ),低于单一废水约为 2.0 g/( $\text{m}^2\cdot\text{h}$ ).

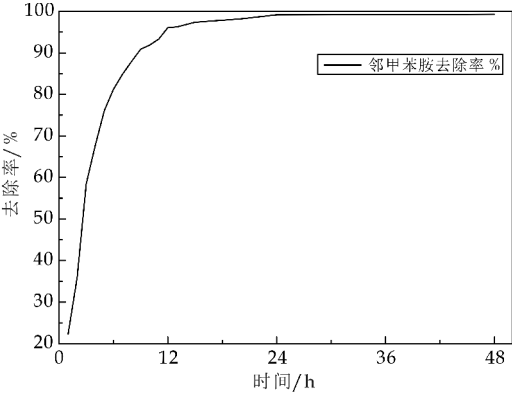


图 6 反应时间对邻甲苯胺去除率的影响

硅橡胶膜为高分子聚合物致密膜材料,聚合物的性质直接影响溶质的扩散,但聚合物的性质可能会随时间发生改变,膜过程一般需要一段时间才能

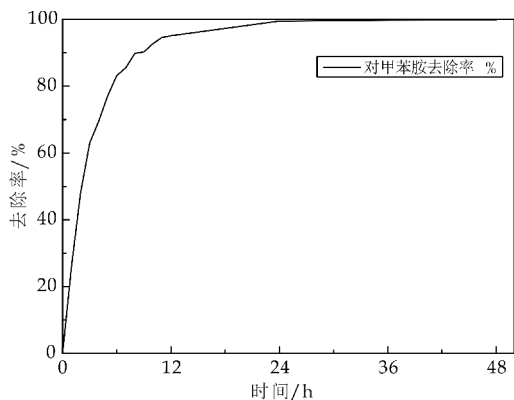


图 7 反应时间对对甲苯胺去除率的影响

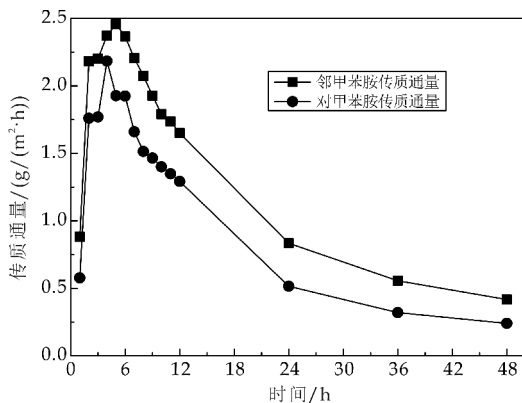


图 8 反应时间对单一废水传质通量的影响

稳定下来,在讨论聚合物混合物热力学问题时,常使 Flory-Huggins 模型描述传质行为,考虑到膜的溶胀作用,引入物质间的相互作用.当硅橡胶与高浓度芳香胺进行接触时,可以使聚合物发生弹性化,即发生溶胀,膜由玻璃态转变为橡胶态,玻璃态的膜的晶型结构规整,橡胶态的膜无定形部分较多,而扩散主要发生在无定型区域,因此可促进传质.黄永民等<sup>[13]</sup>在研究混合溶剂在聚合物膜中的传递模型时,认为混合溶剂的扩散系数  $D_{01}'$  ( $D_{02}'$ ) 区别于单溶剂在聚合物膜系统中的扩散系数  $D_{01}$  ( $D_{02}$ ),因为存在溶剂间的相互耦合作用,  $D_{01}'$ ,  $D_{01} \times (1 + \lambda_{12} \times C_{s2})$ ,  $D_{02}' = D_{02} \times (1 + \lambda_{21} \times C_{s1})$  ( $\lambda_{12}$  和  $\lambda_{21}$  为耦合参数).因此,可认为芳香胺混合废水去除率下降的主要原因在于物质间强烈的耦合作用.

### 3 结论

(1) 硅橡胶膜对高盐度芳香胺混合废水有较好的处理效果,萃取进行 12 h 后,芳香胺去除率为 87.9%,回收率为 68.1%.

(2) 硅橡胶膜萃取处理高盐度芳香胺混合废水的传质过程可大致可分为四个阶段:①吸附溶解;

②膜发生溶胀作用;③膜溶胀作用加剧,传质通量增大;④传质通量基本保持平衡.

(3) 在萃取处理芳香胺混合废水时,对甲苯胺的去除率高于邻甲苯胺,回收率低于邻甲苯胺.对甲苯胺在有机相膜和水相的分配系数  $Kp$  较大,与硅橡胶膜的相互作用力较大,吸附速率快,较大吸附力会使对甲苯胺在膜中的扩散系数  $Dm$  降低,解吸速率下降,回收率降低.

(4) 邻甲苯胺和对甲苯胺之间强烈的耦合作用使芳香胺传质速率下降,最终导致混合废水去除效果低于单一废水.

### 参考文献

- [1] 戴宁,张晟禹,张凤君,等.萃取膜生物反应器处理苯酚废水的试验研究[J].环境科学,2008,29(8):2 214-2 218.
- [2] Wu P, Brisdon B J, England R, et al. Preparation of modified difunctional PDMS membranes and a comparative evaluation of their performance for the pervaporative recovery of p-cresol from aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 2002, 206(1): 265-275.
- [3] 许振良.污水处理膜分离技术的研究进展(二)[J].净水技术, 2000, 19(4): 3-7.
- [4] 张卫利.硅橡胶膜渗透萃取芳香酸水溶液传质特性研究[D].大连:大连理工大学, 2013.
- [5] Chovau S, Dobrak A, Figoli A, et al. Pervaporation performance of unfilled and filled PDMS membranes and novel SBS membranes for the removal of toluene from diluted aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 159(1): 37-46.
- [6] Lei L, Xiao Z, Zhang Z, et al. Pervaporation of acetic acid/water mixtures through carbon molecular sieve-filled PDMS membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 97(1): 83-86.
- [7] Sun D, Li B B, Xu Z L. Pervaporation of ethanol/water mixture by organophilic nano-silica filled PDMS composite membranes[J]. Desalination, 2013, 322(8): 159-166.
- [8] 周集体,吴丽丽,张爱丽,等.膜萃取处理高浓度苯胺废水膜传质动力学[J].大连理工大学学报, 2010, 50(1): 20-25.
- [9] Ferreira F C, Peeva L G, Livingston A G. Mass transfer enhancement in the membrane aromatic recovery system (MARS): Theoretical analysis[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(1): 151-166.
- [10] 王洪军,刘家祺,马敬环,等.硅橡胶膜中的溶胀行为及分配系数[J].膜科学与技术, 2004, 24(2): 30-35.
- [11] 温晓涛.渗透汽化分离低浓度乙醇/水溶液的实验研究[D].郑州:郑州大学, 2007.
- [12] 花莉,王宇彤,马宏瑞,等.苯胺类有机物结构特性与其在硅橡胶膜中萃取效果关系[J].环境化学, 2015, 34(10): 1 918-1 923.
- [13] 黄永民,刘洪来,胡英.混合溶剂在聚合物膜中的传递模型[J].化工进展, 2003 (S1): 214-221.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0034-06

# 酸洗废液对污泥脱水性能的影响

孙根行, 刘 沛, 符 丹, 王丽芳

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**将污泥比阻(SRF)、毛细吸水时间(CST)作为污泥脱水性能的主要评价指标,结合污泥沉降性能的变化,在单一药剂阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)、酸洗废液(WPL)、FeCl<sub>3</sub>、PAC 对污泥调理的基础上,以 FeCl<sub>3</sub>、PAC 和 CPAM 对污泥的联合调理为对照,研究了 WPL 和 CPAM 联合调理时投加量、投加方式等因素对污泥脱水效果的影响.实验结果表明:单独投加 WPL 时(按 Fe<sup>2+</sup> 质量计),最佳投加量为 7 g/L,污泥比阻为 2.86×10<sup>12</sup> m/kg,毛细吸水时间为 10.6 s,与原污泥相比分别降低了 79.8%、75%;WPL 联合 CPAM 调理后污泥脱水效果优于 WPL 单独进行调理.当 WPL、CPAM 的加药量分别为 1.1 g/L、60 mg/L,投加方式为先加 WPL 再加 CPAM 时,污泥比阻为 1.7×10<sup>12</sup> m/kg,毛细吸水时间为 6.7 s,分别降低了 88%、84.2%,污泥沉降性能得到明显改善.

**关键词:**酸洗废液; 城市污泥; 聚丙烯酰胺; 污泥比阻

**中图分类号:**X703                      **文献标志码:**A

## Effect of waste pickling liquor on sludge dewatering performance

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

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

**Abstract:**It is focused on the effect of factors on sludge dewatering such as dosage and the way of adding with conditioning of WPL and CPAM, which is compared with the compound conditioning of FeCl<sub>3</sub>, PAC, CPAM, based on the fact of sludge conditioning of single flocculent cationic polyacrylamide (CPAM), waste pickling liquor (WPL), FeCl<sub>3</sub>, PAC, combined with the change of sludge settling and used specific resistance to filtration (SRF), capillary suction time (CST) as the main evaluation indexes of sludge dewatering. The results shows: The best dosage is 7 g/L when adding WPL alone (based on the mass of Fe<sup>2+</sup>), SRF is 2.86×10<sup>12</sup> m/kg, CST is 10.6 s, reduced by 79.8%, 75% of the original sludge respectively; The effect of WPL combined with CPAM on sludge dewatering is better than WPL alone. The SRF is 1.7×10<sup>12</sup> m/kg and the CST is 6.7 s when the dosage of WPL and CPAM is 1.1 g/L, 60 mg/L respectively, and CPAM is added after WPL, decreased by 88% and 84.2% respectively compared with the original sludge and sludge sedimentation performance

\* 收稿日期:2016-10-30  
基金项目:陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2013K13-01-07); 温州市水体污染控制与治理科技创新项目(2016W0011); 陕西明德环保科技有限公司 2016 年专项项目(MDHB-20161001)  
作者简介:孙根行(1963—),男,陕西咸阳市人,教授,博士,研究方向:水处理药剂、轻工业污染治理

has been significantly improved.

**Key words:** waste pickling liquor; municipal sludge; polyacrylamide; specific resistance of sludge

## 0 引言

酸洗工艺在钢材加工、金属制品业等许多工业部门都被广泛应用,在生产过程中为了清除钢材表面的氧化铁皮,需使用盐酸进行酸洗,酸洗过程中会产生大量的盐酸酸洗废液,废液中一般富含丰富的废酸<sup>[1]</sup>,氯化亚铁的质量分数约为 10%~20%。针对钢铁酸洗废液酸度大、具有强烈的腐蚀性等特征,国内外已将钢铁酸洗废液列入《国家危险废物名录》中<sup>[2]</sup>。如果酸洗废液处置不当,不仅严重污染环境,而且造成极大的浪费。在污水的处理过程中,每天都会产生大量污泥,污泥含水率高(可高达 99%以上)、含有有害物质等特点使其很易造成环境污染。污水处理厂的全面建设费用中,用于处理污泥的费用就占了相当大的比重,甚至达到了过半以上。所以,污泥处理必须要充分重视。

目前虽然已有许多关于酸洗废液和污泥脱水方面的处理方法,如酸洗废液的中和、焙烧、制备回收等<sup>[3,4]</sup>方法,污泥脱水中无机、有机等各种絮凝剂<sup>[5]</sup>的使用,但将酸洗废液直接应用于污泥脱水处理的研究却很少见。本文基于“以废治废”的污染治理理念,将酸洗废液作为调理药剂,直接作用于污泥的脱水,并考察了不同影响因素对污泥的调理效果,确定了合适的调理方案,为进一步研究提供了数据。

## 1 实验部分

### 1.1 样品、药剂及仪器设备

(1)酸洗废液 WPL:西北某钢铁钢绳厂经与铁屑充分反应过滤后得到的墨绿色酸洗废液, $w(\text{Fe}^{2+})=12\%\sim 14\%$ , $w(\text{Cl}^-)=15\%\sim 16\%$ , $\rho=1.32\text{ g/cm}^3$ ,药剂投加量按  $\text{Fe}^{2+}$  质量计。

(2)污泥样品:西安某城市污水处理厂二沉池剩余污泥,浓缩后供试验用, $w(\text{H}_2\text{O})=98.5\%$ , $w(\text{有机质})=66.2\%$ ,污泥比阻  $\text{SRF}=14.15\times 10^{12}\text{ m/kg}$ ,毛细吸水时间  $\text{CST}=42.4\text{ s}$ 。

(3)试剂和仪器:阳离子聚丙烯酰胺 CPAM(工业级),白色粉末;质量分数 5%的  $\text{FeCl}_3$ (分析纯);质量分数 5%的 PAC(分析纯);污泥比阻测定装置,毛细吸水时间测定装置,电子扫描显微镜

(FEI Q45)。

### 1.2 实验方法

(1)比阻测定方法<sup>[6]</sup>:利用真空抽滤装置,试验真空度控制为 0.05 MPa。在布氏漏斗中倒入加药污泥,自由过滤 2 min,抽滤 20 min。

(2)毛细吸水时间测定方法<sup>[7]</sup>:污泥的毛细吸水时间(Capillary Suction Time, CST)是指污泥中的毛细水在滤纸上渗透 1 cm 所需的时间,单位为 s。可以通过测定 CST 评价污泥的滤水性能, CST 测试装置选用直径为 1cm 的漏斗, CST 越小则污泥的滤水性能越好。

(3)沉降性能测定<sup>[8]</sup>:在 200 mL 处理污泥中投加一定量的药剂并搅拌均匀,倒入量筒中静置,记录不同时间下的污泥体积。

### 1.3 分析检测

污泥含水率、有机质含量的测定按照相关文献所示方法<sup>[9]</sup>,酸洗废液铁离子、氯离子的测定分别按照相关文献所示方法<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单一药剂对污泥的调理

#### 2.1.1 单一药剂调理对污泥比阻的影响

污泥比阻 SRF 和毛细吸水时间 CST 是常见的表征污泥过滤和脱水性能的参数, SRF 和 CST 越小,污泥过滤和脱水性能就越好<sup>[11]</sup>。本实验以 SRF 和 CST 作为主要考察指标,对比分析了不同药剂对污泥的作用效果。

在污泥中分别加入不同剂量的 CPAM、WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC,多次试验后确定了各自的最佳投加量,测定的比阻结果如图 1 所示。

由图 1 可知,加入调理药剂后可明显改善污泥的脱水性能, CPAM 的 SRF 随药剂投加量的增加呈先减小后增大的趋势,在药剂量为 70 mg/L 时 SRF 达到最小,为  $3.14\times 10^{12}\text{ m/kg}$ ,比原泥降低了 77.8%。污泥 SRF 在 WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 加入后快速下降,药剂投加达到一定程度后,曲线逐渐趋于平缓。当 WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 的投加量分别在 7 g/L、3.5 g/L、6 g/L 时 SRF 达到最低,此时污泥 SRF 由原泥的  $14.15\times 10^{12}\text{ m/kg}$  分别降为

$2.86 \times 10^{12}$  m/kg、 $2.78 \times 10^{12}$  m/kg、 $2.91 \times 10^{12}$  m/kg,分别降低 79.8%、80.35%、79.43%.

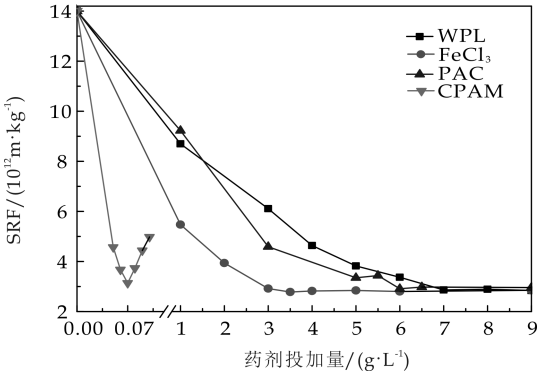


图 1 单一药剂对污泥比阻的影响

2.1.2 单一药剂调理对污泥毛细吸水时间的影响

将 CPAM、WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 加入污泥中,测定各种药剂投加量变化对污泥毛细吸水时间的影响,结果如图 2 所示.由图 2 可知,投加药剂 CPAM、WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 后污泥 CST 的曲线变化趋势与污泥 SRF 的变化趋势有一定的相似性.CPAM 的 CST 曲线变化呈抛物线趋势,在 CST 最低点时 CPAM 的加药量为 70 mg/L,CST 为 11.3 s,相比原泥的 42.4 s 降低了 73.3%;在污泥中加入 WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 的剂量少于 7 g/L、3.5 g/L、6 g/L 时,污泥 CST 呈快速下降趋势,之后逐渐平稳,投加 7 g/L WPL、3.5 g/L FeCl<sub>3</sub> 和 6 g/L PAC 对应的 CST 分别为 10.6 s、9.5 s、10.9 s,分别降低了 75%、77.6%、74.3%,此时为各自的最佳投加量.

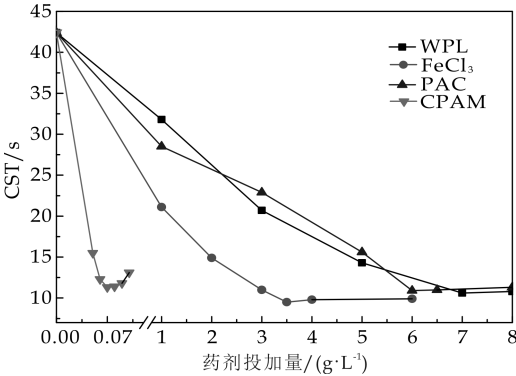


图 2 单一药剂对污泥毛细吸水时间的影响

CPAM 属于阳离子型有机高分子絮凝剂,在污泥中投加药剂 CPAM 后,随着 CPAM 投加量的不断增加,对污泥胶体粒子的电中和、吸附架桥作用不断加大,污泥絮体也在不断增大,呈团状且上清液清澈,过滤速度逐渐变快,在 CPAM 的投加量达到 70 mg/L 时,有较好的絮凝效果,脱水效果最

好,当 CPAM 投加量大于 70 mg/L 时,可能由于溶液中药剂的浓度过高,同种电荷发生排斥,同时颗粒表面高分子过多导致架桥作用也受到了抑制<sup>[12]</sup>,污泥脱水性能受到影响,调理效果逐渐变差.污泥中投加一定量的 WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 后,形成细小絮体,产生的 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 会与污泥颗粒进行电中和反应,使胶体微粒间的吸引力增强<sup>[13]</sup>,并压缩双电层促进絮体形成,同时,在污泥调理过程中 WPL 中一部分 Fe<sup>2+</sup> 经氧化会生成 Fe<sup>3+</sup>,从而增强 WPL 絮凝作用.

结合图 1、图 2 可知,CPAM、WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 单独调理污泥时,最佳投加量分别为 70 mg/L、7 g/L、3.5 g/L 和 6 g/L,分别对应 SRF 为  $3.14 \times 10^{12}$  m/kg、 $2.86 \times 10^{12}$  m/kg、 $2.78 \times 10^{12}$  m/kg 和  $2.91 \times 10^{12}$  m/kg,CST 为 11.3 s、10.6 s、9.5 s、10.9 s.

2.2 联合调理对污泥的脱水性能的影响

污泥的联合调理方法:先使 CPAM 的药剂投加量为 70 mg/L 不变,改变 WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 的投加量,根据 SRF 和 CST 选出各自最佳投加量;再使 WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 的药剂投加量为其最佳投加量,改变 CPAM 的药剂量,最终确定 WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 与 CPAM 联合调理时的最适方案,并通过正交试验验证.

2.2.1 恒量 CPAM 与变量药剂对污泥的联合调理

在 CPAM 投加量确定的情况下(CPAM 投加量 70 mg/L),不同投加量的 WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 对污泥的联合调理效果如图 3、4 所示.

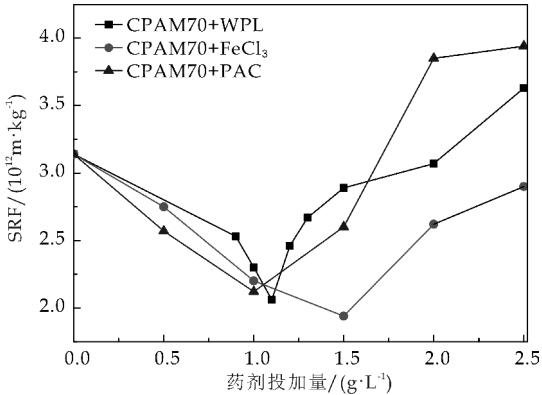


图 3 恒量 CPAM 与变量药剂对污泥 SRF 的联合调理

由图 3 可知,随着 WPL、FeCl<sub>3</sub> 和 PAC 投加量的增加,污泥比阻 SRF 呈先下降后上升的趋势.当 WPL 的投加量为 1.1 g/L 时,其 SRF 降至最低

$2.06 \times 10^{12}$  m/kg,  $\text{FeCl}_3$  的投加量为 1.5 g/L 时, SRF 降至最低  $1.94 \times 10^{12}$  m/kg, PAC 的投加量为 1 g/L 时, 其 SRF 降至最低  $2.12 \times 10^{12}$  m/kg, 相比原泥分别降低了 85.4%、86.3%、85.01%。

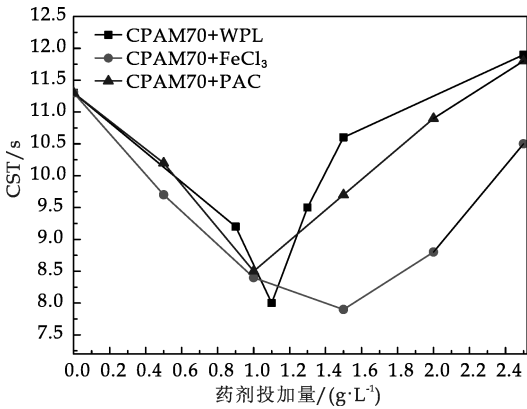


图 4 恒量 CPAM 与变量药剂对污泥 CST 的联合调理

由图 4 可知,在 CPAM 为 70 mg/L 时,WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 的投加量对污泥 CST 的影响也在不断变化。在 WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 分别为 1.1 g/L、1.5 g/L、1 g/L,污泥的 CST 值达到最小,为 8 s、7.9 s、8.5 s,比原泥降低了 81.13%、81.36%、79.95%。由此可知,由污泥 CST 确定的 WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 最佳投加量与污泥 SRF 确定的一致。

无机絮凝剂与有机絮凝剂联合调理时,其调理效果比单一絮凝剂的调理效果好。主要是因为相比单一絮凝剂的调理,联合调理时药剂对污泥既有带不同电荷颗粒的电中和作用,又有高分子有机絮凝剂 CPAM 对污泥的吸附、架桥作用,在两种絮凝剂的共同作用下进一步提高了污泥的脱水性能,达到更好的调理效果。

综上可确定,当 CPAM 投加量固定为 70 mg/L 时,WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 的最佳投加量分别为 1.1 g/L、1.5 g/L、1 g/L。

### 2.2.2 恒量药剂与变量 CPAM 对污泥的联合调理

当 WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 的加药量为各自最佳加药量 1.1 g/L、1.5 g/L、1 g/L 不变时,CPAM 的投加量改变对污泥的 SRF 和 CST 的影响如图 5、6 所示。

由图 5 可知,WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 的 SRF 值随 CPAM 投加量的增大在不断变化,曲线整体表现为先减小后增大。 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 在 CPAM 投加量为 50 mg/L、60 mg/L 时,SRF 达到最小值 1.6

$\times 10^{12}$  m/kg、 $1.79 \times 10^{12}$  m/kg,降低了 88.7%、87.3%。WPL 的曲线也是先减后增,虽然在 CPAM 为 50 mg/L 时变化稍有减缓,但 CPAM 取 60 mg/L,SRF 值最小为  $1.7 \times 10^{12}$  m/kg,降低了 88%。

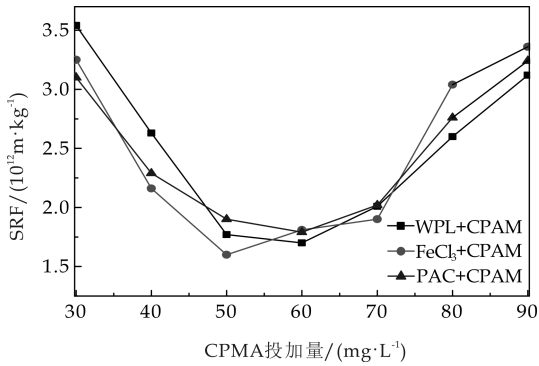


图 5 恒量药剂与变量 CPAM 对污泥 SRF 的联合调理

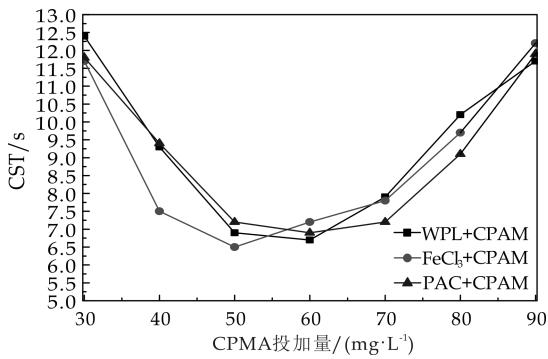


图 6 恒量药剂与变量 CPAM 对污泥 CST 的联合调理

由图 6 可知,随着 CPAM 投加量的增大,WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 的污泥 CST 也在不断改变,总体呈先减后增的趋势。投加 60 mg/L、50 mg/L、60 mg/L 的 CPAM 时,WPL、 $\text{FeCl}_3$  和 PAC 对应的污泥 CST 值最小,分别为 6.7 s、6.5 s、6.9 s,相比原泥降低了 84.2%、84.7%、83.7%。

综上所述,WPL、 $\text{FeCl}_3$ 、PAC 与 CPAM 联合调理污泥时,WPL 的投加量为 1.1 g/L、CPAM 为 60 mg/L,加药方式是先加 WPL 再加 CPAM,污泥最小 SRF 为  $1.7 \times 10^{12}$  m/kg,最小 CST 为 6.7 s; $\text{FeCl}_3$  投加 1.5 g/L、CPAM 为 60 mg/L,先加  $\text{FeCl}_3$  再加 CPAM,可得到最小 SRF  $1.6 \times 10^{12}$  m/kg,最小 CST 为 6.5 s;PAC 投加量为 1 g/L、CPAM 为 60 mg/L,加药方式是先加 PAC 再加 CPAM,污泥最小 SRF 为  $1.79 \times 10^{12}$  m/kg,最小 CST 为 6.9 s。

在污泥联合调理过程中,依照先加无机絮凝剂

再加有机絮凝剂的药剂投加顺序可以取到更好的调理效果, 主要是因为先加入无机絮凝剂 WPL、 $\text{FeCl}_3$ 、PAC 后, 溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等水解离子会吸附在污泥中带负电的粒子表面, 发生电中和, 使胶体脱稳并形成絮体, 再加入高分子絮凝剂 CPAM 后可使污泥中已凝聚絮体通过吸附架桥等作用形成更大絮体, 水分更易从孔隙中流失, 絮体沉降过程中也会卷扫其它胶体颗粒共同沉降, 从而脱水效果更好。

2.3 正交试验

以 WPL 与 CPAM 的联合调理为例, 将污泥比阻作为进行正交验证的主要指标, 在众多影响因素中选取 WPL 投加量、CPAM 投加量、投加方式作为 WPL 和 CPAM 联合调理污泥的主要因素, 进行正交试验, 优化各因素水平。表 1 为正交试验因素水平表。

表 1 正交试验因素及水平

水平	WPL 投加量 /( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	CPAM 投加量 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	投加方式
1	1	50	CPAM+WPL
2	1.1	60	同时投加
3	1.2	70	WPL+CPAM

根据表 1 所示的影响因素及各因素的水平, 选用  $L_9(3^3)$  正交表安排试验, 试验结果如表 2 所示。

表 2 正交试验安排及结果

试验号	WPL 投加量 /( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	CPAM 投加量 /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	投加方式	比阻/ ( $10^{12} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1}$ )
1	1	1	1	2.63
2	1	2	2	3.07
3	1	3	3	2.31
4	2	1	2	3.26
5	2	2	3	1.70
6	2	3	1	2.06
7	3	1	3	3.02
8	3	2	1	2.40
9	3	3	2	3.09
K1	2.67	2.97	2.36	
K2	2.34	2.39	3.14	
K3	2.84	2.49	2.34	
R	0.50	0.58	0.80	

各因素对污泥脱水性能影响程度的大小可以通过极差来看, 极差大则影响大, 反之影响就小。由表 2 中极差  $R$  的大小可知污泥脱水性能的影响因素由主到次分别为: 投加方式 > CPAM 投加量 > WPL 投加量, 且正交试验中最佳水平组合(由水平效应值最小时对应的各因素的状态得到)与实验中分析获得的最佳组合一致<sup>[14]</sup>。

因此通过正交试验可以确定: WPL 投加 1.1 g/L, CPAM 投加 60 mg/L, 投加方式为先加 WPL 再加 CPAM 时, 污泥有最小比阻  $1.7 \times 10^{12} \text{ m/kg}$ 。

2.4 污泥沉降性能比较

污泥在没有经过药剂调理时, 沉降性能是极差的。单独投加 WPL、 $\text{FeCl}_3$ 、PAC 后絮体比较细小, 上清液很少。在污泥沉降性能实验中, 不同调理剂的加药量均为污泥脱水性能测定后得到的最佳加药量, 即 CPAM 投加 70 mg/L、WPL 1.1 g/L 与 CPAM 60 mg/L 的联合调理、 $\text{FeCl}_3$  投加 1.5 g/L 和 CPAM 50 mg/L 以及 PAC 1 g/L + CPAM 60 mg/L, 分别处理 200 mL 泥样, 充分搅拌, 混合均匀<sup>[15]</sup>。污泥的体积随时间的变化如图 7 所示。

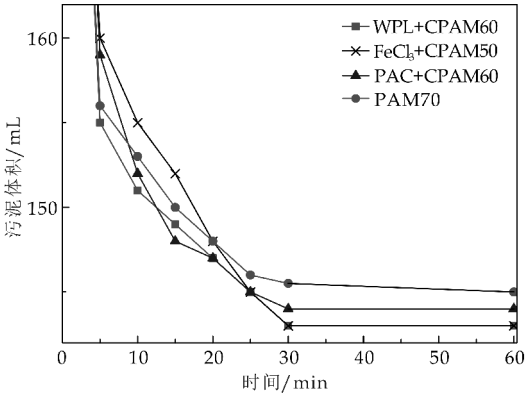
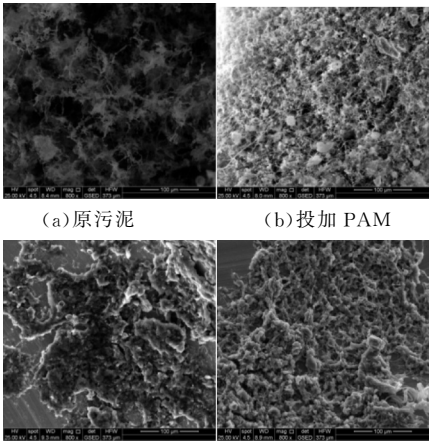


图 7 调理药剂对污泥沉降的影响

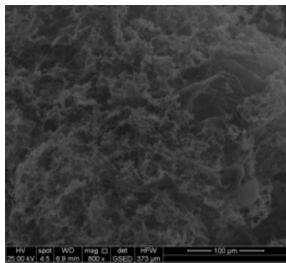
从图 7 可知, 污泥的沉降性能在投加药剂后得到了明显的改善, 有上清液出现, 形成的絮体大且絮体成团。沉降 30 min 之后污泥变化已趋于稳定, 甚至不再变化, 60 min 之后污泥沉降变化已很微弱, 基本观察不到, 可以视其为不变。从污泥最终沉降的结果来看, 经联合调理后污泥的沉降效果比只投加 CPAM 时的效果好, 可能是由于经药剂联合调理后, 絮体间的结合更加紧密, 更易沉降。

2.5 投加药剂前后污泥微观结构的影响

经不同药剂最佳投加量调理前后污泥的扫描电镜图如图 8 所示。



(c)投加 WPL+CPAM 后 (d)投加  $\text{FeCl}_3$ +CPAM 后



(e)投加 PAC+PAM 后

图 8 不同药剂投加前后污泥  
800 倍扫描电镜图

由图 8 可知,未经调理的污泥孔隙较大,结构疏松;在 CPAM 投加后污泥形成较大絮团,架构疏松;联合调理后的污泥比只经 CPAM 调理的污泥凝结的絮团更加致密,主要可能是由于先加小分子量药剂后再加大分子量 CPAM 的加药方式,使污泥中的胶体先脱稳,再进一步形成大的絮体并且固液分离<sup>[15]</sup>,过滤脱水能力更好,效果更优.

### 3 结论

经不同药剂调理后,污泥的脱水性能有了不同程度的提高,尤其联合调理时,调理效果更好.随着酸洗废液 WPL 投加量的增加,污泥比阻 SRF 和毛细吸水时间 CST 都得到显著降低,调理效果明显,污泥脱水性能也得到显著改善.

在污泥中单独投加酸洗废液 WPL,最佳投加量为 7 g/L,污泥 SRF 由原泥的  $14.15 \times 10^{12}$  m/kg 降到了  $2.86 \times 10^{12}$  m/kg,污泥 CST 由原泥的 42.4 s 降到了 10.6 s,分别降低了 79.8%、75%,脱水性能得到明显提高. WPL 与 CPAM 联合调理时,WPL 投加 1.1 g/L,CPAM 投加 60 mg/L,加药方式为先加 WPL 再加 CPAM,SRF 为  $1.7 \times 10^{12}$  m/kg,CST 为 6.7 s,分别降低了 88%、84.2%,与单独调理相比,污泥脱水性能得到进一步提高,沉降性能得到明显改善,调理效果更佳.

### 参考文献

[1] 孙根行,闫东峰,邹君臣,等. 印染废水处理中试研究[J]. 水处理技术,2010,36(10):77-79.

[2] 张荣臻. 钢材盐酸酸洗废液资源化利用:盐酸再生回收与聚铁混凝剂制备[D]. 杭州:浙江大学,2014.

[3] Agrawal A,Sahu K K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solution from steel and electroplating industries[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171: 61-75.

[4] Regel Rosocka M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 177(1-3): 57-69.

[5] 王鑫,易龙生,王浩. 污泥脱水絮凝剂研究与发展趋势[J]. 给水排水,2012,38(增刊):155-159.

[6] 李常芳. 超声波、氯化铁联合 PAM 对改善污泥脱水性能的研究[D]. 青岛:青岛理工大学,2014.

[7] 刘力荣,罗衍强,彭丽思,等. 城市污泥深度脱水调理药剂的筛选与优化研究[J]. 环境工程,2014,32(增刊):65-69.

[8] 邱松华. 污泥化学调理中调理剂对污泥脱水性能的影响研究[D]. 南京:东南大学,2012.

[9] GB 14591-2006,水处理剂 聚合硫酸铁国家标准[S].

[10] CJT 221-2005,城市污水处理厂污泥检验方法[S].

[11] 王鑫. 调理剂对生活污泥脱水性能影响的研究[D]. 长沙:中南大学,2012.

[12] 刘吉宝,李亚明,吕鑑,等. 污水处理厂不同工艺的污泥脱水效能分析及其影响因素研究[J]. 环境科学,2015,36(10):3 794-3 799.

[13] 罗鑫. 调理剂  $\text{FeCl}_3$  与 PAM、CaO 联合作用对污泥脱水及机理研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2014.

[14] Luo Y L, Yang Z H, Xu Z Y, et al. Effect of trace amounts of polyacrylamide (PAM) on long term performance of activated sludge[J]. J. Hazard. Mater, 2011, 189(1): 69-75.

[15] 王寒可,林逢凯,王淑影,等. 阳离子聚丙烯酰胺对污泥脱水性能的影响[J]. 环境工程学报,2015,9(1):441-447.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0040-05

# 一步水热法制备 $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$ 及其电化学性能研究

朱建锋<sup>1</sup>, 鹿 箫<sup>1</sup>, 任国富<sup>2,3</sup>, 胡相君<sup>2,3</sup>

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

**摘 要:**以七钼酸铵、盐酸、二维层状  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  为原料采用水热法制备了一种超级电容器的电极材料,并且研究了负载  $\text{MoO}_3$  对于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  电化学性能的影响.采用 XRD 和 SEM 对复合材料的组成和微观结构进行分析,并利用电化学工作站对材料进行电化学性能的测试,其中包括循环伏安曲线,恒流充放电曲线,阻抗和循环性能的测试.结果表明:通过引入 Mo 源生成  $\text{MoO}_3$  和原位生成  $\text{TiO}_2$  对材料进行改性,增加了电解液与电极材料的接触面积并形成离子通道,加快了电解液中的离子移动的速率,从而提高了材料的电化学性能.

**关键词:**二维层状  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ; 超级电容器; 电化学性能; 过渡金属氧化物

**中图分类号:**TG146.2;TG166.3

**文献标志码:**A

## One-pot hydrothermal to prepare $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$ and research on electrochemical properties

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

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

**Abstract:** In this study, ammonium molybdate, hydrochloric acid, 2-D layered  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  were adopted to synthesis a supercapacitor electrode materials by one-pot hydrothermal method. Also, the influence on electrochemical performance of loading  $\text{MoO}_3$  on  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  was studied. In this paper, the composition and microstructure of the composite materials was characterized by XRD and SEM. Electrochemical properties of the material was conducted by electrochemical workstation, including cyclic voltammetric curves (CVs), galvanostatic charge-discharge curve (GCD), impedance and cycle performance (EIS) test. Results show that the introduction of Mo source to generate  $\text{MoO}_3$  and in situ generation of  $\text{TiO}_2$  to modificate the materials could increase the contact area of electrolyte and electrode materials and form ion channel, speed up the rate of electrolyte ions moving rate, so as to improve the electrochemical properties.

**Key words:** 2-D layered  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ; supercapacitor; electrochemical properties; transition metal oxide

\* 收稿日期:2016-11-13

基金项目:国家自然科学基金项目(51072109); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2012KTDZ02-01-03)

作者简介:朱建锋(1973—),男,甘肃静宁人,教授,博士生导师,研究方向:结构材料、传统陶瓷、功能复合材料

## 0 引言

超级电容器也叫电化学电容器,它是基于电极/溶液界面的电化学过程的储能元件.它兼有常规电容器功率密度大和充电电池能量密度高的优点,被认为是一种高效、实用的新型能源<sup>[1-3]</sup>.容器按储能机理可分为两类:采用高比表面积活性碳的电容器,是基于碳电极/电解液界面电荷分离所产生的双电层电容;采用过渡金属氧化物做电极的电容器,是在氧化物表面及体相中发生的氧化还原反应或欠电位吸附,被称为赝电容<sup>[2-4]</sup>.

超级电容器用电极材料可分为三类:碳材料系列、过渡金属氧化物系列、导电聚合物系列<sup>[5,6]</sup>.其中石墨烯作为碳材料的一种,由于其较高的导电性、良好的电化学稳定性及高比表面积等优点在电极材料方面被深入研究,且表现出极好的双电层电容性质.但是由于对电极材料的要求不断增高,石墨烯已经不能满足人们对于性能的要求.所以,作为具有高比电容的过渡金属氧化物备受瞩目,但其较差的导电性限制了它的应用.因此,复合材料的产生成为了必然的趋势<sup>[7-12]</sup>.

2011 年, Naguib M 和 Kurtoglu M 等<sup>[13]</sup>将 10 g 的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  浸没在约 100 mL 的 50% 氢氟酸溶液中,在室温下搅拌 2 h,之后将所得悬浮液数次用去离子水离心分离粉末,导致  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  剥离形成的二维  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  层.为了强调其二维材料的类石墨烯结构,将其称为 MXene. MXenes 具有优异的物理化学性质,且其组分可调,适当的控制和调解其组分可以获得具有特殊性能的二维层状纳米晶体材料,为其在纳米技术领域的应用奠定了良好的基础<sup>[14-17]</sup>.

现阶段 MXene 快速发展,国内外主要将其应用于纳米吸附剂、电化学传感器、锂离子电池、超级电容器和储氢等领域.由于其具有较高的比表面积和较好的导电性而在电化学领域得到了深入的研究. Xie X Q 等<sup>[18]</sup>将  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  和  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{CNT}$  复合材料作为超级电容器电极,电化学测试结果表明  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{CNT}$  复合材料较  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  有更高的导电性和体积电容,其体积电容可达到约  $350 \text{ F}/\text{cm}^3$ ,且循环充放电 10 000 次后,体积电容基本没有下降.

目前研究表明,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  作为类石墨烯结构的二维层状材料,具有高比表面积和好的导电性等优良性能.近年来,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的电化学性能得到了广泛的研究,但较低的比电容阻碍了它的应用.所以本文旨在在水热条件下通过引入 Mo 源和原位氧化生成  $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  颗粒对二维层状  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  进行改

性,从而改善其电化学性能,并对其结构和机理进行了简单分析.

## 1 实验部分

### 1.1 二维层状 $\text{Ti}_3\text{C}_2$ 样品的制备

(1)步骤一(先驱物三元层状  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  粉体的合成):

①首先,取原料粉体配制混料,其中摩尔比为  $\text{Ti}:\text{Al}:\text{TiC}=1.0:1.2:2.0$ ;

②其次,将混料置于陶瓷球磨罐内,加入与混料质量相等的乙醇作为球磨助剂,研磨介质为氧化钨球,球磨机转速为  $900 \text{ r}/\text{min}$ ,料:球:乙醇 =  $1:3:1$ (质量比);球磨 1 h 获得均匀粉末并将其干燥,烘干温度为  $40^\circ\text{C}$ ;

③然后,将干燥的混料置于刚玉坩埚内,利用真空烧结炉以  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热至  $1350^\circ\text{C}$ ,保温 1 h,真空  $< 10^{-2} \text{ Pa}$ ,保温结束后,随炉冷却至室温;

④最后,利用球磨机粉料,得到所需三元层状  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  陶瓷粉料.

(2)步骤二(二维 MXene- $\text{Ti}_3\text{C}_2$  纳米粉体的合成):

将步骤一中所得  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  陶瓷粉体取 5 g 浸没在 80 mL 的 40 wt% 氢氟酸溶液中,利用磁力搅拌使腐蚀反应在 100 mL 的塑料烧杯中进行 24 h 后,转速为  $1000 \text{ r}/\text{min}$ .利用离心分离,用去离子水离心清洗腐蚀产物,直至离心上清液 pH 值在 5~6 之间;然后用无水乙醇清洗 3 次;将所得固体样品室温干燥 48 h,得到所需的二维层状纳米材料 MXene- $\text{Ti}_3\text{C}_2$ .

### 1.2 $\text{MoO}_3@\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的制备

将 0.05 g 七钼酸钠溶解到 30 mL 蒸馏水中,用 3 mol/L 盐酸调节水溶液酸碱度至  $\text{pH}=0.5$ ,搅拌 2 h 进行水解.在搅拌状态下,加入 0.15 g 制备好的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  粉体,再搅拌 6 h,使得先驱物可以与基体结合.将悬浮液离心并用蒸馏水和无水乙醇各洗 3 次,得到粉体在真空干燥箱中干燥 48 h<sup>[19]</sup>.

### 1.3 $\text{MoO}_3@\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料组成及微观结构

本文采用日本理学 D/max-2200PC 型 X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行材料相结构分析.采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, HITACH FE-SEM S4800, SEM)及配套能谱仪(Energy dispersive spectroscopy, EDS)进行样品微观组织及相成分组成分析.

### 1.4 样品的电化学性能测试

按活性材料:乙炔黑:PVDF =  $80:10:10$  的

质量比称量,滴加 NMP 使其形成悬浮液.用不锈钢刀片刮涂于已知质量的泡沫镍集流体上涂覆后放入真空干燥箱中,在 120 ℃下干燥 8 h.为了减小电极的厚度,加强活性物质与集流体的接触,在粉末压片机上用 20 MPa 的压力将电极压制厚度约为 0.5 mm 左右的薄片,在电子天平上重新称重后计算出涂覆在电极上的活性物质的质量.

本次实验,均以 1 mol/L 的 KOH 水溶液为电解液进行测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的相组成

图 1 是所制备的  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料的 XRD 图谱.样品中含有一定量的杂质  $\text{TiC}$ ,用梅花图形表示.曲线 a 表示  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  粉体的 XRD 图谱, $2\theta=9.8,17.9,26.5,62$  分别是  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的特征峰.在曲线 b 中同时出现了  $\text{MoO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  的吸收峰,表示了两种颗粒的成功负载.相比于曲线 a,曲线 b 中特征峰的强度有所降低,进一步表示了复合材料的成功制备,且负载颗粒对于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的晶体行为有所影响.综上所述,XRD 图充分表示了  $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料的成功制备.

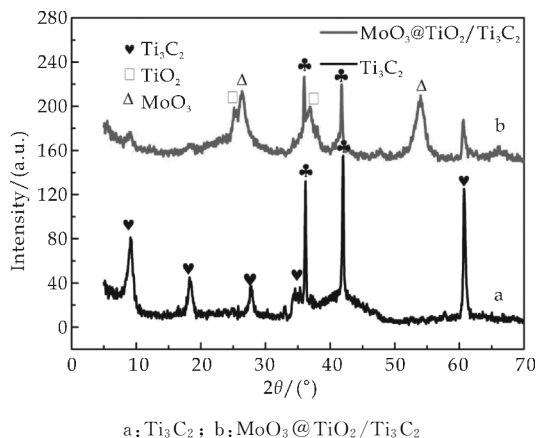
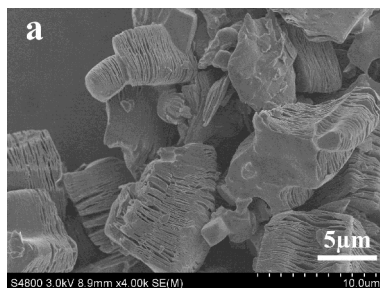


图 1  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料的 XRD 图

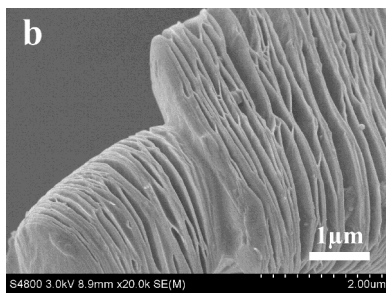
### 2.2 $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的微观形貌

图 2 是所制备的二维层状  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  (a, b) 及  $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料 (c, d) 的 SEM 图.图 2(b)是图 2(a)的放大图.从图 2(a)可以看出,粉体腐蚀良好,都展示了较好的层状结构.由图 2(b)可以看出,由于腐蚀程度的不同,层间距大小不一,最大可达到 200 多纳米,有利于过渡金属氧化物颗粒的成功负载.图 2(d)是图 2(c)的放大图.由图 2(c)可以看出, $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒均匀

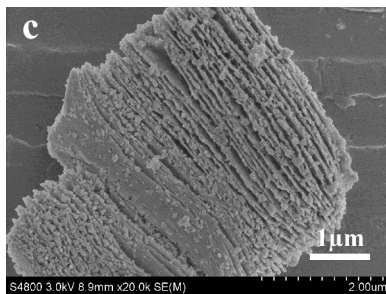
分布于层表面,层间由于间距较小,基本没有颗粒的负载.由图 2(d)可以看出, $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒基本处于 70~100 nm 之间,与基体结合较好,有利于材料比表面积的增加,增大了活性材料与电解液的接触面积,从而有利于复合材料电化学性能的提高.



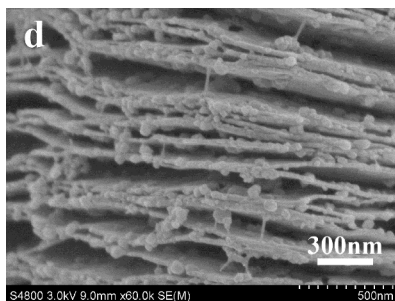
(a)  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的扫描图



(b) 图(a)的局部放大图



(c)  $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$  的扫描图



(d) 图(c)的局部放大图

图 2 二维层状  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料的 SEM 图

### 2.3 $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ 复合材料的电化学性能测试

#### 2.3.1 循环伏安曲线

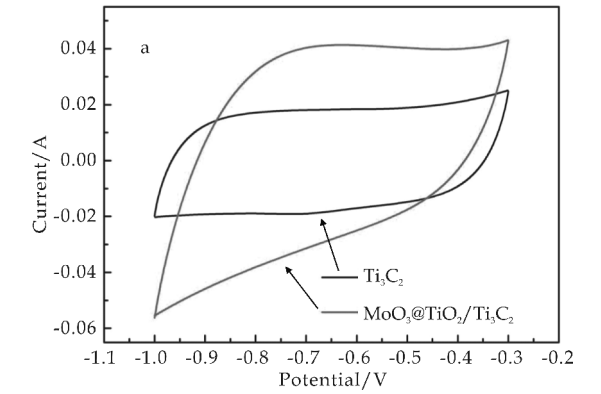
图 3 为  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3@ \text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材

料扫速为 100 mV/s 时的循环伏安曲线. 由图 3 可以看出, 负载  $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒前后比容量显著增加, 通过公式:

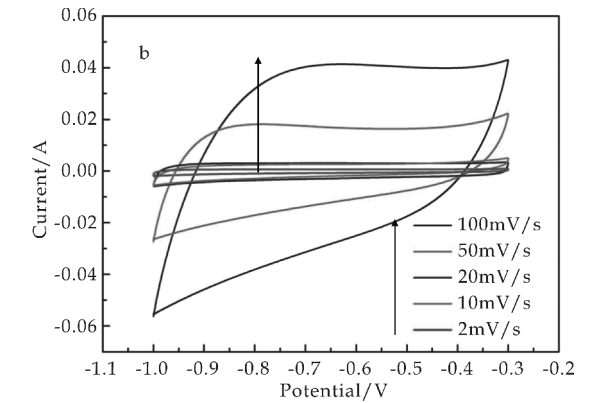
$$G_s = \frac{\int IdV}{vm\Delta V} \tag{1}$$

可计算得  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料的比容量分别为 75 F/g 和 100 F/g.

在图 3(b) 中, 由公式(1)计算可得随着扫速的减小, 电极材料与电解液接触更加完全, 材料的比容量增加. 当扫速为 2 mV/s 时,  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料的比容量可达到 150 F/g, 相比于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  有较大的增加. 通过在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  表面及层间负载  $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒, 增加了材料的比表面积, 从而增加了电解液中离子转移通道, 并且有利于有效活性位点的增加, 使得电解液和电极材料充分接触, 从而提高材料的电化学性能.



(a)  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料扫速为 100 mV/s 时的循环伏安曲线



(b)  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料在不同扫速下的循环伏安曲线

图 3  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料的循环伏安曲线

2.3.2 恒流充放电曲线

图 4 为  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料在电流密度为 1 A/g 时的恒流充放电曲线. 由图 4 可以看出, 相比于纯的  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  粉体, 复合材料具有较长时间的充放电时间, 表示了

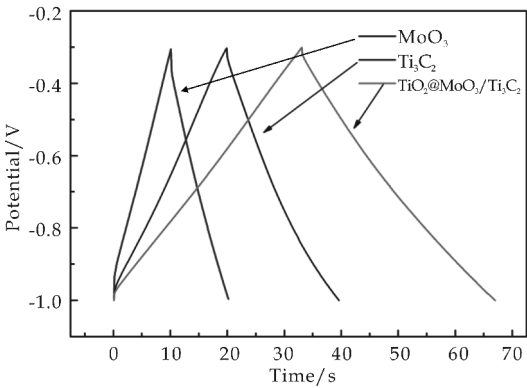


图 4  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料在电流密度为 1 A/g 时的恒流充放电曲线

复合材料具有较大的比容量和更好的电化学性能. 从三者的 IR 降可以看出, 由于具有较好的导电性,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  具有较低的 IR 降,  $\text{MoO}_3$  的 IR 降较高, 而复合材料相比于  $\text{MoO}_3$  有明显的降低. 这是由于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  的导电性较好, 提高了材料整体的内部导电性. 同时, 由于在水热条件下,  $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒增长较大, 层间堆积颗粒减小了层间空间, 为电子、离子的传导及传输提供了路径, 增加了材料与电解液中离子的有效接触.

2.3.3 循环性能

图 5 为  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料在电流密度为 1 A/g 时的循环性能测试. 由图 5 可以看出, 相比于  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ ,  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  的稳定性有微弱的降低, 这是由于经过多次充放电后, 材料的结构有所破坏, 导致稳定性降低.

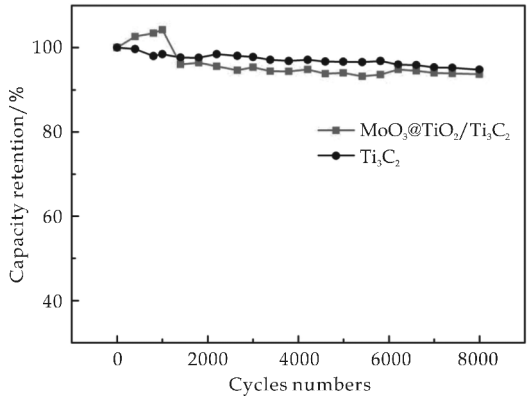


图 5  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  及  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  复合材料在电流密度为 1A/g 时的循环性能测试

3 结论

本研究通过一步水热法制备  $\text{MoO}_3 @ \text{TiO}_2 / \text{Ti}_3\text{C}_2$  三元复合材料, 通过外加 Mo 源生成  $\text{MoO}_3$  和原位自生  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  进行复合, 并对其电化学性能进行了研究, 得出以下结论:

- (1)在水热条件下,  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  片层上可以负载  $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒.
- (2)在  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  片层上负载高比电容性能的过渡金属氧化物可以通过三者间的协同作用提高它的电化学性能.
- (3) $\text{Ti}_3\text{C}_2$  较高的循环性能对复合材料的循环性有较大的影响,弥补了  $\text{MoO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的不足.

参考文献

[1] 杨红生,周 啸,冯天富,等. 电化学电容器最新研究进展[J]. 电子元件与材料,2003,22(2):13-19.

[2] 张 熊,马衍伟. 电化学超级电容器电极材料的研究进展[J]. 物理,2011,10(1):109-112.

[3] Zhang X,Zeng X,Yang M,et al. Investigation of a branch-like  $\text{MoO}_3$ /polypyrrole hybrid with enhanced electrochemical performance used as an electrode in supercapacitors[J]. ACS Appl Mater Interfaces,2014,6(2):1125-1130.

[4] Sun X,Gan M,Ma L,et al. Fabrication of PANI-coated honeycomb-like  $\text{MnO}_2$  nanospheres with enhanced electrochemical performance for energy storage[J]. Electrochimica Acta,2015,180:977-982.

[5] Jiang F,Li W,Zou R,et al.  $\text{MoO}_3$ /PANI coaxial heterostructure nanobelts by in situ polymerization for high performance supercapacitors[J]. Nano Energy,2014,7:72-79.

[6] 余丽丽,朱俊杰,赵景泰. 超级电容器的现状及发展趋势[J]. 中国自然杂志,2015,37(3):188-196.

[7] Zhang Y,Zou Q,Hsu H S,et al. Morphology effect of vertical graphene on the high performance of supercapacitor electrode[J]. ACS Appl Mater Interfaces,2016,8(11):7363-7369.

[8] Tang J,Shen J,Li N,et al. Facile synthesis of layered  $\text{MnWO}_4$ /reduced graphene oxide for supercapacitor application[J]. Journal of Alloys and Compounds,2016,666:15-22.

[9] Li J,Zhang X,Guo J,et al. Facile surfactant and template-free synthesis and electrochemical properties of  $\text{SnO}_2$ /graphene composites[J]. Journal of Alloys and Compounds,

2016,674:44-50.

[10] Beatriz M. S.,Brousse T.,Claudi R. C.,et al. An investigation of nanostructured thin film  $\text{h-MoO}_3$  based supercapacitor electrodes in an aqueous electrolyte[J]. Electrochimica Acta,2013,91:253-256.

[11] Bai S,Chen C,Luo R,et al. Synthesis of  $\text{MoO}_3$ /reduced graphene oxide hybrids and mechanism of enhancing  $\text{H}_2\text{S}$  sensing performances[J]. Sensors and Actuators B: Chemical,2015,216:113-120.

[12] Bhattacharya S,Dinda D,Saha S K. Role of trap states on storage capacity in a graphene/ $\text{MoO}_3$  2D electrode material[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,2015,48:145303-145313.

[13] Naguib M,Kurtoglu M,Presser V,et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ [J]. Advanced Materials,2011,23(37):4248-4253.

[14] Ghidui M,Naguib M,Shi C,et al. Synthesis and characterization of two-dimensional  $\text{Nb}_4\text{C}_3$  (MXene)[J]. Chemical Communications,2014,50(67):9517-9520.

[15] Wang F,Yang C H,Duan C Y,et al. An organ-like titanium carbide material (MXene) with multilayer structure encapsulating hemoglobin for a mediator-free biosensor[J]. Journal of the Electrochemical Society,2015,162(1):16-21.

[16] Sun X,Gan M,Ma L,et al. Fabrication of PANI-coated honeycomb-like  $\text{MnO}_2$  nanospheres with enhanced electrochemical performance for energy storage[J]. Electrochimica Acta,2015,180:977-982.

[17] Wang Y,Ma X,Wen Y,et al. Direct electrochemistry and bioelectrocatalysis of horseradish peroxidase based on gold nano-seeds dotted  $\text{TiO}_2$  nanocomposite[J]. Biosensors & Bioelectronics,2010,25(11):2442-2446.

[18] Xie X Q,Zhao M Q,Anasori Babalk,et al. Porous hierarchical MXene/carbon nanotube composite paper with high volumetric capacity for sodium-based energy storage devices[J]. Nano Energy,2016,26:513-523.

[19] Tang Q,Wang L,Zhu K,et al. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{H-MoO}_3$ /graphene composite[J]. Materials Letters,2013,100:127-129.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0045-05

# 三维碳纳米材料的制备及其电化学性能

黄剑锋, 李瑞梓, 许占位, 李嘉胤, 何元元, 李文斌

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以生物质废弃物柚子皮为原材料,采用先水热后碳化的方法,制备出三维碳纳米材料.通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等分析手段对产物的物相、形貌进行了表征分析,并将产物作为钠离子电池的负极材料,研究不同碳化温度对其电化学性能的影响.结果表明,当碳化温度为 600 ℃时得到的三维碳纳米材料电化学性能最好,在 50 mA · g<sup>-1</sup> 电流密度下,初始放电比容量高达 430 mAh · g<sup>-1</sup>,500 圈循环后容量保持率可达稳定时的 90%.

**关键词:**三维碳纳米材料; 柚子皮; 钠离子电池

**中图分类号:**TB383      **文献标志码:**A

## Preparation and electrochemical properties of three-dimensional carbon nanomaterials

HUANG Jian-feng, LI Rui-zi, XU Zhan-wei, LI Jia-yin,  
HE Yuan-yuan, LI Wen-bin

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

**Abstract:** Three-dimensional carbon nanomaterials were successfully prepared via a hydro-thermal followed carbonization process by using biomass waste pomelo peel as raw material. The influences of different carbonization temperature on phase, morphology of three-dimensional carbon nanomaterials were researched by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and other analytical tools. The results show that three-dimensional carbon nanomaterials displays the best electrochemical performance when the carbonization temperature of 600 ℃. At a current density of 50 mA · g<sup>-1</sup>, the initial discharge specific capacity is 430 mAh · g<sup>-1</sup>, the capacity retention rate of up to 90% after 500 cycles.

**Key words:** three-dimensional carbon nanomaterials; pomelo peel; sodium ion battery

\* 收稿日期:2016-11-30  
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、纳米粉体

## 0 引言

锂离子电池凭借着工作电压高、能量密度高、无记忆效应、循环寿命长等一系列突出优点,已广泛应用于便携式电子产品,并成为电动汽车和大规模储能系统用动力电源的首要选择<sup>[1,2]</sup>.但是,随着电动汽车、智能电网时代的真正到来,全球的锂资源将无法有效满足动力锂离子电池的巨大需求,从而将进一步推高与锂相关材料的价格,增大电池成本,最终阻碍新能源产业的发展<sup>[3,4]</sup>.因此开发廉价可替代锂离子电池的相关储能技术非常关键.

钠资源储量丰富,开发成本低,且与锂具有相似的嵌入机理,用钠代替锂能缓解锂的资源短缺问题<sup>[5,6]</sup>.但钠离子的半径比锂大,其在电极材料中迁移缓慢,脱嵌复杂,导致可逆容量和倍率性能降低.锂离子电池研究的关键在于正负极材料的开发.大量研究主要集中在正极材料上,也有了较好的突破,因此有必要对负极材料进行研究开发<sup>[7,8]</sup>.

常见的钠离子电池碳负极材料主要有一维碳纳米管和二维石墨烯.其中碳纳米管的比表面积仅为  $200\sim 300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,不利于钠离子脱嵌.石墨烯虽然比表面积可达  $2\,000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  左右,理论容量为  $372\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,但石墨烯成本高、范德华力大易粘结,并且相对锂来说,钠的半径要大很多,石墨烯层间距小( $0.335\text{ nm}$ ),不适合钠离子的嵌入和脱出<sup>[9]</sup>.近年来,三维碳纳米材料,凭借着比表面积大,层间距大的优点而受到广泛的关注<sup>[10,11]</sup>.常用石墨烯和碳纳米管来进行合成,但是成本较高且工艺复杂,因此合成高性能的三维碳纳米负极材料成为研究的热点.

以生物质废弃物为原料合成三维碳纳米材料具有成本低,易于获取,绿色环保,变废为宝的优点<sup>[12-15]</sup>.本文以生物质废弃物柚子皮为原材料,采用先水热后碳化的方法制备出了三维碳纳米钠离子电池负极材料,并研究了不同碳化温度对其电化学性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 三维碳纳米材料的制备

称取  $1\text{ g}$  柚子皮洗净并切碎成粒状,进行真空冷冻干燥;向干燥产物中加入  $60\text{ mL}$  浓度为  $3\text{ mol L}^{-1}$  的硫酸溶液,并磁力搅拌  $0.5\text{ h}$  形成均匀混合物,移至均相水热反应釜内,密封后放入均相反应仪,  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  下进行水热反应,保温  $24\text{ h}$ .待反应结束

后,冷却至室温,取出产物用去离子水和乙醇分别洗涤抽滤  $3$  次,烘干后得前驱体.将前驱体移至通有氩气的管式气氛炉中,在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度下进行碳化,并保温  $3\text{ h}$ .洗涤烘干后即获得最终产物三维碳纳米材料,根据碳化温度不同标记为 YPT(T 代表碳化温度).

### 1.2 电极片的制备

所得产物三维碳纳米材料、导电剂 Super P 和粘接剂聚偏氟乙烯 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),研磨得均匀浆液;将其涂在集流体铜箔得到厚度为  $20\text{ }\mu\text{m}$  的平整均匀电极片,并在  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下真空干燥  $8\text{ h}$ ,切成直径为  $15.8\text{ mm}$  的负极片.

实验采用 R2032 扣式电池,用钠片充当辅助电极.按照负极壳-弹片-垫片-钠片-滴加电解液-隔膜-滴加电解液-电极片-正极壳的顺序在真空手套箱(LABSTAR,德国布劳恩)内完成组装.其中钠片纯度  $99.9\%$ ,直径为  $12\text{ mm}$ ,厚度为  $0.5\text{ mm}$ ,电解液采用钠离子电解液( $\text{NaPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}=(1:1)$ ),隔膜选用钠离子电池的纳米纤维隔膜.

### 1.3 测试与表征

产物的物相采用日本理学产 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行分析,测试条件为:铜靶  $\text{K}\alpha$  射线, X 射线波长  $\lambda=0.154\,18\text{ nm}$ ,  $2\theta=15^{\circ}\sim 70^{\circ}$ .产物的石墨化程度采用英国-Renishaw 公司型号为 Renishaw-invia 的拉曼光谱测试仪.产物的显微结构采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和美国 FEI 公司生产的 FEI Tecnai F20 型透射电系显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)进行观察.

电池的充放电性能在深圳新威公司生产的 BTS-5V10MA 型伴电池恒流充放电测试仪进行测试.电池的交流阻抗性能在上海辰华生产的 CHI660E 型电化学工作站进行测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物的 XRD 分析

图 1 呈现了不同碳化温度下所制备产物的 XRD 图.其中,YP500 表示碳化温度为  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , YP600 表示碳化温度为  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , YP700 表示碳化温度为  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ .由图 1 可知,三种不同温度下的产物在 X 射线衍射图谱

均在  $2\theta\approx 24^\circ$  和  $2\theta\approx 43^\circ$  左右出现了两个宽泛的衍射峰, 分别对应于石墨的(002)和(100)面衍射峰位置, 表明在此温度下合成的三维碳纳米材料为无序的或无定形碳. 随着碳化温度的增加, (002)峰明显变窄, (100)峰变得相对比较明显, 表明产物在较高的碳化温度下有向有序的结晶态转变的趋势. 产物的层间距( $d_{002}$ )可由谢乐公式计算得出<sup>[16]</sup>, 具体数值如表 1 所示. 随着碳化温度的增加, 层间距逐渐减小. 但是不同碳化温度下的层间距均大于钠离子脱嵌所需的最小层间距(0.37 nm), 这将有 利于钠离子的脱嵌.

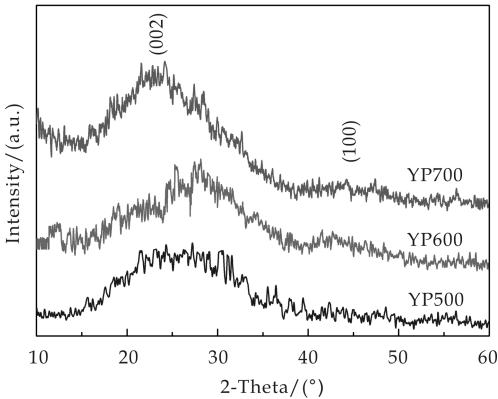


图 1 不同碳化温度条件下所得产物的 XRD 图

表 1 三维碳纳米材料的结构性能

Sample	YP500	YP600	YP700
$d_{002}/\text{\AA}$	3.84	3.81	3.75
$I_G/I_D$	0.48	0.57	0.76

2.2 产物的拉曼分析

图 2 为不同碳化温度条件下所制备的三维碳纳米材料的拉曼曲线图. 由图 2 可知, 不同反应温度所得到的样品在  $1\,350\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  处均有 两个明显的特征峰, 分别为 D 峰(无序碳或有缺陷的碳)和 G 峰(结晶态的石墨峰)<sup>[17]</sup>.

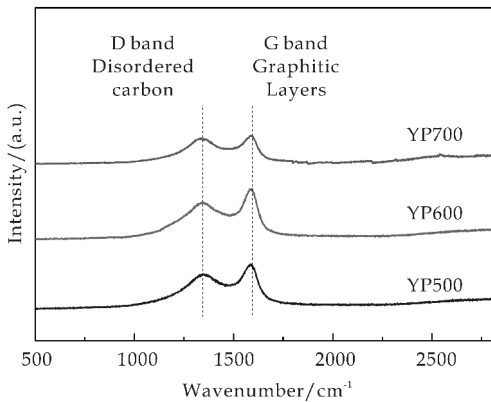


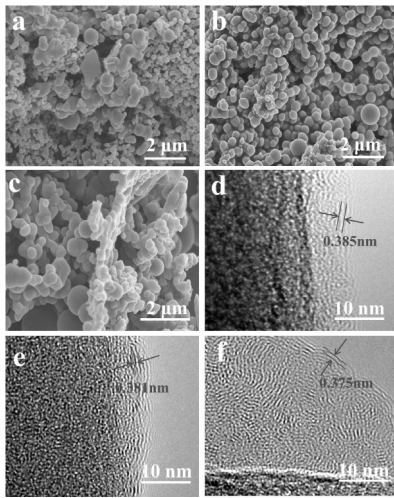
图 2 不同碳化温度条件下所得产物的拉曼图谱

峰值强度比  $I_G/I_D$  可用来表征碳材料的石墨化程度. 从表 1 可知, 所有样品的  $I_G/I_D$  都没有超

过 1, 表明产物均有缺陷存在. 且随着碳化温度的增加,  $I_G/I_D$  值逐渐增大, 这与 XRD 的结果相一致. YP700 的类石墨化程度最大, 导电性最好, 但是层间距最小, 不利于钠离子脱嵌. YP500 的层间距最大, 但是类石墨化程度最差, 缺陷较多, 因此推测 YP600 的性能应当最好.

2.3 产物的微观形貌分析

图 3 为不同碳化温度下所制备三维碳纳米材料的 SEM 图和 TEM 图. 由图 3(a~c)可知, 不同碳化温度下所得三维碳纳米材料均为球状形貌. 当碳化温度为  $500^\circ\text{C}$  时, YP500 还存在许多未形成碳球的半纤维素块体, 类石墨化程度低, 与拉曼结果相符. 当碳化温度为  $700^\circ\text{C}$  时, YP700 中已形成的碳球发生了粘连, 形成了片状形貌, 会缩短层间距, 不利于钠离子的脱嵌, 与 XRD 结果相符. 当碳化温度为  $600^\circ\text{C}$  时, YP600 为大小均一、分散均匀的球状形貌, 球的直径大约在 40 到 80 nm 之间, 有大量的孔穴, 即为三维多孔的碳纳米材料, 这有利于电解液进入电极材料, 并且缩短钠离子和电子扩散的距离, 可能具有较高的电化学性能.



(a)YP500 的 SEM 图 (b) YP600 的 TEM 图 (c) YP700 的 SEM 图 (d) YP500 的 TEM 图 (e) YP600 的 TEM 图 (f) YP700 的 TEM 图

图 3 不同碳化温度条件下所得产物的 SEM(a~c)图和 TEM(d~f)图

图 3(d~f)分别对应于 YP500、YP600、YP700 的 TEM 图. 由图 3 可知, 所有样品均为存在部分类石墨化区域的无定型碳. 这些无定型区域中的结晶区将为钠离子脱嵌提供插入位点, 便于钠离子的脱嵌. 所有结晶区的层间距均大于钠离子脱嵌所需的最小层间距 0.37 nm, 这将有 利于钠离子脱嵌, 提高电池容量. 且随着碳化温度的增加层间距逐渐

减小,这与 XRD 的结果相一致。

2.4 产物的电化学性能分析

图 4 为不同碳化温度下所制备三维碳纳米材料在  $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能曲线。当碳化温度为  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,所制备产物 YP600 首次容量高达  $430\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,之后几圈的放电比容量开始下降,大约十次后趋于平稳可达  $275\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,500 圈循环结束后保持在  $247\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,与稳定时容量相比,容量保持率约为 90%。YP500 和 YP700 在  $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下首次放电比容量分别为  $420\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $255\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,之后几次的放电比容量开始下降,大约十圈后趋于平稳,循环 500 次后,容量大约保持在  $220\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $152\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,稳定后容量保持率约为 84% 和 96%。当反应温度为  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,所得三维碳纳米材料具有最高的容量和好的循环稳定性,这与产物大小均一、分散均匀的球状形貌有关,且层间距较大,有利于钠离子脱嵌。

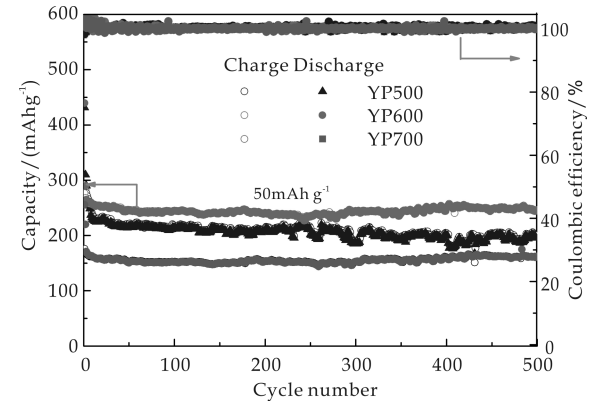


图 4 不同碳化温度条件下所得产物在  $50\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能图

图 5 呈现了在不同碳化温度条件下所制备三维碳纳米材料的倍率性能图。从图 5 可知,当碳化温度为  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,所制备的三维碳纳米材料倍率性能最差,随着循环次数的增多、电流密度的增大,其容量衰减最快,这是由于其层间距最小,不利于钠离子的脱嵌。当碳化温度为  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,YP600 的倍率性能最好,在电流密度为  $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1\text{ 000 mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $2\text{ 000 mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $5\text{ 000 mA}\cdot\text{g}^{-1}$  下,其最大放电容量分别为  $431\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $232.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $209.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $173.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $132.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $81.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,当电流密度返回初始电流密度  $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时,容量恢复至  $251\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。且该样品在各电流密度( $50\sim5\text{ 000 mA}\cdot\text{g}^{-1}$ )下均有良好的循环稳定性能。究其原因为:当碳化温度为  $600$

$^{\circ}\text{C}$  时所制备的三维碳纳米材料层间距大、类石墨化程度高、导电性好,不仅便于三维碳纳米材料和电解液充分接触,而且缩短了钠离子和电子的传输距离,有利于钠离子快速脱嵌。

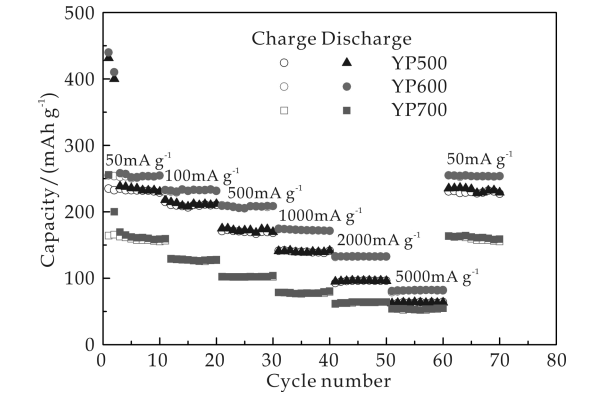


图 5 不同碳化温度条件下所得产物的倍率性能图

图 6 显示了不同碳化温度条件下所制备三维碳纳米材料的交流阻抗谱。不同碳化温度所制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。图中半圆与横轴的截距大小反映了电极材料的电荷转移电阻  $R_{ct}$ 。当碳化温度分别为  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,所得三维碳纳米材料 YP500、YP600、YP700 电极的  $R_{ct}$  分别为  $237\text{ }\Omega$ 、 $201\text{ }\Omega$ 、 $175\text{ }\Omega$ 。不同碳化温度下制备产物的  $R_{ct}$  大小不同,这与各样品的形貌与石墨化程度相关。YP700 碳化温度最高,类石墨化程度最高,所以其  $R_{ct}$  最小。但是类石墨化程度越高层间距越小,不利于钠离子脱嵌,因此容量最低。YP600 样品的球状形貌尺寸均一、分散均匀,钠离子扩散和电子传输的阻力小,且类石墨化程度较高,导电性好,因此  $R_{ct}$  较小。此外,YP600 的层间距也较大,所以容量最高。这也从另一方面解释了为何 YP600 的电化学性能相对较好。

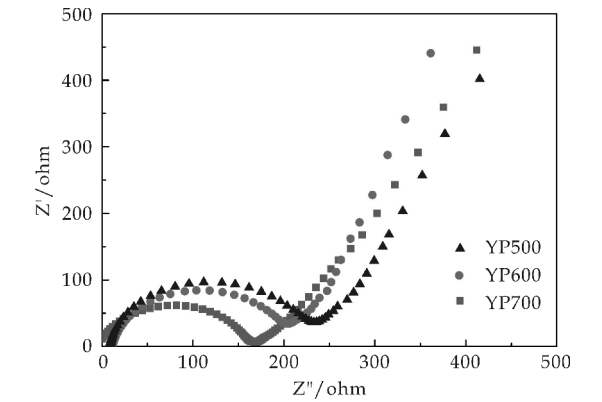


图 6 不同碳化温度条件下所得产物的电化学阻抗性能图

3 结论

以生物质废弃物柚子皮为原材料, 采用先水热后碳化的方法制备出了具有球状形貌的三维碳纳米电极材料. 通过改变碳化温度, 产物的尺寸、分散性、石墨化程度、层间距及电化学性能均发生了明显的变化. 当碳化温度为 500 ℃ 时, 产物碳化不完全, 有半纤维素存在, 类石墨化程度低, 导电性差, 因此电化学性能较差; 当碳化温度为 700 ℃ 时, 类石墨化程度过大, 层间距较小, 不利于钠离子的脱嵌, 性能最差; 当碳化温度为 600 ℃ 时, 石墨化程度适中, 层间距大, 且导电性好, 因此具有最佳性能, 在电流密度为 50 mA · g<sup>-1</sup>、100 mA · g<sup>-1</sup>、500 mA · g<sup>-1</sup>、1 000 mA · g<sup>-1</sup>、2 000 mA · g<sup>-1</sup>、5 000 mA · g<sup>-1</sup> 下, 其最大放电容量分别为 431 mAh · g<sup>-1</sup>、232.8 mAh · g<sup>-1</sup>、209.8 mAh · g<sup>-1</sup>、173.7 mAh · g<sup>-1</sup>、132.6 mAh · g<sup>-1</sup>、81.1 mAh · g<sup>-1</sup>.

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] Slater M D, Kim D, Lee E, et al. Sodium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(23): 947-958.

[4] Yabuuchi N, Kubota K, Dahbi M, et al. Research development on sodium-ion batteries[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11 636-11 682.

[5] Kim S, Seo D, Ma X, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2012, 7(2): 710-721.

[6] Palomares V, Serras P, Villaluenga I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(3): 5 884-5 901.

[7] 何菡娜, 王海燕, 唐有根, 等. 钠离子电池负极材料[J]. 化学进展, 2014(4): 572-581.

[8] Hong K, Long Q, Zeng R, et al. Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 32(2): 12 733-12 738.

[9] Luo X F, Yang C H, Peng Y Y, et al. Graphene nanosheets, carbon nanotubes, graphite, and activated carbon as anode materials for sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 19(3): 10 320-10 326.

[10] 关 磊. 三维碳纳米材料的研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2012, 18(4): 267-271.

[11] Yuan Z, Si L, Zhu X. Three-dimensional hard carbon matrix for sodium-ion battery anode with superior-rate performance and ultralong cycle life[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 46(3): 23 403-23 411.

[12] Zhang J, Xiang J, Dong Z, et al. Biomass derived activated carbon with 3D connected architecture for rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 116(2): 146-151.

[13] Kalyani P, Anitha A. Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(10): 4 034-4 045.

[14] Lotfabad E M, Ding J, Cui K, et al. High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels[J]. Acs Nano, 2014, 8(7): 7 115-7 129.

[15] Ding J, Wang H, Li Z, et al. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes[J]. Acs Nano, 2013, 12(7): 11 004-11 015.

[16] Sun N, Liu H, Xu B. Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 41(3): 20 560-20 566.

[17] Luo W, Schardt J, Bommier C, et al. Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 36(1): 10 662-10 666.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0050-06

# EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 阻燃复合材料的性能研究

岳小鹏<sup>1</sup>, 蔺奕存<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为基体,将聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)组成的膨胀阻燃体系(IFR)与纳米 SiO<sub>2</sub> 复配使用,熔融共混制备复合材料.并通过对复合材料硬度,力学性能及阻燃性能的测试,研究不同纳米 SiO<sub>2</sub> 及 IFR 添加量对复合材料性能的影响.通过扫描电镜(SEM)对复合材料燃烧后所形成炭层形貌进行分析.结果表明,纳米二氧化硅在体系中的添加,在一定程度上有利于复合材料力学性能及熔滴现象的改善.但其作为协效剂的用量在阻燃体系中较高时,不利于复合材料阻燃等级的提高.复合材料的邵氏硬度较纯 EVA 有明显的提高.当纳米 SiO<sub>2</sub> 及 IFR 的总添加质量分数为 25%,且纳米 SiO<sub>2</sub> 添加质量分数为 6%时,复合材料的拉伸及燃烧综合性能最优,拉伸强度可达到 10.4 MPa,极限氧指数达到 27.7%,UL-94 燃烧等级可以达到 V-1. SEM 结果表明,随着 IFR 添加量的增加,复合材料燃烧后形成的炭层越致密.

**关键词:** 乙烯醋酸乙烯; 纳米 SiO<sub>2</sub>; 膨胀阻燃; 复合材料

**中图分类号:** TB332      **文献标志码:** A

## Investigation on the performance of EVA/Nano-SiO<sub>2</sub> flame retarded composite

YUE Xiao-peng<sup>1</sup>, LIN Yi-cun<sup>1,2</sup>

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

**Abstract:** A kind of intumescent flame retarded ethylene vinyl acetate (EVA) based composite was prepared by melt blending. Intumescent flame retardant (IFR) was constituted by ammonium polyphosphate (APP) and pentaerythritol (PER), and nano-SiO<sub>2</sub> was used as a synergistic agent. The shore hardness, mechanical performance and flame retardant properties of composites were investigated. Furthermore, the surface of residual char after combustion was studied by scanning electron microscope (SEM). The incorporation of nano-SiO<sub>2</sub> in flame retardant system, favored the improvement of mechanical performance and melt dripping phenomenon in a certain degree. However, as a kind of synergistic agent, when the nano-SiO<sub>2</sub> loading was maintained within a relatively high level, the flame retardant grade of composite might be restricted. Experimental data showed that the hardness of composite was improved significantly compared with pure EVA. The balanced properties between mechanical

\* 收稿日期:2016-12-09  
基金项目:国家自然科学基金项目(51603118)  
作者简介:岳小鹏(1982—),男,山东青岛人,讲师,博士,研究方向:生物质复合材料

performance and flame retardant property of composite could be achieved when the nano-SiO<sub>2</sub> and IFR loading were 6 wt% and 19 wt%, respectively. Under this formula, the limiting oxygen index (LOI) was 27.7%, the tensile strength of composite was 10.4 MPa, and UL-94 V-1 rate could be achieved. SEM images indicated that with the increasing IFR loading, the surface of residual char would become compact, smooth and with less cracks.

**Key words:** ethylene vinyl acetate copolymer; nano-SiO<sub>2</sub>; flame retardant; composite

0 引言

乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)由于具有良好的耐冲击性,柔韧性,耐环境应力开裂性成为了近年来迅速发展的材料之一<sup>[1]</sup>. EVA 材料易燃烧,且在燃烧过程中火焰传播速度快,不易被熄灭,在火灾发生时易对生命财产安全造成伤害,因此对 EVA 基阻燃复合材料的研究也日益增多<sup>[2-9]</sup>.

关于制备 EVA 基阻燃复合材料的报道中,李小云等<sup>[10]</sup>将三聚氰胺磷酸盐(MP)和季戊四醇(PER)与 EVA 进行熔融共混制备阻燃复合材料.该膨胀阻燃体系的添加量为 50%,且 MP 与 PER 质量比为 2:1 时阻燃效果最佳,但对复合材料的力学性能影响较大.蔡晓霞等<sup>[11]</sup>使用聚磷酸铵(APP)和膨胀石墨(EG)协同阻燃 EVA,研究发现,APP 和 EG 具有良好的协同阻燃效果.

无机填料具有独特的物理化学性质,不仅可以降低高分子材料或高聚物基复合材料的成本,而且还能提高材料的刚性、硬度、尺寸稳定性<sup>[12]</sup>. Beyer 等<sup>[13]</sup>制备了两种 EVA 纳米复合材料,并对其性能进行分析,研究发现,EVA/纳米填料复合材料中的纳米填料可以提高炭层的形成,从而导致更好的阻燃性能. Cardenas 等<sup>[14]</sup>制备了 EVA/黏土/ATH 纳米复合材料,并研究了 ATH 粒径大小及表面改性方法对复合材料力学及燃烧性能的影响.李红姬等<sup>[15]</sup>采用制备 EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒复合体系.研究发现,通过一步法制备的复合材料力学性能提升最大.

本文以 EVA 为基体,以聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)组成膨胀阻燃体系(IFR)与纳米 SiO<sub>2</sub> 复配使用,通过熔融共混的方法制备阻燃复合材料,研究了 IFR 与纳米 SiO<sub>2</sub> 的不同添加比例对复合材料表面硬度、力学性能及阻燃性能的影响.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1)主要材料:EVA,商品号 UL00628,VA 含量 28%,购于山东昊达化学有限公司;纳米 SiO<sub>2</sub>,平均粒径 20 nm,购于江西峰竺新材料科技有限公司;硅烷偶联剂,型号 KH560,购于南京化学试剂

厂;甲醇,分析纯,购于天津市天力化学试剂有限公司;聚磷酸铵,分析纯,(25 ℃ 时水中溶解度 <0.3 g/100 mL,聚合度 1 000),购于济南泰兴精细化工有限公司;季戊四醇,分析纯,购于天津市福晨化学试剂厂.

(2)主要仪器:DGG-910BD 型电热恒温鼓风干燥机,上海森信实验仪器有限公司;SK-160 开放式炼塑机,扬州市天发试验机械有限公司;XLB-010 350×350×2 型平板硫化机,上海齐才液压机械有限公司;JDL 型计算机控制电子万能试验机,扬州天发试验机械有限公司;XYC-75 型氧指数测定仪,承德金建检测仪器有限公司;TTech-CBT2408-002 型水平垂直燃烧仪,苏州泰斯泰克检测仪器科技有限公司;TH210 型邵氏硬度仪,北京时代之峰科技有限公司;FEI-Q4 型环境扫描电子显微镜,美国 FEI 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面改性及 IFR 制备

取 40 g 绝干的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒置于烧杯中备用.配置浓度为 20%,以甲醇为溶剂的硅烷偶联剂 KH560 溶液.将配置好的 KH560 溶液倒入盛有纳米 SiO<sub>2</sub> 的烧杯中,在 90 ℃ 及 750 rpm 的条件下搅拌 50 min.后将上述纳米 SiO<sub>2</sub> 悬浮液经抽滤后得改性后的纳米 SiO<sub>2</sub>,80 ℃ 鼓风干燥 24 h 后备用.以聚磷酸铵(APP)作为酸源兼气源,以季戊四醇(PER)作为碳源,以 APP:PER=3:1 的质量比均匀混合制备 IFR,置于烘箱内备用.

1.2.2 复合材料的制备

复合材料的制备采用熔融共混方法,在开炼机上进行制备.开炼温度为 85 ℃,转速均为 30 rpm.后将混合样品在平板硫化机上进行热压,平板硫化机上下板加热温度均为 90 ℃,将复合材料放入模具中压制成一定规格的样品,供性能测试使用.复合材料的具体配方见表 1 所示.

表 1 复合阻燃材料配方表及命名

样品名称	EVA/%	IFR/%	纳米 SiO <sub>2</sub> /%
M1	85	12	3
M2	85	10	5
M3	85	8	7
N1	80	18	2
N2	80	16	4
N3	80	14	6

续表 1

样品名称	EVA/%	IFR/%	纳米 SiO <sub>2</sub> /%
N4	80	12	8
N5	80	10	10
L1	75	22	3
L2	75	19	6
L3	75	15	10

1.3 检测方法

1.3.1 硬度测试

根据 GB/T 2411-2008《塑料和硬橡胶使用硬度计测定压痕硬度(邵氏硬度)试验方法》,在邵氏硬度仪上对复合材料的硬度进行检测。

1.3.2 拉伸力学性能试验

根据 GB/T 1040-96《塑料拉伸应能试验方法》,在万能拉力试验机上对材料进行拉伸试验。拉伸试验样品尺寸为 75×4 mm,样品为 II 型式样,加持间距为 50 mm,标线距离为 20 mm。实验拉伸速度为 50 mm/min。

1.3.3 复合材料的燃烧测试

(1)垂直燃烧(UL-94)实验

按照 UL-94 美国国家标准在水平垂直燃烧测定仪上进行测试,所使用样品的尺寸为 130×13×3 mm。

(2)极限氧指数(LOI)实验

在 XYZ-75 型氧指数仪上进行燃烧测试,所使用样品尺寸规格为 100×6.5×3 mm。

1.3.4 扫描电镜(SEM)实验

利用 FEI-Q4 型 SEM,分别以 500 倍和 5 000 倍观察 LOI 测试过后复合材料表面炭层的结构和形貌,加速电压 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 硬度

材料的摩擦磨损性能受自身物理力学性能的影响较大。当材料的硬度较小时,与刚性物体接触时,真实接触面积较大,而真实接触面积的大小是决定摩擦的重要因素。EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 阻燃复合材料的用途之一可代替橡胶作为地垫等片材使用,提高复合材料的硬度,可以间接的提升复合材料的耐摩擦性能,从而可延长复合材料的使用寿命。阻燃复合材料的邵氏硬度测试结果见图 1 所示。

由图 1 可以看出,纯 EVA 材料的邵氏硬度只有 74 度。在加入 IFR 及纳米 SiO<sub>2</sub> 后,复合材料的邵氏硬度相对于纯 EVA 材料有所增加。当复合材料中 EVA 含量相同时,随着复合材料中纳米 SiO<sub>2</sub>

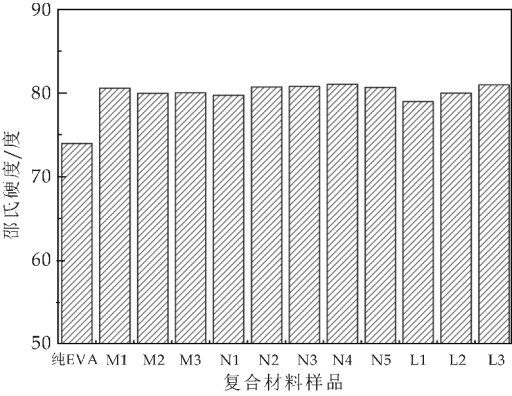


图 1 EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 阻燃复合材料邵氏硬度

与 IFR 的添加比例改变,复合材料的邵氏硬度的变化不明显。复合材料邵氏硬度的提升,使复合材料在实际生活中的应用性能得以提升。

当用 EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 阻燃复合材料制备片材进行使用时,复合材料的硬度提高,可以保证片材在与物体接触时,与物体的有效接触面积减少,从而减少片材的磨损,提高了片材的耐摩擦性能,延长片材的使用寿命。

2.2 拉伸性能

阻燃复合材料拉伸强度测试结果见图 2 所示。随着 IFR/纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入,阻燃复合材料的拉伸强度较纯 EVA 有明显下降。但在 IFR/纳米 SiO<sub>2</sub> 的总添加量一定时,随着 IFR 相对含量降低,纳米 SiO<sub>2</sub> 相对含量的增加,复合材料的拉伸强度略有上升。

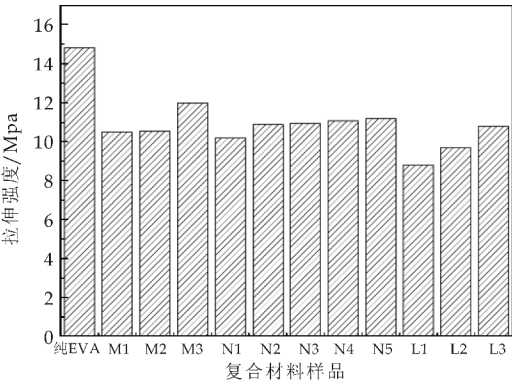


图 2 EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 阻燃复合材料拉伸强度

复合材料的力学性能有所提升可以用格里菲斯复合材料理论进行解释<sup>[16]</sup>,根据该理论,复合材料的强度可表示为:

$$\delta = (2\gamma E / nC)^{1/2} \tag{1}$$

式(1)中: $\delta$ -复合材料强度; $E$ -材料的杨氏模量; $\gamma$ -裂纹单位表面积的表面能; $C$ -有效缺陷尺寸; $n$ -自然数。

在本实验中, $C$  指的是纳米 SiO<sub>2</sub> 与聚合物界

面剥离而导致的空洞. 由于经表面改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 与 EVA 基体的相容性较好, 在 EVA 基体中具有良好的分散性, 使有效缺陷尺寸减少, 从而使复合材料的拉伸强度提升.

2.3 燃烧性能测试

本次实验中, 通过对复合材料的垂直燃烧测试 (UL-94) 和极限氧指数 (LOI) 进行测试, 对 EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 阻燃复合材料的燃烧性能进行评价. 其中, EVA 及 EVA/IFR/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合材料的 UL-94 燃烧测试结果见表 2 所示, 复合材料极限氧指数测试结果见图 3 所示.

由图 3 可知, 当 IFR/纳米 SiO<sub>2</sub> 在复合材料中的添加量分别为 15%、20% 和 25% 时, 均可以使复合材料的极限氧指数提高, 但是随着 IFR/SiO<sub>2</sub> 体系中纳米 SiO<sub>2</sub> 相对含量的逐渐增加, IFR 相对含量的逐渐减少, 复合材料的 LOI 值逐渐降低, 这是由于膨胀阻燃剂相对含量的减少, 使纳米 SiO<sub>2</sub> 在复合材料中逐步占到主导作用而不是协效作用, 导致复合材料的阻燃效果不明显, LOI 值降低. 由表 2 的 UL-94 测试结果可知, 在 IFR/纳米 SiO<sub>2</sub> 总添加量一定时, 当 IFR 的相对含量提升时, 复合材料的阻燃效果有明显的提高, 甚至可以达到 V-0 级别. 但是, 当纳米 SiO<sub>2</sub> 含量逐渐增多, 复合材料的 UL-94 等级也随之降低, 这说明, 纳米 SiO<sub>2</sub> 的大量添加对符合材料的阻燃效果有一定的影响.

同时, 通过观察阻燃复合材料在燃烧时的状态, 可以看到在添加纳米 SiO<sub>2</sub> 后, 复合材料在燃烧过程中燃烧产物的熔滴现象被明显改善.

表 2 EVA 及 EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 阻燃  
复合材料 UL-94 测试

样品名称	UL-94 等级	是否滴落	点燃垫棉
EVA	NR	YES	YES
M1	V-2	NO	NO
M2	NR	NO	NO
M3	NR	NO	NO
N1	V-1	NO	NO
N2	V-2	NO	NO
N3	V-2	NO	NO
N4	V-2	NO	NO
N5	NR	NO	NO
L1	V-0	NO	NO
L2	V-1	NO	NO
L3	V-2	NO	NO

结合 2.1 及 2.2 对阻燃复合材料的硬度和拉伸力学性能的实验, 综合考虑, 以不影响阻燃复合材料的力学性能为基础, 考虑阻燃复合材料的阻燃效果, 可以得出 IFR/纳米 SiO<sub>2</sub> 的添加质量分数为 25% 时, 其中 IFR 占到 19%, 纳米 SiO<sub>2</sub> 占到 6%,

使得所制阻燃复合材料的力学性能及燃烧综合性能最优.

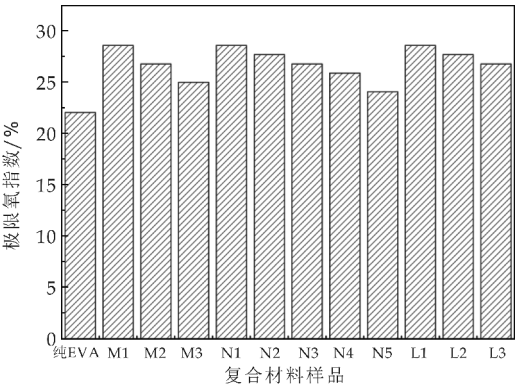


图 3 EVA / 纳米 SiO<sub>2</sub> 复合阻燃  
材料极限氧指数

2.4 SEM 分析

通过观察在经 LOI 测试后复合材料表面所形成的炭层, 对复合材料在燃烧时的阻燃原理进行探究. EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 阻燃复合材料燃烧后炭层 SEM 照片如图 4 所示.

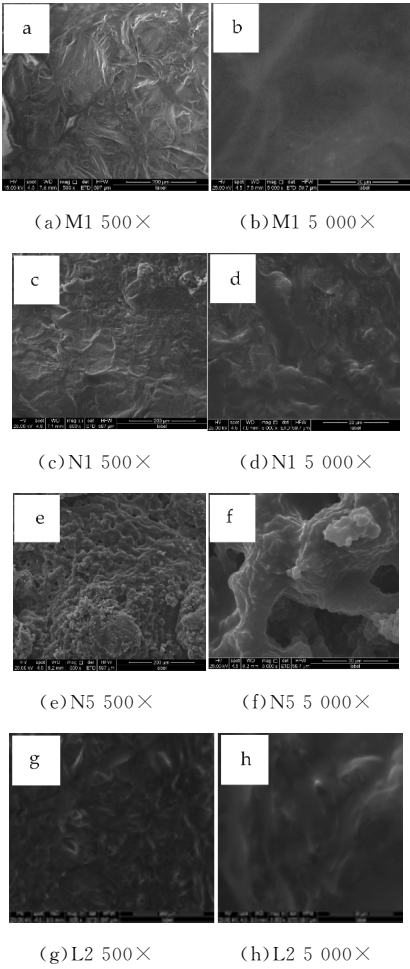


图 4 EVA/纳米 SiO<sub>2</sub> 阻燃复合  
材料燃烧后炭层 SEM 照片

由图 4(a)可见,当放大倍数为 500 倍时,可以看到复合材料燃烧后所形成的炭层表面非常致密.当对炭层放大至 5 000 倍时,即图 4(b)所示,可以看到炭层表面结构致密没有明显的炭孔的出现.

由图 4(c)可见,在对燃烧后的炭层放大 500 倍时,可以看到炭层表面致密,有褶皱不够平滑.对炭层继续放大至 5 000 倍,即图 4(d)所示,炭层无明显的炭孔,炭层表面没有出现明显的裂缝.降低复合材料中 IFR 相对含量,提高纳米  $\text{SiO}_2$  相对含量,由图 4(e)、(f)可以看出,燃烧后形成的炭层有明显的炭孔出现,且炭层表面不平整,有许多颗粒包覆在表面.对局部进行 5 000 倍放大观察,可以清晰看到表面炭孔深邃且贯通.

对 L2 燃烧后的炭层放大 500 倍及 5 000 倍进行观察,如图 4(g)和图 4(h)所示.燃烧后所形成的炭层,连续性强,并且可以清晰地看到表面没有缝隙,可以有效的隔绝空气与复合材料的进一步接触,可以明显提高阻燃效果.

通过 SEM 对复合材料 N1, N5 的观察发现,当复合材料中 IFR/纳米  $\text{SiO}_2$  的总添加量一定时,随着 IFR 相对含量的减少,纳米  $\text{SiO}_2$  相对含量的增多,复合材料燃烧后表面的炭层由致密平滑变得稀松粗糙,不能有效阻隔空气与复合材料的接触,对复合材料的阻燃效果有较大影响.

在复合材料燃烧过程中,IFR 中的 APP 分解生成氨和酸性物质(聚磷酸或聚偏磷酸),生成的氨作为气源,生成的酸作为强脱水剂.一方面可以使复合材料脱水炭化,从而形成炭层阻碍复合材料燃烧时的挥发成分与氧气进一步接触.另一方面可以使 PER 在酸性物质的催化下发生分子内脱水,伴随着温度的进一步上升,进一步发生脱水、炭化等化学反应.反应过程中生成的水蒸气和不燃性气体使炭层发生膨胀,阻止了热量的蔓延,从而阻止了燃烧的进一步扩散<sup>[17]</sup>.

结合 SEM 的分析结果,对添加了纳米  $\text{SiO}_2$  的复合材料的阻燃机理进行推测.从图 4(e)中,可以清楚的看到纳米  $\text{SiO}_2$  燃烧后形成的炭粒分布在燃烧后形成的炭层表面,对局部放大 5000 倍后,即图 4(f)所示,可以清晰地看到炭孔的深处存在有纳米  $\text{SiO}_2$  形成的炭粒,证明纳米  $\text{SiO}_2$  在基体中具有良好的分散性.在大量添加纳米  $\text{SiO}_2$  后,虽然复合材料的阻燃性能略显下降,但由于纳米  $\text{SiO}_2$  良好的分散性,复合材料在燃烧过程中的熔滴现象得以改善,这是由于在燃烧过程中纳米  $\text{SiO}_2$  燃烧形

成的残炭连接成了网状结构保护层,同时在高温条件下高聚物的熔体粘度提高,从而改善了复合材料的熔滴.

### 3 结论

(1) IFR/纳米  $\text{SiO}_2$  的加入可以增强复合材料的硬度. IFR/纳米  $\text{SiO}_2$  的加入对材料的拉伸力学性能有所影响.但是在总添加量一定的情况下,随着 IFR 相对含量的减少,纳米  $\text{SiO}_2$  相对含量的增多,复合材料的拉伸性能有明显提升.

(2) 复合材料燃烧时,纳米  $\text{SiO}_2$  在复合材料表面成炭,改善复合材料燃烧时的融滴现象, IFR 中的酸源、气源及碳源相互作用,提高复合材料的阻燃效果.

(3) 当纳米  $\text{SiO}_2$  及 IFR 的总添加量为 25%,且纳米  $\text{SiO}_2$  添加量为 6%时,复合材料的拉伸力学及阻燃性能的综合性能最优.

### 参考文献

- [1] 郑家房,桑永.阻燃 EVA 材料的研制[J].塑料科技,1999,37(4):33-34.
- [2] Zanetti M, Camion G, Thomann R, et al. Synthesis and thermal behavior of layered silicate-EVA nanocomposites[J]. Polymer, 2001, 42(10): 4 501-4 507.
- [3] 贾贺,李斌,李艳涛,等.膨胀阻燃剂对 EVA 阻燃和力学性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2009,25(9):109-112.
- [4] 虞鑫海,陈旭,徐永芬,等.新型阻燃型乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的研制[J].绝缘材料,2010,43(2):1-8.
- [5] 袁源.超细氢氧化镁的表面改性及阻燃 EVA 的实验研究[D].北京:清华大学,2011.
- [6] Feng C M, Liang M Y, Chen W J, et al. Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant EVA composite with efficient charring agent[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113(5): 266-273.
- [7] Zhang J, Hereid J, Hagen M, et al. Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardants of a polymer blend of EVA and LDPE[J]. Fire Safety Journal, 2009, 44(4): 504-513.
- [8] 刘东发,李叶添,潘永红,等.一种新型有机硼阻燃剂及其阻燃 EVA 材料的研究[J].塑料科技,2006,44(3):93-97.
- [9] 陈志杰,郑玉雯,张延兵,等.无卤阻燃乙烯-醋酸乙烯酯共聚物泡沫复合材料的制备及性能表征[J].复合材料学报,2015,32(3):649-655.
- [10] 李小云,王正洲,梁好均.三聚氰胺磷酸盐和季戊四醇在 EVA 中的阻燃研究[J].高分子材料科学与工程,2007,

- 23(1):145-148.
- [11] 蔡晓霞,王德义,彭华乔,等. 聚磷酸铵/膨胀石墨协同阻燃 EVA 的阻燃机理[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(1):109-112.
- [12] 杨 森,王少会,熊 伟,等. 无机填料的表面改性研究进展[J]. 现代塑料加工应用,2006,18(5):53-56.
- [13] Beyer G. Nanocomposites a new class of flame retardants [J]. *Plastics Additives and Compounding*,2009,5(1):16-21.
- [14] Cardenas M A,Garcia Lopez D,Gobernado Mitre I,et al. Mechanical and fire retardant properties of EVA/Clay/ATH nanocomposites-effect of particle size and surface treatment of ATH filler[J]. *Polymer Degradation and Stability*,2008,93(11):2 032-2 097.
- [15] 李红姬,张万喜,孙国恩,等. 乙烯醋酸乙烯酯共聚物与纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒复合物的制备方法研究[J]. 功能材料,2006,37(7):145-148.
- [16] 李红姬. 纳米无机物改性 EVA、LLDPE 及其共混物的研究[D]. 吉林:吉林大学,2006.
- [17] 夏 英,蹇锡高,刘俊龙,等. 聚磷酸铵/季戊四醇复合膨胀型阻燃剂阻燃 ABS 的研究[J]. 中国塑料,2005,19(5):39-42.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 27 页)

- [2] Sang Y,Li F,Gu Q,et al. Heavy metal-contaminated groundwater treatment by a novel nanofiber membrane [J]. *Desalination*,2008,223(1-3):349-360.
- [3] Huang G,Liu F,Yang Y,et al. Ammonium nitrogen contaminated groundwater remediation by a sequential three-zone permeable reactive barrier (multibarrier) with oxygen-releasing compound (ORC)/clinoptilolite/spongy iron;Column studies[J]. *Environmental Science & Pollution Research*,2014,22(5):3 705-3 714.
- [4] Ahmad M,Rajapaksha A U,Lim J E,et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water:A review[J]. *Chemosphere*,2014,99(3):19-33.
- [5] Phillips D H,Nooten T V,Bastiaens L,et al. Ten year performance evaluation of a field-scale zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater [J]. *Environmental Science & Technology*,2010,44(10):3 861-3 869.
- [6] Liu H,Wang Q,Wang C,et al. Electron efficiency of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*,2013,215-216(3):90-95.
- [7] 孟凡生,王业耀,张星星. 零价铁 PRB 修复硝酸盐和铬复合污染地下水[J]. 环境科学研究,2012,25(11):1 279-1 284.
- [8] Moraci N,Calabrò P S. Heavy metals removal and hydraulic performance in zero-valent iron/pumice permeable reactive barriers [J]. *Journal of Environmental Management*,2010,91(11):2 336-2 341.
- [9] Bayer,Peter,Finkel,et al. Modelling of sequential groundwater treatment with zero valent iron and granular activated carbon[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*,2005,78(1-2):129-146.
- [10] 吴良华,舒娱琴,潘晓榕,等. 基于回归模型的道路二氧化碳排放体积分数的估算与验证[J]. 华南师范大学学报(自然科学版),2015,47(5):147-153.
- [11] 范春辉,张颖超,王家宏. 黄土区秸秆腐殖化溶解性有机质对土壤铅赋存形态的影响机制[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(11):3 146-3 150.
- [12] 范春辉,马宏瑞,花 莉. XRD 和 FTIR 对沸石合成机制的光谱学解析[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(4):1 118-1 122.
- [13] Basu T,Ghosh U C. Influence of groundwater occurring ions on the kinetics of As(III) adsorption reaction with synthetic nanostructured Fe(III)-Cr(III) mixed oxide [J]. *Desalination*,2011,266(1-3):25-32.
- [14] Wang K S,Wei M C,Peng T H,et al. Treatment and toxicity evaluation of methylene blue using electrochemical oxidation, fly ash adsorption and combined electrochemical oxidation-fly ash adsorption[J]. *Journal of Environmental Management*,2010,91(8):1 778-1 784.
- [15] An W,Jiang L,Sun J,et al. Correlation analysis of sample thickness,heat flux,and cone calorimetry test data of polystyrene foam [J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*,2015,119(1):229-238.
- [16] Zhou H M,Chai H M,Zhao J,et al. Correlation analysis between mycelial growth rate and mating type of agrocybe salicicola based on SPSS statistics[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*,2010,23(6):1 992-1 998.
- [17] Polanczyk G,De Lima M S,Horta B L,et al. The worldwide prevalence of ADHD: A systematic review and metaregression analysis[J]. *American Journal of Psychiatry*,2007,164(6):942-948.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0056-05

# 混合层对小分子有机太阳能电池性能的影响

张方辉<sup>1</sup>, 吕 晶<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西工业职业技术学院 电气工程学院, 陕西 咸阳 712000)

**摘 要:**为改善异质结小分子有机太阳能电池载流子传输特性,加入了给体材料和受体材料共蒸形成的混合层并对混合层进行了优化,研究了两种给体材料的不同掺杂浓度对器件性能的影响,采用不同掺杂比例的 CuPc 和 NPB 分别制备结构为 ITO/CuPc(20 nm)/CuPc : C<sub>60</sub>(10 nm)/C<sub>60</sub>(30 nm)/BPhen(8 nm)/Al(100 nm)和 ITO/CuPc(20 nm)/NPB : C<sub>60</sub>(10 nm)/C<sub>60</sub>(30 nm)/BPhen(8 nm)/Al(100 nm)的 7 种有机光伏器件(OPV)进行对比分析. 结果发现,混合层的加入有助于提高器件的性能. 同时,当混合层中 CuPc 掺杂浓度为 15%时所制备的器件达到最优性能,在模拟光源 AM 1.5 G,光功率 100 mW/cm<sup>2</sup> 的照射下,器件的开路电压为 0.26 V,短路电流密度为 4.22 mA/cm<sup>2</sup>,填充因子 FF 为 0.57,器件的光电转换效率提高了 71.43%.

**关键词:**混合层; OPV; 性能; 掺杂  
**中图分类号:**TM914.4      **文献标志码:**A

## Effect of mixing layer on performance of small molecule organic photovoltaic cells

ZHANG Fang-hui<sup>1</sup>, LV Jing<sup>1,2</sup>

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Electrical Engineering, Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

**Abstract:**In order to improve the carrier transmission characteristics of bulk heterojunction organic photovoltaic cells,an doping concentration system is established and investigated the influences of different doping concentration on device. Bulk heterojunction organic photovoltaic cells were fabricated with a vacuum vaporation method and characterized with J-V curve and UV-visible spectrometry. The impact of the mixing layer doping concentration on performance of bulk heterojunction organic photovoltaic cell was experimentally investigated. The results show that the OPV devices with mixing layer doped 15% CuPc will get higher short-circuit current and better performance. The cell parameters have been measured as JSC=4.22 mA/cm<sup>2</sup>,VOC=0.26 V,and FF=0.57. Power efficiency of this bulk heterojunction organic photovoltaic cells can reach approximately over 0.63% under the illumination of AM

\* 收稿日期:2016-11-09  
基金项目:国家自然科学基金项目(61076066); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目( 2011KTCQ01-09); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ09-07); 陕西科技大学自然科学基金项目(ZX09-31)  
作者简介:张方辉(1966—),男,山西曲沃人,教授,博士,研究方向:有机电致发光

1.5 G,100 mW/cm<sup>2</sup>.

**Key words:**mixing layer; OPV; performance; doping

0 引言

有机太阳能电池具有有机材料选择种类多、柔韧性好、制备工艺简单及容易制备大面积和柔性器件等优点<sup>[1-5]</sup>.有机太阳能电池的出现为人类便捷、清洁、安全地利用环境友好能源——太阳能带来了希望.而平面异质结有机太阳能电池(OPV)因为有机材料激子扩散长度短所造成器件效率低下,为了解决这一问题,Heeger 教授课题组提出了体异质结 OPV 器件<sup>[6]</sup>.体异质结 OPV 器件的激子分解界面与平面异质结 OPV 器件相比大大增多了,故而很大程度上减小了激子所需的扩散距离,从而提高了器件的能量转换效率.Zhang M 等<sup>[7]</sup>采用给体低浓度掺杂制备的聚合物体异质结有机太阳能电池,其短路电流达到 11.43 mA/cm<sup>2</sup>,能量转换效率超过了 5%.Wang P 等<sup>[8]</sup>对混合层采用梯度的方法,所制备的器件短路电流由 7.72 mA/cm<sup>2</sup> 提高到了 9.18 mA/cm<sup>2</sup>,光电转换效率提高了 25%.

为了进一步研究混合层对体异质结 OPV 器件短路电流及光电转换效率的影响,分别采用对混合层掺杂不同浓度的 CuPc 和 NPB 制备对应的 OPV 器件,通过对比分析,研究了掺杂材料及掺杂浓度对 OPV 器件的影响.

1 实验部分

1.1 实验准备

本实验所采用材料来源为:NPB 购买于吉林奥来德光电材料股份有限公司,BPhen 购买于西安瑞联近代电子材料有限责任公司,C<sub>60</sub>、CuPc 购买于西安宝莱特光电科技有限公司,Al 购买于西安化玻站,ITO 玻璃购买于深圳南玻集团(方阻为 15 Ω/sq).使用沈阳真空研究所研制的有机多功能成膜设备,器件采用真空蒸发法在压强为 6.0×10<sup>-4</sup> Pa 下制备,给体材料掺杂采用多源共蒸的方法.薄膜厚度由石英晶振仪进行测量.

实验中,首先对 ITO 玻璃进行湿法刻蚀形成所需的 ITO 图形,之后依次使用丙酮、无水乙醇和去离子水反复进行超声清洗,最后使用无尘布擦拭干净并放入红外干燥箱烘干.之后,将清洗好的 ITO 基板放入预处理室中紫外轰击 15 min,以提高 ITO 表面功函数,有利于空穴从 ITO 电极注入

到有机材料中.轰击完毕后传送至镀膜室进行蒸镀.

1.2 器件的制备

器件结构为 ITO/CuPc(20 nm)/CuPc(NPB):C<sub>60</sub>(10 nm)/C<sub>60</sub>(30 nm)/BPhen(8 nm)/Al(100 nm),结构示意图如图 1 所示.其中 CuPc、NPB 为给体材料,C<sub>60</sub> 为受体材料,BPhen 为阴极缓冲层,ITO 和 Al 分别作为器件的阳极和阴极.给体层、受体层、阴极缓冲 BPhen 层和 Al 电极层分别固定为 20 nm、30 nm、8 nm 及 100 nm.将 CuPc 以 0%、10%、15%、20% 及 NPB 以 0%、5%、10%、15% 的浓度掺杂到 10 nm 厚的受体材料 C<sub>60</sub> 中形成混合层,分别对应器件 A<sub>0</sub>、A、B、C 和 D<sub>0</sub>、D、E、F 器件的能级结构如图 2 所示<sup>[9,10]</sup>.

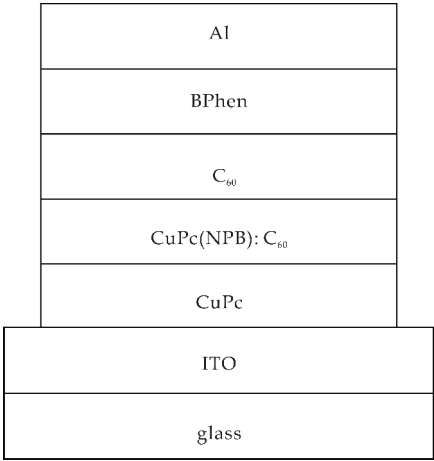


图 1 器件结构示意图

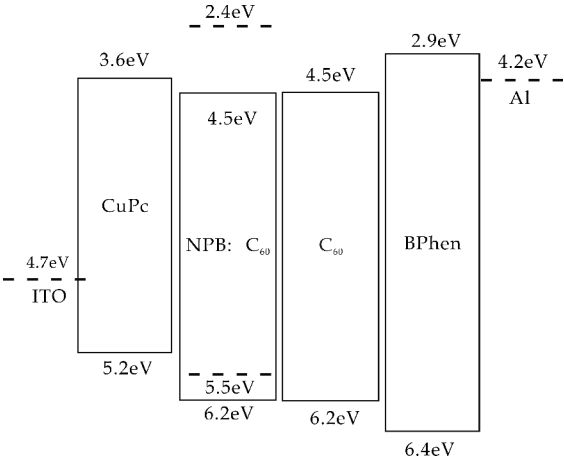


图 2 能级结构示意图

1.3 器件性能测试

器件在大气环境中、室温下进行测量.模拟光

源光谱 AM 1.5 G,光功率 100 mW/cm<sup>2</sup> 照射下,用 Keithley 2400 型可编程数字源表测试器件的电流密度-电压特性曲线、短路电流和开路电压,并根据公示计算出填充因子 FF 及光电转换效率  $\eta_P$ .

$$FF = \frac{J_{\max} \cdot V_{\max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \tag{1}$$

$$\eta_P = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \tag{2}$$

2 结果与讨论

2.1 紫外可见光谱分析

器件采用的 CuPc、C<sub>60</sub>、BPhen、C<sub>60</sub> : NPB 和 C<sub>60</sub> : CuPc 吸收层及 CuPc/CuPc : C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>/BPhen 与 CuPc/NPB : C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>/BPhen 的紫外可见光谱图如图 3 所示. 给体材料 CuPc 的吸收带位于 600 nm 至 700 nm,其中,CuPc 二聚体的吸收峰对应于  $\lambda=630$  nm 附近,CuPc 单聚体的吸收峰对应于  $\lambda=700$  nm 附近;受体材料 C<sub>60</sub>在  $\lambda=450$  nm 处有一个吸收峰,而在 550 nm 至 800 nm 处吸收率较低;有机太阳能电池的阴极修饰层需要避免对太阳光谱强吸收,BPhen 在 385 nm 附近有一处吸收峰,但是在其他波段并没有明显的吸收峰;C<sub>60</sub> : CuPc 层的吸收带结合了 CuPc 与 C<sub>60</sub>的特性,在 350 nm 至 400 nm 吸收较强,而在 400 nm 至 800 nm 吸收较弱,且基本与 C<sub>60</sub>在该区域曲线重合;C<sub>60</sub> : NPB 在 350 nm 至 550 nm 处与 C<sub>60</sub> : CuPc 曲线基本重合,但在 575 nm 至 730 nm 处略吸收略高;CuPc/CuPc : C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>/BPhen 在 350 nm 至 800 nm 吸收都较强,且在 450 nm、630 nm 及 700 nm 处有吸收峰;而 CuPc/NPB : C<sub>60</sub>/C<sub>60</sub>/BPhen 在整个紫外可见光谱区吸收都较低. 针对其吸收特性,实验中 CuPc 的掺杂浓度为 15%,NPB 的掺杂浓度为 10%.

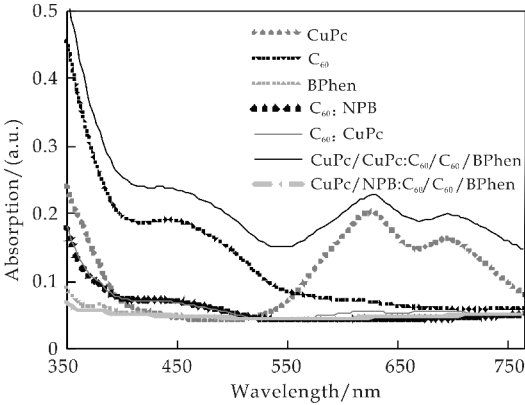


图 3 薄膜紫外可见吸收光谱

2.2 混合层掺杂 CuPc 对器件性能的影响

图 4 为将 CuPc 以 0%、10%、15%、20% 的浓度掺杂到受体材料 C<sub>60</sub>中(分别对应器件 A<sub>0</sub>、A、B、C)所获得的四组器件的电流密度-电压特性曲线. 表 1 列出了相应器件的各项性能参数.

首先,由表 1 和图 4 可以观察到,四组器件的开路电压均为 0.26 V,基本无变化,因为虽然影响有机太阳能电池开路电压的因素非常多,但最重要的影响因素是给体材料的最高占据分子轨道(the highest occupied molecular orbital,HOMO)与受体材料最低未占据分子轨道(the lowest unoccupied molecular orbital,LUMO)间的能级差<sup>[11-15]</sup>,而本实验中的四组器件虽然改变了混合层掺杂浓度,但给体材料、受体材料以及阴极缓冲层材料均相同. 其次,还可以看到器件的短路电流变化较明显. 相对于平面异质结 OPV 器件,体异质结 OPV 器件的短路电流密度均有不同程度的提高. 其中,器件 B 的短路电流密度 JSC 最高,达到了 4.22 mA/cm<sup>2</sup>.

器件 A 比器件 A<sub>0</sub> 的短路电流的提高,是因为引入了体异质结——太阳光的入射深度可以达到 100 nm,而有机半导体材料中激子的扩散距离一般只有 10 nm 左右,所以大部分光生激子没有被有效利用<sup>[16,17]</sup>. 而体异质结的引入,则在混合层中形成很多小的 D-A 界面,使产生的光生激子可以快速扩散,形成激子的分离<sup>[18,19]</sup>.

器件 B、C 比器件 A 短路电流的提高是因为形成了更多的 D-A 界面且同时使得成膜情况较为理想,同种材料分子间连续性较好,提高了电极对载流子的收集效率.

而器件 C 比器件 B 的短路电流有所降低,说明了受体材料 C<sub>60</sub> 中少量给体已经可以为激子提供足够多的分解界面,而随着掺杂浓度的增大,活性层的电子迁移率将有所降低,而电子迁移率的降低既不利于电荷的收集,也不利于电荷的解离. 短路电流的提高也造成了器件填充因子和光电转换效率的相应提高.

表 1 器件在光照下的性能参数

Device	V <sub>oc</sub> /V	J <sub>sc</sub> /(mA · cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta_P$ /%
A <sub>0</sub>	0.26	1.45	0.47	0.18
A	0.26	3.60	0.47	0.44
B	0.26	4.22	0.57	0.63
C	0.26	3.87	0.53	0.53

由图 4 及表 1 所得出的数据结果确定,混合层中 CuPc 的掺杂浓度为 15%时器件性能最优. 图 5

为混合层掺杂 15%CuPc 的器件的电压-电流密度特性曲线,器件结构为 ITO/CuPc(20 nm)/15% CuPc : C<sub>60</sub>(10 nm)/C<sub>60</sub>(30 nm)/BPhen(8 nm)/Al(100 nm)。

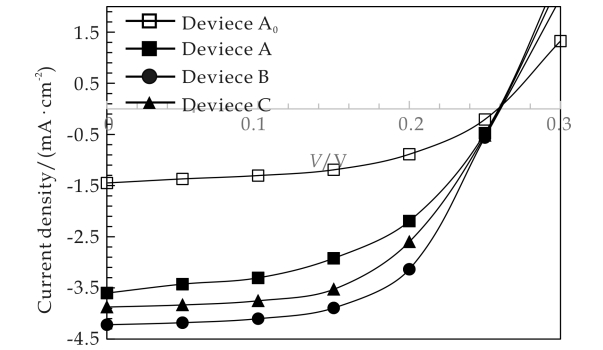


图 4 器件电压-电流密度特性曲线

由图 5 可以看出,优化后器件的光暗性能对比。优化后的器件短路电流密度  $J_{sc}=4.22\text{ mA/cm}^2$ ,开路电压  $V_{oc}=0.26\text{ V}$ ,填充因子  $FF=0.57$ ,光电转换效率  $\eta_p=0.63\%$ 。光电转换效率比平面异质结器件 A 提高了 71.43%。有机太阳能电池的光伏特效应分为四个过程:激子的产生、激子的传输、激子的分离以及载流子的收集。 $\eta_p$  的提高归因于体异质结的引入使得激子到达异质结界面后,在内建电场的驱动下分离成自由电子与空穴的效率以及电极对载流子收集效率的提高。由光电转换效率的公式可知, $\eta_p$  为器件功率最大值  $P_{max}$  与太阳光的入射功率  $P_{in}$  的比值,而体异质结电池虽然较对比器件开路电压没有提高,但短路电流有较明显增长,故  $P_{max}$  的提高导致了  $\eta_p$  的提高。

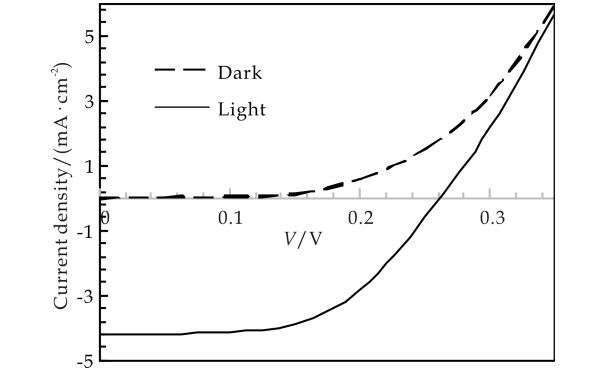


图 5 器件光暗对比的电压-电流密度特性曲线

2.3 混合层掺杂 NPB 对器件性能的影响

又采用生长温度较低、生长速率易控制的有机材料 NPB 作为掺杂材料进行了第二组实验,将 NPB 以 0%、5%、10%、15% 的浓度掺杂到受体材料 C<sub>60</sub> 中(分别对应器件 D<sub>0</sub>、D、E、F),所得四组器

件的电流密度-电压特性曲线如图 6 所示。表 2 列出了相应器件的各项性能参数。

首先,由表 2 和图 6 可以观察到,4 组器件的开路电压基本无变化,均在 0.26 V 左右,说明虽然改变了混合层的掺杂材料,但因掺杂浓度较低,对器件的开路电压基本无影响。其次,还可以看出器件的短路电流变化较明显。同第一组器件一样,体异质结 OPV 器件的短路电流密度比平面异质结 OPV 器件均有不同程度的提高。其中,短路电流密度  $J_{sc}$  达到最高 3.03 mA/cm<sup>2</sup> 为器件 E。两组实验中所获最大短路电流密度的器件 E 和器件 B 对比可以看出,器件 E 的电流密度略低。同时,器件 E 的掺杂浓度也低于器件 B,这是因为和激子解离密切相关的给体材料 NPB 与 CuPc 的 HOMO 能级不同。

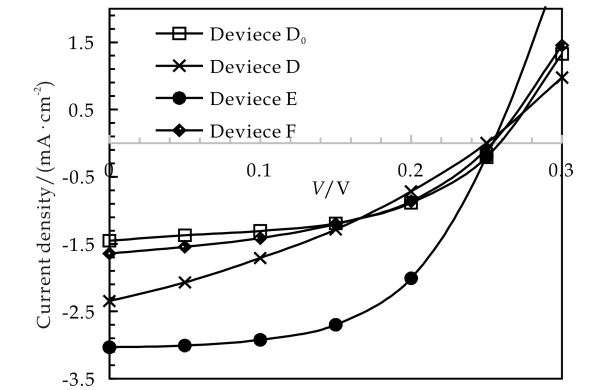


图 6 器件电压-电流密度特性曲线

表 2 器件在光照下的性能参数

Device	$V_{oc}/V$	$J_{sc}$ /( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$FF$	$\eta_p/\%$
D <sub>0</sub>	0.26	1.45	0.47	0.18
D	0.25	2.35	0.31	0.19
E	0.26	3.03	0.51	0.40
F	0.26	1.64	0.42	0.18

由表 2 所得出的数据结果确定,混合层中 NPB 的掺杂浓度为 10% 时器件性能最优。图 7 为混合层掺杂 10%NPB 的器件的电流与电压特性,器件结构为 ITO/CuPc(20 nm)/10% NPB : C<sub>60</sub>(10 nm)/C<sub>60</sub>(30 nm)/BPhen(8 nm)/Al(100 nm)。由图 7 可以看出,优化后器件的光暗性能对比,器件的短路电流密度  $J_{sc}=3.03\text{ mA/cm}^2$ ,开路电压  $V_{oc}=0.26\text{ V}$ ,填充因子  $FF=0.51$ ,光电转换效率  $\eta_p=0.40\%$ 。光电转换效率比对比器件 A 提高了 55%。光电转换效率  $\eta_p$  的提高是因为添加了混合层后 OPV 器件的激子分离效率及电极对载流子的收集效率都有所提高,器件的短路电流也有较大提高。

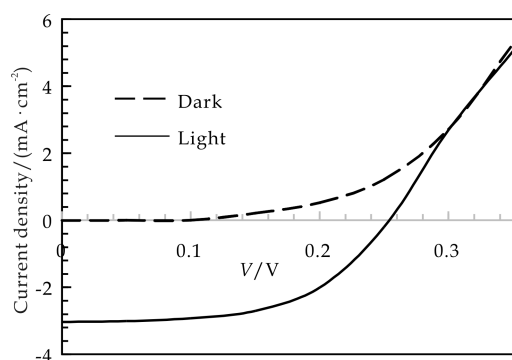


图 7 器件光暗对比的电压-电流  
密度特性曲线

### 3 结论

分别采用了两种给体材料不同浓度掺杂的方法,将给体材料 CuPc 及 NPB 掺杂到受体材料 C<sub>60</sub> 中形成混合层,并制备了相应的器件.与平面异质结 OPV 器件相比较,增加混合层的体异质结器件提高了激子的分离效率及电极对载流子的收集效率,从而得到光电转换效率更高的器件;相比于混合层掺杂 NPB 的器件,掺杂 CuPc 的器件所获得的光电转换效率较高.所制备的最优器件在模拟光源 AM 1.5G、光功率 100 mW/cm<sup>2</sup> 的照射下,器件的开路电压为 0.26 V,短路电流密度为 4.22 mA/cm<sup>2</sup>,填充因子为 0.57,光电转换效率为 0.63%.

### 参考文献

- [1] 朱键卓,杜会静,苏子生,等.载流子迁移率对有机太阳能电池性能影响的模拟研究[J].发光学报,2013,34(4):463-468.
- [2] 李卫民,郭金川,周彬.溶剂挥发时间对体异质结有机太阳能电池复合特性的影响[J].发光学报,2015,36(4):437-442.
- [3] 陈云龙,郑加金,蒋宇宏.镀膜法改善有机薄膜太阳能电池光学性能[J].发光学报,2014,35(6):710-716.
- [4] Kotlarski J D, Blom P W M, Koster L, et al. Combined optical and electrical modeling of polymer: Fullerene bulk heterojunction solar cells[J]. J. Appl. Phys., 2008, 103(8):502-507.
- [5] 白昱,郭晓阳,刘星元.利用蛾眼结构提高有机太阳能电池光吸收效率的理论研究[J].发光学报,2015,36(5):539-544.
- [6] Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic

cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions[J]. Science, 1995, 207: 1 789-1 791.

- [7] Zhang M, Wang H, Tian H, et al. Bulk heterojunction photovoltaic cells with low donor concentration[J]. Adv. Mater., 2011, 23(42): 4 960-4 964.
- [8] Wang P, Guo R D, Chen Y, et al. Influence of gradient doping on photoelectric conversion efficiency of organic photovoltaic devices[J]. Acta Phys. Sin., 2013, 62(8): 531-536.
- [9] Mulani S, Xiao M, Wang S J, et al. Structure properties of a highly luminescent yellow emitting material for OLED and its application[J]. RSC Adv., 2013, 3(1): 215-220.
- [10] Gebeyehu D, Maennig B, Drechsel J, et al. Bulk-heterojunction photovoltaic devices based on donor-acceptor organic small molecule blends[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 79(1): 81-92.
- [11] Wojcik M, Michalak P, Tachiya M. Geminate electron-hole recombination in organic solids in the presence of a donor-acceptor heterojunction [J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 69(16): 162 102-162 105.
- [12] Wojcik M, Tachiya M. Long-time decay kinetics of geminate electron-hole pairs in onor-acceptor heterojunction systems[J]. Chem. Phy. Lett., 2012, 537: 58-61.
- [13] Haugeneder A, Neges M, Kallinger C, et al. Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures [J]. Physical Review B, 1999, 59(23): 346-351.
- [14] Chen L M, Xu Z, Hong Z R, et al. Interface investigation and engineering-achieving high performance polymer photovoltaic devices[J]. J. Mater. Chem., 2010, 20: 2 575-2 598.
- [15] Huang J, Yu J S, Guan Z Q, et al. Improvement in open circuit voltage of organic solar cells by inserting a thin phosphorescent iridium complex layer[J]. Appl. Phys. Lett., 2010, 97(14): 143 301-143 303.
- [16] He Y, Chen H Y, Hou J, et al. Indene-C<sub>60</sub> bisadduct: A new acceptor for high-performance polymer solar cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(4): 1 377-1 382.
- [17] Kippelen B, Bredas J L. Organic photovoltaics [J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(3): 251-261.
- [18] Peumans P, Uchida S, Forrest S R. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films[J]. Nature, 2003, 425: 158-162.
- [19] Mutolo K L, Mayo E I, Rand B P, et al. Enhanced open-circuit voltage in subphthalocyanine/C<sub>60</sub> organic photovoltaic cells[J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128(25): 8 108-8 109.

【责任编辑:陈佳】



\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0061-05

# 镁掺杂羟基磷灰石的制备及其生物活性研究

赵雪妮, 王婉英, 王旭东, 张 靖, 张 黎, 何富珍, 杨建军

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用水热合成法制备了镁掺杂羟基磷灰石,研究了不同 Mg 掺杂含量对羟基磷灰石生物活性的影响.对镁掺杂羟基磷灰石的物相成分、元素组成、官能团以及 SBF 浸泡后的形貌进行了表征.结果表明,镁的掺杂可以极大地提高羟基磷灰石的生物活性,当钙镁的理论原子比达到 1:1 时,样品表面生成了大量的磷灰石,随着镁含量的增大,镁掺杂羟基磷灰石的生物活性随之提高.镁掺杂羟基磷灰石的研究为人工骨材料的临床应用奠定理论和应用基础.

**关键词:**掺杂; 镁; 纳米羟基磷灰石; 生物活性陶瓷材料; 生物活性

**中图分类号:**TQ174.1

**文献标志码:**A

## Study on preparation and bioactivity of magnesium doped hydroxyapatite

ZHAO Xue-ni, WANG Wan-ying, WANG Xu-dong, ZHANG Jing,  
ZHANG Li, HE Fu-zhen, YANG Jian-jun

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

**Abstract:** Magnesium doped hydroxyapatite was prepared by hydrothermal synthesis method, and the effect of doping different content of magnesium on the hydroxyapatite biological activity was studied. The phase composition, element composition, functional group and morphology after SBF soaked of magnesium doped hydroxyapatite were characterized. The results show that magnesium doping can greatly improve the biological activity of hydroxyapatite. When the theory of calcium and magnesium atom ratio reached 1:1, a large amount of apatite was formed on the sample surface, and with the increase of magnerium content, the biological activity of magnesium doped hydroxyapatite is improved. The study of Mg doped hydroxyapatite build the foundation of theory and application for the clinical application of artificial bone materials.

**Key words:** doped; magnesium; nanohydroxyapatite; bioactive ceramic materials; bioactivity

\* 收稿日期:2016-12-17

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51072107); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6233); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1349); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP 201208); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-09); 陕西科技大学校级大学生创新创业训练计划项目(025)

**作者简介:**赵雪妮(1974—),女,陕西西安人,教授,博士,研究方向:生物复合材料

0 引言

羟基磷灰石( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HA)是人体硬组织的主要无机成分,是由氟离子、碳酸根离子部分取代羟基和钠、镁、钙等金属离子形成的固溶体. HA 具有优良的生物相容性和生物活性,植入人体后在短时间内能诱导骨组织在其表面生长,并与骨组织形成良好的化学键合,是一种有巨大利用潜质的生物材料,在生物医用材料产业中占有重要的地位<sup>[1,2]</sup>. 但纯 HA 的性能并不能完全匹配人骨的性能,在临床应用时受到一定的限制. 通过不同离子对 HA 进行掺杂改性,可以在一定程度上影响 HA 的生物活性、热稳定性及烧结性能<sup>[3-9]</sup>.

镁(Mg)是一种具有生物磷灰石伴生的元素. 如果骨骼代谢时镁元素缺乏,则会导致骨生长停止、成骨细胞活性下降,造成骨量减少及骨脆性. 将 Mg 离子掺入 HA 会对其晶体结构、生物活性等造成改变. Kim 等<sup>[10]</sup>制备的 Si-Mg 共同掺杂的 HA 与纯 HA 相比,表现出了更好的生物活性. Arul 等<sup>[11]</sup>采用湿化学法制备了 Mg 掺杂 HA,增强了材料的体外生物活性,有利于植入人体时成骨细胞的增殖. 根据近年来的研究表明, Mg 的掺杂对于羟基磷灰石的生物活性有明显的提高作用.

本研究以磷酸氢二铵、四水合硝酸钙、六水合硝酸镁和氨水等为原料,通过水热合成法制备 Mg 掺杂 HA(Mg-HA),同时研究了掺杂 Mg 离子,以及不同 Mg 的掺杂含量对 HA 生物活性的影响.

1 实验部分

1.1 原料

四水合硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , AR),磷酸氢二铵( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , AR),六水合硝酸镁( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , AR),氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ , AR)国药集团化学试剂有限公司.

1.2 制备方法

采用水热合成法制备 Mg-HA,配制浓度为 0.1 mol/L 的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液, 0.167 mol/L 的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶液,和 0.1 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液. 假定 Mg 离子取代 HA 晶格中的 Ca 离子,以  $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P} = 1.667$ ,以及  $\text{Ca}_{10-x}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  为基本, x 分别取 0.5、1、2、5 的比例,计算各原料用量,并命名为 0.5 Mg-HA、1 Mg-HA、2 Mg-HA、5 Mg-HA. 将 Mg

$(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液缓慢倒入  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶液中,搅拌 15 min 后,再加入 0.1 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液搅拌 30 min,而后采用氨水调节  $\text{pH} = 10$ . 将混合溶液转移至四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜,在 160 °C 下保温 24 h,冷却至室温后,将溶液抽滤,并用去离子水和乙醇反复清洗沉淀产物,然后在 80 °C 的烘箱中干燥 4 h,研磨后得到不同掺杂含量的 Mg-HA 粉体. 将粉体进行压坯处理,而后进行体外模拟体液浸泡实验.

体外模拟体液浸泡实验可以分析和评价 HA 在模拟人体条件下的性能. SBF 的原理是人工合成的材料在植入人体后能够通过表层形成磷灰石层来与骨骼连接,从而模拟天然骨组织的形成过程<sup>[12]</sup>. 模拟体液组成配制如表 1 所示. 将样品浸泡于定量 SBF 液中,密封后放置于 37 °C 的恒温箱中,每天更换 SBF 溶液,分别于 1、3、7 天取样.

表 1 模拟体液的离子浓度 (mmol/L)

$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
142	5	1.5	2.5	147.8	4.2	1	0.5

1.3 样品性能表征

采用 X 射线衍射仪 (D/max2200/PC, 日本 Rigaku 公司)对所制备的样品进行物相分析,采用能谱仪进行样品成分的测定,采用傅里叶变换红外光谱仪 (EQUINOX-55, 德国布鲁克 Bruker 公司)进行化学基团的分析,采用扫描电镜 (JSM-6460, 日本 JEOL 公司)观察样品微观形貌. 采用体外模拟体液浸泡的方式来验证样品的生物活性.

2 结果与讨论

2.1 Mg-HA 的 XRD 分析

图 1 为通过水热合成法合成制备的 Mg-HA 的 XRD 图. 从图 1 中 XRD 的衍射峰可以看出, HA 的特征衍射峰均出现,依次出现以下晶面: (100)、(002)、(102)、(210)、(211)、(112) (300)、(202)、(310)、(222)、(312)、(213)和 (004). 与纯 HA 衍射峰比较 (PDF No. 09-0432), Mg-HA 的晶面衍射峰位向大角度方向偏移,其原因可能是由于 Mg 离子半径小于 Ca 离子半径,掺杂后引起晶格畸变,引起面间距变小,根据布拉格方程  $\lambda = 2d\sin\theta$ ,当 X 射线的波长不变的时候, d 变小,则  $\theta$  会变大,从而造成了衍射角向大角度偏移.

2.2 Mg-HA 的 EDS 分析

采用 EDS 对样品的元素及其摩尔比进行测试

与计算,图 2 和表 2 为测试与计算结果. 从图 2 可以发现,HA 中所具有的元素在结果中均存在,同时又有 Mg 元素出现. 这表明 Mg 离子成功地通过水热合成法掺杂进入了 HA 中. 表 2 为样品 Mg-HA 的相关元素的摩尔比,与 HA 中的钙磷比接近,但 Ca 元素含量较天然羟基磷灰石仍偏少,属于缺钙羟基磷灰石.

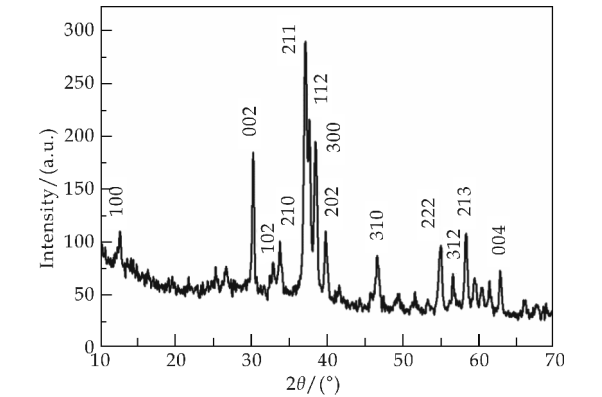


图 1 Mg-HA 的 XRD 图

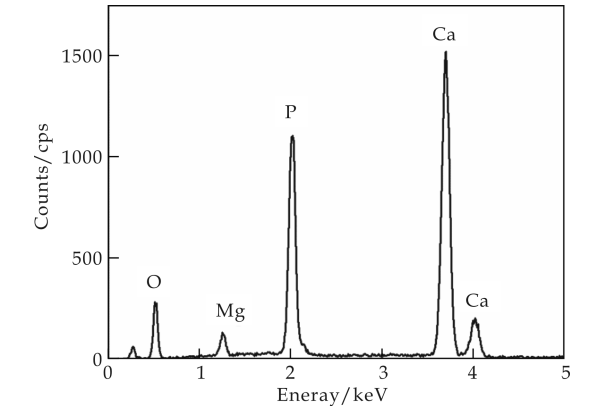


图 2 Mg-HA 的 EDS 图

表 2 Mg-HA 的元素摩尔比	
样品	Mg-HA
Ca/P molar ratio	1.352 8
Mg/(Ca+Mg) molar ratio	0.219 4
(Mg+Ca)/P molar ratio	1.381 8

2.3 Mg-HA 的 FTIR 分析

对 Mg-HA 进行红外分析,图 3 为测试结果. 从图 3 可以看出,在  $566\text{ cm}^{-1}$ 、 $771\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,035\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征吸收峰,在  $3\,419\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{OH}^{-}$  的特征吸收峰<sup>[8]</sup>. 而在  $1\,641\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{COOH}$  的特征吸收峰,这可能是由于在制备过程中  $\text{CO}_2$  的进入造成了碳酸羟基磷灰石的形成<sup>[13]</sup>. 这些结果说明,与纯 HA 相比,在掺杂 Mg 离子后对于制备的样品成分没有发生根本性的改变.

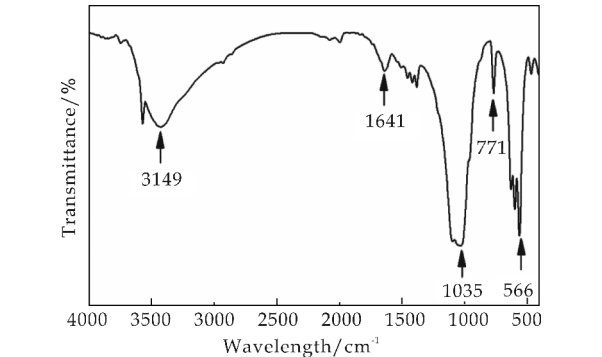


图 3 Mg-HA 的 FTIR 图

2.4 Mg 掺杂对 HA 生物活性的影响

图 4 为 Mg 掺杂 HA 在 SBF 中浸泡 1 天和 7 天后的 SEM 图. 在图 4 中,(a)、(b)为在 SBF 中浸泡 1 天的纯 HA,(c)、(d)为浸泡 7 天的 c 纯 HA;(e)、(f)为在 SBF 中浸泡 1 天的 Mg-HA,(g)、(h)为浸泡 7 天的 Mg-HA. 通过对比可以发现,纯 HA 表面有少量的白色小颗粒沉淀物,而 Mg-HA 表面则有大量的白色小颗粒沉淀均匀分布在样品表面,并且表面更为平整致密,晶粒尺寸均匀. 对比 Arul 等<sup>[11]</sup>采用微波合成法制备的 Mg 掺杂 HA,同等掺杂量下本文中制备的 Mg-HA 表面有更多磷灰石的沉积生成.

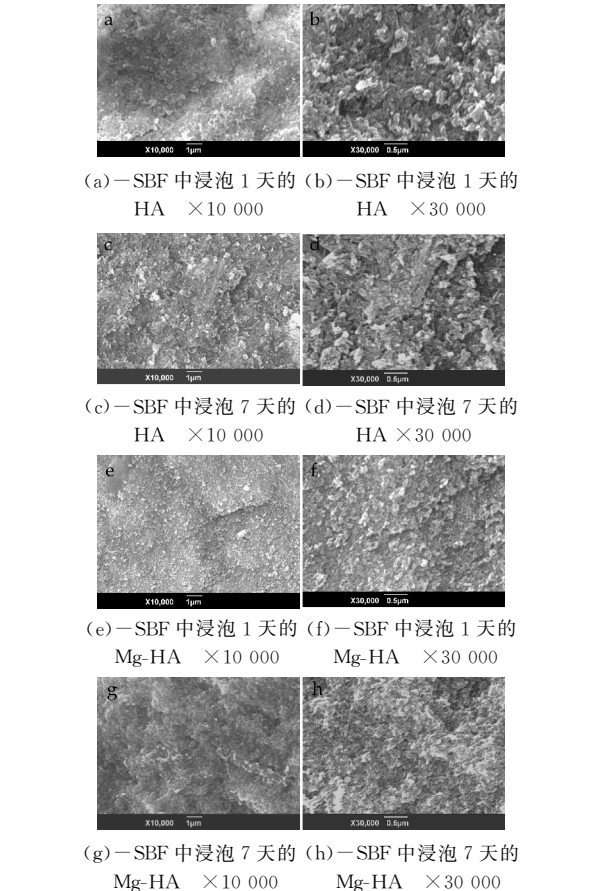


图 4 Mg 掺杂 nHA 在 SBF 浸泡后的 SEM 图

在图 4(g)、(h)中,经过 7 天 SBF 浸泡的 Mg-HA 样品表面,相较于纯 HA(图 4(c)、(d))可以发现,在其表面形成了一层致密均匀的磷灰石,同时形貌更加规则,晶粒大小均匀,可能是由于随着时间的延长其结晶性得到了提高.这表明通过水热合成法在 HA 中掺杂 Mg 离子,可以使 HA 的生物活性得到提高,更有效地诱导其表面成骨,从而获得更好的生物相容性.

2.5 不同 Mg 掺杂含量对生物活性的影响

图 5 为不同 Mg 掺杂含量的 HA 在 SBF 中分别浸泡 1、3、7 天后的 SEM 图.从图 5 可以发现,随着 Mg 掺杂含量的提高,样品表面的磷灰石在相同

时间内沉积的越来越多.通过观察图 5(a)~(c)、(d)~(f)、(g)~(i)、(j)~(l)中相同掺杂含量、不同浸泡时间的样品可以发现,在 SBF 中浸泡的第 1 天内样品表面形成了很多磷灰石晶核,随着时间的延长,磷灰石成核点逐渐长大,形成晶粒细小均匀且致密的磷灰石,完全附着满了样品表面.这些现象可能是由于 Mg 离子在样品表面溶解度增大,HA 表面的负离子基团增多,如  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{OH}^-$ ,从而可以吸引更多的正离子来形成磷酸钙,形成更多磷灰石的成核点,促进其生成,从而提高其生物活性<sup>[11]</sup>.

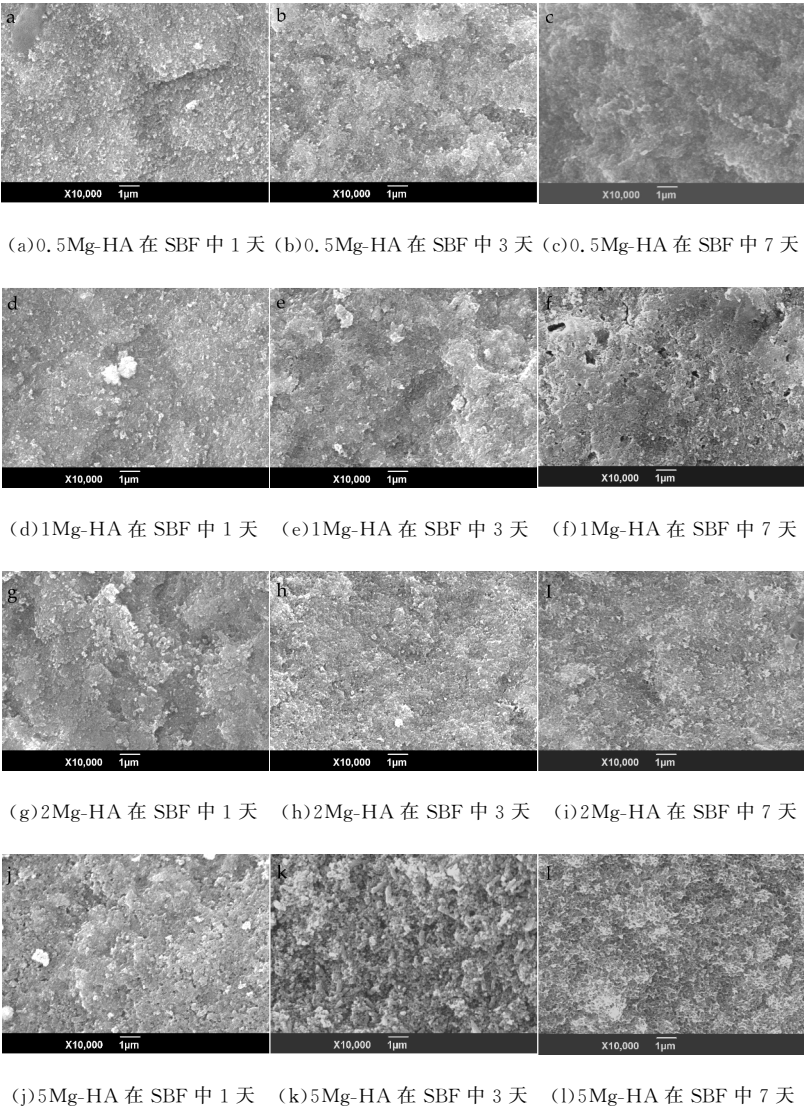


图 5 不同 Mg 掺杂含量的 HA 在 SBF 浸泡后的 SEM

在 SBF 中浸泡沉积 1 天的 2Mg-HA(图 5(g))与沉积 7 天的 0.5Mg-HA(图 5(c))相似,形成了致密均匀的磷灰石层;而沉积 1 天的 5Mg-HA(图 5(j))与其他文献中沉积 14 天的 HA 情况相近,表

面有较多的磷灰石晶核生成,同时又已经沉积了一定结晶性较好的磷灰石<sup>[5]</sup>.观察不同掺杂含量、相同浸泡天数的样品,发现随着 Mg 掺杂含量的提升,样品表面的白色颗粒沉淀逐渐增多变大,这说

明 Mg 掺杂量的增多可以极大地促进磷灰石在样品表面的形核. 随着时间的增加, 磷灰石晶核长大同时又有新的晶核生成, 在经过 7 天 SBF 浸泡的不同 Mg 含量的样品均呈现出了致密平整的磷灰石层, 特别是 5Mg-HA 出现了鳞片状的磷灰石形貌, 表明在其表面形成了结晶性优良的磷灰石, 能使植入体获得更好的生物相容性. 由此可以说明, 随着 Mg 掺杂含量的提升, 可以促进 HA 诱导磷灰石生成的能力, 提高 HA 的生物活性, 从而改善在植入时出现的排异现象, 使人工骨植入体更好地与人体相结合.

3 结论

- (1) 采用水热合成法制备了 Mg-HA, Mg 的掺杂引起了 HA 晶格发生了畸变, 同时降低了 HA 的结晶度.
- (2) 相较于纯 HA, Mg-HA 的生物活性得到了提高. 并且 Mg-HA 的生物活性随着 Mg 掺杂含量的增加而越高.

参考文献

[1] Sadat Shojai Mehdi, Khorasani Mohammad Taghi, Dinpanah Khoshdargi Ehsan, et al. Cheminform abstract: Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures [J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9 (8): 7 591-7 621.

[2] Wang X, Zhao X, Wang W, et al. Controllable preparation of a nano-hydroxyapatite coating on carbon fibers by electrochemical deposition and chemical treatment[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2016, 63: 96-105.

[3] Cacciotti Ilaria, Bianco Alessandra, Lombardi Mariangela, et al. Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behaviour[J]. Jour-

nal of the European Ceramic Society, 2009, 29(14): 2 969-2 978.

[4] Laurencin Danielle, Almora Barrios Neyvis, Leeuw Nora H. D E, et al. Magnesium incorporation into hydroxyapatite[J]. Biomaterials, 2011, 32(7): 1 826-1 837.

[5] Kim Tae Wan, Lee Hyeong Shin, Kim Dong Hyun, et al. In situ synthesis of magnesium-substituted biphasic calcium phosphate and in vitro biodegradation[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(9): 2 506-2 512.

[6] Alshemary Ammar Z, Akram Muhammed, Goh Yi Fan, et al. Synthesis, characterization, in vitro bioactivity and antimicrobial activity of magnesium and nickel doped silicate hydroxyapatite[J]. Ceramics International, 2015, 41 (9): 11 886-11 898.

[7] Zhao Z, Espanol M, Guillem Marti J, et al. Ion-doping as a strategy to modulate hydroxyapatite nanoparticle internalization[J]. Nanoscale, 2016, 8(3): 1 595-1 607.

[8] 倪昕晔, 李爱军, 白瑞成, 等. 掺镁羟基磷灰石涂层在碳/碳复合材料表面的制备[J]. 材料研究学报, 2015, 29(11): 853-859.

[9] 赵俊锋, 查佳晨, 韦 波, 等. 水热法制备掺锶羟基磷灰石及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 41(12): 149-151.

[10] Kim S. R., Lee J. H., Kim Y. T., et al. Synthesis of Si, Mg substituted hydroxyapatites and their sintering behaviors [J]. Biomaterials, 2003, 24(8): 1 389-1 398.

[11] Arul K. Thanigai, Kolanthai Elayaraja, Manikandan E, et al. Green synthesis of magnesium ion incorporated nanocrystalline hydroxyapatite and their mechanical, dielectric and photoluminescence properties[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 67: 55-62.

[12] 孙圣淋, 吕宇鹏. 模拟体液浸泡法评价生物材料的研究与问题[J]. 材料导报, 2011, 25(19): 96-99.

[13] Guo Y. J. , Wang Y. Y. , Chen T. , et al. Hollow carbonated hydroxyapatite microspheres with mesoporous structure: Hydrothermal fabrication and drug delivery property[J]. Mater Science Engineering C-Materials for Biological Applications, 2013, 33(6): 3 166-3 172.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0066-06

# 有机硅磺酸盐的制备及其在稠油降粘中的应用性能

黄良仙, 张 乐, 赵雪雪, 李艳妮

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以端含氢硅油( $\alpha,\omega$ -PHMS)、烯丙基环氧基聚醚(APEE)和  $\text{KHSO}_3$  为原料,经硅氢加成反应和磺化反应合成了一种有机硅磺酸盐(OSS).用红外光谱(FTIR)对 OSS 的结构进行了表征,并对 OSS 水溶液的表面张力( $\gamma_{\text{cmc}}$ )、临界胶束浓度( $\text{cmc}$ )进行了测试,考察了 OSS 水溶液浓度、油水比、水溶液放置时间以及 OSS 的耐盐性和耐温性等对稠油降粘效果的影响.结果表明:OSS 的临界胶束浓度( $\text{cmc}$ )为  $2.0\times 10^{-3}$  g/mL,临界表面张力( $\gamma_{\text{cmc}}$ )为 24.6 mN/m.当  $w(\text{OSS})$  为 0.3%、油水质量比为 80:20、温度为 20℃ 时,OSS 对稠油的降粘率达 94% 以上.将 0.3% 的  $w(\text{OSS})$  水溶液放置 3 d,或 OSS 经 150℃ 高温处理 1 h,或用矿化度为 4 655 mg/L 的水配制 0.3% 的  $w(\text{OSS})$  盐溶液,同样条件下测试,OSS 对稠油的降粘率仍在 90% 以上.

**关键词:**有机硅磺酸盐;表面活性剂;界面性能;降粘剂;稠油;降粘

**中图分类号:**TE39; TE345; O69      **文献标志码:** A

## Preparation of organic silicone sulfonate and its application properties of viscosity reduction in viscous crude oils

HUANG Liang-xian, ZHANG Le, ZHAO Xue-xue, LI Yan-ni

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

**Abstract:** A new organic silicone sulfonate (OSS) was synthesized through hydrosilylation and sulfonation reaction using the alpha and omega hydrogen-containing silicone oil ( $\alpha,\omega$ -PHMS), allyl epoxy groups polyether (APEE) and potassium hydrogen sulfite ( $\text{KHSO}_3$ ) as the raw material. The chemical structure of OSS was confirmed by infrared spectroscopy (FTIR). The critical micelle concentration ( $\text{cmc}$ ) and critical surface tension ( $\gamma_{\text{cmc}}$ ) of OSS aqueous solution were determined. And the influences of the OSS concentration, oil-water ratio, aqueous solution placing time, and salt-resistance and temperature-resistance of OSS on the viscous crude oils viscosity reduction effects were investigated by experiment. Experimental results were showed as follows. The  $\text{cmc}$  of OSS solution is  $2.0\times 10^{-3}$  g/mL,  $\gamma_{\text{cmc}}$  of OSS solution is 24.6 mN/m. When  $w(\text{OSS})=0.3\%$ , oil-water mass ratio 80:20 and the

\* 收稿日期:2016-12-21

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JQ2031)

作者简介:黄良仙(1963—),女,山西夏县人,教授,硕士,研究方向:功能材料、有机硅材料应用与基础

temperature 20 °C, viscosity reduction rate of OSS for viscous crude oils is more than 94%. And the  $w(\text{OSS})=0.3\%$  aqueous solution placing 3d, or OSS treatment 1h at 150 °C, or  $w(\text{OSS})=0.3\%$  saline solution made with salinity 4 655 mg/L solution, viscosity reduction rate of OSS for viscous crude oils is still above 90% in the same conditions test.

**Key words:** organic silicone sulfonate; surfactant; interfacial property; viscosity reducing agent; viscous crude oil; viscosity reduction

## 0 引言

随着轻油可采储量的减少、石油需求的强劲以及常规油产量的下降,稠油开采已逐渐成为原油产量的一个重要组成部分. 据文献[1,2]介绍,全世界稠油的储备量约 6 万亿桶,是常规原油和天然气总量的 3 倍多. 我国稠油储量丰富,已探明的稠油可采储备量约  $1.2 \times 10^9$  t. 稠油是黏度大、胶质和沥青质含量高的一类原油<sup>[3-5]</sup>. 由于稠油黏度高、密度大、流动性差而给原油的开采、输送和加工都带来了很大的困难<sup>[3,4,6-8]</sup>. 因此,降低稠油黏度、改善稠油流动性是解决稠油开采、输送和加工等问题的关键<sup>[9]</sup>. 目前常用的稠油降粘方法主要有<sup>[1,5,7,8,10]</sup>加热降粘、催化降粘、掺稀油降粘、掺油溶性降粘剂降粘、乳化降粘等. 加热降粘虽简单、方便、效果显著、经济,但能耗高、油品易变差、污染大<sup>[5,8,10,11]</sup>;催化降粘因是在高温高压和催化剂存在下,稠油中胶质和沥青质分子中的 C-S 键发生裂解而断裂,使稠油的黏度发生不可逆的降低,提高了流动性和油品品位,但需一定温度和压力,对降粘设备要求高,同时存在催化剂筛选困难的缺点<sup>[7,10]</sup>;掺稀油降粘法虽具有更好的适应性和经济性,但稀油价格较贵、成本高,且稀油与稠油混合共管外输时,增加管路负荷,且造成了稀油资源浪费<sup>[5,8]</sup>;掺油溶性降粘剂降粘是在稠油中加入油溶性降粘剂,依靠降粘剂的化学作用降低黏度,虽其分散性好、加量少、稳定性好,不影响油品品质,后处理简单,但受降粘剂选择性的限制,且降粘率不够高<sup>[10,12]</sup>;乳化降粘就是在表面活性剂作用下,使稠油由油包水(W/O)型乳状液转变成水包油(O/w)型乳状液,进而达到降粘的目的. 乳化降粘法因使用范围较广(如油层开采、井筒降粘、管道输送等)、工艺简单、经济等优点而成为研究热点<sup>[5,7-9]</sup>. 可用作稠油降粘剂的表面活性剂主要有阴离子型、阳离子型、非离子型、复配型及阴-非离子型等<sup>[5,8,9]</sup>. 阴-非离子型表面活性剂因综合了离子型与非离子型表面活性剂的众多优点,如良好的溶解性和稳定性、优良的耐盐抗温性能等<sup>[13]</sup>,应用前景越来越广. 基于此,本文以端含氢

硅油( $\alpha, \omega$ -PHMS)和烯丙基环氧基聚醚(APEE)为原料,在铂催化下,经硅氢加成反应制得中间体环氧基聚醚有机硅(EPEOS),再将 EPEOS 与  $\text{KHSO}_3$  进行磺化反应,设计合成了分子中同时含有非离子基团和阴离子基团的一种新型有机硅磺酸盐(OSS). 用红外光谱(FTIR)对其分子结构进行了表征,并对 OSS 的临界胶束浓度(cmc)和表面张力( $\gamma_{\text{cmc}}$ )以及在稠油乳化降粘中的应用性能等进行了研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

(1)主要试剂:烯丙基环氧基聚醚(APEE,  $M=550$  g/mol),工业品,常州纤染助剂有限公司;端含氢硅油( $\alpha, \omega$ -PHMS,  $w_{\text{Si-H}}=0.23\%$ ),自制;氯铂酸,分析纯,上海捷业化学品有限公司;亚硫酸氢钾( $\text{KHSO}_3$ ),AR,山东西亚化学工业有限公司;异丙醇、苯、无水乙醇,均为分析纯,西安创元化工有限公司.

(2)主要仪器:VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;DV-3+PRO 数字式黏度计,上海尼润智能科技有限公司;DXR 型分析天平,上海人特检测仪器有限公司;NDJ-79 型旋转式黏度计,上海天平仪器厂;JK99C 型全自动张力仪,上海中晨数字技术设备有限公司.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 中间体-环氧基聚醚有机硅的制备

在安装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的干燥三口烧瓶中,按  $n(\text{C}=\text{C}):n(\text{Si}-\text{H})=1.2:1.0$  比例依次加入 APEE 和  $\alpha, \omega$ -PHMS,及溶剂苯,通  $\text{N}_2$  保护下搅拌 15~20 min,再加热升温至 80 °C~100 °C,加占单体质量分数 0.005%的铂催化剂(以铂计),控温下搅拌反应 4~6 h,之后,减压蒸馏除去未反应物及溶剂,冷却后得到无色至黄色透明液体,即中间体环氧基聚醚有机硅(EPEOS). 反应式如图 1 所示.

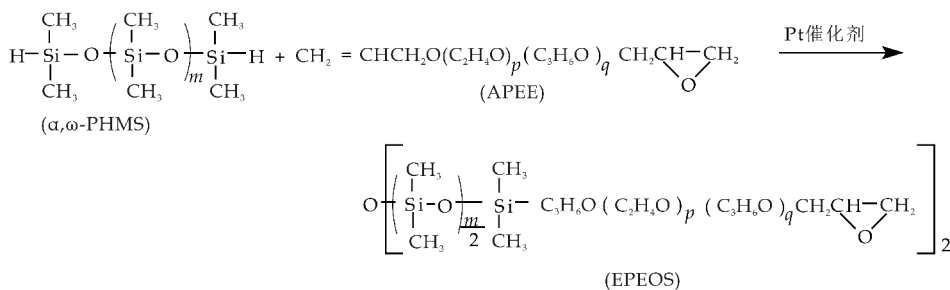


图 1 环氧基聚醚有机硅合成路线图

### 1.2.2 有机硅磷酸盐的制备

按  $n(\text{EPEOS}) : n(\text{KHSO}_3) = 1 : (2.5 \sim 2.8)$  比例将一定量的 EPEOS 和  $\text{KHSO}_3$  加入到装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中,再加入异丙醇和水(分别占单体质量的 50% 和 20%),然后搅拌下加热升温至  $80\text{ }^\circ\text{C} \sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ ,控温

反应 6~10 h,之后,减压蒸馏除去溶剂,再加适量沉降剂无水乙醇,静置,过滤,除去过量的未反应的  $\text{KHSO}_3$ ,滤液减压蒸馏去除乙醇,得无色至浅黄色透明液体即为有机硅磷酸盐(OSS). 反应式如图 2 所示.

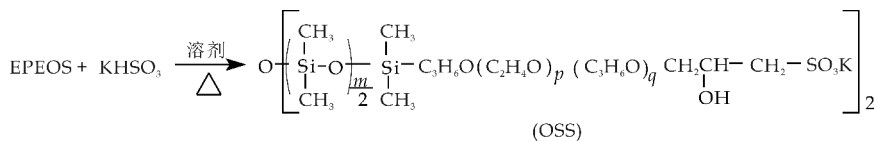


图 2 有机硅磷酸盐合成路线图

### 1.3 结构表征与物化性能测试

(1)红外光谱(FTIR):采用 KBr 涂膜法,用傅里叶红外光谱仪(VECTOR-22 型)测试获得.

(2)表面张力  $\gamma$  和临界胶束浓度 cmc:将 OSS 配成不同浓度的水分散液,采用吊片法,用 JK99C 型全自动张力仪测定获得  $\gamma$ ;再做  $\gamma$  与浓度关系曲线,由曲线转折点对应的浓度得到 cmc 值.

### 1.4 降粘率的测定

根据文献[14,15]测定降粘率,即用 DV-3+PRO 数字式黏度计先测出一定温度下原油的黏度  $\mu_0$ ;将 OSS 用蒸馏水或矿化水配制成一定浓度的溶液,再按一定的油水质量比将 OSS 溶液加入到前述原油中,温度恒定,搅拌均匀后,再用黏度计测其黏度  $\mu$ ,则降粘率  $\eta$  为:

$$\eta = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0} \times 100\% \quad (1)$$

### 1.5 OSS 应用性能

应用性能实验主要是通过测定原油中加入各种不同情况处理的 OSS 前后的黏度,求出其相应的降粘率来表征 OSS 对稠油的降粘效果. 本文主要考察 OSS 浓度、油水比、水溶液放置时间以及 OSS 的耐盐性和耐温性等对稠油降粘效果的影响.

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外表征

图 3 是原料  $\alpha, \omega\text{-PHMS}$ (a)、中间体 EPEOS (b)和产物 OSS(c)的红外光谱. 由图 3 可知,与原料  $\alpha, \omega\text{-PHMS}$  谱线相比, EPEOS 谱线在  $3\ 059\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 283\text{ cm}^{-1}$  和  $876\text{ cm}^{-1}$  出现了环氧基的特征吸收峰,其中  $1\ 283\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰因与基团  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  中 C—H 在  $1\ 261\text{ cm}^{-1}$  处的弯曲振动峰重合,而  $876\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰则与基团  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  中 Si—C 在  $809\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰重合,故引起此两处峰形变宽.  $1\ 459\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 356\text{ cm}^{-1}$  和  $948\text{ cm}^{-1}$  为  $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m-$ 、 $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$ —聚醚链特征吸收峰; $2\ 964\text{ cm}^{-1}$  和  $2\ 902\text{ cm}^{-1}$  附近峰变宽变强,是因引入的聚醚链中含有大量的  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2$  的缘故;另外,聚醚链中醚键 C—O—C 在  $1\ 060 \sim 1\ 150\text{ cm}^{-1}$  处的伸缩振动峰与有机硅中 Si—O—Si 在  $1\ 090 \sim 1\ 020\text{ cm}^{-1}$  特有的伸缩振动峰部分重叠,致使此处峰型变宽;而  $1\ 640\text{ cm}^{-1}$  处峰可能是过量的 APEE 中未反应的  $\text{CH}_2 = \text{CH}$ —伸缩振动峰. 特别是  $\alpha, \omega\text{-PHMS}$  中 Si—H 在  $2\ 129\text{ cm}^{-1}$ 、 $910\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰完全消失,说明 APEE 和  $\alpha, \omega\text{-PHMS}$  间确实发生了硅氢加成反应. 证明 APEE 被接枝在  $\alpha, \omega\text{-PHMS}$  分子链上了,

检测推断中间体 EPEOS 合成成功.

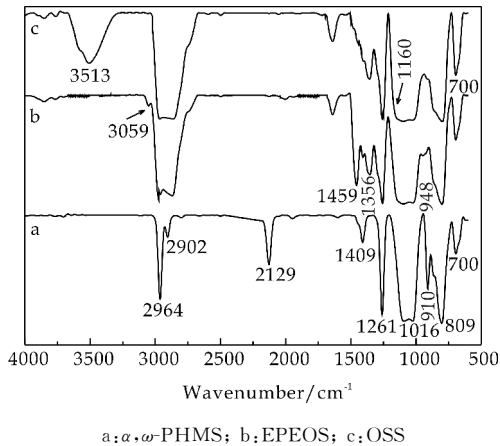


图 3 原料、中间体、产物的红外谱图

和 EPEOS 曲线相比, OSS 的 IR 谱在  $1\,160\text{ cm}^{-1}$  ( $s, \nu_s = \text{O}$ )、 $1\,055\text{ cm}^{-1}$  ( $s, \nu_s = \text{O}$ ) 处峰为磷酸盐- $\text{SO}_3\text{K}$  中  $\text{S}=\text{O}$  伸缩振动峰, 它们与聚醚链中  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  在  $1\,060\sim 1\,150\text{ cm}^{-1}$  处伸缩振动峰和有机硅中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  在  $1\,090\sim 1\,020\text{ cm}^{-1}$  特有的伸缩振动峰发生重叠, 致使此处峰型变宽. 更重要的是在  $3\,513\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,260\sim 1\,420\text{ cm}^{-1}$  处分别出现  $-\text{OH}$  伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰, 此乃 EPEOS 和  $\text{KHSO}_3$  发生开环反应后分子中产生的  $-\text{OH}$  基团所致, 而  $1\,260\sim 1\,420\text{ cm}^{-1}$  处  $-\text{OH}$  弯曲振动吸收峰因与聚醚链在  $1\,459\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,356\text{ cm}^{-1}$  处峰以及  $-\text{CH}_3$  基团中  $\text{C}-\text{H}$  在  $1\,450\text{ cm}^{-1}$  附近峰重叠, 使此处峰形发生了变化. 另外,  $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$  ( $w, \nu_{\text{C}-\text{S}}$ ) 为  $\text{C}-\text{S}$  键的伸缩振动吸收峰, 它与 EPEOS 中  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  基团  $\text{Si}-\text{C}$  在  $700\text{ cm}^{-1}$  处伸缩振动吸收峰重叠, 使此处峰变强. 再结合 EPEOS 中环氧基在  $3\,059\text{ cm}^{-1}$  处峰消失, 均说明 EPEOS 和  $\text{KHSO}_3$  间成功进行了开环反应, 证实合成的 OSS 就为预期的目标物质.

## 2.2 OSS 的表面张力和 cmc

OSS 的质量浓度  $\rho$  和其水溶液的  $\gamma$  之间的关系如图 4 所示. 由图 4 可看出, 随 OSS 溶液质量浓度的对数值增大, OSS 水溶液的表面张力下降, 当 OSS 质量浓度的对数值达  $-2.7$  即质量浓度为  $0.002\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  后, 表面张力基本趋于稳定. 这表明当 OSS 在水中浓度较稀时, 它主要以单分子形式溶解在水溶液中, 水溶液表面存在的 OSS 分子较少, 使其降低水的表面张力有限; 当 OSS 浓度达到  $0.002\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  后, 溶液表面存在 OSS 分子的数量增加了, 疏水基硅氧链、丙基、丙氧基等在液面向空气中定向排列, 使水溶液表面张力快速降低;

再增大 OSS 在水中的浓度, OSS 分子在溶液中发生缔合、团聚形成胶束, 之后, 随 OSS 浓度增大, 只是胶束中 OSS 分子数在增多, 溶液表面吸附 OSS 分子数没变, 表面张力几乎趋于不变, 曲线出现转折点, 转折点处所对应的溶液浓度即为 OSS 的 cmc. 由图 4 可知, OSS 的  $\text{cmc} = 2.0 \times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 此时 OSS 溶液的表面张力  $\gamma_{\text{cmc}} = 24.6\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  这说明 OSS 具有优良的表面活性.

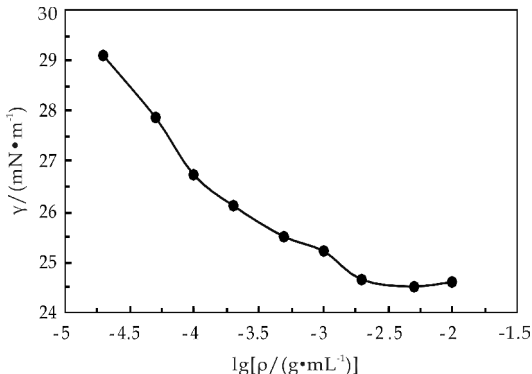


图 4 OSS 水溶液的表面张力与其质量浓度对数关系曲线

## 2.3 应用性能

### 2.3.1 OSS 最佳质量分数的确定

用纯净水配制不同质量分数的 OSS 降粘剂溶液, 再和油样按照油水质量比  $80:20$  混合, 并于室温 ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) 搅拌  $30\text{ min}$  混匀, 按照 1.4 节所述方法测黏度、计算降粘率, 结果如表 1 所示. 由表 1 可以看出, 随着 OSS 质量分数的增加, 体系的黏度在降低, 而降粘率在升高, 当 OSS 质量分数达到  $0.3\%$  时, 降粘率达  $94.2$ , 再增加 OSS 浓度, 体系的黏度降幅变化较小, 降粘率几乎不变. 原因可能是当  $w(\text{OSS})$  小于  $0.3\%$  时, 因 OSS 浓度小, 油水界面吸附的 OSS 分子较少, 油水界面形成的界面的强度较差, 体系所形成的乳状液的稳定性差, 水做外相的稳定体系不能形成, 仍有部分外相是油, 故体系黏度较大; 当 OSS 浓度达  $0.3\%$  时, 界面吸附的 OSS 分子呈紧密排列, 界面的强度增大, 液滴聚并结合受到的阻力较大, 形成  $\text{O}/\text{W}$  型乳状液的稳定性较好, 体系的外相全是水, 此时体系的黏度主要由外相水的黏度决定, 因此乳状液黏度较小, 降粘率较高; 之后再增加 OSS 浓度, 因已高于 OSS 在乳状液中的临界胶束浓度, 故继续增加 OSS 浓度, 胶束数目不变, 只是胶束中 OSS 分子数在增多, 油水界面膜强度不变, 所以继续增加 OSS 浓度, 降粘率几乎维持不变. 综合考虑, 当油

水比为 80 : 20、温度为 20 ℃、加入 OSS 最佳的质量分数为 0.3 % 时,对稠油降粘率可达 94 % 以上.

表 1 OSS 溶液浓度对稠油降粘效果的影响

$w(\text{OSS})/\%$	黏度/( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	降粘率/%
0	2 170	—
0.05	324	85.1
0.1	235	89.2
0.3	126	94.2
0.5	117	94.6
0.7	112	94.8

2.3.2 油水比对 OSS 降粘效果的影响

固定 OSS 的质量分数为 0.3 %,将油样和 OSS 溶液按照不同的油水质量比进行混合,并于室温(20 ℃)搅拌 30 min 混匀,按照 1.4 节所述方法测黏度、计算降粘率,结果如表 2 所示.由表 2 数据可发现,混合体系的黏度要比稠油本身的黏度小很多,并随着油水比的降低,即体系中用水液量的增加,体系的黏度呈先快速降低后缓慢升高的变化趋势,而降粘率则呈先提高后略下降的变化趋势.这是因为油水比的变化对乳状液的稳定性影响显著,而稳定性较高的乳状液的黏度主要是与体系中的外相——水的黏度有关,而与内相——稠油本身的黏度几乎无关<sup>[16,17]</sup>.O/W 型乳状液的外相是水,体系黏度是由水分子与水分子之间的摩擦阻力引起,即是由外相水的黏度决定,所以混合体系的黏度比稠油本身的黏度小许多.但当油水比大于 80 : 20 时,因加水液量较少,体系没能完全转变成稳定的 O/W 型乳状液,仍有部分是 W/O 型,不能有效降低体系黏度;而当油水比达 80 : 20 时,体系可能形成了稳定的 O/W 型乳状液,使降粘效果最好;当油水比低于 80 : 20 时,因体系中用水液量增加的过多,体系有部分转相,形成较高黏度的 W/O 型乳状液,黏度反而有所增加.综合考虑,本实验油水比选择 80 : 20.

表 2 油水质量比对稠油降粘效果的影响

$m(\text{油}) : m(\text{水})$	黏度/( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	降粘率/%
100 : 0	2 170	—
90 : 10	251	88.4
80 : 20	126	94.2
70 : 30	173	92.0
60 : 40	209	90.3
50 : 50	231	89.4

2.3.3 OSS 水溶液放置稳定性的研究

配制好的 OSS 水溶液可能当时没有用完,放置后再用效果会怎么办呢?故试验考察了在 OSS 的质量分数为 0.3 % 时,将其在室温(20 ℃)放置 0 h (当时用)、24 h(一天后用)、48 h(两天后用)、72 h (三天后用),然后再和稠油按照油水质量比 80 :

20 混合,并于室温(20 ℃)搅拌 30 min 混匀,按照 1.4 节所述方法测黏度、计算降粘率,结果如表 3 所示.

表 3 OSS 溶液放置时间对稠油降粘效果的影响

时间/h	黏度/( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	降粘率/%
0	126	94.2
24	135	93.8
48	158	92.7
72	189	91.3

从表 3 可知,在温度 20 ℃、油水质量比 80 : 20 时,质量分数为 0.3 % 的 OSS 乳液,放置 3d 再与稠油混合,对稠油的降粘效果几乎影响不大,降粘率仍在 90 % 以上.说明 OSS 水溶液稳定性良好.

2.3.4 OSS 的耐温性能

将 OSS 放在称量瓶中密封,于烘箱中在 100 ℃、120 ℃、150 ℃下各老化 1 h 后取出,放凉,再将 OSS 配成质量分数为 0.3 % 溶液,然后再和油样按照油水质量比 80 : 20 混合,并于室温(20 ℃)搅拌 30 min 混匀,按照 1.4 节所述方法测黏度、计算降粘率,结果如表 4 所示.

表 4 OSS 高温处理后对稠油降粘效果的影响

温度/℃	黏度/( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )	降粘率/%
20	126	94.2
100	139	93.6
120	147	93.2
150	159	92.7

由表 4 可知,在实验的温度范围内,OSS 经不同高温处理后,降粘率几乎没有变化,说明 OSS 耐高温能力较强.分析原因可能是:OSS 为有机硅磺酸盐,属于聚硅氧烷类化合物,因聚硅氧烷耐温性好<sup>[18]</sup>,致使 OSS 经不同高温处理后,分子结构没变,降粘率仍能维持较高.

2.3.5 OSS 的耐盐性能

由于稠油油藏所处的环境具有一定的矿化度,矿化度对于降粘剂的降粘效果会有影响,因此需要对 OSS 降粘剂的耐盐性能进行研究.在矿化度高时降粘剂的降粘效果越好,说明此降粘剂的耐盐性就越强,应用会更好.本文由  $\text{NaCl}(1.52\text{ g} \times n)$ 、 $\text{NaHCO}_3(2.820\text{ g} \times n)$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3(0.168\text{ g} \times n)$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4(0.010\text{ g} \times n)$ 、 $\text{CaCl}_2(0.056\text{ g} \times n)$  和  $\text{MgCl}_2(0.075\text{ g} \times n)$  等盐用纯净水稀释至 1 L 配制不同矿化度的水(即当  $n=1$  时,矿化度为 4.655 g/L;当  $n=2$  时,矿化度为 9.310 g/L;当  $n=3$  时,矿化度为 13.965 g/L),再将 OSS 用不同矿化度的水配制成质量分数为 0.3 % 的盐溶液,最后与油样按照油水质量比 80 : 20 混合,并于室温(20 ℃)搅拌 30 min 混匀,按 1.4 节所述方法测黏度、计算降

粘率,结果如表 5 所示。

由表 5 看出,矿化度对 OSS 的降黏性能影响较大,矿化度越高,降粘率下降越明显,降粘效果越差。在低矿化度如 4.655 g/L 即 4 655 mg/L, OSS 降粘效果虽比纯净水时的下降了,但仍大于 90% 以上。说明 OSS 在低矿化度时降粘效果仍较好,而在高矿化度时降粘效果较差。原因可能是 OSS 属于阴-非离子表面活性剂,当水的矿化度越高即无机离子含量越大时,一方面,使体系的离子强度变大,离子氛形成强烈,由于离子氛效应,乳状液滴油水界面上的表面活性剂分子形成的扩散双电层被压缩,使双电层电动势减弱,液滴之间的静电斥力减弱,液滴稳定性下降而易聚并,不利于形成乳状液;另一方面,大量无机盐的存在对加入的表面活性剂 OSS 有盐析作用,使混合体系中 OSS 的浓度降低,导致乳化能力减弱,也不利于形成乳状液,两方面影响均导致 OSS 降粘效果减弱。

表 5 矿化度对 OSS 降粘效果的影响		
矿化度/(g/L)	黏度/(mPa·s)	降粘率/%
0	126	94.2
4.655	183	91.6
9.310	289	86.7
13.965	458	78.9

3 结论

(1)以端含氢硅油 ( $\alpha,\omega$ -PHMS)和烯丙基环氧基聚醚(APEE)为原料,在铂催化下,经硅氢加成反应制得中间体环氧基聚醚有机硅(EPEOS),再将其与  $\text{KHSO}_3$  进行磺化反应,合成了有机硅磺酸盐(OSS)。用红外光谱(FTIR)证实合成的 OSS 为预期的目标产物。OSS 的临界胶束浓度(cmc)为  $2.0 \times 10^{-3}$  g/mL,临界表面张力( $\gamma_{\text{cmc}}$ )为 24.6 mN/m。

(2)当 OSS 的质量分数为 0.3%、油水质量比为 80:20、温度为 20℃时, OSS 对稠油的降粘率达到 94%;并且将质量分数为 0.3% 的 OSS 水溶液放置 3 d 再与稠油混合,同样条件下对稠油的降粘率仍在 90% 以上,说明 OSS 水溶液稳定性良好。

(3)矿化度对 OSS 的降粘性能有一定影响,但用矿化度为 4 655 mg/L 的水配制  $w(\text{OSS}) = 0.3\%$  的盐溶液,同样条件下测试, OSS 对稠油的降粘率仍在 90% 以上, OSS 具有较好的耐低盐性

能。此外, OSS 经不同高温处理后,降粘率几乎没有变化, OSS 耐温性能优良。

参考文献

[1] 李美容,齐霖艳,王伟琳,等.胜利超稠油的乳化降黏机理研究[J].燃料化学学报,2013,41(6):680-684.

[2] 王兴洋.制备稠油降粘剂的表面活性剂降粘率的测定方法[P].中国专利:103048238 A,2013-04-17.

[3] Alomair O A,Almusallam A S. Heavy crude oil viscosity reduction and the impact of asphaltene precipitation[J]. Energy Fuels,2013,27(12):7 267-7 276.

[4] Maity S K, Ancheyta J, Marroquín G. Catalytic aqua thermolysis used for viscosity reduction of heavy crude oils: A review[J]. Energy Fuels,2010,24 (5):2 809-2 816.

[5] 葛际江,张贵才,孙铭勒,等.抗盐型稠油降粘剂及其制备方法[P].中国专利:1560178A,2005-01-05.

[6] Shaban S,Dessouky S,Fatah B A E,et al. Upgrading and viscosity reduction of heavy oil by catalytic ionic liquid [J]. Energy Fuels,2014,28 (10):6 545-6 553.

[7] 刘忠运,李莉娜.稠油乳化降粘剂研究现状及其发展趋势[J].化工技术与开发,2009,38(12):23-26.

[8] 董建国,李永光,王冬艳,等.国内外降粘技术研究[J].内蒙古石油化工,2008,18(10):30-32.

[9] 韩 霞,黄建滨,张 建,等.含两性表面活性剂的稠油降粘剂制备及应用方法[P].中国专利:102161884 A,2011-08-24.

[10] 赵文学,韩克江,曾 鹤,等.稠油降粘方法的作用机理及研究进展[J].当代化工,2015,44(6):1 365-1 367.

[11] 刘国清,李 佳.一种表面活性剂的制造及应用方法[P].中国专利:104399404 A,2015-03-11.

[12] 王婉青,易晨曦,吴小川,等.稠油降粘技术概述[J].四川化工,2013,16(2):13-17.

[13] 王显光,王 琳,任立伟,等.新型阴-非离子型表面活性剂的泡沫性能[J].油田化学,2009,26(4):357-341.

[14] 相明辉,梁 欣,杨 勇,等.稠油油溶性降粘剂的合成与分析[J].上海大学学报(自然科学版),2010,16(5):526-529.

[15] 朱 静,李传宪,辛培刚.降粘剂结构对稠油降粘效果的影响[J].石油化工高等学校学报,2011,24(3):39-42.

[16] 尉小明,郑 猛,白永林.稠油掺表面活性剂水溶液降粘机理研究[J].特种油气藏,2004,11(4):92-94.

[17] 徐 博,周 明,雷 欣.一种阴/非离子表面活性剂的稠油降黏性能评价[J].广州化工,2011,39(11):87-89.

[18] 韩 富,刘志妍,周雅文,等.特种表面活性剂和功能性表面活性剂(IV)——有机硅表面活性剂的应用[J].日用化学工业,2009,33(3):200-206.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0072-05

# 一种含酯基的咪唑啉型季铵盐 化合物的合成及性能研究

樊国栋, 魏晓晓

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

**摘要:**以咪唑啉与己二酰氯为原料,三乙胺为缚酸剂,二氯甲烷为溶剂首先合成酸酯,然后以氯乙酸对合成的酸酯进行季铵化反应,得到一种含酯基的咪唑啉型季铵盐化合物.采用红外光谱对合成的物质进行结构表征,利用静态挂片失重法和电化学方法考察了该季铵盐化合物对 A3 钢片在盐酸介质中的缓蚀效果,并通过扫描电镜对缓蚀剂使用前后的 A3 钢片形貌进行了表征.静态挂片失重法结果表明,在温度为 60 ℃,当咪唑啉型季铵盐化合物添加量为 90 mg/L 时,对 A3 钢片在 15% 的 HCl 溶液中缓蚀率可达 95.94%,缓蚀效果明显.电化学实验表明该缓蚀剂为混合型缓蚀剂,溶液中加入缓蚀剂后,交流阻抗半径变大,腐蚀电流减小.形貌观察显示加入缓蚀剂后碳钢表面腐蚀迹象明显减弱.

**关键词:**酯基;咪唑啉型季铵盐化合物;盐酸;缓蚀性能

**中图分类号:**TG174.42

**文献标志码:**A

## Synthesis and performance of quaternary ammonium salt compound of imidazoline containing ester

FAN Guo-dong, WEI Xiao-xiao

(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 ester synthesized with imidazoline and adipoyl chloride as raw materials, three trimethylamine as acid binding agent, dichloromethane as solvent. A quaternary ammonium salt compound of imidazoline obtained via quaternary ammonium reaction between the ester and chloroacetic acid. The aimed material was characterized using infrared spectroscopy. Weight-loss method, electrochemical methods and scanning electron microscopy were used to study the corrosion inhibition performance of quaternary ammonium salt gemini surfactant for A3 carbon steel in HCl solution at 60 ℃. The results showed that the inhibition rate was close to 95.94% when 90 mg/L corrosion inhibitor was added. Electrochemical methods experiments revealed that the corrosion inhibitor is a mixed type corrosion inhibitor. After adding the inhibitor, long passivation range for the steel was formed, AC impedance radius became bigger, corrosion current decreased obviously. Microscopy result demonstrated that

\* 收稿日期:2016-09-29

**基金项目:**陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(14JS015);陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2014K08-12)

**作者简介:**樊国栋(1944—),男,山西永济人,教授,博士,研究方向:油田缓蚀剂的开发与应用

the gemini surfactant could form a compact film on the surface of the carbon steel specimen to protect it form corrosion.

**Key words:** ester; quaternary ammonium salt compound of imidazoline; HCl; corrosion inhibition performance

## 0 引言

目前,我国主要依靠管道来完成石油和天然气等资源的输送过程,这些输送管道的主要材质为钢铁,由于管道穿越的地形及环境复杂,它会受到一些微生物的侵蚀以及土壤介质的腐蚀,土壤介质中由于有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  这些气体的存在而略显酸性。

$\text{CO}_2$  是石油开采过程中的伴生气,也是天然气的组分之一,其溶于水很容易形成碳酸,腐蚀性极强。 $\text{CO}_2$  腐蚀主要是去氢极化腐蚀,当它溶于水时,发生  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  反应,从而使介质酸性增强,且腐蚀产物易溶于水而使金属管道表面裸露在酸性介质中<sup>[1]</sup>,而加快了其腐蚀速率,缩短了其使用寿命,进而也带来了巨大的经济损失<sup>[2]</sup>。因此,对管道及设备的保护显得尤为重要。由于缓蚀剂具有成本低、操作简单、使用时间长等优点,在其介质中添加一定量的缓蚀剂可有效减小腐蚀速率<sup>[2]</sup>。

研究认为:到达金属的缓蚀剂能牢固吸附在金属表面,其分子结构要具有较低的能量和稳定的构象,咪唑啉型缓蚀剂在酸性介质中,能在金属表面形成单分子吸附膜,改变金属表面的电荷分布,其良好的稳定性使它在高温条件下也可以使用<sup>[3]</sup>。因其能够在金属表面发生物理吸附和化学吸附从而减缓金属的腐蚀速率而备受关注<sup>[4-10]</sup>。另外,在使用过程中不存在相溶性及挥发性等问题而被广泛应用<sup>[11]</sup>,咪唑环上氮原子的孤电子对及其大的共轭体系增大了其在金属表面的吸附能力,可以在金属表面形成保护膜,提高缓蚀性能。

在环境保护法规日益严格的今天,可降解的分子越来越引起了人们的关注。分子中含有酯基的季铵盐化合物因疏水链中含有酯基很容易水解为一些小分子片段,是一类可生物降解性好,毒性小,性能优良的化合物<sup>[12]</sup>。

本文以己二酰氯和自制含羟基的咪唑啉反应生成酸酯,再以氯乙酸对该酸酯进行季铵化得目标产物。采用静态挂片失重法、电化学方法研究其缓蚀性能,并通过扫描电镜观察加入该缓蚀剂后 A3 钢片在 HCl 溶液中的腐蚀形貌。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:实验室自制咪唑啉<sup>[13]</sup>;己二酰氯,分析纯,上海达瑞精细化学品有限公司;三乙胺,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;二氯甲烷,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;氯乙酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;异丙醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;A3 钢片杭州冠洁工业清洗水处理科技公司;HCl,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;溴化钾,光谱纯,国药集团化学试剂有限公司。

(2)主要仪器:旋转蒸发仪,上海予华仪器设备有限公司;电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;饱和甘汞电极,上海精密科学仪器有限公司;铂电极,上海精密科学仪器有限公司;扫描电镜,日立 S-4800;VECTOR-2 傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司。

### 1.2 合成方法

图 1 为咪唑啉型季铵盐化合物的合成路线图。

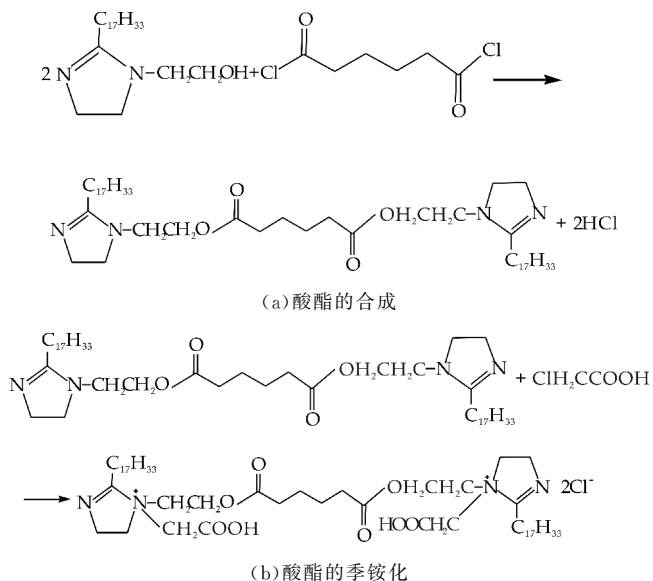


图 1 合成路线图

#### 1.2.1 酸酯的合成

在装有电动搅拌器和滴液漏斗的 100 mL 三口烧瓶中,加入一定量的自制咪唑啉,加少量二氯甲烷将其溶解,再加入一定量的三乙胺,在冰水浴条件下边搅拌边缓慢滴加己二酰氯的二氯甲烷溶液,滴加完毕后反应一段时间,待反应物变为淡黄

色糊状物,减压旋蒸除去溶剂,重结晶得到酸酯。

### 1.2.2 咪唑啉型季铵盐化合物的合成

在装有电动搅拌器、回流冷凝管和滴液漏斗的 100 mL 三口烧瓶中加入一定量的异丙醇作溶剂,取一定量制得的酸酯溶于异丙醇中,边搅拌边加氯乙酸,在 75 °C 下反应 4 h,减压蒸馏除去溶剂,得棕黄色膏状物质。

## 1.3 结构表征与性能测试

### 1.3.1 红外分析

用光谱纯 KBr 压片,将所得产物采用涂膜法进行红外表征。

### 1.3.2 缓蚀性能测试

缓蚀性能测试采用静态挂片失重法。

A3 钢片在使用前用 360 目和 1 000 目的砂纸打磨,用去离子水冲洗,用丙酮进行脱脂后在常温条件下真空干燥,以备使用。

腐蚀溶液的配制:选用分析纯的浓盐酸配制成质量分数为 15% 的 HCl 溶液,在其中分别加入不同质量的自制咪唑啉型季铵盐化合物。

静态挂片失重法参照中华人民共和国石油与天然气行业标准 SY5405-1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》<sup>[14]</sup>,在常压、温度为 60 °C 时,将 A3 钢片在质量分数为 15% 的盐酸溶液中加入不同质量缓蚀剂所配制成的腐蚀溶液中静置 6 h,分别测定其腐蚀速率  $V_i$  和缓蚀率  $\mu$ ,按式(1)、(2)计算:

$$V_i = \Delta m_i \times 10^6 / A_i \Delta t \quad (1)$$

$$\mu = (V_0 - V_i) / V_0 \times 100\% \quad (2)$$

式(1)中: $V_i$ —加入缓蚀剂后试片腐蚀速率,  $\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ ;  $\Delta m_i$ —试片腐蚀失重,  $\text{g}$ ;  $A_i$ —试片的表面积,  $\text{mm}^2$ ;  $\Delta t$ —腐蚀时间,  $\text{h}$ 。式(2)中: $\mu$ —缓蚀率, %;  $V_0$ —空白腐蚀速率,  $\text{g} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 。

### 1.3.3 极化曲线与电化学阻抗分析

用电化学工作站测定极化曲线和电化学阻抗谱,采用三电极体系:铂电极和饱和的甘汞电极(SCE)分别作为辅助电极和参比电极,将规格为 50 mm×10 mm×3 mm 的 A3 钢片作为工作电极。在试验温度为 60 °C,扫描范围为 -1.5~+2.0 V,扫描速度为 10 mV/s 的条件下测试试样在加入不同质量的含酯基的咪唑啉型季铵盐化合物的 HCl 溶液中的动电位极化曲线。在开路电位下,设定频率范围为 0.1~10<sup>5</sup> Hz,交流电压信号幅度为 10 mV 的情况下测其电化学阻抗谱。

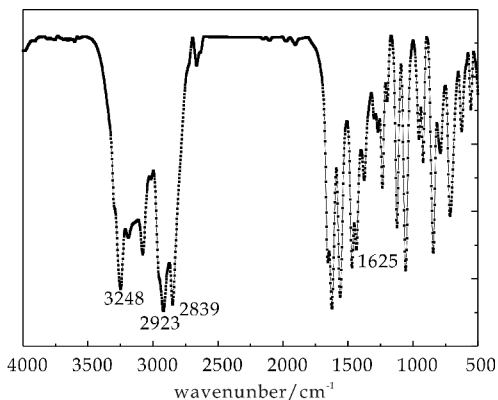
### 1.3.4 扫描电镜对钢片腐蚀形貌的分析

分别将两块相同的 A3 钢片静置于未加缓蚀剂和加了缓蚀剂的质量分数为 15% 的盐酸溶液,6 h 后取出,用去离子水冲洗三次,干燥。采用扫描电子显微镜观察形貌。

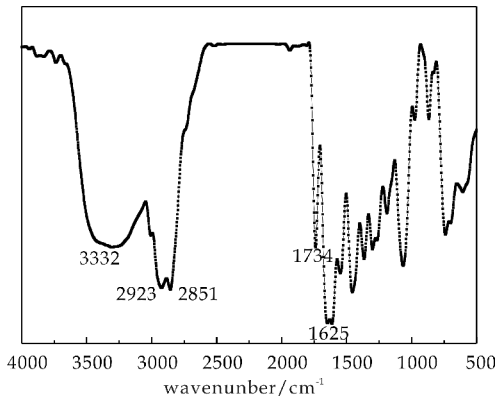
## 2 结果与讨论

### 2.1 红外表征

图 2 为自制咪唑啉与目标物的红外光谱图。两图相比较可以看出,3 332  $\text{cm}^{-1}$  处出现一个较强的峰,且该峰峰形较胖,为一 COOH 上的 -OH 的伸缩振动峰;1 734  $\text{cm}^{-1}$  出现了羰基的特征吸收峰;2 923  $\text{cm}^{-1}$  处为甲基的伸缩振动特征吸收峰;2 851  $\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基的伸缩振动峰;1 625  $\text{cm}^{-1}$  处为咪唑环上 C=N 的伸缩振动峰,表明产物为咪唑啉的衍生物。由此可见合成得到了咪唑啉型季铵盐目标物。



(a) 自制咪唑啉的 FTIR 谱图



(b) 目标物的 FTIR 谱图

图 2 自制咪唑啉与目标物的 FTIR 谱图

### 2.2 静态挂片失重法

#### 2.2.1 缓蚀剂加入量对缓蚀率的影响

常压下,缓蚀温度为 60 °C 的条件下,在质量分数为 15% 的 HCl 溶液中加入不同质量的缓蚀剂,配制质量浓度分别为 10、20、30、40、50、60、70、

80、90、100 mg/L 腐蚀溶液,对 A3 钢片进行静态挂片失重试验 6 h,考察缓蚀剂含量对缓蚀率的影响.结果如图 3 所示.

由图 3 可知,随着缓蚀剂含量的增加,缓蚀率逐渐增大,继续增大缓蚀剂含量,缓蚀率反而稍有下降.这可能是由于随着加入缓蚀剂后,这些分子逐渐取代了 A3 钢片表面的水分子,在 A3 钢片表面慢慢形成一层保护膜,阻止了  $H^+$  与钢片的反应,因此随着缓蚀剂含量的增加,缓蚀剂分子在钢片表面的覆盖度增加从而引起缓蚀率增大.但当溶液中缓蚀剂含量增加到某个值时,其在 A3 钢片表面的吸附量达到饱和,再增加缓蚀剂的浓度,钢片表面覆盖度不会增加,反而会由于浓差扩散的存在引起钢片表面局部吸附不均匀造成缓蚀率稍有下降.实验表明当缓蚀剂添加量为 90 mg/L 时,缓蚀率可达 95.94%,该缓蚀剂缓蚀效果良好.

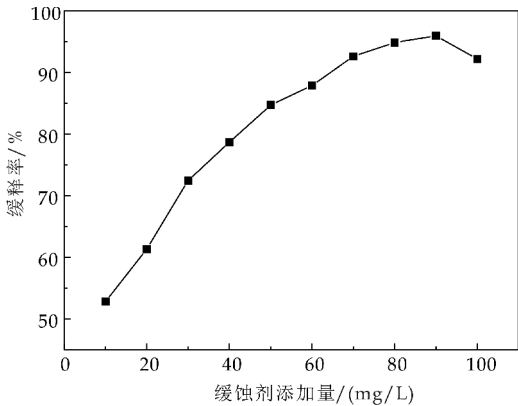


图 3 缓蚀剂含量对缓蚀率的影响

### 2.2.2 温度对缓蚀率的影响

常压下,温度分别为 30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃分别对 A3 钢片在缓蚀剂质量浓度为 90 mg/L 的 15% 的 HCl 溶液中进行静态挂片失重试验 6 h,考察温度对缓蚀率的影响.结果如图 4 所示.

由图 4 可知,当温度低于 60 ℃时,缓蚀剂的缓蚀率随着温度升高而增大.这是因为低温区属于动力学控制区,和  $H^+$  相比缓蚀剂分子运动缓慢,这时就会有较多的  $H^+$  与 Fe 接触并发生反应,导致 Fe 的腐蚀速率相对较快,随着温度升高,缓蚀剂分子运动速度和吸附速率均增大,在金属表面的吸附量也会随着温度的升高而增加,更多的缓蚀剂分子在金属表面形成一层保护膜而阻碍腐蚀反应发生,因此缓蚀率逐渐增大.但当温度高于 60 ℃时,缓蚀率呈现下降趋势,主要原因是温度高于 60 ℃时,属于热力学控制区,由于吸附为放热过程,因此平衡吸附量

会随着温度的升高而降低.另外,高温时  $H^+$  的反应活性增大引起腐蚀速度增大也是其原因之一.实验表明,当温度为 60 ℃时,缓蚀效果最佳.

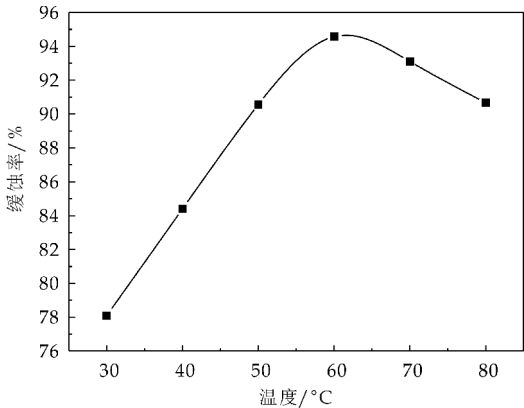


图 4 温度对缓蚀率的影响

### 2.2.3 盐酸含量对缓蚀率的影响

常压下,温度为 60 ℃,对 A3 钢片在均含 90 mg/L 缓蚀剂的不同质量分数盐酸介质中进行静态挂片失重试验,考察盐酸含量对缓蚀率的影响.结果如图 5 所示.

由图 5 可知,随着盐酸含量的增加,A3 钢片腐蚀速率增大,表明高浓度盐酸对 A3 钢片的腐蚀性大,缓蚀效率下降.这是因为随着 HCl 含量的增大, $H^+$  浓度也增大,导致单位时间内进攻金属的  $H^+$  增加,使腐蚀速率增加,缓蚀率下降.质量分数为 15% 盐酸溶液中缓蚀剂对 A3 钢片具有较好的缓蚀性能,因此当使用质量分数为 15% 以上盐酸溶液做腐蚀介质时,应适当增加缓蚀剂的量才能达到较好的缓蚀效果.实验表明:缓蚀剂含量应适当随腐蚀介质的 pH 而调整,才能发挥更好的缓蚀作用.

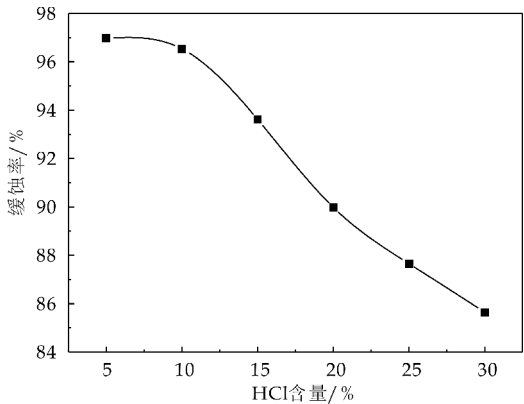


图 5 HCl 含量对缓蚀率的影响

### 2.3 电化学法

#### 2.3.1 动电位极化曲线

将工作电极表面用环氧树脂包裹,只留 1 cm<sup>2</sup>

表面积与腐蚀介质接触,并将辅助电极与参比电极插入缓蚀剂含量不同的 HCl 溶液中,分别测其极化曲线,结果如图 6 所示。

由图 6 可见,与空白试样相比,添加了缓蚀剂后,阳极出现明显的钝化区域,钝化区域的出现正是缓蚀剂作用的结果。缓蚀剂添加量较小时,对阴极反应的抑制作用较小,自腐蚀电位负移,随着缓蚀剂添加量的增大,缓蚀剂对阴极过程的抑制作用减弱,对阳极过程的抑制作用增强,当添加量在 90 ~ 100 mg/L 时,自腐蚀电位由负移转变为正移,缓蚀作用类型由阴极型变为阳极型。这种随缓蚀剂添加量的增大,缓蚀作用类型变化的电化学行为,是绝大多数咪唑啉类缓蚀剂的共同特征<sup>[15,16]</sup>。实验表明该缓蚀剂对 A3 钢片表面起到了良好的保护作用。

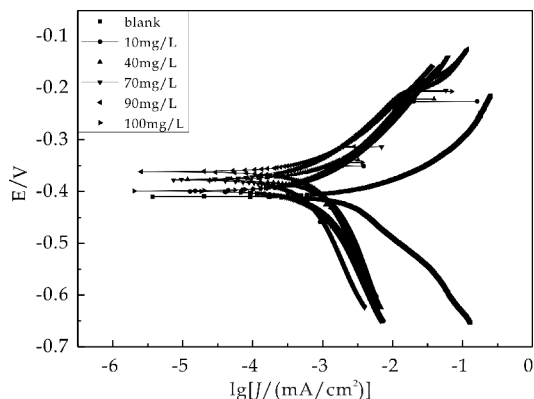


图 6 A3 钢片在含不同质量浓度缓蚀剂的 HCl 溶液中的极化曲线

### 2.3.2 电化学阻抗谱

图 7 为电化学阻抗谱图。由图 7 可见, Nyquist 图为半圆形,且只有容抗弧,出现阻抗谱“退化”现象,表明该缓蚀剂作用方式为几何覆盖效应,为混合型缓蚀剂<sup>[17]</sup>。这与极化曲线结果一致。随缓蚀剂含量的增加,容抗弧半径逐渐增大,电极表面极化电阻变大,界面电容减小,表明缓蚀剂分子吸附在电极表面阻碍界面电荷的转移,从而使极化电阻增大<sup>[18]</sup>。由于缓蚀剂分子含有咪唑环和氮、氧等杂原子而吸附在 A3 钢片表面,取代了水分子的位置,缓蚀剂含量增大,覆盖度增加,进而起到保护作用。当溶液中缓蚀剂含量增大到一定值时,缓蚀剂分子在钢片表面吸附达到饱和,再增大缓蚀剂的含量,极化电阻减小,缓蚀率也减小。这与失重法测得的缓蚀率及极化曲线所得结果一致。

### 2.4 表面形貌

图 8 是加缓蚀剂前后 A3 钢片的 SEM 表面形

貌图。由图 8 可见, A3 钢片在未加缓蚀剂的 HCl 溶液中浸泡过后,表面粗糙不平,腐蚀比较严重,在加入缓蚀剂的 HCl 溶液中浸泡过后,表面较平整,腐蚀明显减轻。这表明该缓蚀剂缓蚀效果良好。

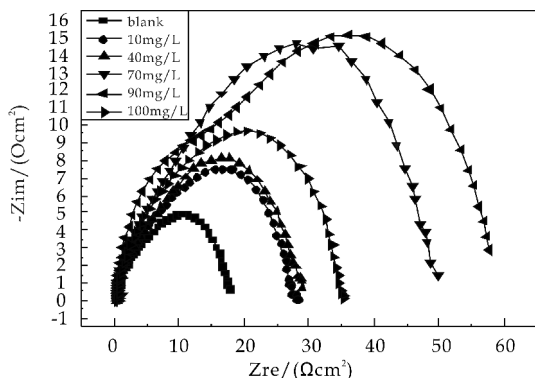
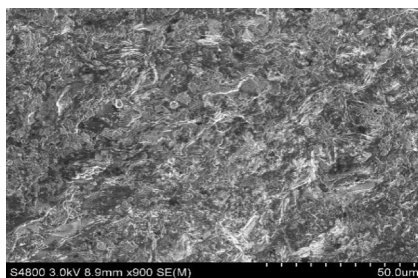
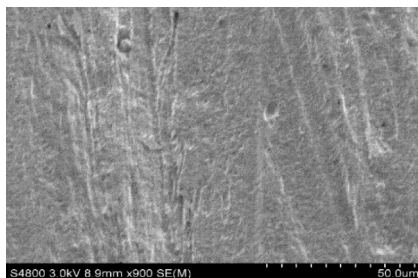


图 7 A3 钢片在含不同质量浓度缓蚀剂的 HCl 溶液中电化学阻抗谱



(a) A3 钢片在无缓蚀剂 HCl 溶液中腐蚀后的 SEM 图



(b) A3 钢片在含缓蚀剂 HCl 溶液中腐蚀后的 SEM 图

图 8 A3 钢片腐蚀后的 SEM 图

## 3 结论

合成的含酯基的咪唑啉型季铵盐化合物在质量分数为 15% 的盐酸溶液中对 A3 钢片的缓蚀性能良好。在 60 °C 下,当其质量浓度为 90 mg/L 时,缓蚀率可达 95.94%。极化曲线表明其为混合型的缓蚀剂,电化学阻抗谱表明,随着缓蚀剂的加入,阻抗增大,对 A3 钢片起到了保护作用。扫描电镜下观察 A3 钢片的腐蚀形貌,也证明了该缓蚀剂可以起到良好的缓蚀作用。

(下转第 97 页)



\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0077-05

# 聚磷酸铵杂化纳米 $\text{SiO}_2$ 溶胶的 制备及阻燃性能研究

周建华<sup>1,2</sup>, 郝变芝<sup>1</sup>, 高敬民<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 南车株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

**摘要:**采用溶胶-凝胶技术,以正硅酸乙酯和聚磷酸铵为原料,结合  $\text{SiO}_2$  溶胶良好的成膜性和聚磷酸铵优异的阻燃性制备了聚磷酸铵杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶,并应用于棉织物的阻燃整理.通过傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)对杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶的形貌及分布进行表征.考察了聚磷酸铵用量对杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶的稳定性和阻燃性的影响. FT-IR 和 XRD 测试表明成功制备了聚磷酸铵杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶, TEM 和 SEM 分析表明溶胶粒子的粒径约为 50 nm,并且分布均匀.当聚磷酸铵用量为 5.00% 时,杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶的稳定性较好,杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶整理的棉织物具有最佳的阻燃性.

**关键词:**纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶; 聚磷酸铵; 阻燃; 棉织物

**中图分类号:**O611.4

**文献标志码:**A

## Study on the preparation and flame retardancy of ammonium polyphosphate hybrid nano-silica sol

ZHOU Jian-hua<sup>1,2</sup>, HAO Bian-zhi<sup>1</sup>, GAO Jing-min<sup>3</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

**Abstract:** Ammonium polyphosphate hybrid nano-silica sol was prepared by sol-gel method using tetraethyl orthosilicate and ammonium polyphosphate as raw materials and applied to flame retardant finishing of cotton fabric, which combined the good film forming ability of nano-silica sol with the excellent flame retardancy of ammonium polyphosphate. The structure and morphology of the hybrid silica sol were characterized by fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope(TEM) and scanning electronic microscopy(SEM). The hybrid nano-silica sol stability at various dosage of ammonium polyphosphate and flame retardancy of finished cotton fabric were studied. The

\* 收稿日期:2016-11-27

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21206088); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08); 陕西省教育厅产业化培育计划项目(16JF0060); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-03)

**作者简介:**周建华(1973—),女,河南辉县人,教授,博士,研究方向:纺织品后整理助剂及皮革助剂的合成与应用

results of FT-IR and XRD showed that ammonium polyphosphate hybrid nano-silica sol was prepared successfully, and the results of TEM and SEM showed that the diameter of sol particle size was about 50 nm and distributed uniformly. When the dosage of ammonium polyphosphate was 5.00%, the hybrid silica sol had good stability, and the cotton fabric treated by the hybrid silica sol had the best flame retardancy.

**Key words:** nano-silica sol; ammonium polyphosphate; flame retardancy; cotton fabric

## 0 引言

溶胶-凝胶法广泛应用于生产高纯度材料如粉末、薄膜涂层材料等,具有成本低、化学品消耗少、反应温度低和环境友好等优点,目前已成为纺织品后整理技术中最重要的新兴技术之一<sup>[1]</sup>.在溶胶阶段将两种或两种以上无机或有机材料在分子水平或纳米尺寸复合,制备出含有多种组分的改性溶胶,通过溶胶体系中多种组分材料的功能复合、性能互补和优化,可制备出性能优异的杂化材料.将功能物质掺杂到  $\text{SiO}_2$  溶胶中,可形成改性  $\text{SiO}_2$  溶胶,其可在纤维表面形成一层透明且附着力好的三维网状薄膜<sup>[2]</sup>,从而赋予纺织品疏水<sup>[3]</sup>、抗菌<sup>[4]</sup>、抗紫外<sup>[5]</sup>、自清洁<sup>[6]</sup>、阻燃<sup>[7-10]</sup>等特殊功能.

棉织物因具有产量大、吸湿透气好、易降解等特点,被广泛应用于服装、装饰材料和其他领域,但其存在易燃的缺陷,从而限制了棉织物在某些领域的应用范围,因此棉织物的阻燃整理越来越被人们重视.  $\text{SiO}_2$  溶胶具有无毒安全、成膜性好、热稳定性和氧化稳定性优异等优点,但其本身阻燃性不显著<sup>[11]</sup>. 聚磷酸铵(APP)是以磷、氮为主要成分的膨胀型环保无机阻燃剂,具有低毒、低烟、高效阻燃等性能,但 APP 应用于织物阻燃整理时存在易吸湿、附着力弱及热稳定性差等问题<sup>[12]</sup>. 如果将  $\text{SiO}_2$  溶胶的良好成膜性和聚磷酸铵优异的阻燃性结合起来制备聚磷酸铵杂化  $\text{SiO}_2$  溶胶,一方面磷、硅元素可产生协同阻燃作用,另一方面可以利用  $\text{SiO}_2$  溶胶的成膜性,在织物表面形成一层牢固的薄膜,包覆纤维达到优异的阻燃效果. 基于此,本文以正硅酸乙酯为纳米  $\text{SiO}_2$  的前驱体,聚磷酸铵为阻燃添加剂,制备了聚磷酸铵杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶,为提高杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶的稳定性,在溶胶制备过程中添加硅烷偶联剂 KH-570,并将杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶应用于棉织物的阻燃整理.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

(1)主要原料:聚磷酸铵(APP,工业级,苏州市

安特菲尔新材料有限公司),正硅酸乙酯(TEOS)和无水乙醇(EtOH)(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司), $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570,工业级,南京道宁化工有限公司),机织斜纹全棉织物(面密度  $187 \text{ g/m}^2$ ).

(2)主要仪器:D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;VECTOR-22 傅立叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司;FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜,美国 FEI 公司;YG(B)815D-I 织物阻燃性能测试仪,大荣纺织仪器有限公司;S-4800 型场发射扫描电子显微镜,日立公司.

### 1.2 聚磷酸铵杂化纳米 $\text{SiO}_2$ 溶胶的制备

将一定量的 APP、去离子水、乙醇和氨水加入到装有搅拌器、回流冷凝管的三口烧瓶中,在  $80^\circ\text{C}$  下搅拌 30 min,得到 APP 溶液. 将一定量的 TEOS 缓慢滴加到上述混合液中,在室温下反应 24 h. 将一定量的 KH-570 加入到反应体系中,在  $80^\circ\text{C}$  反应 2 h,即得到聚磷酸铵杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶. 合成示意图如图 1 所示.

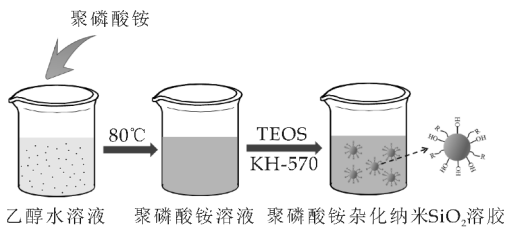


图 1 聚磷酸铵杂化纳米  $\text{SiO}_2$

的合成示意图

### 1.3 棉织物的阻燃整理

(1)棉织物的预处理:将棉织物浸于去离子水中,煮沸 10 min,然后在  $80^\circ\text{C}$  下烘干,裁成大小均为  $300 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$  的样条备用.

(2)整理工艺:二浸二轧(聚磷酸铵杂化纳米  $\text{SiO}_2$  溶胶  $50 \text{ g/L}$ ,浴比  $1:10$ ,轧余率  $80\% \sim 90\%$ )→预烘( $80^\circ\text{C}$ , 5 min)→焙烘( $150^\circ\text{C}$ , 3 min).

### 1.4 表征与测试

#### 1.4.1 X 射线衍射(XRD)测试

将溶胶干燥后研磨成粉末,采用日本理学公司 D/max-2200X 型射线衍射仪进行测试,  $\text{Cu}$  靶  $\text{K}\alpha$

射线,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描范围为  $5^\circ \sim 70^\circ$ , 扫描速率为  $4^\circ/\text{min}$ .

1.4.2 傅立叶红外光谱(FT-IR)测试

将溶胶干燥后与溴化钾研磨均匀后进行压片, 采用德国 Bruker Vector-22 傅立叶变换红外光谱分析仪测定, 扫描范围为  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ .

1.4.3 溶胶粒子形貌观察

将溶胶溶液滴在覆有碳膜的铜网上, 室温下自然干燥后, 在 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜上观察, 加速电压为 200 kV; 采用日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观形貌和尺寸, 加速电压为 3 kV.

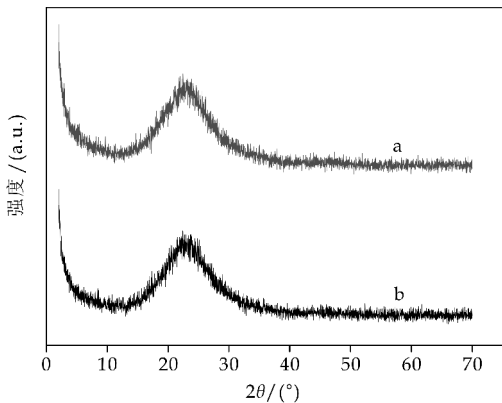
1.4.4 垂直燃烧测试

依据 GB/5445-1997《纺织品燃烧性能试验 垂直法》, 采用 YG(B)815D- I 织物阻燃性能测试仪对整理织物的燃烧性能进行测试.

2 结果与讨论

2.1 聚磷酸铵杂化二氧化硅的 XRD 分析

对聚磷酸铵杂化二氧化硅和二氧化硅进行 XRD 扫描测试, 结果如图 2 所示. 由二氧化硅的 XRD 图(图 2(b))可知, 在  $2\theta = 22^\circ$  处有一个较宽的衍射峰, 属于二氧化硅的特征峰, 说明了二氧化硅以非晶形式存在<sup>[13]</sup>. 在聚磷酸铵杂化二氧化硅的 XRD 图(图 2(a))中, 二氧化硅的衍射峰的位置没有变化, 说明聚磷酸铵的引入对二氧化硅的晶型没有影响, 仍属于非晶态结构.



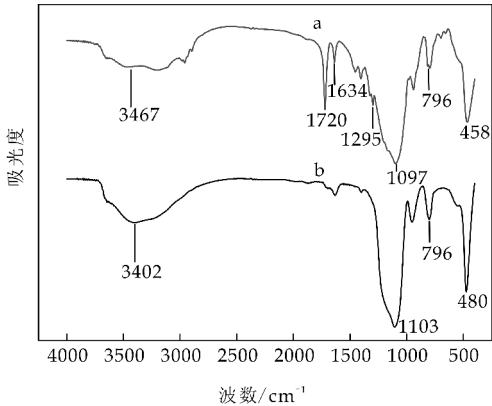
a: 聚磷酸铵杂化二氧化硅; b: 二氧化硅

图 2 聚磷酸铵杂化二氧化硅和二氧化硅的 XRD 图

2.2 聚磷酸铵杂化二氧化硅的 FT-IR 分析

图 3 为聚磷酸铵杂化二氧化硅和二氧化硅的 FT-IR 谱图. 由图 3 可知,  $3\,400 \text{ cm}^{-1}$  处有一宽而强的吸收峰, 对应于硅羟基中 O—H 的伸缩振动吸收峰,  $1\,100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $796 \text{ cm}^{-1}$ 、 $458 \text{ cm}^{-1}$  附近出现

Si—O 的反对称、对称伸缩振动峰和弯曲振动峰, 表明杂化二氧化硅以 Si—O—Si 为骨架<sup>[14]</sup>. 另外,  $1\,720 \text{ cm}^{-1}$  和  $1\,643 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为硅烷偶联剂 KH-570 的 C=O 和 C=C 的伸缩振动吸收峰. 与二氧化硅的红外谱图相比, 在聚磷酸铵杂化二氧化硅的红外光谱图(图 3a)中,  $1\,295 \text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰, 为聚磷酸铵中 P=O 的伸缩振动吸收峰, P—O 的伸缩振动吸收峰应出现在  $1\,100 \text{ cm}^{-1}$  处, 与二氧化硅中 Si—O 的伸缩振动吸收峰发生重叠<sup>[15]</sup>, 这些特征吸收峰的存在表明聚磷酸铵成功地掺杂到二氧化硅中.



a: 聚磷酸铵杂化二氧化硅; b: 二氧化硅

图 3 聚磷酸铵杂化二氧化硅和二氧化硅的 FT-IR 图

2.3 聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的形貌观察

图 4 和图 5 分别为聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的 TEM 和 SEM 图. 从 TEM 图中可以看出, 杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶粒子呈球形, 粒径约为 45 nm, 没有明显的团聚现象, 分散性好. SEM 图中显示杂化溶胶粒子的粒径约为 50 nm, 且尺寸均匀, 与 TEM 的结果一致. 上述结果表明制备了纳米级的杂化 SiO<sub>2</sub> 溶胶.

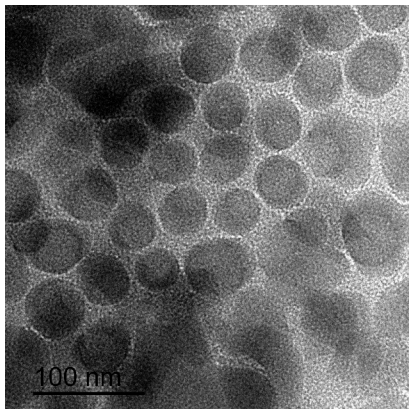


图 4 聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的 TEM 图

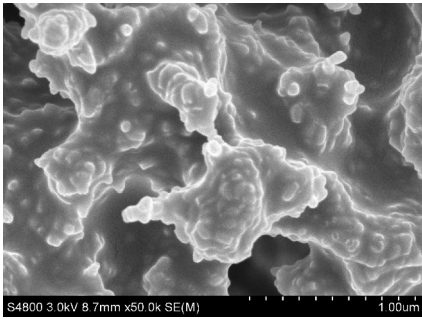


图 5 聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的 SEM 图

2.4 聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的稳定性

本实验以氨水为催化剂,聚磷酸铵(APP)为阻燃添加剂,通过正硅酸乙酯的水解和缩合制备聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶,考察了 APP 用量对聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶稳定性的影响.

图 6 为不同 APP 用量下杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的外观.由图 6 可知,未添加 APP 的纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶均匀稳定,外观呈乳白泛蓝光.当加入 APP 后,聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶呈乳白色,蓝光消失.当 APP 用量大于 5.00% 时,溶胶体系出现白色沉淀,稳定性下降.这是因为 APP 分子中的 P=O 与纳米 SiO<sub>2</sub> 上的 Si-OH 形成氢键使 APP 掺杂在二氧化硅中形成聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶.当 APP 用量大于 5.00% 时,过量的 APP 分子吸附在溶胶粒子表面,导致杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的稳定性下降.

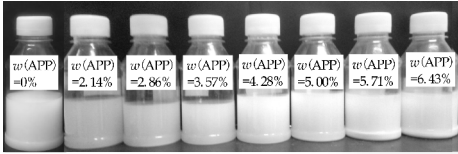
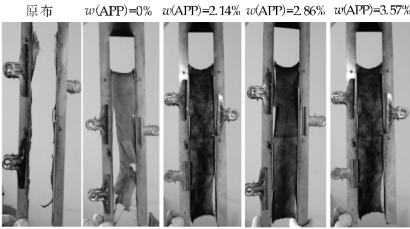


图 6 不同 APP 用量的聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的外观

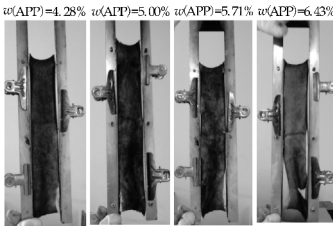
2.5 聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物的阻燃性

将聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶应用于棉织物的阻燃整理,考察了 APP 用量对棉织物阻燃性能的影响.图 7 为纯棉织物和经不同 APP 用量的聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物的垂直燃烧测试结果.由图 7 可知,原布点燃后全部烧尽,只剩余极少量的白色灰烬.纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物的残炭较少,阻燃效果较差.聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物的碳化明显,残炭量较大,热释放减少,阻燃效果明显提高.这是由于在高温下,聚磷酸铵杂化二氧化硅中的磷促进棉织物成炭,而硅则增加炭层的热稳定性,从而发挥硅和磷协同阻

燃效应<sup>[16,17]</sup>.



(a) 对照样和 APP 用量为 0、2.14%、2.86%、3.57% 制备的杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物



(b) APP 用量为 4.28%、5.00%、5.71%、6.43% 制备的杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物

图 7 不同 APP 用量的杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物垂直燃烧后的外观

图 8 为 APP 用量对杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物的阻燃性能影响.由图 8 可知,随着杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶中 APP 用量的增加,续燃时间和阴燃时间呈现先减小后增加的趋势,当杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶中 APP 用量为 5.00% 时,织物续燃时间和阴燃时间最短,阻燃性能最优.聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶上的硅羟基(Si-OH)可与棉纤维的纤维素分子上的羟基发生交联反应<sup>[18]</sup>,使聚磷酸铵

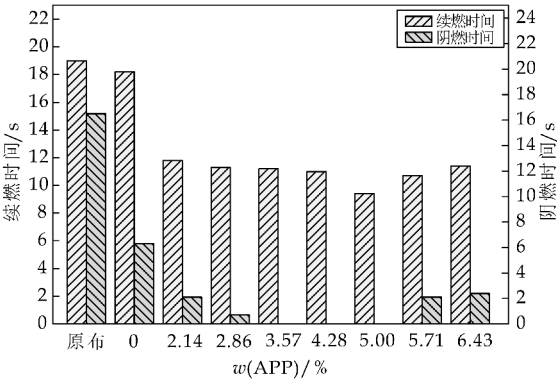


图 8 APP 用量对杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物的阻燃性能影响

杂化 SiO<sub>2</sub> 牢固地附着于棉纤维表面,高温形成热稳定性较高的炭化层,这些炭化层不仅可以降低外部热量向织物内部传递,减缓了织物的分解,而且可以隔绝外部氧气进入织物内部以及内部分解的可燃气体的逸出,延缓或阻止织物的进一步燃烧.当杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶中 APP 用量大于 5.00%

时,APP用量过高,导致杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的稳定性下降,使得杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶中的 APP 含量下降,从而使其整理棉织物的阻燃性能降低。

### 3 结论

采用溶胶-凝胶技术制备了聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶。当聚磷酸铵用量大于 5.00% 时,杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶的稳定性较差。XRD 和 FT-IR 分析表明,聚磷酸铵成功地掺杂到二氧化硅中,二氧化硅呈现非晶态结构。通过 TEM 和 SEM 观察对杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶粒子形貌进行观察,发现杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶粒子的分散性较好,且为纳米级。当聚磷酸铵用量为 5.00% 时,聚磷酸铵杂化纳米 SiO<sub>2</sub> 溶胶整理棉织物的续燃时间和阴燃时间最短,残炭量较大,具有较好的阻燃性。

### 参考文献

- [1] Ismail W N W. Sol-gel technology for innovative fabric finishing: A review[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 78(3): 698-707.
- [2] 郑成志,赵曙辉,陈晓愉. 蒙脱土杂化硅溶胶整理织物的热性能[J]. *印染*, 2013, 39(16): 6-10.
- [3] 许莉丽,李晓光,倪星元,等. 微结构与表面修饰对二氧化硅多孔薄膜疏水性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(3): 449-454.
- [4] El Shafei A, ElShemy M, Abou Okeil A. Eco-friendly finishing agent for cotton fabrics to improve flame retardant and antibacterial properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015(118): 83-90.
- [5] Deng H, Zhang H. In situ synthesis and hydrothermal crystallization of nanoanatase TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coating on aramid fabric (HTiSiAF) for UV protection[J]. *Microscopy Research and Technique*, 2015, 78(10): 918-925.
- [6] Yu M, Liu F, Du F. Synthesis and properties of a green and self-cleaning hard protective coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016(94): 34-40.
- [7] Zhang Q, Zhang W, Huang J, et al. Flame retardance and thermal stability of wool fabric treated by boron containing silica sols[J]. *Materials & Design*, 2015(85): 796-799.
- [8] Aksit A, Onar N, Kutlu B, et al. Synergistic effect of phosphorus, nitrogen and silicon on flame retardancy properties of cotton fabric treated by sol-gel process[J]. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 2016, 28(3): 319-327.
- [9] Vasiljević J, Jerman I, Jakša G, et al. Functionalization of cellulose fibres with DOPO-polysilsesquioxane flame retardant nanocoating[J]. *Cellulose*, 2015, 22(3): 1 893-1 910.
- [10] Šehić A, Tomšić B, Jerman I, et al. Synergistic inhibitory action of P-and Si-containing precursors in sol-gel coatings on the thermal degradation of polyamide 6[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016(128): 245-252.
- [11] 孔令奇,任元林,程博闻. 溶胶-凝胶双层涂覆阻燃棉织物的制备及性能[J]. *天津工业大学学报*, 2016, 35(2): 29-34.
- [12] 周安安,郑水燕,张立庆,等. 硅氧烷包覆聚磷酸铵协同阻燃剂的制备及在涂层剂中的应用[J]. *印染助剂*, 2007, 24(12): 21-23.
- [13] Yaman N. Preparation and flammability properties of hybrid materials containing phosphorous compounds via sol-gel process[J]. *Fibers and Polymers*, 2009, 10(4): 413-418.
- [14] 刘淑强. 聚乳酸纤维的纳米 SiO<sub>2</sub> 耐热改性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- [15] 丁 洋,安秋凤,门 靖. 阻燃型磷酸酯聚硅氧烷的合成与应用[J]. *精细化工*, 2010, 27(11): 1 121-1 124, 1 140.
- [16] Alongi J, Ciobanu M, Malucelli G. Novel flame retardant finishing systems for cotton fabrics based on phosphorus-containing compounds and silica derived from sol-gel processes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(3): 599-608.
- [17] 皮婷婷,王宇航,李 敏,等. 涤棉织物的蒙脱土/乳清蛋白复合溶胶阻燃整理[J]. *印染*, 2015, 41(16): 28-30, 34.
- [18] 李 慧,李晓燕,陈惠娟,等. 溶胶-凝胶法红磷微胶囊棉织物阻燃整理[J]. *印染*, 2010, 36(10): 9-11.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0082-04

# 尼龙 6 短纤维/聚丁二酸丁二醇酯 复合体系的结晶行为

王海军, 王帅毅

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**使用偏光显微镜(POM)、示差扫描量热仪(DSC)、X 射线衍射仪(XRD)以及扫描电子显微镜(SEM)等分析手段研究了聚丁二酸丁二醇酯(PBS)在尼龙 6 纤维上的附生结晶行为。结果表明:将伸直的尼龙 6 短纤维在 PBS 熔点以上植入 PBS 熔体,均可诱导 PBS 在其表面形成横晶结构,说明尼龙 6 短纤维对 PBS 具有很强的异相成核能力。成核密度随着 PBS 结晶温度的升高而减小。在尼龙 6 短纤维/PBS 复合体系中,PBS 的结晶温度随着尼龙 6 短纤维含量的增加而升高;但 PBS 的晶体类型并不随体系中尼龙 6 短纤维含量的增加而变化,说明 PBS 在尼龙 6 短纤维上形成的横晶晶型与其球晶一致,均为  $\alpha$  型晶体。断面的 SEM 形貌表明,尼龙 6 短纤维与 PBS 树脂间无明显界面区域,表明尼龙 6 短纤维与 PBS 树脂间具有较强的结合作用,能够对 PBS 树脂起到增强和增韧作用。

**关键词:**尼龙 6 短纤维;聚丁二酸丁二醇酯;异相成核;结晶

**中图分类号:**O631.1

**文献标志码:**A

## Crystallization behavior of nylon-6/poly(butylenes succinate) composites

WANG Hai-jun, WANG Shuai-yi

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

**Abstract:** The interfacial structures of the nylon-6/poly(butylenes succinate) (PBS) matrix/fiber composite systems prepared by introducing the nylon-6 fiber into the PBS melt were studied by means of optical microscopy, DSC, X-ray and SEM. The results clearly show that in the quiescent melt, a transcrystalline-like supermolecular structure of PBA develops due to its strong nucleation ability on nylon-6 fibers. The nucleation density decreases with the increment of the crystallization temperature. In the nylon-6/PBS composites, the crystallization temperature of PBS increases with increasing the content of nylon-6. The nylon-6 fiber generates the same phase transcrystalline layer as the spherulites. As a result, the crystal type of the PBS matrix keeps invariant with the addition of nylon-6. The morphological observation shows that the nylon-6 fiber is well connected with the PBS matrix. This indicates that a strong interfacial adhesion between the nylon-6 fiber and the PBS matrix, which will leads to an increment of the mechanical properties of PBS.

**Key words:** nylon-6 fiber; poly(butylenes succinate); heterogeneous nucleation; crystallization

\* 收稿日期:2016-11-23

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21204045,21276151);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JM2020)

**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

0 引言

聚合物材料越来越多的向复合材料发展,对复合材料的性能要求不断提高,需要满足不同行业、不同领域的需求<sup>[1-3]</sup>. 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种可生物降解的半结晶性高分子材料,由于其良好的生物相容性与生物可吸收性以及降解性能,故将其广泛的用于农用地膜、卫生用品、食品包装等领域<sup>[4,5]</sup>.

但由于聚丁二酸丁二醇酯存在着机械性能不足等特点,使其在工程领域的应用受到诸多限制,为了改善聚丁二酸丁二醇酯的机械性能缺陷, Han 等<sup>[6]</sup>研究了废碳纤维改性 PBS 树脂复合材料,结果表明纤维与树脂之间具有良好的界面结合能力,导致纤维树脂之间的粘附性能增强,从而使复合材料机械性能显著提高. Cho 等<sup>[7]</sup>研究关于蚕丝短纤维改性 PBS 复合材料的热性能与机械性能,发现复合材料的拉伸强度随纤维含量的增加而增强,断裂伸长率随纤维含量增加而减小,热稳定性随着纤维含量的增加而降低. 除此之外,界面结晶能够提高聚合物与填料之间的结合力,在纤维填料的表面形成横晶结构,作为半结晶性高分子材料加入纤维填料能够影响结晶聚合物的结晶行为,不同的结晶行为将对复合材料的性能产生很大的影响<sup>[8-10]</sup>.

尼龙 6 纤维由于具有高强度、高模数、耐磨、耐疲劳、较强的韧性、良好的回弹性能和优异的热稳定性等特性而被广泛应用于汽车轮胎、航天员内外衣等领域<sup>[11,12]</sup>. 因此本文使用尼龙 6 短纤维作为填料与聚丁二酸丁二醇酯制成复合材料,研究尼龙 6 短纤维对聚丁二酸丁二醇酯的结晶温度、结晶形态和结晶速率等结晶行为的影响规律.

1 实验部分

1.1 原料

聚丁二酸丁二醇酯(PBS)购于 Sigma-Aldrich 公司,分子量为  $M_w = 23\ 000$ ; 尼龙 6 短纤维购于浙江绍兴荣升尼龙有限公司,短纤维长度为 1.2 cm,纤维直径为 13  $\mu\text{m}$ .

1.2 样品制备

使用 SK-160 开放式炼塑机(上海齐才液压机械有限公司)将不同质量的尼龙 6 短纤维与聚丁二酸丁二醇酯粒料混合均匀,制备纯 PBS, PBS/1%

尼龙 6 短纤维, PBS/4% 尼龙 6 短纤维, PBS/8% 尼龙 6 短纤维, PBS/16% 尼龙 6 短纤维的五个配比的复合材料样品(尼龙 6 短纤维含量为质量百分比). 制备尼龙 6 短纤维单丝植入 PBS 熔体样品用于偏光显微镜(POM)更好的观察纤维诱导 PBS 附生形成的横晶结构.

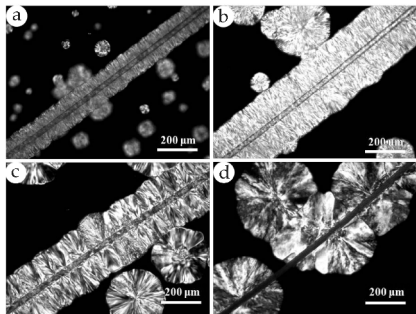
1.3 测试方法

使用偏光显微镜(DM2500 M 德国 Leica 公司)搭载 Linkam LK-600 温控热台对尼龙 6 短纤维/PBS 样品进行形貌观察;使用 DSC-2000(美国 TA 公司)对尼龙 6 短纤维/PBS 样品进行热分析,温度范围为 0  $^{\circ}\text{C}$  ~ 150  $^{\circ}\text{C}$ ;采用 X 射线衍射仪(D/max2200PC)对尼龙 6 短纤维/PBS 样品进行检测,扫描速率 2  $^{\circ}/\text{min}$ ,扫描范围为 10  $^{\circ}$  ~ 40  $^{\circ}$ ,步长 0.01  $^{\circ}$ ;尼龙 6 短纤维/PBS 复合材料经液氮脆断,表面喷金处理后其表面形态由 Hitachi S-4800 扫描电镜观察,扫描电压 3 kV.

2 结果与讨论

2.1 不同温度下尼龙 6 短纤维诱导 PBS 附生结晶的形态

图 1 为尼龙 6 短纤维植入 PBS 熔体后在不同温度下的横晶结构. 为了消除尼龙纤维引入可能带来的剪切应力的影响,先将热台升温至 150  $^{\circ}\text{C}$  然后将尼龙 6 纤维植入到 PBS 熔体之中,恒温 5 min 消除热历史,达到平衡后分别迅速转移至 70  $^{\circ}\text{C}$ 、80  $^{\circ}\text{C}$ 、90  $^{\circ}\text{C}$ 、100  $^{\circ}\text{C}$  的热台上观察其等温结晶过程. 由偏光显微镜可以看出尼龙 6 纤维对 PBS 具有很强的异相成核能力,从图 1 中可以清晰的看出在尼龙纤维附近成核密度极高,而没有纤维的区域则由于不受纤维异相成核的影响,成核密度明显较低.



(a)70  $^{\circ}\text{C}$  (b)80  $^{\circ}\text{C}$  (c)90  $^{\circ}\text{C}$  (d)100  $^{\circ}\text{C}$

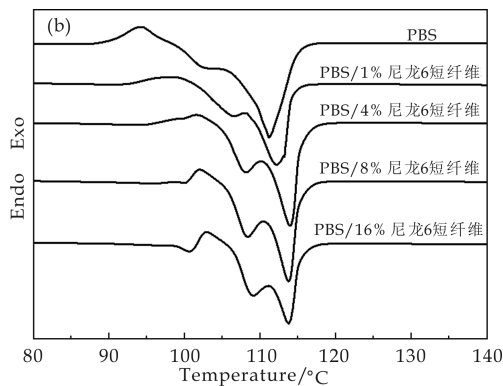
图 1 不同温度下 PBS 横晶 POM 形貌图

由于受到附生结晶的影响,尼龙纤维界面的结晶形态受到影响,晶体沿着尼龙纤维垂直的方向不

断生长直到受到两边球晶生长的限制而终止. 从图 1 中可以看到附生形成的横晶层的两端是一条直线而且平行于尼龙纤维. 图 1 中随着结晶温度的升高纤维表面的成核密度逐渐降低, 成核密度的降低导致纤维表面晶体之间的限制越来越小, 垂直于纤维方向的距离增加, 附生产生的横晶层厚度随着温度的增加而增大. 可以看到在温度达到 100 ℃ 时视野内的纤维表面仅仅出现了三个成核点, 由于成核密度过低晶体纵向生长没有受到限制, 从而没有看到横向生长的横晶结构, 说明附生生成横晶受温度的影响较大. 经过计算可知横晶的生长与球晶的成长速率大致相同, 说明附生结晶形成的横晶本质是大量球晶密集堆砌而成, 且随温度升高球晶与横晶的生长速率降低.

## 2.2 尼龙 6 短纤维/PBS 复合体系非等温结晶行为

图 2(a) 为相同降温速率下 (10 ℃/min) 不同含量的尼龙 6 短纤维对 PBS 结晶行为的影响. 从图 2(a) 中可以看出, 在同一降温过程中, 随着纤维含量的变化, PBS/尼龙 6 短纤维复合材料降温结晶曲线表现出很好的规律性. 植入尼龙 6 纤维后, 由于尼龙 6 短纤维强烈的异相成核作用降低了 PBS 成核所需的活化能使基体结晶提前, 当尼龙 6 纤维含量达到 16% 时结晶温度为 87 ℃, 而纯 PBS 为 76 ℃, 可知结晶温度显著提高. 同时随着尼龙 6 短纤维含量的增加, 异相成核的作用明显增强, PBS 结晶过程成核所需的活化自由能逐渐降低, 表现出 PBS 结晶峰右移. 当尼龙 6 短纤维含量达到 8% 以后 PBS 结晶温度变化不太明显, 这是因为尼龙 6 短纤维质轻, 能够提供足够多的成核点, 使得成核现象趋于平缓. 如图 2(a) 中尼龙 6 短纤维含量并没有明显影响结晶峰的峰型, 说明尼龙 6 短纤维并没有改变 PBS 的晶型结构.

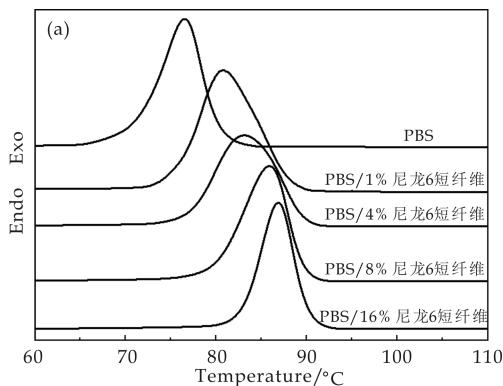


(b) 升温熔融图

图 2 PBS/尼龙 6 短纤维  
复合材料 DSC 曲线

图 2(b) 为 PBS 和它的复合材料以 10 ℃/min 升温时的熔融曲线. 结果发现, PBS 和它的复合材料均出现双重熔融吸收峰, 从低温到高温分别为  $T_{m1}$  和  $T_{m2}$ . 其中  $T_{m1}$  为部分不完善晶体的再结晶熔融峰,  $T_{m2}$  为非等温结晶过程中晶体的熔融特征峰. PBS 的双重熔融行为在文献中已有报道, 可以用熔融、重结晶和重熔融机理进行解释<sup>[13,14]</sup>. 如图 2(b) 所示, 在同一升温速率下,  $T_{m1}$  和  $T_{m2}$  随着尼龙 6 短纤维含量的增加而增加, 当尼龙 6 短纤维含量达到 4% 以后,  $T_{m1}$  和  $T_{m2}$  的熔点几乎没有发生变化. 随着尼龙 6 短纤维含量的增加, 双重熔融的特征峰峰型发生变化,  $T_{m1}$  特征峰面积随着尼龙 6 短纤维含量的增加而增大,  $T_{m2}$  特征峰面积则随着短纤维含量的增加而减小, 分析原因是因为晶体的生长受到纤维含量的控制, 随着尼龙 6 短纤维含量的增多, 在纤维附近的成核密度增加, 使得球晶生长空间受限, PBS 晶体的结晶完善程度下降, 因此导致  $T_{m1}$  峰变大, 相应的  $T_{m2}$  变小<sup>[6]</sup>.

为了研究 PBS 结晶行为对环境变化的响应性, 图 3 为复合材料中 PBS 结晶温度 ( $T_P$ ) 随降温速率的变化规律. 从图 3 可以看出, 随着降温速率和纤维含量的变化, 结晶峰位置改变有明显的规律, 同一降温速率下随着纤维含量的增加, 与纯 PBS 相比结晶峰向高温转移. 随着降温速率的加快, 结晶峰位置向低温转移. 这是由于在较高的降温速率下, 在高温段聚合物分子链形成晶核较为困难, 从而导致结晶峰向低温段转移; 当纤维含量增加, 基体的异相成核点增加, 促进了 PBS 基体的结晶, 因此结晶温度上升. 对比发现, 当纤维含量高于 8% 时, 在同一降温速率下, PBS 的结晶峰位置变化不大, 说明由于尼龙 6 纤维质轻, 在纤维含量为



(a) 降温结晶图

8%时已经提供足够多的异相成核点,因此 PBS 结晶峰值的变化不再显著。

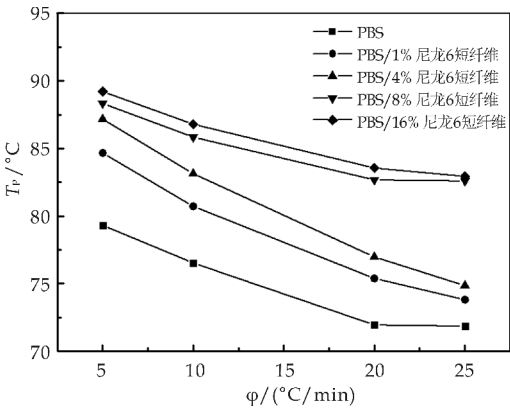


图 3 不同降温速率对 PBS/尼龙 6 短纤维结晶温度的影响

2.3 尼龙 6 短纤维/PBS 复合材料体系 XRD 分析

图 4 为 PBS 和复合材料的衍射谱图,其中 PBS 的特征峰  $2\theta$  角出现在  $19.8^{\circ}$ ,  $22.1^{\circ}$ ,  $22.8^{\circ}$ ,  $29.0^{\circ}$  附近,这与文献中报道的 PBS  $\alpha$  晶型的 (020), (021), (110) 和 (111) 晶面对应<sup>[5,15]</sup>. 复合材料的衍射峰位置未发生明显变化,说明尼龙 6 短纤维的引入没有改变 PBS 的晶体结构. 但是 PBS 的 (111) 晶面的衍射峰强度随尼龙 6 短纤维的加入变弱甚至消失,可能的原因是由于尼龙 6 短纤维的加入,异相成核点增多导致 PBS 结晶的完整性被破坏,且随尼龙 6 短纤维质量比的增加使得 PBS 球晶的生长空间受到限制,因此导致复合材料中 (111) 晶面的衍射峰强度减弱甚至消失。

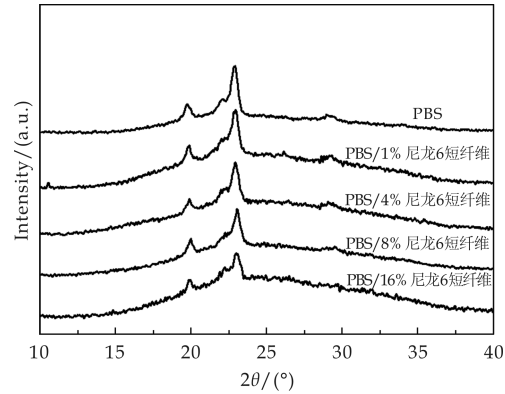
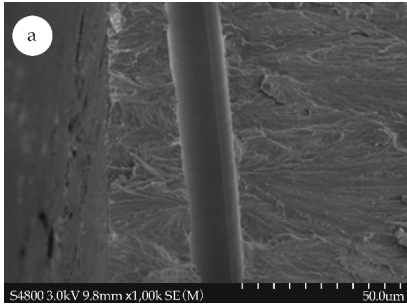


图 4 PBS/尼龙 6 短纤维复合材料衍射图

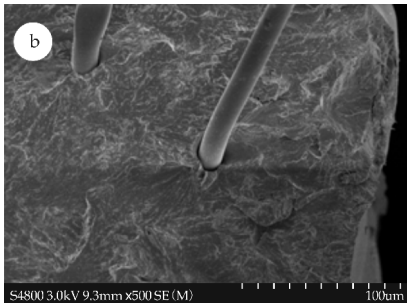
2.4 PBS 横晶结构的微观形貌

为了能够更直观的研究尼龙 6 短纤维诱导 PBS 结晶的微观结构,使用扫描电镜对尼龙 6 短纤维/PBS 复合材料进行观察.

图 5 为尼龙 6 短纤维/PBS 复合材料 SEM 图. 由图 5 可看出,纤维作为成核中心, PBS 在尼龙 6 纤维表面形成横晶结构, 尼龙 6 短纤维与 PBS 树脂间无明显界面区域,表明尼龙纤维与 PBS 树脂间具有较强的结合作用,可能对 PBS 树脂复合材料起到增强和增韧作用,在图 5(b)中看到尼龙 6 短纤维与 PBS 树脂间有一定的间隙,可能是由于熔体在结晶过程中出现了收缩现象。



(a)横切面图



(b)纵切面图

图 5 PBS/尼龙 6 短纤维 复合材料断面扫描图

3 结论

(1)尼龙 6 短纤维有很强的异相成核能力能够诱导 PBS 形成横晶结构,随着纤维含量的增多基体中成核点增多,复合材料中 PBS 的结晶温度相比于纯 PBS 显著提高,随尼龙 6 短纤维含量的增多 PBS 熔融温度升高。

(2)在尼龙 6 短纤维两侧 PBS 片晶沿着垂直于纤维的方向生长为横晶结构. 尼龙 6 短纤维的引入并没有改变 PBS 的晶型,但是尼龙纤维含量增多导致结晶成核点增多使得 PBS 结晶受限,结晶不完善。

(下转第 109 页)

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0086-06

# 甲乙酮肟封闭水性聚氨酯/聚乙烯醇 复合材料的制备及性能

赵艳娜, 姬定西, 任贝鸽, 赵 瑶, 李 鑫

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以甲乙酮肟(MKEO)为封闭剂,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚酯二元醇(PCL 1000)、1,4-丁二醇(BDO)和二羟甲基丙酸(DMPA)为主要原料,制备了封闭阴离子水性聚氨酯(ABPU)乳液.再将其与聚乙烯醇(PVA)溶液共混制得了 ABPU/PVA 复合材料.通过红外、透射电镜、拉伸测试、接触角测试、黏度、热重等对 ABPU/PVA 复合材料进行了表征,研究了 PVA 含量对复合材料性能的影响.结果表明,ABPU/PVA 复合材料两组分存在较强的氢键作用.当  $w(\text{PVA})$  为 12% 时,ABPU/PVA 复合乳液黏度达  $159.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,涂膜耐水性和热稳定性良好,铅笔硬度达到 2 H,附着力为 0 级,耐冲击合格,拉伸强度达到了  $49.8 \text{ MPa}$ ,相对于 ABPU( $27.8 \text{ MPa}$ )提高了 79.13%.

**关键词:**甲乙酮肟; 封闭; 水性聚氨酯; 聚乙烯醇

**中图分类号:**TQ323.8      **文献标志码:**A

## Preparation and characterization of methyl ethyl ketoxime blocked waterborne polyurethane/polyvinyl alcohol composite

ZHAO Yan-na, JI Ding-xi, REN Bei-ge, ZHAO Yao, LI Xin

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

**Abstract:** Anionic methyl ethyl ketoxime-blocked waterborne polyurethane (ABPU) emulsion was prepared from the main raw materials of isophorone diisocyanate (IPDI), polyester diol (PCL 1000), 1,4-butanediol (BDO) and dimethylol propionic acid (DMPA), using methyl ethyl ketoxime (MKEO) as the blocking agent. After that, ABPU/PVA composites were prepared by blending ABPU emulsions with PVA solution and characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), TEM, tensile testing, water contact angle measurement, viscosity and Thermogravimetric Analysis (TGA). The effects of content of PVA on properties of ABPU/PVA composites were also studied. The results showed that strong hydrogen bonding action existed between two components. When  $w(\text{PVA})$  was 12%, the vis-

\* 收稿日期:2016-10-20

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013SZS10-K02); 陕西省科技厅科技计划项目(2016GY-146); 西安市科技计划项目(CXY1513(4)); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201211); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1217)

作者简介:赵艳娜(1979—),女,河南鲁山人,副教授,博士,研究方向:造纸化学品

cosity of ABPU/PVA composites emulsion was up to  $159.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , the film had excellent thermal stability and water resistance, pencil hardness reached 2 H, adhesive force grade reached 0 level and the impact resistance was up to standard. Furthermore, the tensile strength of film was to  $49.8 \text{ MPa}$ , improved about 79.13% compared with ABPU ( $27.8 \text{ MPa}$ ).

**Key words:** methyl ethyl ketoxime; blocked; waterborne polyurethane; polyvinyl alcohol

## 0 引言

水性聚氨酯(WPU)具有不燃、气味小、环保、较好的耐磨性能以及良好的附着力等特点,因此在造纸、皮革涂饰、纺织涂层、水性涂料等领域应用广泛<sup>[1-3]</sup>. 聚乙烯醇 PVA 作为一种具有良好的生物相容性、生物降解性和环境友好性的高分子材料,已广泛用于涂料、纸张施胶剂、纺织、乳化剂、分散剂、石油化工等领域<sup>[4,5]</sup>. 共混改性是一种较为常用的改善材料性能的方法,采用此方法获得的多组分聚合物材料兼具各组分的优点,取长补短,可以表现出良好的综合性能,从而扩大高分子材料的应用领域<sup>[6]</sup>. 将水性聚氨酯与聚乙烯醇共混制备出的复合材料具备良好的相容性<sup>[7]</sup>,目前已有国内研究者就该复合材料进行了研究,李凯斌等<sup>[8]</sup>制备了用聚乙烯醇共混改性紫外光固化水性聚氨酯,赵彩霞等<sup>[9]</sup>通过共混法制备了聚乙烯醇和聚氨酯的复合材料,耐水性的问题尚不能解决. 这主要是由于 PVA 是一种多羟基聚合物,亲水性强,单纯的物理共混并不能使亲水物质含量降低. 以甲乙酮肟作为水性聚氨酯封闭剂,有较高的反应活性和较高的解封温度<sup>[10-12]</sup>,因此若将 PVA 与封闭水性聚氨酯(ABPU)共混,高温固化成膜,这样一方面 WPU 链段中含有大量的氨酯键( $-\text{NH}-\text{COO}-$ )能与 PVA 分子链中的 $-\text{OH}$ 形成分子间氢键<sup>[13]</sup>,另外解封出来的 $-\text{NCO}$ 可与 PVA 分子链中的 $-\text{OH}$ 发生化学反应,交联固化成膜<sup>[14]</sup>,再者 PVA 分子本身会发生脱水反应,共同降低亲水物质含量,解决复合材料的耐水性差的问题,同时共混可以综合二者的优点,大大降低了水性聚氨酯的使用成本,实现绿色环保要求<sup>[15]</sup>.

本文合成了甲乙酮肟封闭的水性聚氨酯乳液,并将其与 PVA 溶液共混制备了 ABPU/PVA 复合材料. 重点研究了 PVA 含量对 ABPU/PVA 复合材料接触角、力学性能和热性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原料及仪器

(1)主要原料:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), AR, 德国拜耳公司; 聚酯二元醇(PCL,  $M_w = 1\,000$ , CP, 使用前在  $100\text{ }^\circ\text{C} \sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ , 真空度为  $0.09 \text{ MPa}$  的条件下脱水 2 h, 济宁百川化工有限公司; 聚乙烯醇(PVA), 聚合度  $1\,750 \pm 50$ , 醇解度  $\geq 99\%$ , 1,4-丁二醇(BDO), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 甲乙酮肟(MEKO), AR, Aladdin 化学有限公司; 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA), CP, 使用前在  $110\text{ }^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥 2 h, 上海昊化化工有限公司; 二月桂酸二丁基锡(DBTDL), AR, 上海山浦化工有限公司; 三乙胺(TEA)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二正丁胺, AR, 天津科密欧化学试剂有限公司.

(2)主要仪器: VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪(德国 BRUKER 公司); Zetasizer Nano-ZS 动态激光光散射仪(英国 Malvern 公司); DV-3+PRO 数字式粘度计(上海尼润智能科技有限公司); Easy Drop 视频光学接触角测量仪(德国 KRUSS 公司); GT-U5 型多功能材料实验机(台湾高铁科技股份有限公司); Q500 型热重差热分析仪(美国 TA 公司).

### 1.2 甲乙酮肟封闭阴离子水性聚氨酯(ABPU)的制备

向装有搅拌器、玻璃塞的 250 mL 干燥的三口烧瓶中加入 7.2 g IPDI、12.4 g PCL 1 000、0.5 g BDO 及适量 NMP 作为稀释剂,滴加 3 滴 DBTDL,在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下催化反应 2 h,然后加入 1.1 g DMPA 进行亲水扩链反应 1 h,经二正丁胺法测定 $-\text{NCO}$ 达到理论剩余摩尔数后,降温至  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,加入 2.0 g MEKO 反应 3 h,经红外测定 $-\text{NCO}$ 特征吸收峰消失,最后加 TEA 中和反应 0.5 h,加入去离子水高速分散乳化,制得质量分数为 30% 的甲乙酮肟封闭的阴离子水性聚氨酯乳液. 合成过程如图 1 所示(图中  $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$  代表 IPDI,  $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$  代表 PCL 和 BDO).

### 1.3 聚乙烯醇(PVA)水溶液的制备

将 24 g PVA 加入到 500 mL 三口瓶中,然后

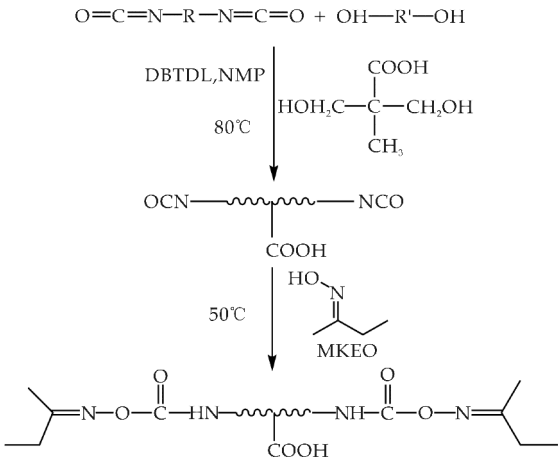


图 1 封闭聚氨酯的反应

加入 276 mL 去离子水,在 95 ℃ 水浴中加热搅拌 3 h 至 PVA 完全溶解,制得质量分数为 8% 的 PVA 溶液.

1.4 ABPU/PVA 共混乳液的制备

将上述 8% 的 PVA 水溶液于室温下滴加至制备好的 ABPU 乳液中,高速搅拌 1 h,即可得 ABPU/PVA 共混乳液.改变 PVA 含量,制备了一系列共混乳液,其组成如表 1 所示.

表 1 不同 ABPU/PVA 乳液的组成

Sample	ABPU /PVA0	ABPU /PVA1	ABPU /PVA2	ABPU /PVA3	ABPU /PVA4	ABPU /PVA5	ABPU /PVA6
w(PVA) /%	0	4	8	10	12	16	20

1.5 ABPU/PVA 涂膜的制备

取上述一系列乳液分别置于聚四氟乙烯板槽中流平,使表面平整无气泡,室温下静置干燥 1 周后,置于烘箱中 130 ℃ 下烘 3 h,冷却后将所制膜片取出,放入干燥器中待用.

1.6 表征及性能测试

将产物制成薄膜低温真空干燥 48 h,并于测试前在红外灯下烘 10 min,采用傅里叶变换红外光谱仪,测定样品的红外谱图.

用去离子水将乳液按质量比稀释至 1%,采用动态激光光散射仪,测定乳液粒径及粒径分布.

在室温 25 ℃,以恒定转速 100 r/min,采用数字式粘度计测定乳液的黏度.

采用接触角测量仪用水在干燥后的乳胶膜上测试接触角,测试温度为 (25 ± 2)℃,相对湿度 (65% ± 2%).

根据 GB/T1732-93 规定测试漆膜的耐冲击性;根据《GB/T6739-1996 涂膜铅笔硬度测定法》,测定漆膜的铅笔硬度;根据 ISO2409-1992《色漆和清漆-划格试验》标准测定漆膜的附着力.

将胶膜制成 45 mm × 10 mm 的哑铃状,采用多功能材料实验机,对样品进行拉伸强度和断裂伸长率测试,拉伸速率 200 mm/min.

在氮气气氛下,对质量 9 ~ 10 mg 的样品,采用热重差热分析仪进行 TGA 测试,升温速率 10 ℃/min,温度范围为 10 ℃ ~ 600 ℃.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 2 为 ABPU,PVA,ABPU/PVA 复合材料的红外光谱图.从图 2 可以看出,在 ABPU/PVA 膜的红外光谱中,3 725 cm<sup>-1</sup> 处为 ABPU/PVA 共混膜中 PVA 的 O—H 的伸缩振动吸收峰,指纹区 913 cm<sup>-1</sup> 处出现了环氧基团的特征吸收峰,可能是 PVA 的部分 O—H 在成膜时发生了分子内脱水缩合;1 727 cm<sup>-1</sup> 处为 ABPU 中氨基甲酸酯 C=O 的伸缩振动吸收峰,其强度与 ABPU 红外谱图中氨基甲酸酯 C=O 的吸收峰相当,这是因为虽然 PVA 的—OH 能与 ABPU 分子中氨基甲酸酯 C=O 形成分子间氢键的交互作用,可以导致 C=O 的吸收强度降低,但是由于成膜过程中 PVA 的—OH 能与 ABPU 分子中解封的—NCO 反应形成了氨基甲酸酯基,其 C=O 吸收强度较强,减弱了氢键作用造成的影响,因此吸收峰强度基本保持不变,同时也说明了 ABPU 与 PVA 两者的相容性较好.

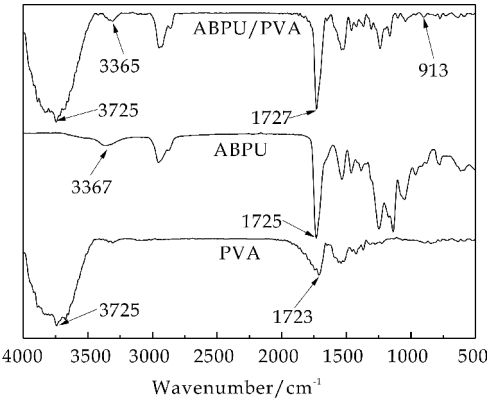


图 2 ABPU、PVA 和 ABPU/PVA 复合材料的红外光谱图

2.2 ABPU/PVA 乳液粒径分析

图 3 给出了不同 PVA 含量的 ABPU/PVA 的粒径及其分布,表 2 列出了各共混乳液的平均粒径及分布指数.从图 3 和表 2 可以看出,随着 PVA 用量的增加,ABPU/PVA 共混乳液的粒径逐渐增大,且共混乳液粒径介于 ABPU 和 PVA 之间.这

是由于,随着 PVA 含量的增加,PVA 分子间的氢键作用增强,导致粒径增大;另外,由于 PVA 分子中的羟基可以与 ABPU 分子中的醚键、氨基甲酸酯基形成氢键作用,分子间存在较强的相互作用,分子链发生缠绕,使得乳液粒径增大。

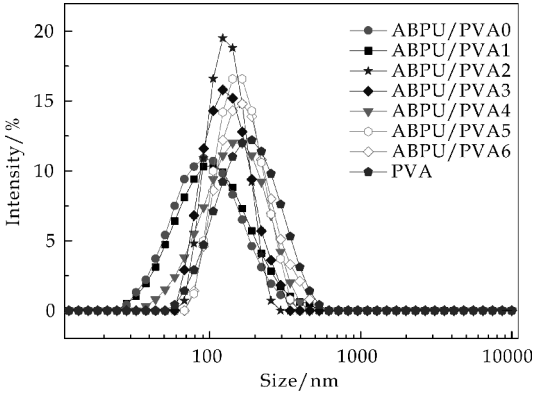


图 3 不同 PVA 含量 ABPU/PVA 乳液的粒径和粒径分布

表 2 不同 PVA 含量 ABPU/PVA 的粒径及分布指数

样品	ABPU /PVA0	ABPU /PVA1	ABPU /PVA2	ABPU /PVA3	ABPU /PVA4	ABPU /PVA5	ABPU /PVA6	PVA
PDI	0.186	0.169	0.128	0.136	0.197	0.183	0.203	0.218
$d_n/\text{nm}$	68.8	72.3	86.5	92.6	102.4	112.3	118.6	132.1

由表 2 还可以看出,共混乳液的粒径分布指数均小于 0.3,说明乳液的稳定性较好。

2.3 PVA 含量对 ABPU/PVA 乳液黏度的影响

图 4 为不同 PVA 含量 ABPU/PVA 乳液的黏度。由图 4 可以看出,随着 PVA 含量的增加,复合乳液黏度呈先下降后增大的趋势。在  $w(\text{PVA}) = 12\%$  时,复合乳液黏度达到最低值  $159.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。一般而言,在低剪切率下,乳液的黏度主要取决于胶束粒子的尺寸以及分子间的相互作用。当 PVA 用量较少时,亲水性的 PVA 分子吸附于聚氨酯乳胶粒表面,乳胶粒子尺寸增大,PVA 分子间距离增大,氢键作用减弱,粘度降低,用量较大时,氢键及分子链间物理缠绕程度增加,致使乳液的内摩擦阻力增大,从而黏度增大。

2.4 PVA 含量对 ABPU/PVA 胶膜耐水性的影响

图 5 为不同 PVA 含量涂膜的接触角,图 6 为涂膜的接触角对比图。由图 5 和图 6 可以看出,随着 PVA 含量的增加,在  $w(\text{PVA}) = 12\%$  时,涂膜的接触角达到  $103.2^\circ$ ,且 ABPU/PVA 涂膜的接触角呈先增大后减小的趋势,说明涂膜的耐水性先增强后减弱。这是由于在 PVA 含量较低的时候,一方面由于成膜时 PVA 分子链中的羟基部分发

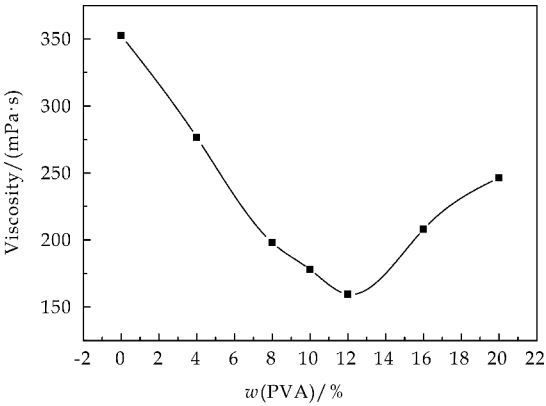


图 4 PVA 含量对 ABPU/PVA 乳液黏度的影响

生了脱水缩合,导致亲水成分含量相对降低,另一方面由于 ABPU 分子链中大量的异氰酸酯基被解封出来,与 PVA 分子中的羟基实现了化学交联,又由于两组分间有着较好的相容性,分子链间存在相互贯穿和缠结,导致涂膜的交联密度增加,进而使接触角不断增大。而随着 PVA 含量的进一步增大,亲水成分含量加大,水分子与复合材料形成强的氢键作用,并且通过涂膜表面由外向内扩散,体积膨胀加剧,耐水性变差,接触角不断下降。

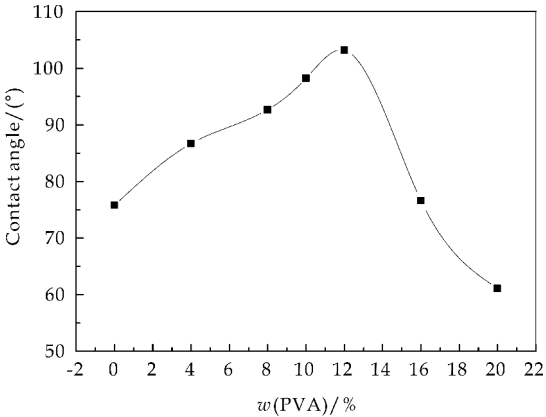


图 5 PVA 含量对 ABPU/PVA 胶膜接触角的影响

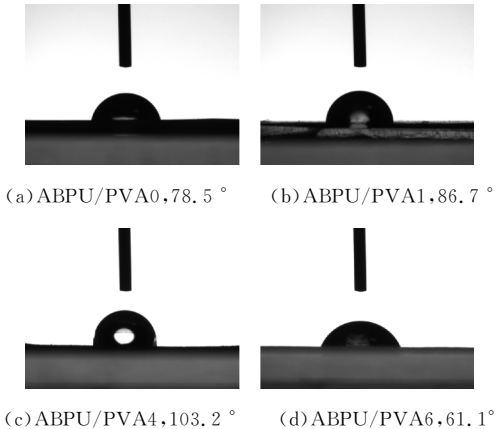


图 6 ABPU/PVA 胶膜接触角对比图

2.5 PVA 含量对 ABPU/PVA 涂膜力学性能的影响

图 7 为不同 PVA 含量 ABPU/PVA 涂膜的力学性能. 从图 7 可以看出,随着 ABPU/PVA 复合膜中 PVA 含量的增加,复合膜的抗张强度呈先增大后降低的趋势,而其断裂伸长率则不断降低,在  $w(\text{PVA})=12\%$  时,膜的抗张强度达到 49.8 MPa,断裂伸长率达到 365.8%. 这主要是由于 ABPU 分子链中大量的醚键和氨基甲酸酯基与聚乙烯醇中的羟基形成了氢键作用,且在二者界面之间形成了较强的结合力. 此外由于 ABPU 分子中大量的异氰酸酯基在成膜时被解封出来,与聚乙烯醇的羟基发生了化学反应,导致交联度增加,从而使复合膜表现出良好的机械性能.

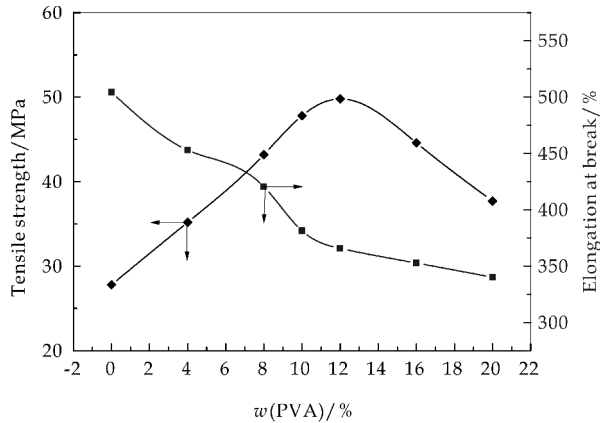


图 7 PVA 含量对 ABPU/PVA 涂膜力学性能的影响

2.6 PVA 含量对 ABPU/PVA 乳液及涂膜性能的影响

表 3 为不同 PVA 含量 ABPU/PVA 乳液及涂膜的性能. 由表 3 可以看出,随着 PVA 含量的增加,复合乳液的稳定性良好,稳定期达到 4 个月,涂膜的附着力和耐冲击性不断提高,在  $w(\text{PVA})=12\%$  时,ABPU/PVA 涂膜铅笔硬度达到了 2 H,附着力达到 0 级,耐冲击性能也达到最佳. 这主要是由于 PVA 分子链中含有大量羟基,而 ABPU 分子链中含有大量氨基甲酸酯基和醚键,因此两者相互作用能形成氢键交联体,且这两种高分子聚合物链间能互相渗透、彼此缠结,共混之后两种高分子不至于发生相分离,因而乳液稳定性较好. 同时由于成膜过程中 ABPU 分子中解封出来的异氰酸酯基与 PVA 分子中的羟基发生化学反应,而 PVA 分子中部分羟基也发生了缩合反应,两者共同导致了聚合物交联度增加,此外又由于 PVA 是一种结晶度较大的高聚物,微区具有高强度,高硬度等特

性,进而使膜的铅笔硬度,附着力和耐冲击性均得到提高.

表 3 PVA 含量对 ABPU/PVA 乳液及涂膜性能的影响

$w(\text{PVA})/\%$	0	4	8	12	16
乳液外观	乳白蓝光明显	乳白蓝光	乳白蓝光	乳白蓝光	乳白
固含量/%	15.1	15.4	15.2	15	14.8
离心稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	稳定
稳定期	3 个月	4 个月	4 个月	4 个月	4 个月
铅笔硬度	HB	H	H	2H	2H
附着力(级)	1	0	0	0	0
耐冲击性	轻微开裂	无脱落和开裂	无脱落和开裂	无脱落和开裂	轻微开裂

2.7 热失重分析

图 8 为不同 PVA 含量 ABPU/PVA 胶膜的热重曲线. 由图 8 可以看出,PVA 的热稳定性较差,热分解主要集中在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $150\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $350\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 480\text{ }^{\circ}\text{C}$  三个过程,前者主要是由附着在 PVA 膜上水脱附引起的热失重变化,中间过程为 PVA 分子间和分子内的失水引起的质量损失,后者主要是共价键的断裂引起的. ABPU 的热稳定性也较差,热降解分为两个过程进行,即  $120\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $250\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这两段热失重分别对应聚合物中异氰酸酯基的解封、硬段和软段的分解.

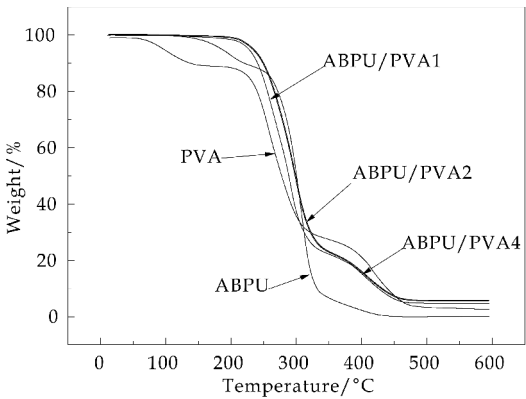


图 8 不同 PVA 含量 ABPU/PVA 胶膜的 TGA 曲线

表 4 为不同 PVA 含量胶膜热重的分析数据. 从表 4 可以看出,对于 ABPU/PVA 复合材料而言,随着 PVA 含量不断的增加,体系的热分解温度呈上升趋势,尤其当失重率在 90% 时,复合材料的热分解温度升高趋势明显,由此可知增加 PVA 的含量,可以提高复合体系的热稳定性. 当失重率在 50% 和 90% 时,ABPU/PVA 复合材料的分解温度介于纯 ABPU 和纯 PVA 对应的分解温度之间,从而也表明复合材料体系的热稳定性与各组分热稳定性密切相关.

表 4 不同 PVA 含量复合胶膜的热重分析				
w(PVA)/%	T5/℃	T10/℃	T50/℃	T90/℃
0	195.12	223.41	304.56	335.61
4	235.43	244.84	288.12	437.23
8	238.30	254.69	293.42	442.31
12	240.36	262.81	301.37	445.27
100	105.15	138.74	276.25	448.59

注: T5、T10、T50、T90 分别表示聚合物失重率 5%、10%、50%、90%时所对应的温度。

3 结论

(1)红外光谱表征说明合成了封闭阴离子聚氨酯乳液,也证实了 ABPU/PVA 复合材料的形成且两组分之间存在着较强的氢键作用。

(2)当  $w(\text{PVA})\% = 12\%$  时,ABPU/PVA 复合乳液及涂膜性能较好,乳液的离心稳定性好,黏度达  $159.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;涂膜热耐水性和热稳定性良好,硬度达到 2 H,附着力为 0 级,耐冲击合格,拉伸强度达到  $49.8\text{ MPa}$ ,相对于 ABPU( $27.8\text{ MPa}$ )提高了 79.13%。

参考文献

[1] Hou L J, Ding Y T, Zhang Z L. Synergistic effect of anionic and nonionic monomers on the synthesis of high solid content waterborne polyurethane[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 467(467): 46-56.

[2] Zheng F Z, Hong X L. Deblocking of the water-soluble isophorone diisocyanate blocked by sodium bisulfite and its application[J]. Applied Polymer Science, 2013, 10(4): 597-599.

[3] Lei L, Xia Z B, Ou C B, et al. Effects of crosslinking on adhesion behavior of waterborne polyurethane ink binder[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 60: 155-163.

[4] 杨 燕, 沈一丁, 赖小娟, 等. 葡萄糖改性水性聚氨酯的合

成与表征[J]. 化工进展, 2011, 30(2): 386-389.

[5] Asran A S, Henning S, Michler G H. Polyvinylalcohol-collagen-hydroxyapatite biocomposite nanofibrous scaffold: Mimicking the key features of natural bone at the nanoscale level[J]. Polymer, 2010, 51(4): 868-876.

[6] Luo Y L, Nan Y F, Xu F, et al. Synthesis and characterization of novel h-HTBN/PEGPU copolymers for tissue engineering: Degradation, phase behavior, and mechanical properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(11): 1 478-1 486.

[7] Wang J, Ye L. Structure and properties of polyvinylalcohol/polyurethane blends[J]. Composites: Part B, 2015, 69(69): 389-396.

[8] 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): 85-89.

[9] 赵彩霞, 邹国享, 李锦春. 水性聚氨酯/聚乙烯醇复合材料的制备与性能[J]. 化工进展, 2011, 30(10): 2 271-2 275.

[10] Subramani S, Park Y J, Lee Y S, et al. New development of polyurethane dispersion derived from blocked aromatic diisocyanate[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 48: 71-79.

[11] 杜 娟, 李再峰. 封端型水性聚氨酯树脂的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(3): 75-79.

[12] Shen T F, Lu M G. Synthesis and properties of biodegradable polyurethane crosslinkers from methyl ethyl ketoxime-blocked diisocyanate[J]. Macromolecular Research, 2012, 20(8): 827-834.

[13] Li N N, Xiao C F, An S L, et al. Preparation and properties of PVDF/PVA hollow fiber membranes[J]. Desalination, 2010, 250(2): 530-537.

[14] Zeng F D, Li Z B. Preparation and fluorescence property of PVA/CNTs composite[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(26): 70-71.

[15] 白 露, 张力平, 曲 萍, 等. 聚乙烯醇/纳米纤维素复合膜的渗透汽化性能及结构表征[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(4): 984-989.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0092-06

# 聚酰胺梳形高分子水煤浆分散剂的制备与性能研究

朱军峰<sup>1</sup>, 王 佩<sup>1</sup>, 王卓妮<sup>2</sup>, 李俊国<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油天然气股份有限公司 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

**摘 要:**以丙烯酰胺(AM)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)和烯丙基聚乙二醇(APEG)为单体,经水溶液聚合法合成了具有不同侧链长度的新型聚酰胺梳形高分子分散剂(PAM-700,1 000,1 200,2 400),采用红外、凝胶色谱、热重和差热法表征了分散剂结构和热稳定性;以水煤浆粘度仪、析水率法研究了不同侧链长度聚酰胺分散剂对神府煤浆的分散、稳定性能;使用视频润湿角仪和 zeta 电位仪研究了分散剂在煤面的润湿性能和水煤浆 zeta 电位. 结果表明,PAM-1000 分散效果最好,其分子量  $M_w$  为  $3.32 \times 10^4$ ,对神府煤制 65% 水煤浆,当其用量在 0.35% 时降粘效果最佳,其粘度为 417 mPa · s,7 天析水率 2.88%,比萘磺酸盐有更好的分散稳定性.

**关键词:**水煤浆; 聚酰胺梳形高分子; 新型分散剂; 粘度; 接触角

中图分类号:TQ536.9      文献标志码:A

## Synthesis and properties of comb-like polyacrylamide dispersants for coal-water slurry

ZHU Jun-feng<sup>1</sup>, WANG Pei<sup>1</sup>, WANG Zhuo-ni<sup>2</sup>, LI Jun-guo<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Lanzhou Petro Chemical Research Center, Petro China, Lanzhou 730060, China)

**Abstract:** The structure and thermal stability of the dispersing agent were characterized by infrared spectrum, gel permeation chromatography, thermal and differential thermal method. The dispersion, stable performance of different length of side chain polyamide dispersants on Shenfu coal slurry were analyzed by coal-water slurry viscometer, analysis of water rate method. The wetting properties of dispersant on coal surface and zeta potential of CWS were studied by video contact angle analyzer and zeta potential instrument. The results show that the best dispersion is PAM-1000, when the molecular weight of dispersant is  $3.32 \times 10^4$ , the concentration of CWS on Shenfu coal can reach 65%, when the optimum dosage of dispersant is 0.35%, it has best viscosity reduction, the viscosity is 417 mPa · s, after 7 days the analy-

\* 收稿日期:2016-10-27  
基金项目:国家自然科学基金项目(21303098); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM2040); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-04)  
作者简介:朱军峰(1978—),男,陕西韩城人,副教授,博士,研究方向:功能高分子材料与能源化工

sis of water rates is 2.88%,better dispersion stability than naphthalene sulfonate.

**Key words:** coal water slurry; comb-like polyamide polymer; a novel dispersant; viscosity; contact angle

0 引言

中国是个富煤少油的国家,煤炭资源在中国能源消费中占 65% 以上。水煤浆属洁净、高效燃料,在国家洁净煤计划中被列为重点高科技发展技术,其中水煤浆分散剂是制备高质量水煤浆的一项关键技术<sup>[1]</sup>。由于酰胺基是极性较强的活性亲水基团,其在水泥减水剂中有优良应用效果<sup>[2]</sup>,将其引入腐殖酸类水煤浆分散剂获得了较好的分散性能<sup>[3]</sup>。此外,梳形长侧链的立体位阻作用和聚氧乙烯链流动度保持性能对水煤浆分散非常重要<sup>[4]</sup>。基于以上原因,本文以丙烯酰胺(AM)、烯丙基聚乙二醇(APEG)、苯乙烯磺酸钠(SSS)为原料,以过硫酸铵为引发剂,经水溶液自由基聚合制备了新型聚酰胺梳形高分子分散剂,并将其用于水煤浆制浆,经性能比较分析,筛选出一种性能较佳的聚酰胺梳形高分子水煤浆分散剂。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

丙烯酰胺(AM)、过硫酸铵、氢氧化钠均为分析纯;苯乙烯磺酸钠(SSS)为化学纯;烯丙醇聚氧乙烯醚 700、1000、1200、2400 (APEG-700、1000、1200、2400)均为工业优级品,含量>98%;萘磺酸盐(NSF)纯度≥97.6%,北京市新世纪东方建筑材料有限公司。煤样:陕西神府煤。

1.2 主要仪器

XM-4 型行星球磨机(配有研磨罐和研磨球);傅里叶变换红外光谱仪(VECTOR-22,德国布鲁克公司);凝胶渗透色谱(Waters515-2414,美国沃特斯公司);热重仪(Q500,美国 TA 公司);差示扫描量热仪(DSC-Q2000,美国 TA 公司);水煤浆粘度计(用 NXS-4C 型,成都仪器厂);接触角测定仪(Easydrop 型 德国 Kruss 公司);zeta 电位仪(ZEN3690 型,英国 Malvern 公司)。

1.3 聚酰胺梳形高聚物的合成

在带有温度计、滴液漏斗和搅拌装置的 250 mL 三口烧瓶中按计量比加入烯丙基聚氧乙烯醚(APEG700、1000、1200、2400)和丙烯酰胺,通氮气

保护,搅拌加热至 80℃,同时将苯乙烯磺酸钠和过硫酸铵分别滴入三口瓶内同时开始计时,60 min 内滴完,保温反应 4~6 h,即得琥珀色液体聚酰胺梳形高分子水煤浆分散剂(PAM-700、1000、1200、2400),取分散剂做成浆性能测试并筛选性能较佳者,然后取一定量分散剂用丙酮沉析后过滤<sup>[5]</sup>,80℃以下真空烘干成固体,磨成细粉,放入干燥器等待表征。基本反应式如图 1 所示, $m$  为烯丙基聚氧乙烯醚的聚合度。

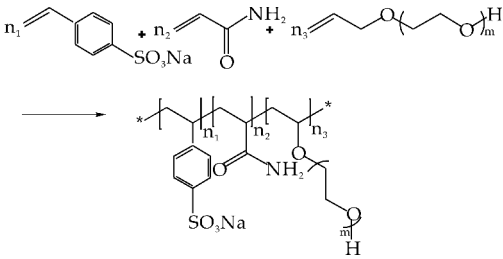


图 1 聚酰胺梳形高聚物的合成  
路线( $m=16,23,27,55$ )

1.4 煤质分析和水煤浆的制备

实验采用陕西神府煤样,该煤属于低灰、低硫、低变质程度的优质动力煤,但煤中内在水分和氧碳比含量高,很难制备出高浓度的水煤浆,因此研究神府煤的成浆性有重要意义。煤样的煤质分析结果如表 1 所示。

表 1 神府煤样的工业分析和元素分析

样品	工业分析/wt%			元素分析/wt%						
	M <sub>ad</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	C <sub>daf</sub>	H <sub>daf</sub>	O <sub>daf</sub>	N <sub>daf</sub>	S <sub>t,d</sub>	O/C	
神木煤	6.85	6.59	33.01	65.55	4.69	14.69	0.91	0.46	0.22	

注:M:水分;A:灰分含量;V:易挥发性物质;C、H、O、N、S 为化学元素

在实验室用球磨机磨煤,为了提高浆浓采用多峰级配来制备煤样,其粒径分布特征为<sup>[6]</sup>:20~40 目占煤样总质量的 8%、40~120 目占 42%、120~200 目占 7%、200~300 目占 8%、300 目以下占 35%,其体积平均粒径约为 25 μm。在煤样中加入用量为干煤质量 0.2~0.4 wt% 的分散剂(以 30% 分散剂溶液为准),以转速为 600 r/min 搅拌 10 min,即得水煤浆。

1.5 分散剂的结构表征

1.5.1 红外光谱(FTIR)测试

将干燥好的分散剂粉末,经溴化钾压片后,用傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析<sup>[7]</sup>,得出

分散剂的结构信息.

### 1.5.2 凝胶色谱(GPC)测试

将分散剂干燥后的粉末,用 0.1%  $\text{NaNO}_3$  溶液配成浓度为 0.15%~0.30%之间的稀溶液,然后用 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤,进行凝胶渗透色谱进行测量,色谱柱由 Ultrahy-dragel TM250 和 Ultrahydragel TM500 柱串联构成,以 0.10%  $\text{NaNO}_3$  水溶液为流动相<sup>[8]</sup>,流动速度 1.0 mL/min,进样品量为 20  $\mu\text{L}$ ,测定温度 35  $^{\circ}\text{C}$ .

### 1.5.3 热重分析(TGA)和差示扫描量热(DSC)测试

将分散剂样品装入样品池然后加载到热重仪,在氮气保护下以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率由 30  $^{\circ}\text{C}$  升温至 600  $^{\circ}\text{C}$ .同时,使用差示扫描量热仪,以升温速率 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,从 0  $^{\circ}\text{C}$  升温至 180  $^{\circ}\text{C}$ ,然后用液氮吹扫冷却至 0  $^{\circ}\text{C}$ ,再次升温至 180  $^{\circ}\text{C}$ .以第二次升温曲线进行分析.

## 1.6 水煤浆粘度及静态稳定性测定

### 1.6.1 水煤浆粘度测定

在 65 wt% 的制浆浓度下,采用水煤浆粘度计法,测定室温下不同分散剂添加量的水煤浆的表观粘度,剪切速率为 0~100  $\text{s}^{-1}$ .

### 1.6.2 水煤浆粘度及静态稳定性测定

水煤浆静态稳定性用析水率来表征,将测完粘度的水煤浆倒入 50 mL 的量筒中,记录刻度,密封,静置 168 h,观察其析水量并计算析水率(7 d 浆体顶部析出水的体积与水煤浆总体积的比值百分率,  $v/v\%$ )<sup>[9]</sup>,析水率越大则稳定性越差.以底部沉淀情况来判断稳定等级,用插棒法测试有无沉淀,表面无析水,底部无沉淀的为特级;表面有析水,底部有少许( $<2\text{ mm}$ )软沉淀,无硬沉淀为一级;表面有析水,底部软沉淀厚度 $<5\text{ mm}$ ,但无硬沉淀为二级;表层有析水,底部软沉淀厚度 $>5\text{ mm}$ ,无明显硬沉淀为三级;表层有析水,底部有明显硬沉淀为四级.

### 1.7 接触角测定

将神府煤的煤表面打磨光滑,并用微量注射器在煤表面形成水或分散剂溶液的液滴,然后用接触角测定仪测其接触角并拍照.

### 1.8 Zeta 电位测定

用 0.1 g 煤样和 50 mL 一定浓度的分散剂溶液制成水煤浆,然后并用 zeta 电位仪测定仪测定其 zeta 电位值<sup>[10]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAM 分散剂对煤浆粘度的影响

图 2 是在不同侧链长度的 PAM 分散剂的作用下煤浆的粘度变化.由图 2 可知,在水煤浆浓度为 65% 时,分散剂用量 0.35% 时,随着剪切速率由 0~100  $\text{s}^{-1}$  的增加,用不同侧链长度( $m=16$ 、23、27、55)的 PAM 分散剂所制水煤浆粘度逐渐降低,其中侧链聚氧乙烯醚链长度  $m=23$  的分散剂 PAM-1000 降粘效果优于其他侧链长度聚酰胺分散剂.

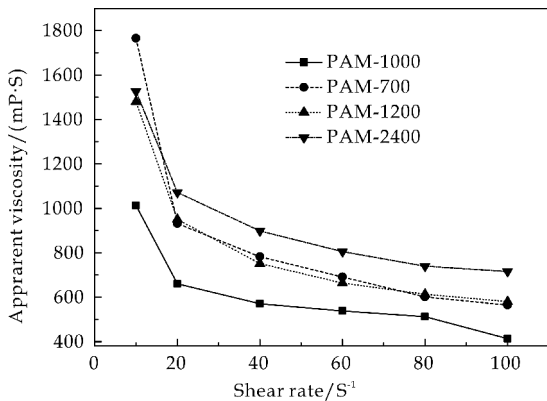


图 2 不同侧链长度的 PAM 分散剂的制浆粘度

PAM-1000 分散剂用量对粘度的影响如图 3 所示.由图 3 可知,水煤浆粘度随 PAM-1000 用量的增加,在 0.2%~0.4% 范围内逐渐减小,当用量在 0.40% 时水煤浆粘度(413  $\text{mP} \cdot \text{s}$ )已经不再有明显减小,而且流变有偏离“剪切变稀”形式的趋势,因此添加 0.35% 的 PAM-1000 分散剂时,粘度为 417  $\text{mP} \cdot \text{s}$  已经达到最佳降粘效果.

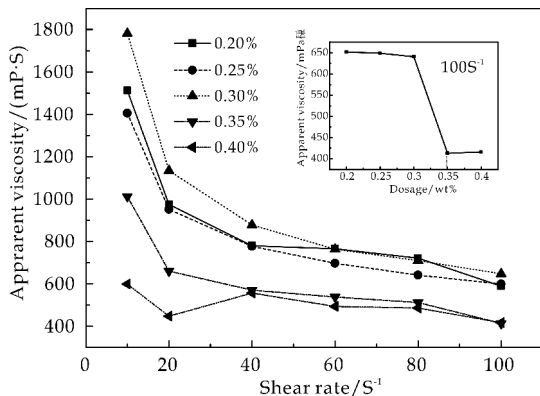


图 3 PAM-1000 添加量对制浆粘度的影响

### 2.2 分散剂对煤浆稳定性的影响

不同类型分散剂所制水煤浆析水率如表 2 所

示,PAM 所制备水煤浆(水煤浆浓度 65%)析水率较低,稳定等级达到一级或二级,稳定性高于羧酸盐(水煤浆浓度 63%). 其中 PAM-1000 所制水煤浆析水率最低,其稳定性最好.

表 2 不同类型分散剂作用下水煤浆的析水率

分散剂类型	析水率/%	稳定性
水	4.26	三
PAM-700	2.88	二
PAM-1000	2.41	一
PAM-1200	4.32	一
PAM-2400	4.26	二
羧酸盐(63%)	5.40	三

2.3 分散剂在煤表面的润湿性能

煤/水界面的接触角反映了煤粒表面的平均润湿情况,接触角越小,其表面亲水性越好<sup>[11]</sup>. 不同侧链长度 PAM 分散剂及水在煤上的润湿性能如图 4(a)所示. 随着侧链长度的增大,接触角先减小后增大,侧链聚合度  $m$  为 23 时的接触角最小,即 PAM-1000 对煤的亲水改性作用最好,这与上述分析降粘作用规律吻合,证实亲水改性作用越好,对分散降粘越有利<sup>[12]</sup>;图 4(b)和图 4(c)分别为水和 PAM-1000 对煤表面润湿性的反映. 由图可看出,相对于水来说,PAM-1000 的加入,煤的润湿性得到了提高.

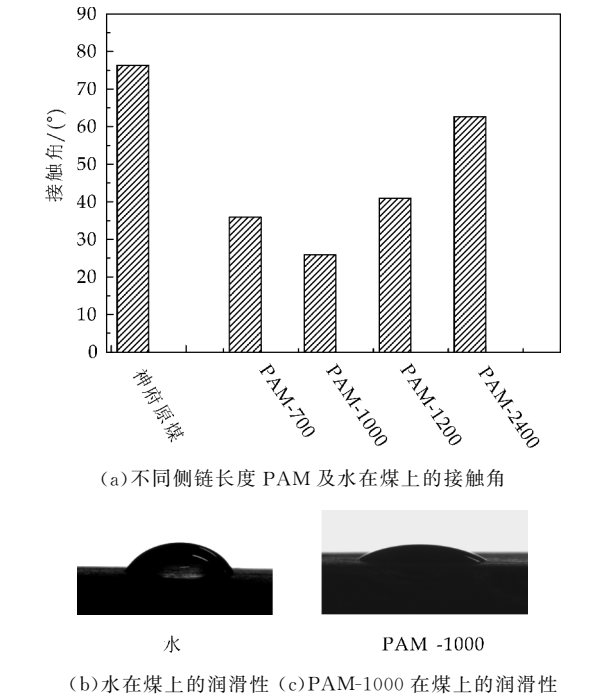


图 4 水及不同链长 PAM 在煤上接触角

2.4 分散剂对煤浆 zeta 电位影响

图 5 为各分散剂在不同添加量下,水煤浆 zeta 电位的变化. 如图 5 所示,所有链长分散剂所制的水煤浆电位均呈负电性,表明分散粒子的电性为负

电性,zeta 电位值处于 -50 mV 左右,且随着分散剂浓度的增大,zeta 电位绝对值逐渐增大<sup>[13,14]</sup>. 电位的增大说明分散剂与煤表面作用位点增加,在两相界面形成了更稳定的扩散双电层,连续相与附着在分散剂粒子上的流体稳定层之间的电势差随之增大,体系趋于稳定状态<sup>[14,15]</sup>. 随着链长增加水煤浆 zeta 电位变化不大,因为聚醚链带非离子基团对电位没有贡献,侧链长度不同与主链聚合度发生变化而引起带电基团密度变化,导致水煤浆 zeta 电位稍有变化,PAM-1000 的 zeta 电位略高于其他分散剂.

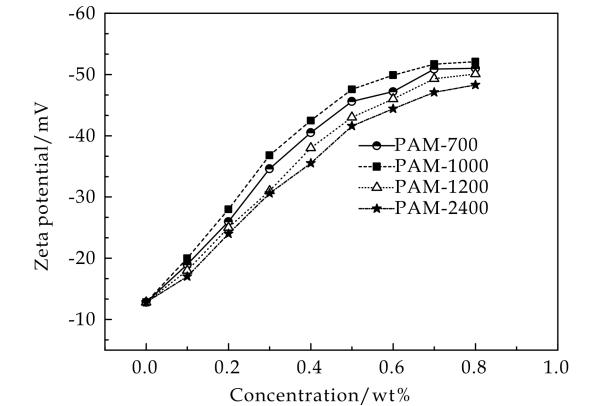


图 5 不同 PAM 添加量水煤浆的 zeta 电位

基于前文性能分析,依据文献<sup>[16]</sup>分散剂在煤表面形成水化膜同时会束缚浆体中的自由水. 较短亲水侧链无法形成稳定的水化膜而造成水煤浆稳定性差;较长亲水侧链会束缚过多自由水而致使水煤浆粘度增加缺乏流动性. PAM-1000 具有中等长度聚醚侧链,在煤表面形成一定厚度水化膜,同时又不至于锁住过多浆体中的自由水,对水煤浆有较好的分散降粘作用.

2.5 PAM 聚合物的结构及分子量

将成浆性能最佳的分散剂 PAM-1000 进行了工艺优化和结构表征. 图 6 是分散剂 PAM-1000 的红外谱图. 在 3 413.38  $\text{cm}^{-1}$ 处出现  $-\text{NH}_2$  游离特征峰,2 873.41  $\text{cm}^{-1}$ 和 1 350.20  $\text{cm}^{-1}$ 处出现亚甲基特征吸收峰,1 670.05  $\text{cm}^{-1}$ 处出现伯酰胺羰基伸缩振动峰,1 451.34  $\text{cm}^{-1}$ 以及 619.24  $\text{cm}^{-1}$ 处出现苯环结构吸收峰,1 105.01  $\text{cm}^{-1}$ 处出现醚键特征吸收峰. 从以上分析结果可以判断,合成聚合物应为目标产物.

表 3 给出了 PAM-1000 合成工艺条件和相对分子量结果. 经单因素实验,发现性能较佳的 PAM-1000 聚酰胺分散剂合成投料的物质的量之比  $n\text{SSS} : n\text{AM} : n\text{APEG}$  为 0.5 : 1 : 1,其重均分

子量  $M_w$  为  $3.32 \times 10^4$ , 分子量分散指数为 1.59.

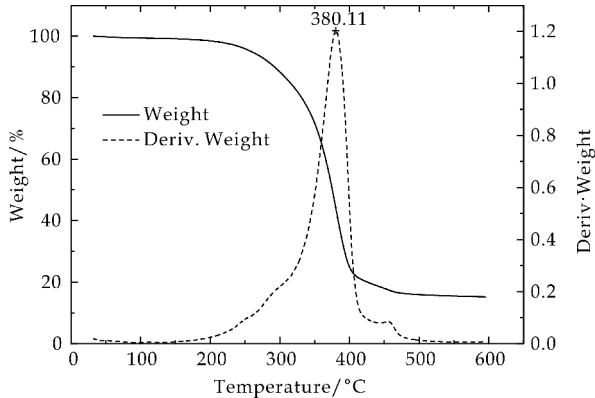


图 6 PAM-1000 分散剂的红外光谱

表 3 聚酰胺分散剂 PAM-1000 的合成工艺条件和相对分子质量及分布

分散剂	投料比例 $n_{SSS} : n_{AM} : n_{APEG}$	引发剂用量 (占单体总质量)/wt%	重均分子 质量/ $M_w$	数均分子 质量/ $M_n$	分散指数
PAM-1000	0.5 : 1 : 1	2.0	$3.32 \times 10^4$	$2.09 \times 10^4$	1.59

2.6 聚合物热失重和差示扫描量热分析

分散剂 PAM-1000 的热重分析图谱如图 7 所示. 在高温加热的情况下, 聚合物失重 5% 时的分解温度约为 210 °C, 在 200 °C 以下基本无失重. 聚合物失重 10% 时的分解温度为 280 °C, 此时聚合物开始分解. 聚合物失重 50% 时的分解温度为 385 °C, 说明此分散剂的适用温度范围较宽, 热稳定性良好. PAM-1000 的 DSC 曲线如图 8 所示, 在 38.7 °C 出现聚合物的聚氧乙烯侧链的熔融结晶峰, 也证实了聚酰胺分散剂中存在聚醚侧链.

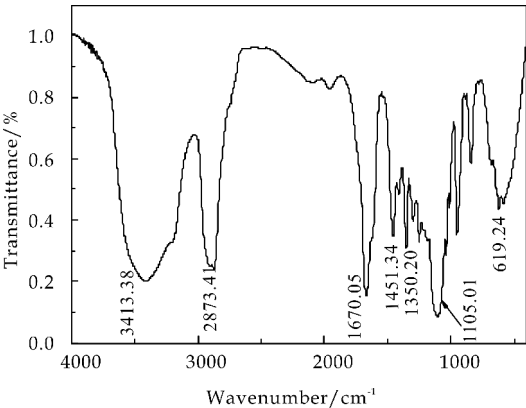


图 7 PAM-1000 分散剂的 TGA 图

3 结论

(1) 新型聚酰胺梳形高分子分散剂 PAM 由苯乙烯磺酸钠、丙烯酰胺和烯丙醇聚氧乙烯醚经水溶液自由基共聚而合成, 最佳投料摩尔比为 0.5 : 1 : 1, 引发剂用量为单体总质量的 2%.

(2) 所合成的 PAM-1000 (即侧链长度  $m =$

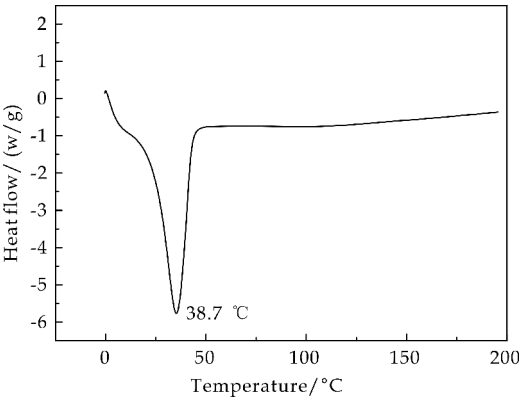


图 8 PAM-1000 分散剂的 DSC 图

23) 的分散性能和稳定性最好, 其相对分子量  $M_w$  为  $3.32 \times 10^4$ , 当其用量在 0.35% 时降粘效果最佳, 粘度为 417 mPa · s.

(3) 经接触角和 zeta 电位分析发现 PAM-1000 分散剂对煤有良好的润湿性能, 中等长度 ( $m = 23$ ) 聚氧乙烯醚侧链提供了有效降粘作用, 有望成为一种新型低阶煤制浆的工业化分散剂.

参考文献

[1] 段清兵. 中国水煤浆技术应用现状与发展前景[J]. 煤炭科学技术, 2015, 43(1): 129-133.

[2] 曾小君, 刘 琰, 路中培, 等. APEG-AA-AM 三元共聚羧酸高效减水剂合成研究[J]. 新型建筑材料, 2011, 38 (2): 1-3.

[3] 张光华, 刘 龙. 腐殖酸丙烯酸酰胺接枝共聚物的合成及性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(24): 3 463-3 467.

[4] 朱军峰, 李元博, 张光华, 等. 聚羧酸盐侧链长度对水煤浆分散性能的影响及其作用机理[J]. 化工学报, 2015, 66 (10): 4 202-4 210.

[5] 张光华, 李元博, 朱军峰, 等. 长侧链聚羧酸盐 SSS /AA /MPEGAA 的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46 (10): 10 104-10 109.

[6] Zhang G H, Zhu N, Zhu X D. Influence of polycarboxylate dispersants with different molecular structures on the performance of coal water slurry[J]. Dispersion Science and Technology, 2016, 37: 1 799-1 805.

[7] Qiu X Q, Zeng W M, Liang W S, et al. Sulfobutylated lignosulfonate with ultrahigh sulfonation degree and its dispersion property in low-rank coal-water slurry[J]. Dispersion Science and Technology, 2016, 37: 472-478.

[8] Zhu J, Zhang G, Liu G, et al. Investigation on the rheological and stability characteristics of coal-water slurry with long side-chain polycarboxylate dispersant[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 118: 187-191.

[9] 朱军峰, 李元博, 王卓妮. 聚羧酸盐在不同煤种成浆中的应用性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32 (3): 84-88.

[10] 李俊国, 张光华, 朱军峰. 腐殖酸基水煤浆分散剂的制备

及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(1):95-100.

[11] 张光华,王 睿,朱军峰. 磺酸盐单体对聚羧酸盐水煤浆分散剂性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(2):74-80.

[12] Das D, Dash U, Meher J, et al. Improving stability of concentrated coal-water slurry using mixture of a natural and synthetic surfactants[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 113:41-51.

[13] 邹立壮,朱书全. 不同分散剂对煤成浆性的促进作用[J]. 煤炭学报, 2003, 28(6):636-640.

[14] 邹立壮,朱书全,王晓玲. 不同水煤浆分散剂与煤之间的相互作用规律研究Ⅱ:分散剂改性煤粒的界面性质及其对 CWS 性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2):161-165.

[15] 朱书全,邹立壮,黄 波. 水煤浆添加剂与煤之间的相互作用规律研究Ⅰ:复合煤颗粒间的相互作用对水煤浆流变性的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6):519-524.

[16] A Mukherjee, S V Pisupati. Effect of additives on interfacial interactions for viscosity reduction of carbonaceous solid-water slurries[J]. Fuel, 2016, 180:50-58.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 76 页)

参考文献

[1] 宋佳佳,裴峻峰,邓学峰,等. 海洋硫化氢的腐蚀与防护进展[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(8):648-651, 667.

[2] 李 孟,岳为超,徐吉晨,等. 季铵盐双子型表面活性剂的合成及其缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(12):1 058-1 061, 1 071.

[3] 马文军,范 峥,李稳宏,等. 咪唑啉类缓蚀剂性能的评价及其机理研究[J]. 化学工程, 2014, 42(2):9-12.

[4] 张光华,王腾飞,孙卫玲,等. 硫脲基烷基咪唑啉类缓蚀剂的制备、缓蚀性能及其机理[J]. 材料保护, 2011, 44(2):21-23.

[5] Achouri M E, Kertit S, Gouttaya H M, et al. Corrosion inhibition of iron in 1M HCl by some gemini surfactants in the series of alkanediyl- $\alpha,\omega$ -bis-(dimethyl tetradecyl ammonium bromide) [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43(4):267-273.

[6] Achouri M E, Kertit S, Gouttaya H M, et al. Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium[J]. Corrosion Science, 2001, 43(1):19-35.

[7] Qiu L G, Xie A J, Shen Y H. Understanding the effect of spacer length on adsorption of gemini surfactants onto steel surface in acid medium[J]. Applied Surface Science, 2005, 246(1):1-5.

[8] Hegazy M A. A novel shiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. Corrosion Science, 2009, 51(11):2 610-2 618.

[9] Wang X M, Yang H Y, Wang F H. A cationic gemini-surfactant as effective inhibitor for mild steel in HCl solution [J]. Corrosion Science, 2010, 52(4):1 268-1 276.

[10] Assefi D A R, Ami M, Mahmoodi N M. Electrochemical effect of cationic gemini surfactant halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium [J]. Corrosion Science, 2010, 52(3):794-800.

[11] 徐宝军,滕洪丽,王金波,等. 咪唑啉衍生物缓蚀剂的研究 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(8):340-344.

[12] Tehrani Bagha A R, Oskarsson H, Holmberg K. Cationic ester-containing gemini surfactants: Chemical hydrolysis and biodegradation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 312(2):444-452.

[13] 葛 君,樊国栋,柴玲玲. 咪唑啉基季铵盐双子表面活性剂的合成与性能[J]. 精细化工, 2011, 28(5):448-450.

[14] SY/T5405—1996, 酸化用缓蚀剂性能实验方法及评价指标[S].

[15] 刘公召,杨振声,张 艳,等. 咪唑啉酰胺在 HCl/NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>S/NH<sub>4</sub>HS-H<sub>2</sub>O 体系中对碳钢的缓蚀性能 [J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(3):189-195, 201.

[16] 方晓君,彭伟华. 一种曼尼希碱缓蚀剂在盐酸溶液中的缓蚀行为[J]. 石油化工应用, 2016, 35(7):116-120, 130.

[17] 何 爽,张凤华,李 飞,等. 曼尼希碱酸化缓蚀剂的合成及缓蚀性能[J]. 材料保护, 2014, 47(6):42-44.

[18] 龙小柱,周荣星,刘婧雯,等. 咪唑啉季铵盐缓蚀剂的合成及缓蚀行为的研究[J]. 腐蚀研究, 2015, 29(11):72-77.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0098-05

# 复杂低渗油藏 CO<sub>2</sub> 非混相驱注入方式优选

李蒙蒙<sup>1</sup>, 廖新维<sup>1</sup>, 李 琪<sup>2</sup>, 卢 宁<sup>3</sup>, 苏泽中<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249; 2. 西安石油大学石油工程学院, 陕西 西安 710065;  
3. 中国石化胜利油田, 山东 东营 257000)

**摘 要:**吐哈油田牛圈湖油藏属于低渗、低压、低流度的复杂低渗油藏,存在储层非均质性严重、原油粘度较大、注水驱替效率低等问题,而 CO<sub>2</sub> 驱在复杂低渗油藏的开发中具有较大优势.以牛圈湖油藏东区为研究对象,通过细管实验,确定油藏 CO<sub>2</sub> 驱为非混相驱.在油藏流体拟合与生产历史拟合的基础上,建立组分数值模型.通过不同开发方案对比分析,对注入方式进行优选.结果表明,CO<sub>2</sub> 吞吐后转连续气驱的采出程度虽然低于 CO<sub>2</sub> 连续气驱,但换油率和 CO<sub>2</sub> 的利用率较高.水驱后 CO<sub>2</sub> 水气交替驱的采出程度和换油率最高,为最优注入方式,且地层压力、含水率和气油比保持情况较好,可为后续二次水驱开发提供有利条件.

**关键词:**复杂低渗油藏; CO<sub>2</sub> 非混相驱; 细管实验; 注气方式; 数值模拟

**中图分类号:**TE341

**文献标志码:**A

## Optimization of CO<sub>2</sub> immiscible injection in complex low permeability reservoir

LI Meng-meng<sup>1</sup>, LIAO Xin-wei<sup>1</sup>, LI Qi<sup>2</sup>, LU Ning<sup>3</sup>, SU Ze-zhong<sup>2</sup>

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 3. Shengli Oilfield, Sinopec, Dongying 257000, China)

**Abstract:** The Niuquanhu reservoir in Tuha oil field belongs to the complex low permeability reservoir with low permeability, low formation pressure and low mobility. It has many development problems, such as high reservoir heterogeneity, high oil viscosity and low water displacement efficiency etc. CO<sub>2</sub> flooding has great advantages in the development of complex low permeability reservoir. Taking the east block of Niuquanhu reservoir for example, the type of CO<sub>2</sub> flooding was determined as immiscible injection through slim tube test. Based on the reservoir fluid fitting and production history matching, the compositional numerical model was established. Gas injection was optimized through production indexes comparison of different development plans. The results show that although the recovery degree of CO<sub>2</sub> continuous injection after CO<sub>2</sub> huff and puff is lower than that of continuous CO<sub>2</sub> flooding, the oil exchange ratio and utilization rate is higher than continuous CO<sub>2</sub> flooding. The recovery

\* 收稿日期:2016-11-30

**基金项目:**国家重大科技专项项目(2011ZX05009); 国家“973”计划研究项目(2011CB707302)

**作者简介:**李蒙蒙(1985—),女,山东潍坊人,在读博士研究生,研究方向:油藏工程

degree and oil exchange ratio of CO<sub>2</sub> WAG after water flooding is the best of the development plans. Moreover, the formation pressure, water cut and gas-oil ratio keeps within a reasonable range, which is favorable for the secondary water flooding.

**Key words:** complex low permeability reservoir; CO<sub>2</sub> immiscible flooding; slim tube test; gas injection mode; numerical simulation

0 引言

目前我国开发的油藏主要以低渗透油藏为主,而低渗油藏特别是复杂低渗油藏在开发中存在储量动用程度低、吸水困难、单井产量低等问题.采用常规注水开发难度较大,而 CO<sub>2</sub> 驱油技术已经成为开发复杂低渗油藏的重要手段之一<sup>[1]</sup>. CO<sub>2</sub> 驱最早可以追溯到 20 世纪 50 年代,主要分为混相驱和非混相驱,国外油田大多属于混相驱替<sup>[2]</sup>,而国内油藏由于储层及流体性质复杂,大多无法实现混相,只适合于 CO<sub>2</sub> 非混相驱<sup>[3-5]</sup>.许多学者通过室内试验和数值模拟方法<sup>[6-14]</sup>对 CO<sub>2</sub> 驱的影响因素进行了分析,并对注气方式进行优化,但对 CO<sub>2</sub> 吞吐后转连续气驱或转水气交替驱的研究较少.笔者在前人研究的基础上,建立研究区块 CO<sub>2</sub> 驱组分数值模型,将 CO<sub>2</sub> 吞吐后连续气驱和水气交替驱与水驱后 CO<sub>2</sub> 不同注入方式进行对比分析,得到了复杂低渗油藏 CO<sub>2</sub> 非混相驱的最优注入方式,为 CO<sub>2</sub> 非混相驱现场实施提供理论指导.

1 区域概况

研究区块位于吐哈油田牛圈湖油藏东区,为一近东西向展布的不规则宽缓背斜构造,天然裂缝、

断层不发育.油层有效厚度为 11.3 m,渗透率为 3.4 mD,孔隙度为 13.7%,地面原油密度为 0.870 g/cm<sup>3</sup>,粘度为 22.31 mPa·s.原始地层压力为 17.8 MPa,地层温度为 45 ℃,属于低渗、低压、低流度的复杂低渗油藏.油井无自然产能,采用超前注水开发,油井压裂投产并保持地层压力进行开发.研究区块于 2008 年投入开发,共有油井 22 口,水井 6 口.储层非均质性严重,吸水剖面注水突进现象明显,注不进、采不出问题日趋严重.至 2012 年 6 月,综合含水为 20%,采出程度为 2.8%,注采比为 1.4.

2 CO<sub>2</sub> 驱细管实验

当 CO<sub>2</sub> 注入压力低于混相压力时,驱油效率相对混相驱替较低,但如果混相压力过高,达到高压混相条件时需要的投资和花费更大,此时进行 CO<sub>2</sub> 非混相驱也会达到较好的效果.因此,通过细管实验确定油藏混相状况是 CO<sub>2</sub> 驱注入方式研究的重要基础.将原油高压物性实验得到的基本物性参数导入到 Eclipse 中的 PVTi 模块中,通过拟合得到修正的储层流体临界参数和状态方程参数,如表 1 所示.将 PVTi 拟合得到的高压物性数据应用于数值模拟细管实验中.

表 1 储层流体拟组分临界参数和状态方程参数

拟组分	物质的量 分数/%	分子质量/ (g·mol <sup>-1</sup> )	临界压力 /MPa	临界温度 /K	状态方程 参数 A	状态方程 参数 B	偏心因子	临界体积/ (m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	临界压 缩因子
N <sub>2</sub>	0.257	28.01	33.94	126.2	0.078	0.071	0.040	0.09	0.29
CO <sub>2</sub>	0.004	44.01	47.17	254.8	0.447	0.074	0.225	0.09	0.21
C <sub>1</sub>	0.965	16.04	10.04	102.5	0.362	0.023	0.013	0.10	0.12
C <sub>2</sub>	0.132	30.07	272.20	1 410.9	1.309	0.045	0.099	0.15	0.34
C <sub>3</sub>	0.152	44.10	236.62	1 290.4	0.457	0.078	0.152	0.20	0.44
C <sub>4</sub>	0.158	58.12	209.43	1 468.2	0.457	0.078	0.197	0.26	0.44
C <sub>5</sub>	0.129	72.15	28.72	442.3	0.457	0.078	0.243	0.31	0.24
C <sub>6</sub>	0.456	84.00	60.08	600.9	0.457	0.078	0.299	0.35	0.42
C <sub>7</sub> ~C <sub>27</sub>	38.156	206.70	10.42	649.4	0.457	0.078	0.540	0.77	0.15
C <sub>28</sub> <sup>+</sup>	59.591	669.33	3.53	725.0	0.335	0.050	1.818	2.64	0.15

数值模拟法模拟细管实验采用一维组分模型.本次模拟细管实验中设定的细管参数与物理实验的细管参数相同.细管长度为 20 m,横截面积设定为正方形,边长为 0.003 86 m,平均孔隙度为 39%,网格划分为 400×1×1,网格步长为 D<sub>x</sub>=

0.005 m, D<sub>y</sub>=D<sub>z</sub>=0.003 86 m.在第一个网格设置一口定量注入井,最后一个网格设置一口定压生产井,驱替压力分别为 20.00 MPa、26.00 MPa、30.00 MPa、32.00 MPa、36.00 MPa、40.00 MPa.从而得到不同驱替压力下的原油采出程度,如图 1

所示. 通过非混相段与混相段曲线的交点得到  $\text{CO}_2$  驱的最小混相压力为 30.00 MPa, 与物理模拟细管实验 (29.8 MPa) 误差仅为 0.67%, 表明 PVTi 拟合的流体高压物性数据可以代表地层中原油的高压物性数据. 实验表明在原始地层压力 (17.80 MPa) 条件下, 注  $\text{CO}_2$  为非混相驱.

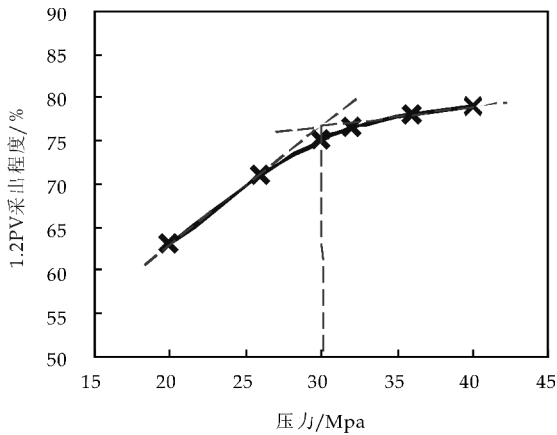


图 1 细管试验采出程度与驱替压力曲线

3  $\text{CO}_2$  非混相驱注入方式优选

研究区块  $\text{CO}_2$  驱组分数值模型网格尺寸为 30 m×30 m×0.5 m, 总网格数为 23 128 (49×59×8) 个, 如图 2 所示.

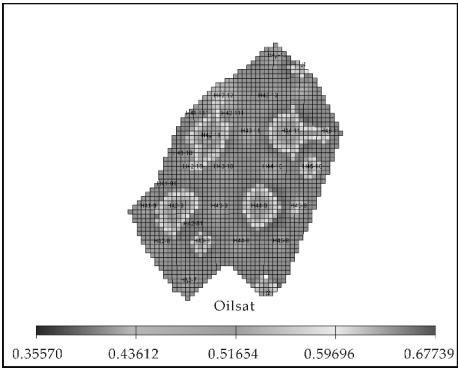


图 2 研究区块水驱后剩余油分布图

分别采用五种不同的注气开发方案对注气方式进行优选. 预测开始时间为 2012 年 7 月 1 日, 第一种方案为基础方案, 即油水井均以原来的工作制度进行生产, 水驱开发时间为 25 年. 第二种方案是水驱后  $\text{CO}_2$  连续气驱方案. 注气井的注气速度为 15 000  $\text{m}^3/\text{d}$ , 总注入量为  $131.4 \times 10^4$  t, 生产井井底流压为 7 MPa, 进行定压生产, 关井气油比为 2 000  $\text{m}^3/\text{m}^3$ , 注气开发时间为 20 年. 第三种方案为  $\text{CO}_2$  吞吐后转  $\text{CO}_2$  连续气驱方案. 油井进行  $\text{CO}_2$  吞吐, 水井按原来的工作制度注水.  $\text{CO}_2$  吞吐井的注气速度为 5 000  $\text{m}^3/\text{d}$ , 周期注气量为 50 000

$\text{m}^3$ , 焖井时间为 25 d, 开井生产时间为 60 d, 进行  $\text{CO}_2$  吞吐开发 10 个周期后转  $\text{CO}_2$  连续气驱,  $\text{CO}_2$  连续气驱注入参数与方案二相同, 开发时间为 20 年. 第四种方案为水驱后  $\text{CO}_2$  水气交替驱, 注气井的注气速度为 20 000  $\text{m}^3/\text{d}$ , 总注入量为  $72.1 \times 10^4$  t, 注水井的注入速度为 20  $\text{m}^3/\text{d}$ , 总注水量为  $73 \times 10^4$  t. 生产井井底流压为 7 MPa, 进行定压生产, 关井气油比为 1 500  $\text{m}^3/\text{m}^3$ , 水气交替段塞比为 2:1, 注气周期为 6 个月, 开发时间为 25 年. 第五种方案为  $\text{CO}_2$  吞吐后转  $\text{CO}_2$  水气交替驱方案. 油井进行  $\text{CO}_2$  吞吐, 水井按原来的工作制度注水.  $\text{CO}_2$  吞吐井的注气速度为 5 000  $\text{m}^3/\text{d}$ , 周期注气量为 50 000  $\text{m}^3$ , 焖井时间为 25 d, 开井生产时间为 60 d, 进行  $\text{CO}_2$  吞吐开发 10 个周期后转  $\text{CO}_2$  水气交替驱,  $\text{CO}_2$  水气交替驱注入参数与方案四相同, 开发时间为 25 年. 五种不同开发方案的预测结果如图 3~7 所示.

从图 3 可以看出, 水驱后  $\text{CO}_2$  水气交替驱的累产油量和采出程度最高, 驱油效果最好.  $\text{CO}_2$  吞吐后转连续气驱和转水气交替驱比水驱后  $\text{CO}_2$  连续气驱和水气交替驱的采出程度低, 累产油量低, 驱油效果差. 表明对于低渗、低压、低流度的复杂低渗油藏, 直接进行  $\text{CO}_2$  非混相驱的驱油效果要好于进行  $\text{CO}_2$  吞吐后转  $\text{CO}_2$  非混相驱的效果.

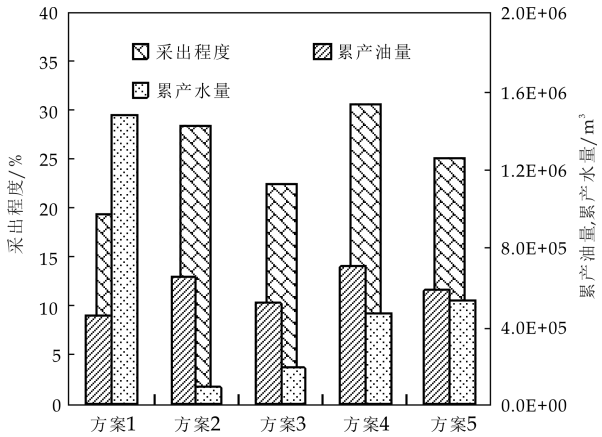


图 3 不同开发方案产量预测柱状图

从图 4 可以看出, 水驱后  $\text{CO}_2$  水气交替驱的  $\text{CO}_2$  累积注入量与累积产出量最少, 而换油率最高. 可以通过注入较少的  $\text{CO}_2$ , 而最大程度的提高原油采收率.  $\text{CO}_2$  吞吐后转  $\text{CO}_2$  连续气驱和转水气交替驱的采出程度虽然低于水驱后  $\text{CO}_2$  连续气驱, 但换油率要高于水驱后  $\text{CO}_2$  连续气驱,  $\text{CO}_2$  的利用率较高. 这主要是由于  $\text{CO}_2$  连续气驱过程中  $\text{CO}_2$  用量较大, 并且由于  $\text{CO}_2$  粘度和密度较小、流度较大, 容易较早地突破到生产井, 使体积波及效

率降低,从而换油率较低. 气体过早突破会导致油井关井,降低驱油效率.

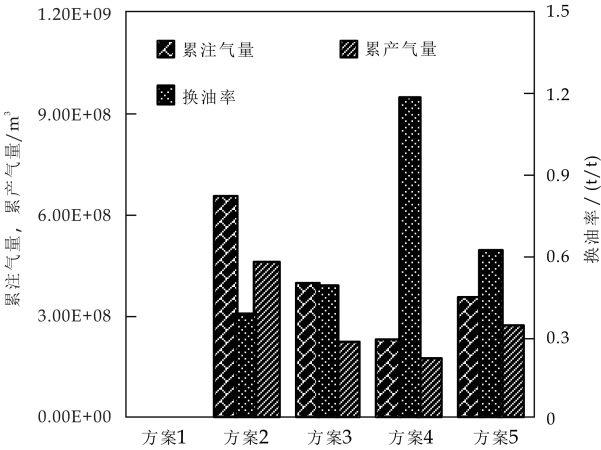


图 4 不同开发方案 CO<sub>2</sub> 利用情况柱状图

从图 5 可以看出,水驱后 CO<sub>2</sub> 水气交替驱和 CO<sub>2</sub> 吞吐后水气交替驱的地层压力保持在原始地层压力附近. 水驱后 CO<sub>2</sub> 连续气驱和 CO<sub>2</sub> 吞吐后连续气驱地层压力较高,这主要是由于 CO<sub>2</sub> 连续气驱过程中,气体注入能力较大,能够较快地补充油藏的能量. 水驱的地层压力保持水平最低,但地层压力保持在饱和压力以上,说明方案设计中油水井的工作制度比较合理.

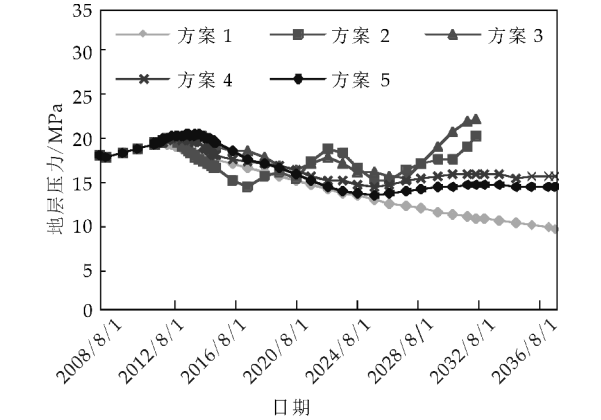


图 5 不同开发方案地层压力随时间变化曲线

从图 6 可以看出,水驱后 CO<sub>2</sub> 连续气驱的含水率始终保持在较低水平,水驱后 CO<sub>2</sub> 水气交替驱和 CO<sub>2</sub> 吞吐后转水气交替驱的含水率始终保持在 40%~50% 之间,CO<sub>2</sub> 吞吐后转 CO<sub>2</sub> 连续气驱的含水波动较大,但始终保持在 50% 以下,水驱的含水率较高,最终含水率为 90.7%. 说明 CO<sub>2</sub> 水气交替驱可以有效控制含水上升和改善水油流度比,提高波及效率.

从图 7 可以看出,水驱后 CO<sub>2</sub> 水气交替驱和

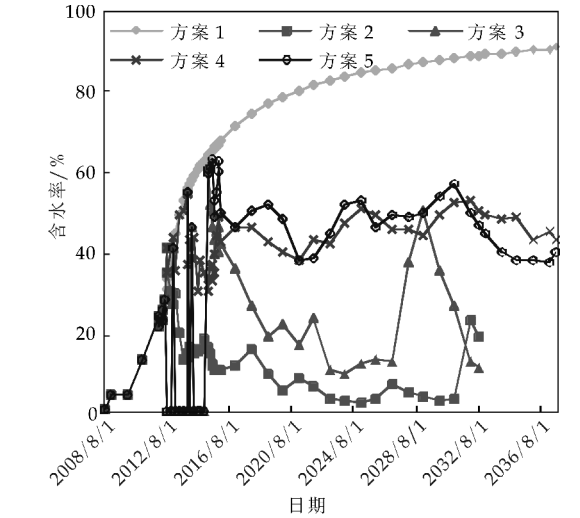


图 6 不同开发方案含水率随时间变化曲线

CO<sub>2</sub> 吞吐后水气交替驱比水驱后 CO<sub>2</sub> 连续气驱和 CO<sub>2</sub> 吞吐后连续气驱的气油比要低,波动范围要小. 说明 CO<sub>2</sub> 水气交替驱可以很好的控制气流度比,防止气体沿高深层突进而导致气窜,增强其向低渗层的渗流和扩散,从而有效地驱替剩余油.

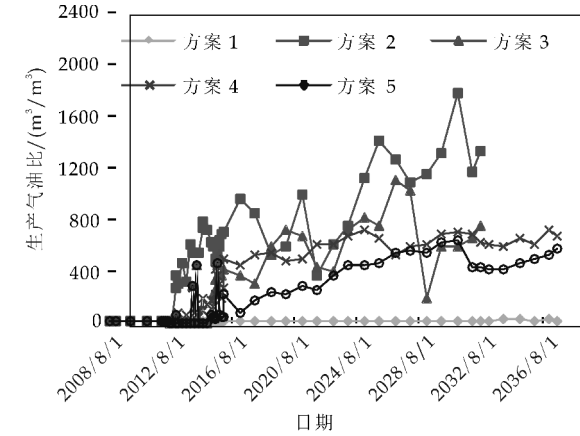


图 7 不同开发方案生产气油比随时间变化曲线

通过以上分析,对于复杂低渗油藏,水驱后 CO<sub>2</sub> 非混相水气交替驱的采出程度和换油率最高,能够使地层压力保持在原始地层压力附近,使含水率和气油比保持在较低水平,因此推荐研究区块采用方案四进行开发. 推荐开发方案指标预测如图 8 所示.

从图 7 和图 8 可以看出,水驱后 CO<sub>2</sub> 水气交替驱采出程度随着时间的增加呈上升趋势,但增加的幅度逐渐减小. 研究区块产量在生产三年后开始出现递减,产量逐渐减少,气油比逐渐增加. 至 2026 年,由于部分油井气窜,导致气油比上升,油井达到关井气油比而关井,油井关井数较多,产量

下降幅度较大,此时可转注水开发,使地层中的压力场和饱和度场重新分布,提高体积波及系数,提高原油采收率.

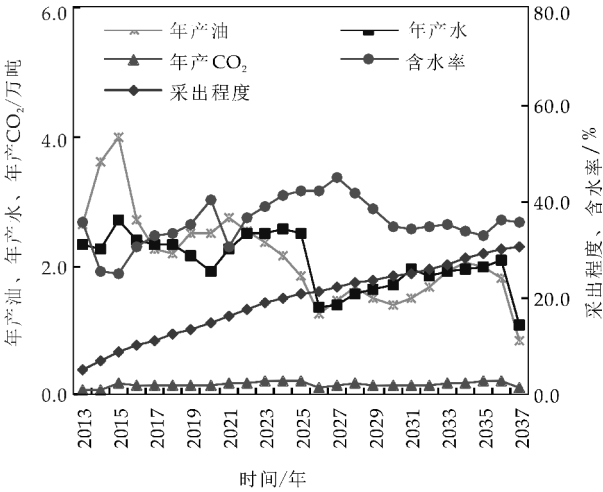


图 8 水驱后 CO<sub>2</sub> 水气交替驱开发指标预测曲线图

4 结论

(1) 通过数值模拟细管实验得到研究区块最小混相压力为 29.8 MPa,与物理模拟实验结果误差仅为 0.67%,验证了所建组分数值模型的正确性.实验表明原始地层压力条件下注 CO<sub>2</sub> 为非混相驱.

(2)通过不同开发方案对比分析,表明对于复杂低渗油藏,CO<sub>2</sub> 水气交替驱的采出程度和换油率最高,CO<sub>2</sub> 吞吐后转 CO<sub>2</sub> 非混相驱的采出程度虽然低于 CO<sub>2</sub> 连续气驱,但换油率比 CO<sub>2</sub> 连续气驱高,CO<sub>2</sub> 的利用率较高.CO<sub>2</sub> 水气交替驱的地层压力、含水率和气油比保持较好,波动范围较小.

(3)水驱后进行 CO<sub>2</sub> 水气交替驱开发,注气开发 14 年后,部分油井因气油比上升而关井,导致产量下降.此时,可将关井油井转注水开发,使饱和度场重新分布,提高采收率.

参考文献

[1] 胡 滨,胡文瑞,李秀生,等.老油田二次开发与 CO<sub>2</sub> 驱油技术研究[J].新疆石油地质,2013,34(4):436-440.

[2] Koottungal L. 2014 worldwide EOR survey[J]. Oil and Gas Journal,2014,112(4):79-91.

[3] 刘玉章,陈兴隆.低渗油藏 CO<sub>2</sub> 驱油混相条件的探讨[J].石油勘探与开发,2010,37(4):466-470.

[4] 李士伦,郭 平,王仲林,等.中低渗透油藏注气提高采收率理论及应用[M].北京:石油工业出版社,2007:125-128.

[5] 李士伦,郭 平,戴 磊,等.发展注气提高采收率技术[J].西南石油学院学报(自然科学版),2000,22(3):41-46.

[6] 梁 玲,程林松,李春兰.利用 CO<sub>2</sub> 改善韦 5 稠油油藏开采效果[J].新疆石油地质,2003,24(2):155-157.

[7] Nezhad S. A. T., Mojarad M. R. R., Paitakhti S. J., et al. Experimental study on applicability of water-alternating-CO<sub>2</sub> injection in the secondary and tertiary recovery[C]// International Oil Conference and Exhibition International Oil Conference and Exhibition, Mexico; Society of Petroleum Engineers,2006:1-4.

[8] 杨光璐.高 246 块二氧化碳非混相驱可行性分析及数值模拟[J].油气地质与采收率,2008,15(6):56-58.

[9] Wang J.,McVay D. A.,Ayers W. B. Compositional simulation and optimization of secondary and tertiary recovery strategies in monument butte field,Utah[C]// SPE Eastern Regional/AAPG Eastern Section Joint Meeting, Pittsburgh; Society of Petroleum Engineers,2008:1-19.

[10] Mollaei A,Delshad M. A novel forecasting tool for Water Alternating Gas (WAG) floods[C]// SPE Eastern Regional Meeting. Columbus; Society of Petroleum Engineers,2011:1-22.

[11] Ghaderi S. M.,Clarkson C. R.,Chen,Y. Optimization of WAG process for coupled CO<sub>2</sub> EOR-storage in tight oil formations;An experimental design approach[C]// SPE Canadian Unconventional Resources Conference, Calgary; Society of Petroleum Engineers,2012:1-17.

[12] 汪益宁,吴晓东,张少波,等.特低渗透油层 CO<sub>2</sub> 非混相驱油试验及效果评价[J].石油天然气学报,2013,35(4):136-140.

[13] 王 欢,廖新维,赵晓亮.特低渗透油藏注 CO<sub>2</sub> 驱参数优化研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2014,36(6):95-104.

[14] Kamali F,Hussain F,Cinar Y. A laboratory and numerical simulation study of co-optimizing CO<sub>2</sub> storage and CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery[C]// SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Adelaide; Society of Petroleum Engineers,2014:1 227-1 236.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0103-07

# 基于可拓理论的海上油田注采效率综合评价

马奎前<sup>1</sup>, 黄安琪<sup>2</sup>, 陈民锋<sup>2</sup>

(1. 中海石油(中国)有限公司天津分公司 渤海油田勘探开发研究院, 天津 300452; 2. 中国石油大学(北京) 石油工程学院, 北京 102249)

**摘要:**注采效率是反映水驱油藏生产单元的生产状况及开采效果的重要指标,是油藏制定适宜调整措施的重要依据.根据海上油田水驱稠油油藏的开发特点,综合考虑生产单元中的采油井和注水井,分别从生产能力、产油效率、驱替效果等方面,筛选出评价不同生产单元注采效率的指标集;利用可拓理论方法,系统化处理不同指标对生产单元注采效率分级评价结果的影响,建立油藏注采效率分级评价方法.基于渤海 SZ 油田实际特点,在生产单元注采效率评价结果分析的基础上,提出了针对性的开发调整措施,为油田的持续有效开发奠定了基础.

**关键词:**渤海油田; 水驱稠油; 注采效率; 可拓理论; 分级评价; 开发调整

**中图分类号:**TE341

**文献标志码:**A

## Comprehensive evaluation on injection-production efficiency in offshore oilfield based on extension theory

MA Kui-qian<sup>1</sup>, HUANG An-qi<sup>2</sup>, CHEN Min-feng<sup>2</sup>

(1. Research Institute of Exploration and Development of Bohai Oilfield, Tianjin Branch of CNOOC Ltd., Tianjin 300452, China; 2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** Injection-production efficiency can reflect the production status and exploitation effect of water-drive oilfield production units. Also, it offers an important basis for reservoir to make appropriate adjustments. The aim of the paper is based on the characteristics of offshore heavy oilfield, considering production and injection wells in the production units. Taking all these elements into consideration, such as production capacity, production efficiency and displacement effect, screening out a set of commonly used different production units of injection-production efficiency indicator system. Using the theory of extension method, The effect of different indexes on the evaluation results of production unit injection efficiency was handle systematically and the classification and evaluation method of reservoir injection and production efficiency was established, dealing with the effect of different indexes on the grading evaluating results of productive units injection-production efficiency systematically, to establish the grading evaluating methods of reservoirs injection-production efficiency. In ac-

\* 收稿日期:2017-01-18

基金项目:国家重大科技专项项目(2016ZX05058)

作者简介:马奎前(1971—),男,山东沂水人,高级工程师,硕士,研究方向:油气田开发工程、油气田开发与生产

cording with the Bohai SZ oilfield own actual feature, on the basis of the analysis of the evaluating results of productive units' injection-production efficiency, putting forward the corresponding development adjustment measures, and providing a reliable basis for their high-efficient development.

**Key words:** Bohai Oilfield; water-drive heavy oilfield; injection-production efficiency; extension theory; classification evaluation; development adjusting

0 引言

我国渤海湾地区的油藏,一般属于中-高渗、普通稠油油藏,大部分采取注水开发,具有见水早、含水上升快、产量递减快的特点.在水驱开发的中后期阶段,随着含水率增加和水窜程度趋于严重,油田生产能力和产油效率不断下降,即油田注采效率不断降低.而海上油田的开发又具有时效性,一般采取较大的采油速度,与陆上水驱开发油藏相比,更注重油田开发效益和生产效率.如何针对海上油田的实际特点,选择适宜的控水稳油调整对策,保持油田较高的注采效率,是海上油田水驱开发后期的重要研究方向<sup>[1-5]</sup>.

一个水驱油藏往往包括多个生产单元,而生产单元一般是以注水井(单口或多口)为中心的生产单元,不同生产单元的注采效率,是在分析生产单元中采油井和注水井生产效率的基础上,综合反映整个生产单元的生产效率的评价指标.油田类型、开发方式、开采条件等不同,油田开发的生产效率评价方法和相关分级标准亦不同,在此方面国内外相关研究较少.本文基于海上油田开发特点,提出全面评价水驱油田生产单元注采效率的评价指标集,并基于数学分析方法提出分级评价方法.应用本方法,结合渤海 SZ 油田实际开发情况,提出了针对性的开发调整措施,为油田高效开发奠定了基础.

一般常用分级评价方法主要有模糊综合评价法和灰色关联分析法,这两种方法都是根据多个指标对注采效率本身存在的特征,从数量上对其所属程度给予刻画和描述,但当多个指标之间出现严重相关性时,评价结果容易出现较大的误差,并不能全面反映油田注采效率的整体状况<sup>[6,7]</sup>.因此,将可拓理论运用在油水井注采效率分级评价上,建立注采效率分级可拓综合评价方法;从定性和定量的角度反映油田生产效率本身存在状态的所属程度,刻画各指标性态的变化,很好的消除了各指标间的相关性问题<sup>[8-13]</sup>.该方法考虑到注采效率分级评价指标的多级特点,首先对评价指标进行分级,再分

别对各级指标赋予权重,最终实现对评价对象进行综合评价.

1 海上水驱稠油油田开采特点

渤海 SZ 油田属于大型河湖三角洲沉积复合体,油田储层孔隙度高,分布范围广;渗透率中等,以  $0.1 \sim 1 \mu\text{m}^2$  区间值最为发育.全油田地下原油粘度在  $13.4 \sim 87.8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  之间,平均为  $70 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ .油田采取九点法注采井网滚动开发,分 I 期和 II 期,其中 I 期包括 AI、AII、B、J 四个平台;II 期包括 D、E、P、C、G、H 六个平台,注采井距约 350 m.截至到目前,含水率为 72.66%,区块采油速度 1.60%,可采储量采出程度为 48.2%.

SZ 油田属于海上开发的水驱稠油油藏,采液速度高、注采井距大,基于该区典型相渗,开发动态见图 1、图 2 所示.

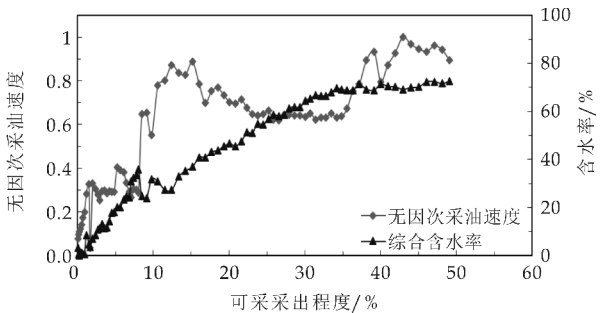


图 1 SZ 油田开发动态变化趋势

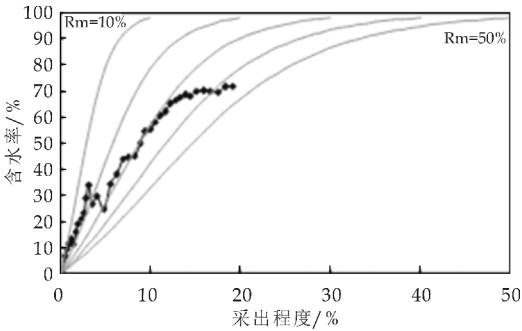


图 2 SZ 油田含水率-采出程度关系曲线

其中,无因次采油速度等于本阶段采油速度与油田开发过程中的最大采油速度的比值,无因次采油速度-可采储量采出程度关系曲线,可以反映不

同开采阶段(对应可采储量采出程度),油田采油速度相对大小的变化规律和发展趋势。

由图 1 可以看出:SZ 油田早期开采速度大,经历中-低含水阶段的各项调整,造成采油速度波动变化较大;在目前含水阶段,随着综合含水率的逐步上升,采油速度出现加速下降的态势。而目前处于可采储量采出程度 50% 的关键变化节点,面临着储采比、稳产能力下降等问题,控制好该阶段的生产动态是提高油田开发效果的重点工作。SZ 油田含油面积大、生产单元多,需要提出适宜的分析方法,确定不同开发单元的注采效率,制定针对性的调整对策,来提高油田的开发效果。

2 生产单元注采效率分级评价方法

2.1 单元注采效率评价指标选择

对于水驱开发的油田,采油井产出效率应体现出在某一阶段的产液强度、产油能力、生产阻力等方面的不同;相对而言,注水井注入效率应体现出在某一阶段的注水强度、驱替效果、生产阻力等方面的不同。通过比较和筛选,生产单元注采效率评价指标及其对应关系见表 1 所示。

表 1 生产单元注采效率评价指标集

类别	评价指标	具体含义
生产单元注采效率	产油水平	单井阶段平均月产油水平
	单井产液速度	井控范围内的产液速度
	产油效率	单位时间内的产出油比例
	综合生产阻力	单位产出液消耗的能量
注水井注入效率	注水水平	单井阶段平均月注水水平
	单井注水速度	生产单元内的注水速度
	水窜程度	单位时间内压力下降幅度
	驱替效率指数	单元中水井均衡驱替效果

2.2 油井评价指标的计算方法

(1)采油井产油水平

在相对稳定生产时间段,以折算平均月产液量大小来反映采油井产液水平。其表达式为:

q\_o = q\_o / t (1)

式(1)中:q\_o—采油井阶段产油水平,m³/d;q\_o—选取时间段采油井实际产液量,m³;t—折算月产时间,d。采油井阶段产油水平越大,反映采油井该阶段的产出效率越高。

(2)采油井单井产液速度

在采油井控制范围内,实际年产液量与单井控制储量的比值。其表达式为:

V\_l = 100 × Q\_l / N\_w (2)

式(2)中:V\_l—采油井阶段采液速度,%;Q\_l—选取时间段采油井实际年产液量,10⁴ m³;N\_w—单

井控制储量,10⁴ m³。  
采油井阶段产液速度越大,反映采油井该阶段的产出效率越高。

(3)采油井产油效率

用 POI 指数表征采油井的产油效率,为采油井产油率在一定开发时间内的平均值。其表达式如下:

POI = ∫\_{t1}^{t2} (1 - f\_w) · dt / (t\_2 - t\_1) (3)

式(3)中:POI—采油井的采油效率,小数;f\_w—含水率,%;t—生产时间,d。

POI 指数越大,采油井产油效率越大,其产出效率越高。

(4)采油井综合生产阻力

采油井阶段累计产液量与生产压差随时间积分的比值。基于稳态牛顿流体径向流方程,采油井产出压力积分项与累积产出量 L\_p,在直角坐标上的关系如下:

L\_p = (0.536 K\_e · h / (μ\_w · B\_w [ln(r\_e / r\_w) + S]) · ∫ (P\_e · P\_wf) dt  
得:R\_p = ∫ (P\_e - P\_wf) dt / L\_p (4)  
有,R\_p = (1.867 μ\_o · B\_o [ln(r\_e / r\_w) + S]) / (K\_e · h)

式(4)中:P\_e—地层压力,MPa;P\_wf—采油井井底流压,MPa;L\_p—采油井累积产出量,10⁴ m³;K\_e—有效渗透率,10⁻³ μm²;h—有效厚度,m;r\_e、r\_w—驱动半径、井径,m;R\_p—采油井综合生产阻力,mPa · s/(μm² · m);B\_o、μ\_o—油的体积系数及粘度,mPa · s;S—表皮因子。

综合生产阻力反映的是采油井累积产出一定的液量,总共消耗了多少的驱动能量。其值越大,综合生产阻力越大,则采油井的产出效率越低。

2.3 注水井评价指标的计算方法

(1)注水井注水水平

在相对稳定生产时间段,以折算平均月注水量大小来反映注水井注水水平。其表达式为:

q\_i = q\_i / t (5)

式(5)中:q\_i—注水井阶段注水水平,m³/d;q\_i—选取时间段注水井实际注水量,m³;t—折算月产时间,d。

注水井阶段注入水平越大,反映注水井该阶段的注入效率越高。

(2)注水井单井注水速度

在以注水井为中心的生产单元中,实际年注入水量与单元控制储量的比值.其表达式为:

$$V_{wi}=100\times\frac{Q_i}{N_{w\omega}}\tag{6}$$

式(6)中: $V_{wi}$ —注水井单井注水速度, $\%$ ;  $Q_i$ —选取时间段注水井实际年注水量, $10^4\text{ m}^3$ ;  $N_{w\omega}$ —生产单元控制储量, $10^4\text{ m}^3$ .

注水井阶段注水速度越大,反映注水井该阶段的注入效率越好.

(3)注水井水窜程度

用  $PWI$  指数表征注水井的水窜程度,为注水井井底流压相对下降幅度在一定开发时间内的平均值.其表达式如下:

$$PWI=\frac{\int_{t_1}^{t_2}[1-P_w(t)/P_{w\omega}]\cdot dt}{t_2-t_1}\tag{7}$$

考虑注水井产量和生产层位影响,可修正为:

$$PWI'=\frac{PWI}{q_i/h_w}\tag{8}$$

式(7)中: $PWI$ —注水井水窜程度,小数;  $P_{w\omega}$ —关井前注水井的井口压力,MPa;  $P_w(t)$ —关井后井口压力随时间的变化,MPa;  $t$ —关井后所经历的时间,min;

式(8)中: $PWI'$ —注水井修正水窜程度,小数;  $q_i$ —注水井该阶段注水量, $\text{m}^3/\text{d}$ ;  $h_w$ —生产层位的有效厚度,m.

$PWI$  指数越大,表示注水井的水窜程度越大,其注入效率越低.

(4)注水井驱替效率指数

设注水井周围共有  $n$  口采油井,根据水电相似原理,以注水井为中心,注水井周围第  $i$  口采油井方向上的渗流阻力系数为:

$$R_i=\mu_o\cdot\frac{L_i}{K_i\cdot h_i}\tag{9}$$

式(9)中: $R_i$ —注水井渗流阻力系数, $\text{mPa}\cdot\text{s}/(\mu\text{m}^2)$ ;  $L_i$ —注水井距第  $i$  口采油井的距离,m;  $h_i$ —第  $i$  口采油井的有效厚度,m;  $K_i$ —第  $i$  口采油井的有效渗透率, $10^{-3}\mu\text{m}^2$ ;  $\mu_o$ —油相粘度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ .

注水井驱替效率指数反映在某一生产单元中,注水井与四周连通采油井的均衡驱替效果.其表达式如下:

$$\lambda_w=\frac{\overline{q_v}}{q_{v\max}}=\frac{\text{平均}(q_{vi})}{\text{最大}(q_{vi})}\tag{10}$$

其中,
$$q_{vi}=\frac{P_w-P_{wfi}}{R_i}$$

式(10)中: $\lambda_w$ —注水井驱替效率指数,小数;  $P_w$ —注水井井底压力,MPa;  $P_{wfi}$ —注水井周围第  $i$  口采油井的井底流压,MPa.

注水井驱替效率指数反映注水井平面驱替效果的好坏,其值越大,说明注水井平面驱替越均衡,注水井注入效率越高.

3 基于可拓理论分级评价单元注采效率

3.1 注采效率评价程序

基于目标油田各个采油、注水井的实际生产情况,参照评价率指标的定义和取值方法,使用以下步骤分别进行注采效率的分级评价.

第一步:统计实际油田的每一个生产单元,根据单元中每口采油井、注水井的动态资料,按照前述计算方法,分别确定表 1 中的各项评价指标值的大小,形成样本分析数据库.

第二步:针对实际油田每口油注水井评价指标计算结果,基于可拓分级评价方法,进行油田不同生产单元注采效率分级评价计算.

① 确定油田注采效率分级评价指标,并建立评价指标经典域和节域,见表 2 所示.

表 2 生产单元注采效率评价指标集及分级标准

目标	评价指标			权重 系数	评价指标分级标准			
	1 级指标	2 级指标	符号		一类	二类	三类	四类
生产单元注采效率 SI	采油井	产油水平	SI1-1	0.15	$\geq 2\ 500$	2 500~2 000	2 000~1 500	$<1\ 500$
	产出	单井产液速度	SI1-2	0.10	$\geq 5\%$	5%~4%	4%~2%	$<2\%$
	效率	产油效率	SI1-3	0.15	$\geq 0.5$	0.5~0.35	0.35~0.2	$<0.2$
	SI1	综合生产阻力	SI1-4	0.10	$<0.4$	0.4~1	1~2	$\geq 2$
	注水井	注水水平	SI2-1	0.10	$\geq 8\ 000$	8 000~7 000	7 000~5 000	$<5\ 000$
	注入	单井注水速度	SI2-2	0.10	$\geq 5\%$	5%~4%	4%~2%	$<2\%$
	效率	水窜程度	SI2-3	0.15	$<0.3$	0.45~0.3	0.6~0.45	$\geq 0.6$
	SI2	驱替效率指数	SI2-4	0.15	$\geq 0.35$	0.35~0.25	0.25~0.15	$<0.15$

- ② 建立关联函数,计算关联度;
- ③ 确定各级评价指标的权重系数;
- ④ 计算综合关联度;
- ⑤ 确定待分类注采效率分级类别.注采效率

表征在油藏不同区域、不同生产单元,在不同阶段的生产效果,其值越大(分级越高),表明该区域油、水井生产效率越高。

第三步:根据实际油田不同生产单元注采效率分级评价结果,绘制注采效率分布图,结合每口井地质条件、开发条件和目前动态,确定不同区域的适宜调整措施。

### 3.2 可拓综合评价方法

#### 3.2.1 确定评价对象的经典域和节域

物元是可拓学认识世界的基本逻辑细胞<sup>[12]</sup>,以有序的三元组  $R=(N,c,v)$  作为描述“生产单元注采效率”分级评价的基本物元。

在这里,令

$$R_j = (N_j, c, v_j) = \begin{bmatrix} N_j & c_1 & v_{j1} \\ & c_2 & v_{j2} \\ & \dots & \dots \\ & c_n & v_{jn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N_j & c_1 & \langle a_{j1}, b_{j1} \rangle \\ & c_2 & \langle a_{j2}, b_{j2} \rangle \\ & \dots & \dots \\ & c_n & \langle a_{jn}, b_{jn} \rangle \end{bmatrix} \quad (11)$$

式(11)中: $R_j$  是为描述“生产单元注采效率”分级评价,且含有经典域  $v_{ji}$  的三元组, $N_j$  为“生产单元注采效率”划分的第  $j$  类别, $c_i$  为“生产单元注采效率”分类第  $i$  个评价指标( $i=1,2,\dots,n$ ), $v_{ji}$  为  $N_j$  关于  $c_i$  规定的量值范围,即每个类别关于对应的评价指标下所取的数值范围,此为经典域。在这里,令

$$R_p = (N_p, c, v_p) = \begin{bmatrix} N_p & c_1 & v_{p1} \\ & c_2 & v_{p2} \\ & \dots & \dots \\ & c_n & v_{pn} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N_p & c_1 & \langle a_{p1}, b_{p1} \rangle \\ & c_2 & \langle a_{p2}, b_{p2} \rangle \\ & \dots & \dots \\ & c_n & \langle a_{pn}, b_{pn} \rangle \end{bmatrix} \quad (12)$$

式(12)中: $R_p$  是为描述“生产单元注采效率”分级评价,且含有节域  $v_{pi}$  的三元组, $N_p$  为“生产单元注采效率”所划分的所有类别, $v_{pi}$  为  $N_p$  关于  $c_i$  所取的量值范围,即为  $N_p$  的节域。

#### 3.2.2 计算关联度

在“生产单元注采效率”分级的评价指标中,对各个级别的关联度计算公式如下:

$$k_{ikj}(x_{ik}) = \begin{cases} \frac{\rho(x_{ik}, x_{0kj}, X_{0kj})}{\rho(x_{ik}, x_{0kj}, X_{ik}) - \rho(x_{ik}, x_{0kj}, X_{0kj})}, & x_{ik} \notin X_{0kj} \\ \frac{\rho(x_{ik}, x_{0kj}, X_{0kj})}{\rho(x_{ik}, x_{0kj}, X_{ik}) - \rho(x_{ik}, x_{0kj}, X_{0kj}) + a_{kj} - b_{kj}}, & x_{ik} \in X_{0kj} \end{cases} \quad (13)$$

式(13)中: $X_{ik}$  为第  $k$  个二级指标的节域, $x_{ik}$  为第  $i$  个一级指标下的第  $k$  个二级指标的数值; $X_{0kj}$  为第  $k$  个二级指标的第  $j$  类别的经典域, $x_{0kj}$  为  $X_{0kj}$  区间最优点,则  $k_{ikj}(x_{ik})$  为  $(x_{ik})$  的关联函数。

在式(13)中,不同类型的指标  $\rho(x, x_0, X_0)$  计算方法不同,其具体计算公式如下:

(I)类:指标越大越优型。如油井产油水平、产液速度、产油效率和水井注水水平、注水速度、驱替效率指数等。

$$\rho(x, x_0, X_0) = \begin{cases} a - x, & x \leq x_0 \\ \frac{a - x_0}{b - x_0}(b - x), & x \in \langle x_0, b \rangle \\ x - b, & x \geq b \end{cases} \quad (14)$$

$$\text{特别地, } \rho(x, b, X_0) = \begin{cases} a - x, & x \leq b \\ x - b, & x > b \end{cases}$$

(II)类:指标越小越优型。如油井综合生产阻力和水井水窜程度等。

$$\rho(x, x_0, X_0) = \begin{cases} a - x, & x \leq a \\ \frac{b - x_0}{a - x_0}(x - a), & x \in \langle a, x_0 \rangle \\ x - b, & x \geq x_0 \end{cases} \quad (15)$$

$$\text{特别地, } \rho(x, a, X_0) = \begin{cases} a - x, & x < a \\ x - b, & x \geq a \end{cases}$$

#### 3.2.3 确定权系数

在“油水井注采效率”分级评价时,各级评价指标对油田类别影响程度不同,在确立指标体系后,必须对这些评价指标赋予不同的权系数。

本文采用专家打分法(也可用层次分析法等),确定“生产单元注采效率”分级评价各级指标之间的相对重要性次序,从而获一级指标权系数  $W_i$ ,其对应的二级指标  $SI_{i-k}$  的权系数为  $K_{ij}$ 。

#### 3.2.4 综合评价

由二级指标权系数和关联度,对“生产单元注采效率”分级一级指标  $SI_i$  进行一级评价,一级指标  $SI_i$  对应各类别的综合关联度为  $K_{ij}$ 。

$$K_{ij} = \sum_{k=1}^{n_i} W_{ikj} k_{ikj} \quad (16)$$

由  $K_j = \sum_{i=1}^n W_i K_{ij}$  得到“生产单元注采效率”对应各类别的综合关联度,从中确定最优综合关联

度,即  $K_j = \max[K_j(p)]$ ,则待分类“生产单元注采效率”属于类别  $j$ . 见表 2 所示.

4 油田实际应用分析

4.1 生产单元注采效率分级评价结果

依据本文方法结合渤海 SZ 油田实际生产状况,对采油井、注水井生产效率评价指标分别进行计算和统计分析,得到该油田生产单元注采效率评价指标分级标准,结果见表 2 所示.

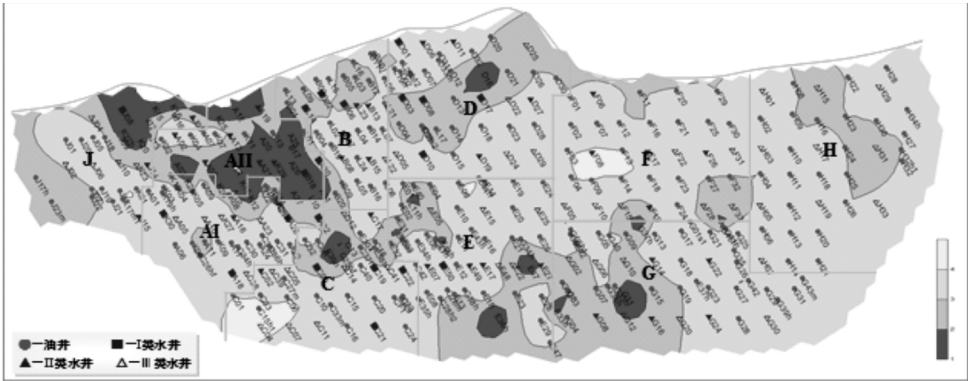


图 3 渤海 SZ 油田不同区域注采效率分布图

由图 3 可以看出:在渤海 SZ 油田,采油井整体生产状况较好,只有局部区域属于四类;而油藏整体东部区域,注水井注水量、水驱驱替情况较差.相比较而言,A 注采井区油水控水稳油能力最好,且注水井生产单元见效系数高,能够实现有效驱替;B、J、C、D、E、G 注采井区次之;F、H 注采井区既是采油井稳油控水能力弱的区域,也是注水井生产单元见效较差的区域.通过分析油田不同生产单元注采效率的平面分布,以及注采对应关系和目前状况,来确定不同区域的调整对策.不同级别生产单元及调整对策说明见表 3 所示.

表 3 不同级别生产单元及调整对策说明			
生产单元	开发动态	典型井特点	建议调整措施
一类区	产量稳定,含水上升速度较慢,稳产能力强	储层分布稳定、注水见效均匀单元	注水产液结构整体调整
二类区	产量比较稳定,含水上升快,控水能力差	储层物性较好,存在一定窜流的单元	搞好注水结构的调整,小层配注量
三类区	产量不高,含水率也不高	储层物性较差单元;注采井网不完善或欠注	增加注水井点、增注,提高采油井多向受效率
四类区	产量不高,含水率高	开发较早、开发后期井;单层突进比较严重的井	注采井网调整,提高采油井多向受效率

基于本文前述的可拓分级评价步骤,对渤海 SZ 油田的不同生产单元,进行注采效率分级评价(包括单元中采油井的产出效率,注水井的注水效率),作为油田进行开发调整的基础.

4.2 基于注采效率分析确定调整策略

依据本文方法对渤海 SZ 油田采油井、注水井进行生产效率计算,得到不同生产单元注采效率分布图.结果见图 3 所示.

5 结论

通过以上研究,可以得出以下结论:

(1)综合考虑生产强度、产油或驱替效果和综合生产能力等方面,结合适宜得数学统计分析方法,可以全面反映和定量描述不同生产单元在开发过程中的注采效率.

(2)基于可拓理论建立了海上油田生产单元注采效率分级评价的综合评价方法,该方法计算简便、直观、且容易实现,评价参数和评价结果可以较好地反映实际油田开发特点.

(3)基于可拓理论、考虑油注水井生产效率,来评价水驱油田不同区域、不同生产单元的注采效率,结合油田开发条件分析,可综合多因素的影响,提出适宜的针对性调整措施,为油藏开发调整奠定基础.

参考文献

[1] 陈民锋,时建虎,盖建,等.一种评价油注水井生产能力的新方法及其应用研究[J].复杂油气藏,2015,8(1):41-43.  
[2] 苏彦春,王月杰,缪飞飞.水驱砂岩油藏开发指标评价新体系[J].中国海上油气,2015,27(3):60-65.  
[3] 陈民锋,姜汉桥,朱龙权.水驱砂岩油藏注采窜流井区判别研究[J].复杂油气藏,2011,4(1):46-49.

[4] 赵东锋,陈民锋,廖新维,等. BD 油田裂缝性油藏注采窜流程度判别研究[J]. 特种油气藏,2012,19(5):107-110.

[5] 陈民锋,郎兆新,张兴焰. 模糊综合评判法评价油田注水开发状况[J]. 断块油气田,2001,8(2):27-30.

[6] 蔡 文. 可拓工程方法[M]. 北京:科学出版社,1997:68-80.

[7] 蔡 文,杨春燕,何 斌. 可拓学基础理论研究的新进展[J]. 中国工程科学,2003,5(2):80-87.

[8] 胡宝清,张 轩,卢兆明. 可拓评价方法的改进及其应用研究[J]. 武汉大学学报(工学版),2003,36(5):79-84.

[9] 原国红,陈剑平,马 琳. 可拓评判方法在岩体质量分类中的应用[J]. 岩石力学与工程学报,2005,24(9):1 539-1 544.

[10] 李 琴,王国会,陈清华. 可拓分类方法及其在流动单元分类中的应用[J]. 地球物理学进展,2007,22(6):1 975-1 979.

[11] 陶 跃,田迎华. 多级可拓评价方法在网络安全评价中的应用[J]. 吉林大学学报(信息科学版),2013,31(1):95-100.

[12] 刘卫林,董增川,陈南详,等. 基于多指标多级可拓评价的地下水环境脆弱性分析[J]. 地质灾害与环境保护,2007,18(1):83-87.

[13] 韩玉坤,姚光明,高 强,等. 多级可拓评价法在储注气油藏筛选中的应用[J]. 天然气工业,2012,32(9):88-91.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 85 页)

参考文献

[1] Gan Z, Abe H, Kurokawa H, et al. Solidstate microstructures, thermal properties, and crystallization of biodegradable poly(butylene succinate) (PBS) and its copolyesters[J]. Biomacromolecules, 2001, 2(2): 605-613.

[2] Abdou J P, Braggin G A, Luo Y, et al. Graphene-induced oriented interfacial microstructures in single fiber polymer composites[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 24(7): 13 620-13 626.

[3] Bingxin Sun, Si Luo, Ying Guo, et al. Effect of different amounts of modified talc on the mechanical, thermal, and crystallization properties of poly(butylene succinate)[J]. Journal of Polymer Engineering, 2014, 34(4): 379-385.

[4] Mensitieri G, Maio E D, Buonocore G G, et al. Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources[J]. Trends in Food Science & Technology, 2011, 22(2-3): 72-80.

[5] Siracusa, Valentina, Rocculi, et al. Biodegradable polymers for food packaging: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2008(12): 634-643.

[6] Han H, Wang X, Wu D. Mechanical properties, morphology and crystallization kinetic studies of biobased thermoplastic composites of poly(butylene succinate) with recycled carbon fiber[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2012, 88(7): 1 200-1 211.

[7] Sang M L, Cho D, Park W H, et al. Novel silk/poly(butylene succinate) biocomposites: The effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties[J]. Composites Science & Technology, 2005, 65(3-4): 647-657.

[8] Quan H, Li Z M, Yang M B, et al. On transcrystallinity in semicrystalline polymer composites[J]. Composites Science & Technology, 2005, 65(7): 999-1 021.

[9] Zhang S, Minus M L, Zhu L, et al. Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes[J]. Polymer, 2008, 49(5): 1 356-1 364.

[10] Gray D G. "Transcrystallization" induced by mechanical stress on a polypropylene melt[J]. Journal of Polymer Science Part C Polymer Letters, 2003, 12(11): 645-650.

[11] Hongriphan N, Muangrak W, Soonthornvach-arin K, et al. Mechanical improvement of poly(butylene succinate) with polyamide short fibers[J]. Macromolecular Symposia, 2015, 354(1): 28-34.

[12] Kobayashi D, Takahara A. Interphase crystal structure of polyamide 6 on carbon materials revealed by grazing incidence X-ray diffraction with synchrotron radiation[J]. Polymer, 2016, 97: 174-178.

[13] Liu G, Zheng L, Zhang X, et al. Reversible lamellar thickening induced by crystal transition in poly(butylene succinate)[J]. Macromolecules, 2012, 45(13): 5 487-5 493.

[14] Xu C, Qiu Z. Crystallization behavior and thermal property of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(5): 538-544.

[15] Tan B, Qu J P, Liu L M, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and dynamic mechanical thermal properties of poly(butylene succinate) composites reinforced with cotton stalk bast fibers[J]. Thermochimica Acta, 2011, 525(1-2): 141-149.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0110-04

# 茯砖茶中咖啡碱与 EGCG 的 HPLC 检测分析

秦俊哲<sup>1</sup>, 刘凯利<sup>1</sup>, 黄亚亚<sup>2</sup>, 王亚丽<sup>1</sup>, 胡 歆<sup>2</sup>, 邓永亮<sup>2</sup>, 刘文军<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西苍山茶叶有限责任公司, 陕西 咸阳 710003)

**摘 要:**利用高效液相等度洗脱法研究人工接种条件下茯砖茶中咖啡碱和 EGCG 的检测条件及含量. 结果表明, HPLC 的检测条件为: 流动相 A 甲醇, B  $5 \times 10^{-5}$  mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液 (pH=5), A : B = 20 : 80, 咖啡碱和 EGCG 的进样量在 25~400  $\mu\text{g}$  范围内与峰面积呈良好的线性关系,  $r > 0.999\ 0$ , 咖啡碱和 EGCG 的平均加标回收率及 RSD 分别为 98.32%、97.18%、1.96%、1.73%, 该方法分离效果好, 重复性高, 可用于同时测定茯砖茶中咖啡碱与 EGCG 的含量. 在此基础上, 第一、二次汽蒸后接种及 CK 成品茶的咖啡碱含量分别为 23.63 mg/g、20.08 mg/g、24.37 mg/g, 其 EGCG 的含量分别为 6.43 mg/g、3.79 mg/g、8.31 mg/g, 第二次汽蒸后接种最适宜.

**关键词:**茯砖茶; 高效液相色谱法; 咖啡碱; EGCG

**中图分类号:**TS272.5<sup>+4</sup>      **文献标志码:**A

## Analysis of caffeine and EGCG in the Fu brick tea by HPLC

QIN Jun-zhe<sup>1</sup>, LIU Kai-li<sup>1</sup>, HUANG Ya-ya<sup>2</sup>, WANG Ya-li<sup>1</sup>,  
HU Xin<sup>2</sup>, DENG Yong-liang<sup>2</sup>, LIU Wen-jun<sup>2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Cangshan Tea Industry Co., Ltd., Xianyang 710003, China)

**Abstract:** Under the conditions of artificial inoculation, this paper researched the test conditions and content of caffeine and EGCG in the Fu brick tea through HPLC isocratic elution. The results showed that HPLC test conditions were as follows: mobile phase A is methanol, mobile phase B is  $5 \times 10^{-5}$  mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  solution (pH=5), A : B = 20 : 80, the injection volume of caffeine and EGCG and peak area showed a good linear relationship in the range of 25~400  $\mu\text{g}$ ,  $r > 0.999\ 0$ , the average recoveries and RSD of caffeine and EGCG were 98.32%, 97.18%, 1.96% and 1.73% respectively, this method is of good separation effect and high repeatability, which can be used for simultaneous determination of the content of caffeine and EGCG in the Fu brick tea. On this basis, the content of caffeine in the first and the second steaming after inoculation and CK finished tea were 23.63 mg/g, 20.08 mg/g and 24.37 mg/g respectively, and their EGCG content were 6.43 mg/g, 3.79 mg/g and 8.31 mg/g respectively. After the second steaming inoculation was the most suitable.

**Key words:** Fu brick tea; HPLC; caffeine; EGCG

\* 收稿日期: 2016-12-20  
基金项目: 陕西省教育厅产业化培育计划项目(14JF001); 咸阳市国家农业科技园区建设项目(2015K01-13)  
作者简介: 秦俊哲(1957—), 男, 陕西咸阳人, 教授级高级工程师, 研究方向: 食品生物技术

0 引言

茯砖茶是最具特色的黑茶系类产品,加工工艺长而复杂,属后发酵茶<sup>[1]</sup>,含有多种功效成分,其中最主要的成分有表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、咖啡碱及茶氨酸等<sup>[2]</sup>。现阶段对于咖啡碱及 EGCG 的检测方法有高效液相色谱法、薄层扫描法、近红外光谱法及紫外分光光度法等<sup>[3-6]</sup>,其中高效液相色谱法稳定可靠,简便快速,应用最广泛。

目前,多数进行 EGCG、咖啡碱单个成分的高效液相检测,在实践中费时费工,能否同时检测茯砖茶中的咖啡碱和 EGCG 尚未报道,因此本文采用 HPLC 法对人工接种发花过程中的咖啡碱与 EGCG 含量进行检测,并选择茯砖茶的两个不同生产工段进行人工接种,优化发花工艺,探明人工接种的最佳时机,一方面为茯砖茶中咖啡碱和 EGCG 的检测提供借鉴,另一方面为茯砖茶人工接种发花生产提供一些理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1)主要材料:咖啡碱(CAF)、表没食子儿茶素没食子酸酯(EGCG)、L-茶氨酸为标品,北京坛墨质检科技有限公司;甲醇(色谱纯),酒石酸钾钠、蒽酮、浓硫酸、乙酸乙酯、正丁醇等均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

(2)主要仪器:P1201 型高效液相色谱仪,大连依利特分析仪器有限公司;FW100 型高速万能粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司;KQ5200 型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司;SP-756PC 型紫外分光光度计,上海光谱仪器有限公司;LS-C50L 型立式压力蒸汽灭菌器,江阴滨江医疗设备厂。

1.2 实验方法

1.2.1 实验设计与方法

图 1 是茯砖茶加工工艺及实验设计流程,取拼配料 30 kg,分成 75 份。如图 1 所示,在第一次汽蒸后和第二次汽蒸后各接种冠突散囊菌纯菌种发酵剂 25 块,其余为对照,压制后送入发花室。从第 2 d 开始,每 2 d 取样一次,每次取样各取 2 块,分别对样品中的茶多酚、EGCG 及咖啡碱含量进行检测。

发酵剂制备:将长满斜面的冠突散囊菌菌落制成菌悬液,然后接种于麸皮培养基上,28 ℃ 培养 8

d 后,45 ℃ 烘干,粉碎过筛,即得冠突散囊菌纯菌种发酵剂。

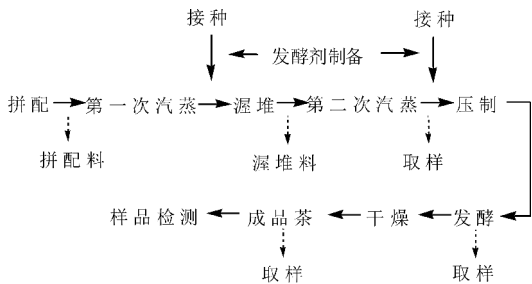


图 1 茯砖茶加工工艺及实验设计流程

1.2.2 检测方法

咖啡碱与 EGCG 采用高效液相色谱法<sup>[7]</sup>;茶多酚总量采用 GB/T8313-2002(酒石酸亚铁比色法)<sup>[8]</sup>。

1.2.3 色谱条件

P1201 型高效液相色谱仪,色谱柱 Sino Chrom ODS-BP (C18, 250 mm × 4.6 mm, 5.0 μm);流动相:甲醇(A) - 5 × 10<sup>-5</sup> mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液(B, 磷酸调 pH 为 5)(20 : 80);柱温 30 ℃,流速 1.0 mL/min;检测波长 210 nm,进样 20 μL。

1.2.4 标准溶液配制及标准曲线

准确称取 2 种标准品,纯水溶解,配置浓度 400 μg/mL 的标准品溶液,逐级稀释,标准系列为 400、200、100、50、25 μL。按 1.2.3 色谱条件分别进样各质量浓度的标准溶液,进行测定,各做 3 次平行,得出标准曲线图谱、回归方程及 *r* 值。

1.2.5 样品处理

茶叶样品粉碎过 80 μm(80 目)筛,准确称取 0.25 g 茶叶,加入 70%乙醇 12.5 mL,超声浸提 45 min,待其冷却后离心 10 min,转速 5 000 r/min,取上清液;在茶叶残渣中加入 70%乙醇 12.5 mL,再超声提取 45 min,相同转速下离心,取上清液,合并两次上清液,混匀。将上清液经 0.45 μm 滤膜过滤两次,滤液用纯水定容至 50 mL,摇匀,即得供试液。

1.2.6 加标回收实验

在已知含量的茶样浸取液中添加一定浓度的标准品溶液,做加标回收试验,检验该方法的准确度。准确量取一定量的咖啡碱和 EGCG 茶样提取液 2 份,分别添加一定体积的 125 μg/mL 的咖啡因和 EGCG 的混合标准溶液,混匀,按 1.2.3 色谱条件平行测定 3 次,计算回收率。

1.2.7 精密度

取 50 μg/mL 的咖啡碱与 EGCG 标准品溶液

分别连续进样 6 次,测定咖啡碱与 EGCG 标准品峰面积的 RSD 值.

1.2.8 样品测定

分别精密吸取 1.2.5 中得到的供试液 20  $\mu$ L,按 1.2.3 色谱条件进样,测定其峰面积,在此条件下,咖啡碱与 EGCG 可以很好地被分离,色谱图如图 2 所示.

2 结果与讨论

2.1 线性关系

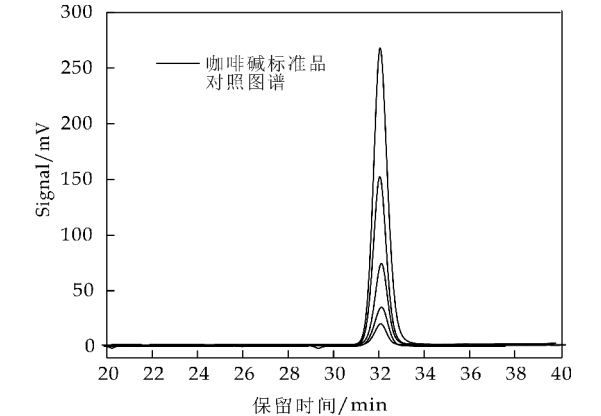
咖啡因和 EGCG 在 25~400  $\mu$ g/mL 范围内线性关系良好,如表 1 所示.

表 1 2 种标准品的回归方程及相关系数

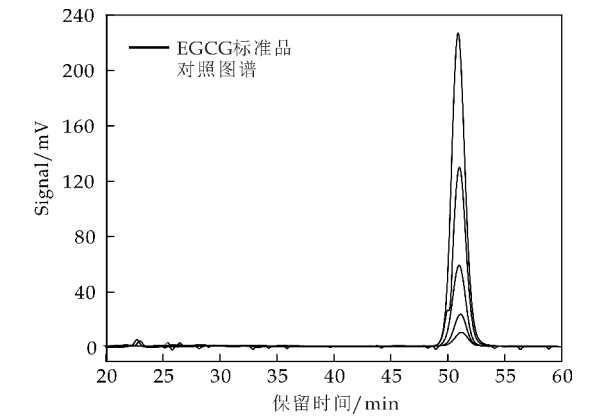
成分	回归方程	R
咖啡因	$Y=30.397X+96.510$	0.999 5
EGCG	$Y=51.942X-453.26$	0.999 1

2.2 色谱图

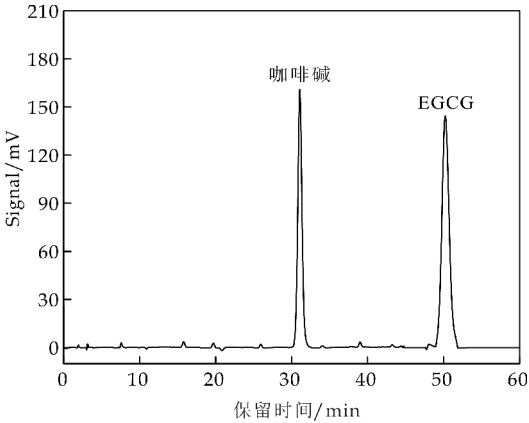
在 1.2.3 色谱条件下,得到咖啡碱与 EGCG 两种标准品的保留时间,分别为咖啡碱 32.1 min,EGCG 51.7min,如图 2(a)、(b)、(c)所示.茶样提取液进样后得到的谱图如图 2(d)所示.



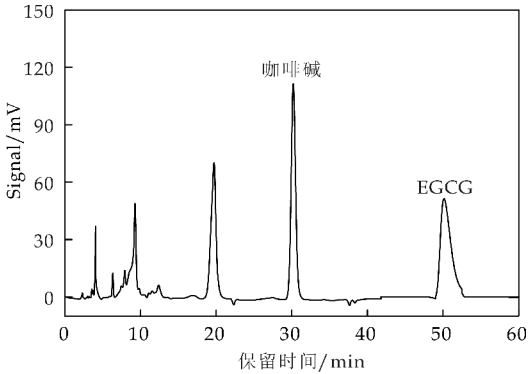
(a)咖啡碱标准品对照谱图



(b)EGCG 标准品对照谱图



(c)咖啡碱和 EGCG 混标谱图



(d)茯砖茶样品谱图

图 2 高效液相色谱图

2.3 回收率

咖啡碱与 EGCG 平均加标回收率分别为 98.32%和 97.18%,结果较理想.

2.4 精密度

咖啡碱与 EGCG 标准品峰面积的 RSD 值分别为 1.96%和 1.73%,结果表明系统的精密度良好.

2.5 茯砖茶加工过程中咖啡碱含量结果分析

由图 3 可知,发花前中期(2 d~8 d),咖啡碱含量变化不明显,发花第 12 d 之后,三种不同工艺茶砖的咖啡碱含量逐渐下降,其中第二次汽蒸后接种茶砖的咖啡碱含量下降速度最快,原因是第二次汽蒸后接种茶砖的发花效果最好,即冠突散囊菌的数量最多,有利于咖啡碱的转化.发花前中期(8 d 之前),汽蒸 1、汽蒸 2 及 CK 茶砖的咖啡碱含量变化趋势基本一致,含量分别降低了 9.08%、11.66%、7.83%;发花第 10 d 至成品茶,第二次汽蒸后茶砖的咖啡碱含量下降最显著,减少至 20.08 mg/g,下降了 43.37%,CK 减少了 31.27%.咖啡碱含量的降低与茯砖茶中冠突散囊菌的活动息息相关<sup>[9]</sup>,冠突散囊菌活动越剧烈,咖啡碱含量下降越明显,因为咖

啡碱化学性质虽稳定,但在微生物酶促作用及湿热环境条件下,咖啡碱会转化成可可碱或其他茶叶碱等,还可以与多酚类物质复合,与酸生成盐等.咖啡碱是茶叶中主要的苦味物质,有多种保健功效,少量咖啡碱的摄入有助于提神、抗菌、抗癌等作用,过多的摄入则会产生毒害作用<sup>[10]</sup>.

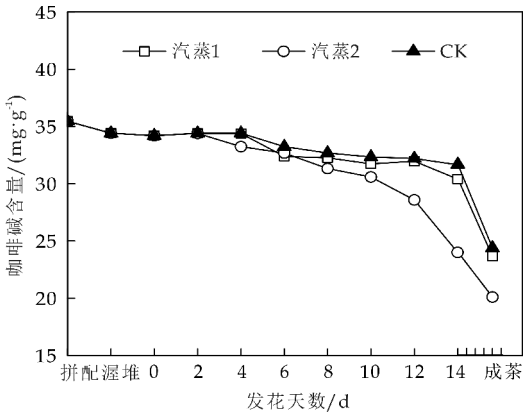


图 3 茯砖茶加工过程中咖啡碱含量的变化

2.6 茯砖茶加工过程中 EGCG 含量结果分析

由图 4 可知,茯砖茶加工过程中 EGCG 的含量均呈现下降趋势,其中第二次汽蒸后接种茶砖的 EGCG 含量下降最明显,减少了 87.88%,汽蒸 1 与 CK 的下降变化相当,分别减少 79.62%、73.66%.两次汽蒸相比,第二次汽蒸后接种茶砖的 EGCG 含量下降速度更快,EGCG 含量的减少有助于茶叶涩味的降低,从 EGCG 含量的变化及发花效果可知:第二次汽蒸后接种比第一次汽蒸后要好. EGCG 含量下降的原因是:酯型儿茶素在湿热作用及水解作用下分解成简单儿茶素和没食子酸,简单儿茶素再通过自动氧化及微生物酶促作用转化成茶褐素、茶黄素和茶红素等物质<sup>[11]</sup>,使茶汤滋味由苦涩变醇和,汤色由暗黄变红橙,汤味也更加浓纯有味,提高了茶叶的品质.

两种加工阶段接种茶砖的 EGCG 含量变化情况存在差异,这与冠突散囊菌的生长繁殖代谢也有密切关系,冠突散囊菌的数量越多,其酶促作用越强,EGCG 含量的下降速度也就越明显.研究表明,EGCG 具有抗癌、抗氧化、抗突变、调理内分泌及免疫系统生物活性<sup>[12]</sup>,还可以通过调节脂质代谢而抑制动脉粥样硬化的发展<sup>[13]</sup>.

2.7 茯砖茶加工过程中茶多酚含量结果分析

由图 5 可知,从拼配料到成品茶,茶多酚含量减少的顺序为:汽蒸 2>汽蒸 1>CK,分别下降了 31.98%、26.90%、25.22%,第二次汽蒸后接种茶砖的茶多酚含量下降趋势最明显,汽蒸 1 与 CK 的

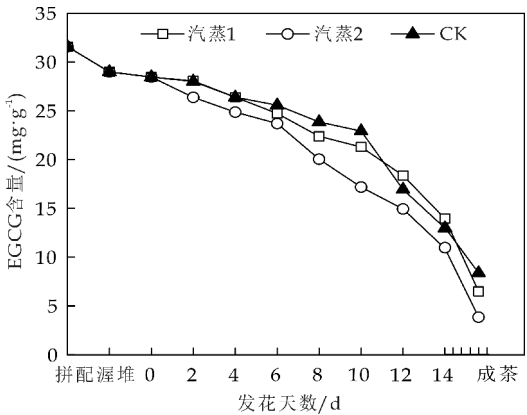


图 4 茯砖茶加工过程中 EGCG 含量的变化

茶多酚含量下降趋势相对较缓.拼配料中茶多酚的含量为 20.76%,成品茶中茶多酚含量降低至 14%~15%.茶多酚是茶叶中三大特征性成分之一,易发生自动氧化,也会在微生物酶促作用下被降解分解,因此其含量是一直减少的<sup>[14]</sup>.茶多酚具有很好的保健功效,如抗氧化、抗高血脂及延缓衰老等,有关茶多酚的研究目前也是药学领域的研究热点<sup>[15-17]</sup>.

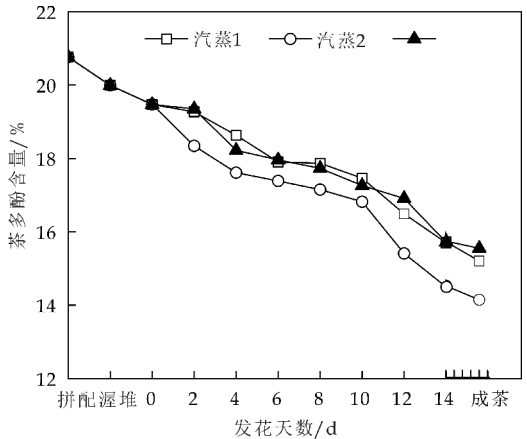


图 5 茯砖茶加工过程中茶多酚含量的变化

3 结论

在茯砖茶生产加工的两次汽蒸后进行人工接种,并对加工过程中试验茶砖的咖啡碱和 EGCG 进行检测,得出 HPLC 的检测条件如下:流动相 A 甲醇,B  $5 \times 10^{-5}$  mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液(pH=5),A : B=20 : 80,柱温 30 ℃,流速为 1.0 mL/min,检测波长为 210 nm,进样量为 20  $\mu\text{L}$ ,咖啡碱和 EGCG 的进样量在 25~400  $\mu\text{g}$  范围内与峰面积线性关系良好, $r>0.9990$ ,咖啡碱和 EGCG 的平均加标回收率及 RSD 分别为 98.32%、97.18%、1.96%、1.73%,高效液相色谱法简便准确,分离效果好,重复性高,可作为茯砖茶中咖啡碱和 EGCG

(下转第 120 页)

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0114-07

# Qrr1 对溶藻弧菌不同生理功能 及毒力的调控研究

刘欢<sup>1</sup>, 杨金芳<sup>1</sup>, 张姗姗<sup>1</sup>, 刘望<sup>1</sup>, 陈雪峰<sup>1</sup>, 张谷芬<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 第四军医大学唐都医院 全军感染病诊疗中心, 陕西 西安 710038)

**摘要:**溶藻弧菌是我国海水产养殖鱼类的重要病原菌,造成水产养殖业严重的经济损失.利用生物信息学手段,在溶藻弧菌体内筛选得到群体感应调控 sRNA 分子,即 Qrr1,并对其进行了克隆和无标记框内突变株的构建,鉴定其在溶藻弧菌生理功能中所发挥的作用.实验结果表明:Qrr1 对溶藻弧菌对数生长期及稳定期的生长具有显著的促进作用.此外, $\Delta qrr1$  缺失株的运动性几乎完全丧失,生物被膜形成能力下降,胞外蛋白酶产量降低,可见,Qrr1 对溶藻弧菌的毒力亦具有重要的调控作用.

**关键词:**Qrr1; 溶藻弧菌; 生理功能; 毒力  
**中图分类号:**S917.1      **文献标志码:**A

## Regulation of Qrr1 on various physiological functions and virulence of *Vibrio alginolyticus*

LIU Huan<sup>1</sup>, YANG Jin-fang<sup>1</sup>, ZHANG Shan-shan<sup>1</sup>, LIU Wang<sup>1</sup>,  
CHEN Xue-feng<sup>1</sup>, ZHANG Gu-fen<sup>2</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Department of Infectious Disease, Tangdu Hospital, The Forth Military Medical University, Xi'an 710038, China)

**Abstract:***Vibrio alginolyticus* is one of the important fish pathogen in China, bringing about serious economic loss to aquaculture. A quorum sensing regulatory sRNA, Qrr1, was screened utilizing the bioinformatics methods and then cloned. Besides, the in-frame deletion mutant strain of Qrr1 was constructed and the roles of this gene in different physiological functions of *Vibrio alginolyticus* were characterized. The results demonstrated that Qrr1 obviously promoted the growth of *Vibrio alginolyticus* during exponential and stationary stage. Moreover, the ability of mobility was almost absent, the biofilm formation and extra-cellular protease production were all impaired in the  $\Delta qrr1$  mutant strain, contrast to the wild-type strain, which means Qrr1 participates in the virulence regulation as an important

\* 收稿日期:2016-12-27  
基金项目:国家自然科学基金项目(31301059); 陕西省科技厅自然科学基础研究青年基金项目(2013JQ3011); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-24)  
作者简介:刘欢(1983—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:食源性病原微生物

regulator in *Vibrio alginolyticus*.  
**Key words:** Qrr1; *Vibrio alginolyticus*; physiological functions; virulence

0 引言

溶藻弧菌 (*Vibrio alginolyticus*) 是一种重要的水产养殖病原菌,广泛存在于世界各地,可感染多种鱼类和贝类,因其感染所导致的细菌性败血症给水产养殖业带来了巨大的经济损失<sup>[1,2]</sup>. 此外,溶藻弧菌还能感染人类,通过受污染的海鲜类食品的食用而导致肠胃炎的发生,亦可通过皮肤和耳朵感染,危害人类健康. 深入研究溶藻弧菌致病性分子调控机理对于其预防和控制显得尤为必要.

溶藻弧菌的毒力因子包括胞外蛋白酶、生物被膜、运动性等,主要受群体感应系统及 sRNA 分子伴侣蛋白 Hfq 的调控<sup>[3-8]</sup>. Hfq 最初是作为噬菌体在大肠杆菌中进行复制所必需的内源性宿主蛋白被鉴定的. 随后对 Hfq 进行缺失分析发现,该蛋白参与大肠杆菌的生长、细胞分裂、渗透压的响应等生理调控<sup>[9]</sup>. 随后,在多种细菌体内均鉴定到 Hfq 蛋白,并作为转录后全局调控因子对细菌的生理功能发挥调控作用<sup>[10]</sup>. Hfq 主要作为一类非编码的 sRNA 分子伴侣蛋白发挥其调控作用. sRNA 是广泛存在于细菌体内的一类非编码的起调控作用的 RNA,大小为 60~300 个碱基. sRNA 能够被快速合成,在分子伴侣蛋白 Hfq 的协同作用下,通过碱基互补配对作用与不同的靶标 mRNA 分子结合,影响其稳定性或翻译活性,实现基因表达的快速调控. Hfq 形成炸面圈状的六聚体结构,具有两个独立的 RNA 结合位点表面,一个位于远端面用于 Poly(A)尾巴的结合,另一个位于近端面用于 AU 富集区的结合. 因此,Hfq 为 RNA 分子提供停泊平台,促进非编码 sRNA 与靶标 mRNA 分子之间的相互作用<sup>[11-13]</sup>. 目前越来越多的研究发现 Hfq 及 sRNAs 对于许多细菌的多种生理功能,如生长特征、环境应激以及毒力等都具有至关重要的影响,当 Hfq 表达受损时,霍乱弧菌、流血嗜血杆菌和小肠结肠炎耶尔森氏菌等都显著减毒<sup>[14-18]</sup>.

本研究通过生物信息学手段,在溶藻弧菌基因组中筛选得到群体感应调控 sRNA 分子,即 Qrr1,继而通过无标记框内缺失手段从基因组中缺失 qrr1 基因,获得其缺失株并对其生物学特性进行研究.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 菌株与质粒

大肠杆菌 DH5 $\alpha$ 、CC118 $\lambda$ pir、SM10 $\lambda$ pir、溶藻弧菌野生型菌株 MVP01、自杀质粒 pDM4、互补质粒 pMMB206 均由本实验室保存. pMD18T 购自 TaKaRa 公司.

1.1.2 主要仪器和试剂

恒温培养箱购自上海一恒科学仪器有限公司;摇床购自太仓市仪器设备厂;PCR 仪和核酸电泳仪购自伯乐生命医学产品有限公司;凝胶成像系统购自上海复日科技有限公司.

LB 培养基购自上海生工生物工程有限公司;TaqDNA 聚合酶、Pfu 高保真聚合酶、DNA 分子标准量 Marker、DNA 回收试剂盒及质粒抽提试剂盒购自北京天根生化科技有限公司;T4DNA 连接酶及限制性内切酶购自 TaKaRa 公司.

1.1.3 引物

表 1 为本研究中使用的引物,参照 GenBank 上公布的基因序列设计,由上海捷瑞生物工程有限公司合成.

表 1 实验中所使用的引物

引物名称	序列(5'-3')
qrr1upF	CCACTAGTGGTACGTCGGGATGACTC
qrr1upR	GGTCGCTTGTAGTGCCACTTTTAAATAATTG
qrr1doF	AAAAGTGGCACTACAAGCGACCTAAAATGCTT
qrr1doR	CCCTCGAGAGGCGATGGATGAACTAACC
qrr1comF	CGGGATCCGGTACGTCGGGATGACTC
qrr1comR	CCCAAGCTTAGGCGATGGATGAACTAACC

1.2 方法

1.2.1 qrr1 基因的克隆与分析

根据已公布的溶藻弧菌 12G01 基因组和霍乱弧菌以及哈氏弧菌中的 qrr 基因序列,利用生物信息学手段对其进行比对分析,筛选溶藻弧菌中的群体感应调控 sRNA, Qrr1,并利用 Mfold 对其进行二级结构预测分析(<http://unafold.rna.albany.edu/?q=mfold>). 在此基础上,设计特异性引物对 qrr1 基因进行克隆.

1.2.2  $\Delta$ qrr1 突变株的构建

以溶藻弧菌 MVP01 基因组为模板,以引物 qrr1upF 和 qrr1upR、qrr1doF 和 qrr1doR 分别扩增获得上下游同源臂片段 qrr1up 和 qrr1do. PCR 产物经回收后,再以 qrr1upF 和 qrr1doR 为引物经 overlap PCR 将上下游同源臂片段 qrr1up 和

*qrr1do* 连接起来,得到  $\Delta qrr1$  片段. 随后通过双酶切与自杀质粒 pDM4 连接重组,并转化大肠杆菌 CC118 $\lambda$ pir,挑选阳性克隆并验证. 随后从正确的阳性克隆株中提取重组质粒并转化大肠杆菌 SM10 $\lambda$ pir,并挑选含有重组质粒的阳性克隆株,作为供体菌株,与受体菌株溶藻弧菌 MVP01 进行接合,分别利用氨苄青霉素和氯霉素的双抗正向选择标记及蔗糖方向选择标记,经过两轮同源重组,获得经 PCR 及测序验证正确的框内缺失突变株  $\Delta qrr1$ .

### 1.2.3 互补菌株 $qrr1^+$ 的构建

以 MVP01 基因组为模板,用引物对 *qrr1comF* 和 *qrr1comR* 进行 PCR 反应,扩增得到含有完整 *qrr1* 基因 ORF 区域及启动子的 DNA 片段后,克隆至 pDM19-T 载体中. 对克隆片段进行测序验证确保没有发生基因突变. 对其进行质粒提取后,通过限制性内切酶酶切后与互补质粒 pMMB206 连接,并转化入宿主菌株大肠杆菌 CC118 $\lambda$ pir 中,菌落 PCR 验证得到阳性克隆. 抽提回补质粒 pMMB-*qrr1*,转化至大肠杆菌 SM10 $\lambda$ pir 中,验证得到阳性克隆,并以之作为接合供体菌株,将其互补质粒 pMMB-*qrr1* 接合至受体菌  $\Delta qrr1$  中,得到互补菌株  $qrr1^+$ .

### 1.2.4 生长曲线的测定

将保存于  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  甘油管中的菌株接种至 LBS 液体培养基中,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  摇床中 200 r/min 过夜复苏培养. 将各菌液用新鲜 LBS 液体培养基稀释至 OD600 为 1.0,按 1% (v/v) 接种至含有 50 ml LBS 液体培养基的三角瓶中,于  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  摇床中 200 r/min 培养,每 1 h 取样并测定其 OD600 值,绘制各菌株的生长曲线,考察生长特性.

### 1.2.5 生物被膜检测

将过夜培养的菌株用新鲜的 LBS 液体培养基稀释至相同的 OD600 值. 随后将各菌株接种至含有 10 ml LBS 液体培养基的干净无菌的玻璃试管中,于  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  培养箱中静置培养 48 h. 每管培养液中添加 2% (w/v) 结晶紫溶液,染色 5 min 后,将培养物全部倒出,自来水冲洗,每管中添加 33% (v/v) 冰醋酸溶液,检测其在 570 nm 处的吸光值.

### 1.2.6 运动性分析

分别用含有 0.3% (w/v) (软平板) 和 1.5% (w/v) (硬平板) 琼脂粉的 LBS 平板测定各菌株的游动性和泳动性. 将活化后的溶藻弧菌 MVP01 野生型菌株、 $\Delta qrr1$  突变株和  $qrr1^+$  互补菌株用新鲜 LBS 液体培养基稀释,至 OD600=1.0,吸取 2  $\mu\text{L}$

菌液,滴加于平板上,软平板正置于  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  培养箱中,硬平板则倒置培养,至菌落生长至合适大小后,取出对其进行拍照.

### 1.2.7 胞外蛋白酶活性分析

定性测定采用脱脂牛奶平板:将在  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  下灭菌 15 min 的 10% (w/v) 脱脂奶粉溶液添加至 LBS 固体培养基中,使其终浓度为 1%. 将各活化后的菌种稀释至 OD600=1.0,取 2  $\mu\text{L}$  滴加于牛奶平板上,小心晾干后在  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  培养箱中倒置培养,测量菌落外透明圈的直径大小.

定量分析方法是测定添加的天蓝色皮粉 (Hide powder azure, HPA) 底物被酶解后释放的可溶性天蓝色染料的量. 将各菌株在 LBS 液体培养基中于  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  摇床培养 10 h 后,离心收集上清液,用 0.22  $\mu\text{m}$  孔径的一次性无菌过滤器过滤上清. 取出 1 mL 已过滤的上清液加入到血清瓶中,再加入 1 mL PBS (pH=7.2) 以及 10 mg HPA,于  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$  摇床中 200 r/min 培养 2 h. 在各管中添加 2 mL 10% (w/v) TCA 溶液终止反应,12 000 g 离心 5 min 后,取适量上清液测定其在 600 nm 处的吸光值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 *qrr1* 序列克隆与分析

利用生物信息学手段,将霍乱弧菌和哈氏弧菌中的 *qrr1* 基因序列与已公布的溶藻弧菌 12G01 全基因组序列进行比对,筛得 *qrr1* 基因序列,并以此设计引物,以溶藻弧菌 MVP01 的基因组为模板扩增得到 *qrr1* 序列. 测序结果表明,*qrr1* 基因序列长度为 121 bp,且与哈氏弧菌、副溶血弧菌、霍乱弧菌中 *qrr1* 基因序列保持较高同源性. 利用 Mfold 在线分析工具对其转录 RNA 进行二级结构预测发现,Qrr1 具有典型的茎环结构,在其 3' 端为多具 U 尾巴,同时在茎环结构间含有伴侣蛋白 Hfq 假定的结合位点 AU 富含区 (如图 1 所示).

### 2.2 $\Delta qrr1$ 突变株的构建

在克隆得到 *qrr1* 基因序列的基础上,进一步根据同源交换的原理利用自杀质粒得到缺失 *qrr1* 基因 7-121 位共 115 bp 的突变株  $\Delta qrr1$ . 首先采用菌落 PCR 的方法,利用位于突变株构建片段外侧的引物进行验证. 结果表明, $\Delta qrr1$  突变株中扩增获得的目的片段比野生型中的片段减少了 115 bp (如图 2 所示). 进一步将筛得的突变株进行基因组抽提,采用相同引物进行测序分析. 测序结果

证明,该突变株中 *qrr1* 基因开放阅读框 7-121 位碱基的内部核苷酸序列被缺失掉.

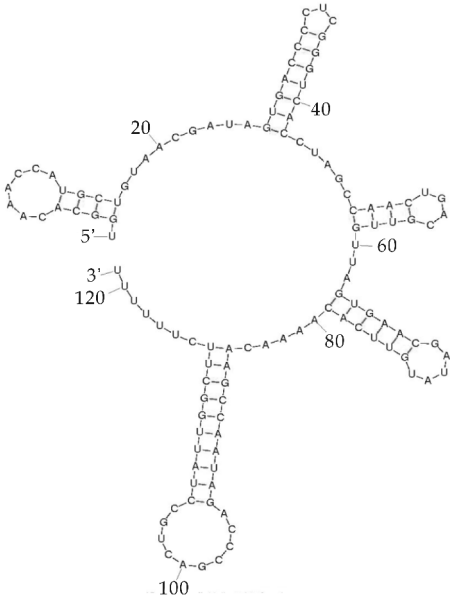


图 1 Qrr1 二级结构预测图

进一步确证了 *qrr1*<sup>+</sup> 互补株的成功构建.

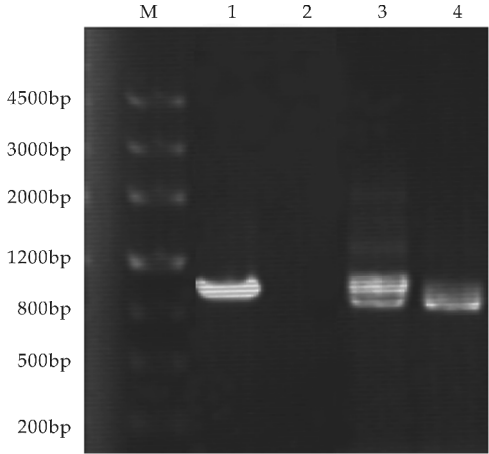


图 3 *qrr1*<sup>+</sup> 回补菌株 PCR 验证电泳图

2.4 Qrr1 对溶藻弧菌生长的影响

为了考察 Qrr1 在溶藻弧菌生长过程中所发挥的作用,分别对溶藻弧菌野生型菌株和突变株、互补株进行生长曲线的测定.实验结果表明:三者都表现出非常短的停滞期,在接种至新鲜培养基 2 h 后便进入对数生长期;野生株在对数生长期中生长最为迅速,稳定期菌体密度达到 OD600 nm = 6.0.在对数生长期内,突变株与互补株的生长相比野生型有较明显的下降;当菌株生长至 12 h 后便进入稳定期,而在进入稳定期后,突变株的生长达到与互补株相当的水平,野生型保持较高菌浓(如图 4 所示).可见,*qrr1* 基因的缺失对溶藻弧菌的整个生长周期都有影响,对对数生长期的影响最大.同时,*qrr1*<sup>+</sup> 互补株在对数生长期内较突变株生长有所提高,间接验证了互补株构建的成功.然而,互补株的生长水平并未能达到野生型菌株的水平,可能回补质粒较高水平的表达反而对其自身的表达存在一定的抑制作用.

2.3 *qrr1*<sup>+</sup> 互补株的构建

在突变株的基础上,利用启动子预测软件 Promoter 2.0 对 *qrr1* 基因上游序列进行分析,将互补片段连接至 pMMB206 质粒中,并接合至  $\Delta qrr1$  突变株中.以引物 *qrr1*comF 和 *qrr1*comR 对得到的菌株进行 PCR 验证.结果表明,在 *qrr1*<sup>+</sup> 互补株中可扩增得到相差 115 bp 的大小两条片段,即  $\Delta qrr1$  突变株基因组中框内缺失片段以及由 pMMB206 质粒上携带的带有启动子区域的完整的回补片段,证明携带有目的片段的回补质粒 pMMB-*qrr1* 成功接合转移至  $\Delta qrr1$  突变株中(如图 3 所示).随后进行质粒提取并进行测序分析,进

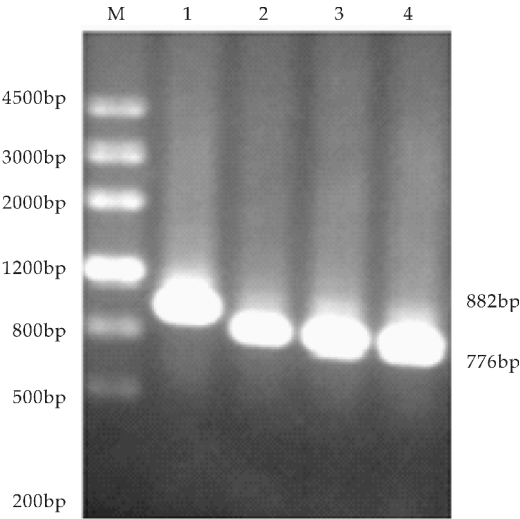


图 2  $\Delta qrr1$  突变株 PCR 验证电泳图

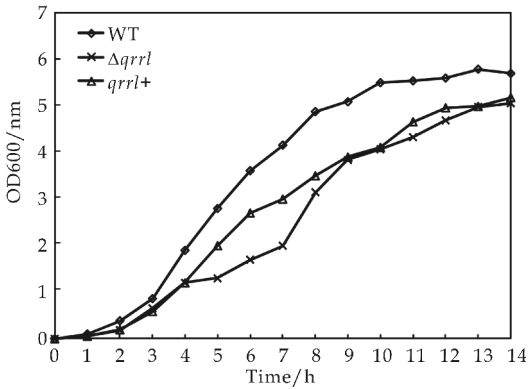


图 4 不同菌株的生长曲线

2.5 Qrr1 对溶藻弧菌运动性的调控

为了研究 Qrr1 对溶藻弧菌运动性的调控作

用,本实验采用含有 0.3%和 1.5%琼脂的 LBS 软硬平板对游动性和爬动性分别进行测定.从图 5 可以看出,野生型菌株在 30 ℃ 培养 12 h 后,在硬平板上具有较为明显的爬动能力,以点样处为中心向四周一圈圈地爬动扩散.而  $\Delta qrr1$  突变株的爬动能力基本丧失,只是在点样处进行生长繁殖,未出现菌落扩散的现象.野生型菌株在 30 ℃ 培养 12 h 后,在软平板上显示出较为明显的游动能力,基本已经铺满整个平板.而  $\Delta qrr1$  菌株的游动能力几乎完全丧失, $qrr1^+$  互补株表现出较好的回补效果,游动能力较突变株有明显的提高.可见,Hfq 对于溶藻弧菌的游动能力的正向调控作用主要通过 Qrr1 的作用来实现.

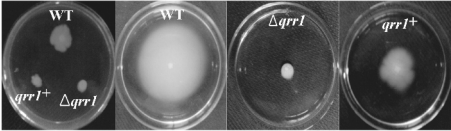


图 5 Qrr1 对溶藻弧菌运动性的影响

2.6 Qrr1 对溶藻弧菌生物被膜形成的影响

通过对不同菌株生物被膜的检测发现:溶藻弧菌野生型在试管中静置培养 48 h 后,在试管壁与 LBS 液体培养基接触表面可形成肉眼可见的、较厚实的生物被膜. $\Delta qrr1$  突变株在相同的培养条件下在固液接触表面形成的生物被膜则有所减少,而  $qrr1^+$  互补株生物被膜的形成量虽未能达到野生型水平,但较突变株有明显提高.通过结晶紫染色分析发现  $\Delta qrr1$  突变株生物被膜形成量较野生型减少了近 50%(如图 6 所示).可见,Qrr1 对溶藻弧菌生物被膜的形成具有正调控作用.

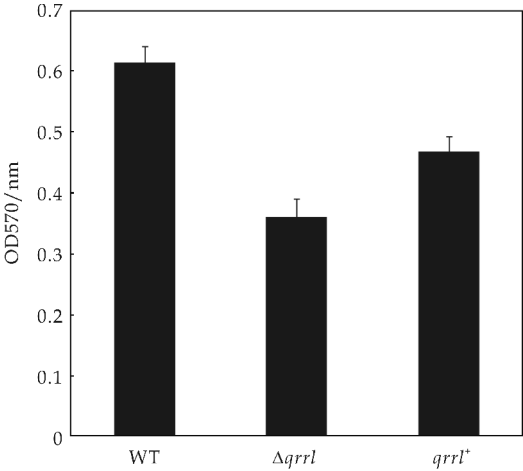
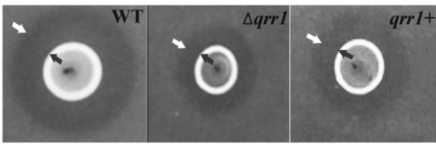


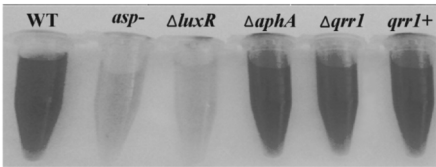
图 6 Qrr1 对溶藻弧菌生物被膜形成能力的影响

2.7 Qrr1 对溶藻弧菌胞外蛋白酶生成的影响

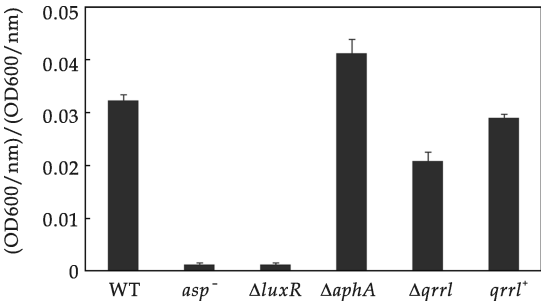
胞外蛋白酶是溶藻弧菌主要毒力因子,分别通过脱脂牛奶平板和 HPA 显色法对不同菌株胞外蛋白酶活性进行定性和定量分析.结果表明,野生型菌株在脱脂牛奶平板上可在其菌落四周形成明显的透明圈,且透明圈直径和透明度均最大.而  $\Delta qrr1$  突变株在脱脂牛奶平板上形成的透明圈直径及透明度均减小;当具有完整基因开放阅读框序列回补至突变株中后,其胞外蛋白酶的活性得到一定的提高(如图 7(a)所示).HPA 显色反应结果与牛奶平板相符,野生型胞外蛋白酶产量最高,两个阴性对照菌株  $asp^-$  和  $\Delta luxR$  突变株几乎合成胞外蛋白酶.Qrr1 表达受损时其胞外蛋白酶产量降低,而其互补菌株的产量则基本与野生型相当(如图 7(b)和 7(c)所示).由此可见,Qrr1 对溶藻弧菌胞外蛋白酶的产生具有一定的促进作用.



(a) 牛奶平板检测分析



(b) HPA 显色分析



(c) HPA 显色定量分析

图 7 Qrr1 对溶藻弧菌胞外蛋白酶合成的调控

3 结论

溶藻弧菌是水产养殖鱼类重要的病原菌,每年因其感染所爆发的弧菌并给世界海水养殖业造成了巨大的经济损失.溶藻弧菌的主要毒力因子为胞外蛋白酶,生物被膜及运动性等.前期研究发现,在溶藻弧菌体内存在 sRNA 分子伴侣蛋白 Hfq,该蛋白对溶藻弧菌的环境应激能力,运动性,生物被

膜,胞外蛋白酶活性,宿主内存活以及毒力等均具有重要的调控作用<sup>[6]</sup>。Hfq作为一个重要的转录后全局调控因子,主要通过协助不同的sRNA分子与靶标mRNA分子相互作用而发挥功能。在大肠杆菌中,Hfq通过SgrS和CsrA两个sRNA分子进行营养代谢的调控<sup>[19,20]</sup>;通过OxyS抑制*fh-1A*和*rpoS*基因的转录进行氧化应激适应<sup>[21]</sup>。在霍乱弧菌中,Hfq主要通过Qrr分子对群体感应关键元件LuxR和AphA的影响来实现对其毒力的调控<sup>[13]</sup>。

本文通过生物信息学手段在溶藻弧菌12G01基因组中筛查到群体感应调控sRNA分子,即Qrr1。通过同源重组构建了缺失其7-121位碱基的无标记基因框内缺失突变株,通过对比其与野生型菌株和互补株的不同生理特性发现:Qrr1对溶藻弧菌胞外蛋白酶的合成都具有一定的促进作用,而前期研究发现,当Hfq缺失后,其胞外蛋白酶的产量显著上升,且通过对群体感应元件LuxR的转录后抑制作用实现对胞外蛋白酶的下调作用。可见,在溶藻弧菌中,Hfq主要通过其它一个或多个sRNA而非Qrr1进行胞外蛋白酶表达的影响。而当Qrr1缺失后,溶藻弧菌的运动性完全受损,与Hfq缺失株表型一致,表明Hfq对于溶藻弧菌运动性的调控作用主要通过Qrr1来实现。此外,Qrr1转录受损时,溶藻弧菌在对数生长期和稳定期的菌体浓度明显低于野生型菌株,而当Hfq表达受损时,其仅在对数生长期较野生型菌体浓度有所下降,到达稳定期后即达到野生型水平,表明Hfq通过Qrr1及其他未知的sRNA分子的协同调控作用进行溶藻弧菌生长代谢的调控。

通过本论文的研究工作,在溶藻弧菌体内鉴定了与其生长及毒力相关的sRNA分子,即Qrr1,为深入研究溶藻弧菌Hfq对其毒力及其他生理功能的调控机理提供了线索。同时,研究结果也表明了Hfq对溶藻弧菌毒力调控机制的复杂性,尚有大量未知的参与溶藻弧菌不同生理功能的sRNA分子有待进一步地鉴定,今后将深入研究Qrr1与Hfq协同作用的机理,进一步探明溶藻弧菌的致病机制。

## 参考文献

[1] Liu C H, Cheng W, Hsu J P, et al. *Vibrio alginolyticus* infection in the white shrimp *Litopenaeus vannamei* confirmed by polymerase chain reaction and 16 S rDNA sequencing[J]. *Dis Aqua Organ*, 2004, 61: 169-174.

[2] Ma Q, Zhang Y. Characterization of the *vibrio alginolyticus* fur gene and localization of essential amino acid sites in fur by sitedirected mutagenesis[J]. *J Mol Microbiol Biotechnol*, 2007, 13: 15-21.

[3] Wang Q, Liu Q, Ma Y, et al. LuxO controls extracellular protease, haemolytic activities and siderophore production in fish pathogen *vibrio alginolyticus*[J]. *J Appl Microbiol*, 2007, 103(5): 1 525-1 534.

[4] Rui H, Liu Q, Ma Y, et al. Roles of LuxR in regulating extracellular alkaline serine protease A, extracellular polysaccharide and mobility of *vibrio alginolyticus*[J]. *Fems Microbiol Lett*, 2008, 285(2): 155-162.

[5] Tian Y, Wang Q, Liu Q, et al. Involvement of LuxS in the regulation of motility and flagella biogenesis in *vibrio alginolyticus*[J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2008, 72(4): 1 063-1 071.

[6] Liu H, Wang Q, Liu Q, et al. Roles of Hfq in the stress adaptation and virulence in fish pathogen *vibrio alginolyticus* and its potential application as a target for live attenuated vaccine[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2011, 91(2): 353-364.

[7] Deng Y, Chen C, Zhao Z, et al. The RNA chaperon Hfq is involved in colony morphology, nutrient utilization and oxidative and envelop stress response in *vibrio alginolyticus* [EB/OL]. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0163689>, 2016-09-29.

[8] Gu D, Liu H, Yang Z, et al. Chromatin innunoprecipitation sequencing technology reveals global regulatory roles of low-cell-density quorum-sensing regulator AphA in the pathogen *vibrio alginolyticus*[J]. *J Bacteriol*, 2016, 198(21): 2 985-2 999.

[9] Tsui H C T, Leung H C E, Winkler M E. Characterization of broadly pleiotropic phenotypes caused by an hfq insertion mutation in *escherichia coli* K-12[J]. *Mol Microbiol*, 1994, 13(1): 35-49.

[10] Chao Y, Vogel J. The role of Hfq in bacterial pathogens [J]. *Curr Opin Microbiol*, 2010, 13(1): 24-33.

[11] Mikulecky P J, Kaw M K, Brescia C C, et al. *Escherichia coli* Hfq has distinct interaction surfaces for DsrA, rpoS and poly (A) RNAs[J]. *Nat Struct Mol Biol*, 2004, 11(12): 1 206-1 214.

[12] Schu D J, Zhang A, Gottesman S, et al. Alternative Hfq-sRNA interaction modes dictate alternative mRNA recognition[J]. *EMBO J*, 2015, 34(20): 2 557-2 573.

[13] Shao Yi, Bassler B L. Quorum-sensing noncoding small RNAs use unique pairing regions to differentially control mRNA targets [J]. *Mol Microbiol*, 2012, 83(3): 599-611.

[14] Lenz D H, Mok K C, Lilley B N, et al. The small RNA chaperon Hfq and multiple small RNAs control quorum sensing in *vibrio harveyi* and *Vibrio cholerae*[J]. *Cell*, 2004, 118(1): 69-82.

[15] Hempei R J, Morton D J, Seale T W, et al. The role of RNA chaperon Hfq in *haemophilus influenza* pathogenesis[J]. *BMC Microbiol*, 2013, 13: 134-136.

[16] Hunter G A, Keener J P. Mechanisms underlying the additive and redundant Qrr phenotypes in *vibrio harveyi* and *vibrio cholerae*[J]. *J Theor Biol*, 2014, 340: 38-49.

[17] Kakoschke T,Kakoschke S,Magistro G,et al. The RNA chaperon Hfq impacts growth, metabolism and production of virulence factors in yersinia enterocolitica [EB/OL]. [http://dx. doi. org/10. 1371/journal. pone. 0086113](http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0086113),2014-01-15.

[18] Feliciano J R,Grilo A M,Guerreiro S I, et al. Hfq: A multifaceted RNA chaperon involved in virulence[J]. Future Microbiol,2016,11(1):137-151.

[19] Papenfort K,Sun Y, Miyakoshi M, et al. Regulation of glucose homeostasis by small RNA mediated activation of sugar phosphatase mRNA[J]. Cell,2013,153(2):426-

437.

[20] Wang X,Dubey A K,Suzuki K, et al. CsrA post-transcriptionally represses pgaABCD, responsible for synthesis of a biofilm polysaccharide adhesion of escherichia coli[J]. Mol Microbiol,2005,56(6):1 648-1 663.

[21] Updegrave T B,Wartell R M. The influence of escherichia coli Hfq mutation on RNA binding and sRNA mRNA duplex formation in rpoS ribo regulation[J]. BBA-Gene Regul Mec,2011,1 809(10):532-540.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 113 页)

含量同时测定的方法. 通过测定咖啡碱和 EGCG 的含量,得出第一、二次汽蒸后接种及 CK 成品茶的咖啡碱和 EGCG 的含量分别为 23. 63 mg/g、20. 08 mg/g、24. 37 mg/g、6. 43 mg/g、3. 79 mg/g、8. 31 mg/g,其中第二次汽蒸后接种茶砖的咖啡碱减少了 43. 37%,EGCG 减少了 87. 98%,茶多酚减少了 31. 98%,其三种成分的减少量比 CK、第一次汽蒸后接种更多,成分转化最完全,茯砖茶中含有的人体易吸收的小分子物质越多,茶砖质量越好,因此第二次汽蒸后接种最适宜.

参考文献

[1] 黄怀生,田 杰. 茯砖茶研究进展[J]. 福建茶叶,2008,30 (1):9-10.

[2] 侯爱香,李宗军. 茯砖茶的化学成分及其功能特性研究进展[J]. 中国食品与营养,2016,22(6):63-67.

[3] 刘锦文,李红玉,石瑞君,等. 高效液相色谱法测定茶多酚中 EGCG 与 ECG 的含量[J]. 食品工业科技,2010,31 (11):372-374.

[4] 张 凤,迟逸仙,张景如,等. 茶叶中咖啡因含量的薄层色谱扫描测定方法的建立[J]. 食品科技,2011,36(2):256-258.

[5] 赵红波,谭 红,徐 玮,等. 近红外光谱法对茶叶中咖啡碱含量的快速测定[J]. 中国酿造,2011,30(8):169-171.

[6] GB/T 8312-2002,茶-咖啡碱测定[S].

[7] 刁飞燕,董凤鸣,王秋丽,等. 高效液相色谱法测定普洱茶中茶氨酸、EGCG 及咖啡因[J]. 卫生研究,2010,39(1): 107-109.

[8] GB/T 8313-2002,茶-茶多酚测定[S].

[9] 李 适,龚 雪,刘仲华,等. 冠突散囊菌对茶叶品质成分的影响研究[J]. 菌物学报,2014,33(3):713-718.

[10] 管兴丽,刘跃云. 茶叶咖啡碱的功效及含量测定研究进展 [J]. 福建茶叶,2012(3):5-8.

[11] 肃力争. 黑茶加工过程中色泽的形成机理[J]. 茶业科学, 1994(1):2-3.

[12] 葛 健,林 芳,李明揆,等. 表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG)生物活性研究进展[J]. 安徽农业大学学报, 2011,38(2):156-163.

[13] Hong Z,Xu Y,Yin J F, et al. . Improving the effectiveness of epigallocatechin gallate (EGCG) against rabbit atherosclerosis by EGCG-loaded nanoparticles prepared from chitosan and polyaspartic acid[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62 (52): 12 603-12 609.

[14] 傅冬和,刘仲华,黄建安. 茯砖茶加工过程中主要化学成分的变化[J]. 食品化学,2008,29(2):64-67.

[15] 范红艳,王艳春,顾饶胜,等. 茶多酚抗衰老的研究进展 [J]. 中国老年学杂志,2011(5):168-170.

[16] 张晓梦,倪 艳,李先荣. 茶多酚的药理作用研究[J]. 药物评价研究,2013,36(2):157-160.

[17] 王岳飞,徐 平,李 磊,等. 茶多酚与几种天然抗氧化物质的协同作用研究[J]. 茶业科学,2010,30(2):109-114.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0121-05

# 蝙蝠葛叶总黄酮提取工艺优化及 体外抗氧化活性研究

孔 阳<sup>1</sup>, 马养民<sup>2</sup>, 彭 欢<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**对超声波辅助提取蝙蝠葛叶总黄酮的最佳工艺条件以及总黄酮的抗氧化活性进行了研究. 采用正交试验法筛选蝙蝠葛叶总黄酮最佳提取工艺. 结果表明, 最佳超声波提取工艺是功率 150 W, 乙醇浓度 60%, 料液比 1 : 20, 提取时间 60 min. 抗氧化活性结果显示蝙蝠葛叶总黄酮具有较好的 DPPH 自由基清除能力.

**关键词:**蝙蝠葛; 黄酮; 正交试验法; 抗氧化活性

**中图分类号:**R284. 2      **文献标志码:**A

## Study on optimum extraction and antioxidative activity of total flavonoids from the Leaf of *Menispermum dahuricum* DC.

KONG Yang<sup>1</sup>, MA Yang-min<sup>2</sup>, PENG Huan<sup>1</sup>

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

**Abstract:** The paper is about the ultrasonic assisted extraction optimum process conditions and antioxidative activity of total flavonoids from Leaves of *Menispermum dahuricum* DC. Orthogonal test method was used to select the optimum extraction technology. The results show the optimal process is power 150 W, ethanol concentration 60%, solid-liquid ratio 1 : 20, extraction time 60 min. Antioxidant activity results show that the total flavonoids has good DPPH radical scavenging capacity.

**Key words:** *Menispermum dahuricum* DC. ; flavonoids; orthogonality; antioxidative activity

### 0 引言

蝙蝠葛(*Menispermum dahuricum* DC.)系防己科蝙蝠属植物, 又名蝙蝠藤、山豆秧、黄条香、野

豆根等, 为多年生草本攀缘植物. 在我国主要分布于东北、华北、华中、华东等地, 陕西省北部及秦岭北坡也有分布, 多生于海拔 1 500 m 以下的田边或石砾滩地, 《本草纲目拾遗》称其干燥根茎为“北豆

\* 收稿日期: 2016-12-15

基金项目: 陕西省教育厅自然科学专项科研项目(2013JK0726)

作者简介: 孔 阳(1980—), 女, 山东曲阜人, 讲师, 在读博士研究生, 研究方向: 天然产物化学

根”<sup>[1,2]</sup>.

研究表明,北豆根中含有蝙蝠葛碱、蝙蝠葛诺林碱、蝙蝠葛新诺林碱、蝙蝠葛可林碱、蝙蝠葛苏林碱、N-去甲基蝙蝠葛碱、粉防己碱、青藤碱等三十多种生物碱及异槲皮素、黄芪苷等多种黄酮类化学成分<sup>[3,4]</sup>.北豆根性味苦寒,有小毒,具有清热解毒,消肿利咽,抗癌、祛风止痛等功效.临床广泛用于治疗癌症、咽喉肿痛、风湿痹痛、心脑血管疾病等病症<sup>[5-13]</sup>.北豆根药用价值显著,原料的需求量很大.然而,人们只取其根部作药用却废弃茎叶部分,资源破坏严重.文献表明,蝙蝠葛茎叶中也含有黄酮类、生物碱、萜类等多种有效成分<sup>[14,15]</sup>,但是有关蝙蝠葛叶中总黄酮提取工艺的研究还未见报道.超声波作用于液体产生空化作用,能够使生物细胞壁破坏,从而加强细胞内物质扩散到溶剂中<sup>[16]</sup>.因此本实验对超声波辅助提取蝙蝠葛叶总黄酮的最佳提取工艺进行研究,并对所得总黄酮的抗氧化活性进行了考察.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

蝙蝠葛于 2015 年 8 月采自西安翠华山,经杨文娟讲师鉴定为蝙蝠葛(*Menispermum dauricum* DC.),新鲜的蝙蝠葛叶片经 120 ℃ 杀青 10 min 后,在 35 ℃ 烘干粉碎过 20 目筛备用.

### 1.2 仪器与试剂

(1)主要仪器:BILON-1000CT 型多用途恒温超声波提取机(上海比朗仪器有限公司),HF2000 酶标仪(北京华安麦科生物技术有限公司),S200 baygene 移液枪(北京百晶生物技术有限公司),3590 costar 96 孔酶标板(美国 Corning Costar 公司),HC-3618R 型高速冷冻离心机(安徽中科仪器有限公司),RE-52A 型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂).

(2)主要试剂:芦丁对照品(中国国药集团),DPPH 和维生素 C(天津市博迪化工有限公司),其余试剂均为分析纯.

### 1.3 超声波辅助提取总黄酮方法

#### 1.3.1 超声提取工艺流程

蝙蝠葛叶粉→加入溶剂→超声波处理→离心→收集上清液→减压蒸馏→粗黄酮浸膏.

#### 1.3.2 供试品溶液制备

精密称取阴干蝙蝠葛茎叶 5 g,加入 100 mL 60%乙醇,超声波提取 60 min 后过滤得滤液,定量

转入 100 mL 容量瓶内,用 60%乙醇定容至刻度,摇匀,即得供试品溶液.

#### 1.3.3 标准曲线的制备

精密吸取对照品溶液 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mL 置于 25 mL 容量瓶中,各加 5% NaNO<sub>2</sub> 溶液 1 mL,摇匀,放置 6 min,加 1% (ρ) AlCl<sub>3</sub> 溶液 3 mL,摇匀,放置 6 min,加 4% (ρ) NaOH 溶液 10 mL,摇匀,放置 15 min,加水至刻度,第一个样品为空白对照,在 510 nm 波长处测定吸光度,以芦丁对照品的质量浓度(ρ)为横坐标,吸收度(A)为纵坐标作标准曲线,并进行线性回归.

#### 1.3.4 稳定性试验

精密吸取对照品溶液与供试品溶液适量,按标准曲线项下操作显色,10 min 后测定其吸光度,以不同的时间间隔测定样品的吸光度,观察其稳定性<sup>[17]</sup>.

#### 1.3.5 精密度试验

精密吸取供试品溶液 0.5 mL,按标准曲线项下操作显色,测定吸光度 5 次,计算总黄酮得率,结果为 2.54%,2.53%,2.54%,2.53%,2.54%,蝙蝠葛茎叶中总黄酮的平均得率为 2.54%,RSD=0.19%.

#### 1.3.6 样品总黄酮含量的测定

总黄酮含量以芦丁为对照品,采用 NaNO<sub>2</sub>-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 比色法测定<sup>[17-19]</sup>,按照公式(1)计算总黄酮含量:

$$x = y \times V \times F / M \quad (1)$$

式(1)中: $x$ —样品中总黄酮含量(mg/g); $y$ —由回归方程算得的样液浓度(mg/mL); $V$ —一定容体积(mL); $F$ —稀释倍数; $M$ —样品量(g).

#### 1.3.7 单因素考察

分别研究乙醇浓度、超声功率、提取时间、提取温度、料液比 5 个因素对蝙蝠葛总黄酮得率的影响.考察因素的选取范围,超声功率 100~200 W,乙醇浓度 0%~80%(V),提取时间 40~80 min,提取温度 40 ℃~100 ℃,料液比 1:8~1:24.

#### 1.3.8 正交试验优选提取工艺

通过单因素考察,确定正交试验中提取温度设定在 80 ℃,以保证得率并避免温度过高导致蝙蝠葛叶中部分黄酮类化合物在高温下分解.在单因素考察结果的基础上,确定乙醇浓度、超声波功率、提取时间、料液比四个因素作为得率的影响因子,设计 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)4 因素 3 水平正交试验,筛选最佳提取工艺,如表 1 所示.

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素			
	A 超声波功率 /W	B 乙醇浓度 /%	C 料液比	D 提取时间 /min
1	150	40	1 : 10	40
2	200	60	1 : 15	60
3	250	80	1 : 20	80

1.4 抗氧化活性试验方法

以 Vc 作为参照,对蝙蝠葛叶总黄酮进行抗氧化性测试<sup>[20]</sup>,抗氧化性能强弱根据样品对 DPPH 自由基清除率来判断,清除率可由公式(2)进行计算:

$$E = \left(1 - \frac{A_1 - A_2}{A_0}\right) \times 100\%$$
 (2)

式(2)中: $E$ —自由基清除率, $A_0$ —DPPH 和甲醇混合溶液吸光度, $A_1$ —第二排 1-11 孔所对应的吸光度, $A_2$ —第一排 1-11 孔所对应的吸光度。

按照公式(2)计算出不同样品浓度下的自由基清除率,以浓度为横坐标,清除率为纵坐标,绘制清除率变化曲线,对其增长部分进行线性拟合,按照拟合方程计算出样品对 DPPH 自由基率的  $IC_{50}$  值,Vc 按照同样方法进行检测。

2 结果与讨论

2.1 超声波辅助提取工艺优化结果

2.1.1 标准曲线

根据实验数据,以芦丁对照品的质量浓度( $\rho$ )为横坐标,吸收度  $A$  为纵坐标得到标准曲线(如图 1 所示),并进行线性回归,得到回归方程:

芦丁标准曲线线性回归方程为:

$$y = 12.054x + 0.000\ 5 \quad R^2 = 0.999\ 8$$

$y$ —对照品溶液吸光度, $x$ —对照品溶液质量浓度,蝙蝠葛叶总黄酮浓度为 0.01~0.07 mg/ml 时呈良好的线性关系。

2.1.2 稳定性试验结果

稳定性实验结果如图 2 所示,对照品芦丁与供试品在 30 min 之内稳定性良好,但随着时间的延长,供试品的吸光值均逐渐减小,40 min 后,供试品吸光值显著降低,说明供试品较对照品更不稳定,因此吸光值的测定应在 30 min 以内完成。

2.1.3 单因素考察结果

(1)超声波功率对得率的影响

超声波功率对蝙蝠葛叶总黄酮得率的影响如图 3 所示,蝙蝠葛叶中总黄酮的得率随超声波功率的增大而明显增大,在 200 W 处达到了最大值。

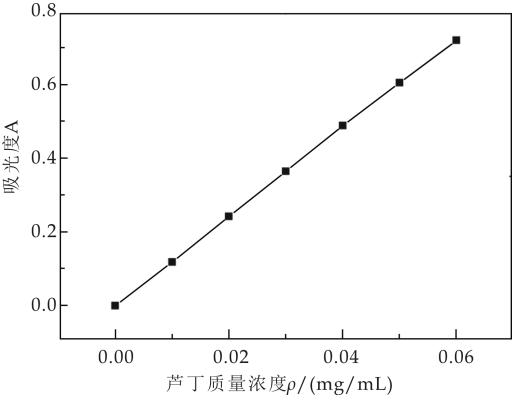


图 1 标准曲线

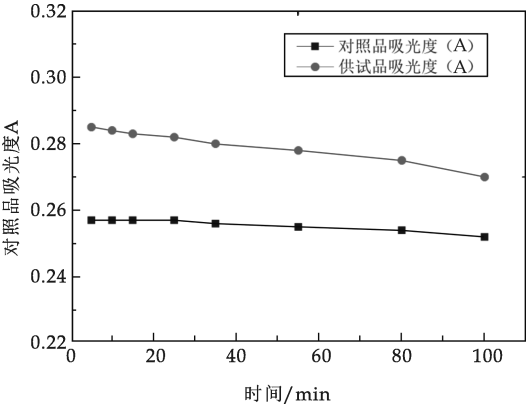


图 2 稳定性实验结果

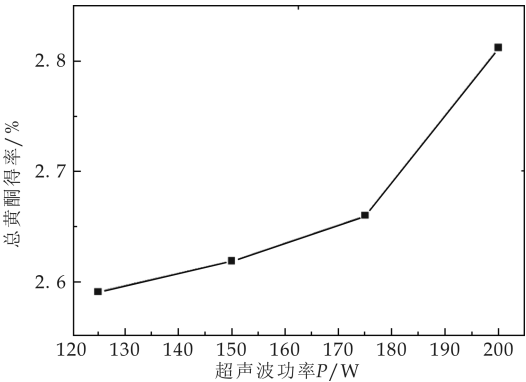


图 3 超声波功率对得率的影响

(2)乙醇浓度对得率的影响

乙醇浓度对蝙蝠葛叶总黄酮得率的影响如图 4 所示.总黄酮的得率随乙醇浓度的升高明显增加,在乙醇浓度 60%处得率达到最大,之后逐渐降低。

(3)料液比对得率的影响

料液比对得率的影响结果如图 5 所示.蝙蝠葛叶中总黄酮的得率随料液比的增加而逐渐增加,当料液比达到 1 : 20 后,得率变化不大,同时考虑到料液比过高会增加后期药液浓缩的难度,因此在正交试验中设定三个水平为 1 : 10、1 : 15、1 : 20。

(4)提取时间对得率的影响

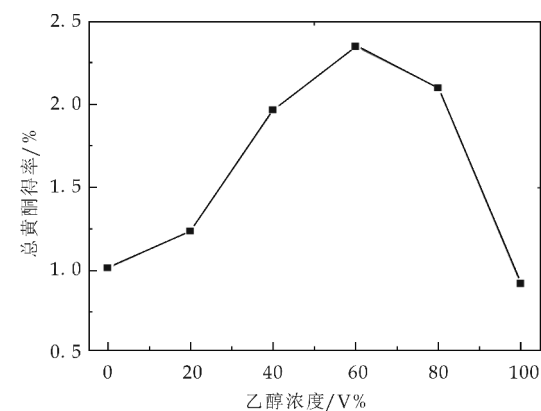


图 4 乙醇浓度对得率的影响

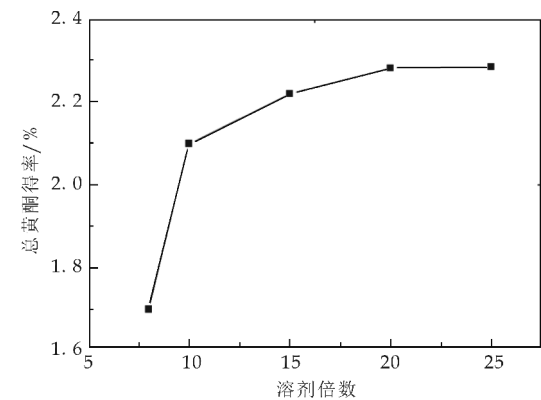


图 5 料液比对得率的影响

提取时间对得率的影响如图 6 所示. 蝙蝠葛叶中总黄酮的得率随提取时间的延长而增加, 80 min 时得率最大, 之后随着时间的增加得率有所下降.

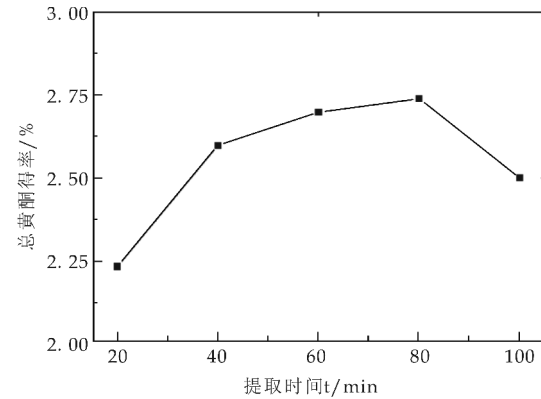


图 6 提取时间对得率的影响

(5)提取温度对得率的影响

提取温度对得率的影响如图 7 所示. 随着提取温度的升高, 蝙蝠葛茎叶中总黄酮的得率随之上升且增加幅度较大, 80 ℃时得率最高, 温度继续升高时得率有所下降, 分析其原因可能是由于温度过高会影响总黄酮的稳定性, 因此在正交试验考察中选用 80 ℃为提取温度, 以避免温度过高导致部分黄酮类化合物分解.

2.1.4 正交试验法优选提取工艺

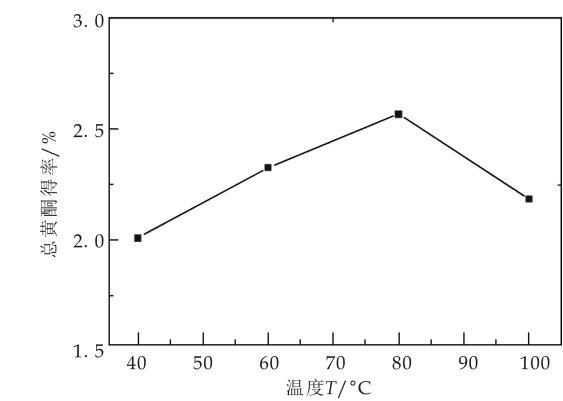


图 7 温度对得率的影响

精密称取蝙蝠葛茎叶 5 g, 按表 1  $L_9(3^4)$  正交试验因素水平表对蝙蝠葛茎叶进行超声波提取工艺优化, 结果如表 2 所示.

表 2 正交试验结果

水平	因素				总黄酮得率/%
	A	B	C	D	
1	150	40	1 : 10	40	2.54
2	150	60	1 : 15	60	3.34
3	150	80	1 : 20	80	2.96
4	200	40	1 : 15	80	2.65
5	200	60	1 : 20	40	3.48
6	200	80	1 : 10	60	3.03
7	250	40	1 : 20	60	2.71
8	250	60	1 : 10	80	3.68
9	250	80	1 : 15	40	3.14
$K_1$	2.947	2.813	3.083	3.053	
$K_2$	3.143	3.500	3.133	3.117	
$K_3$	3.267	3.043	3.140	3.187	
R	0.320	0.687	0.057	0.134	

从极差分析表明, 最佳的提取工艺为  $A_3B_2C_3D_3$ , 所考察的因素影响程度为: 乙醇浓度 > 超声波功率 > 提取时间 > 料液比. 对正交试验结果进行验证试验, 在条件  $A_3B_2C_3D_3$  下提取 3 次, 总黄酮的得率分别是: 3.70%、3.69%、3.67%, 平均得率为 3.69% 与正交试验结果相符.

方差分析结果如表 3 所示, 超声波功率和乙醇浓度对黄酮得率影响显著 (显著性水平  $\alpha=0.05$ ), 而料液比和提取时间的影响不显著. 综合比较得最佳工艺为超声波功率 250 W, 乙醇浓度 60%, 料液比 1 : 20, 提取时间 80 min.

表 3 正交试验及结果

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
超声波功率	0.156	2	26.000	19	*
乙醇浓度	0.733	2	122.167	19	*
料液比	0.006	2	1.000	19	
提取时间	0.027	2	4.500	19	
误差	0.01	2			

2.2 蝙蝠葛叶总黄酮体外抗氧化活性测试结果

将提取得到的蝙蝠葛叶总黄酮进行体外抗氧化活性试验,以 Vc 作对照,结果如表 4 所示.从表 4 可以看出,蝙蝠葛叶总黄酮对 DPPH 的自由基清除率 IC<sub>50</sub> 值(μg/mL)与维生素 C 相当,具有较好抗氧化活性.

表 4 DPPH 自由基清除率测试结果				
样品	拟合方程	R	R <sub>2</sub>	IC <sub>50</sub>
总黄酮	$y=30.063\ 3+4.003\ 1x$	0.990\ 95	0.981\ 98	5.986\ 72
Vc	$y=13.150\ 14+5.315\ 68x$	0.984\ 98	0.970\ 18	6.432\ 29

3 结论

本实验结果表明蝙蝠葛茎叶含有较为丰富的黄酮类化合物,具有较好的体外抗氧化活性,是良好的天然抗氧化剂.同时本文优选出了最佳的超声波提取工艺,为进一步开发利用蝙蝠葛资源提供了参考依据.

参考文献

[1] 刘玉壶,罗献瑞,吴容芬. 中国植物志[M]. 第三十卷第一分册. 北京:科学出版社,1996.

[2] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴(补编)第一册[M]. 北京:科学出版社,1985.

[3] Yongxiang Kang, Hongchi Zhang, Jianjun Liu, et al. Chemical constituents of the leaves of *Menispermum dauricum*[J]. Chemistry of Natural Compounds,2013,49 (20):338-339.

[4] Bingwu Yu,Linghua Meng,Jianyong Chen. Cytotoxic oxoisoaporphine alkaloids from *Menispermum dauricum* [J]. Journal of Natural Products,2001,64(7):968-970.

[5] 钱家庆. 双苄基异喹啉类生物碱的心血管药理作用[J]. 中

国药理学报,2002,23(12):1 086-1 092.

[6] Qiangni Liu,Xiaofang Mao,Fandian Zeng,et al. Effect of daurisolone on hERG channel electrophysiological function and protein expression[J]. Journal of Natural Products,2012,(77)5:1 539-1 545.

[7] 苏云明,张树明,苏 慧. 蝙蝠葛酚性碱对垂体后叶素所致大鼠心肌缺血的保护作用[J]. 中医药学报,2004,32(2): 75.

[8] 苏云明,沈 越,秦鹏飞,等. 蝙蝠葛酚性碱药理作用研究现状[J]. 中医药信息,2014,30(1):113-114.

[9] 林 洋,刘伟新. 蝙蝠葛酚性碱对胃癌荷瘤鼠抗肿瘤作用 [J]. 黑龙江医药科学,2012,35(1):78-79.

[10] 王志荣. 粉防己碱药理作用研究进展[J]. 中国药理学通报,2000,16(5):488-492.

[11] 王志宏,薛建斌,姜文艳,等. 蝙蝠葛碱提多糖对 Hela 细胞增殖的影响[J]. 东北师大学报,2011,43(4):132-135.

[12] 石玉生,张 艳,王加志,等. 蝙蝠葛碱抑制肺癌细胞 QG-56 增殖的实验研究[J]. 中医药信息,2010,27(3):115-116.

[13] 单保恩,任风枝,梁文杰,等. 北豆根抗肿瘤有效成分的分 离纯化和活性分析[J]. 癌变畸变突变,2006,6(3):175-179.

[14] 龚 宁,马养民,傅建熙. 蝙蝠葛茎叶中化学成分的研究 [J]. 陕西林业科技,2001(3):8-11.

[15] 孔 阳,马养民,余 博,等. 蝙蝠葛茎叶抗菌活性成分的研究[J]. 西北农林科技大学学报,2005,33(4):151-153.

[16] 王 倩,常丽新,唐红梅,等. 黄酮类化合物的提取分离及其生物活性研究进展[J]. 河北理工大学学报,2011,33 (1):110-115.

[17] 高愿军,王晶晶,周婧琦,等. 秋葵中总黄酮提取工艺探讨 [J]. 食品科技,2016,41(3):213-217.

[18] 马婷婷,王忠忠,牛东玲. 宁夏枸杞叶总黄酮提取和纯化方法的优化[J]. 植物科学学报,2012,30(6):644-650.

[19] 叶 菊,苏印泉,吕建荣. 罗布麻总黄酮含量的研究[J]. 西北林学院学报,2006,21(3):114-115.

[20] 索金玲,彭 秧,张纵圆,等. 石榴叶总黄酮提取工艺及体外抗氧化性研究[J]. 生物技术,2009,19(1):63-65.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0126-05

# 谷胱甘肽高产酵母融合子的 制备及发酵工艺

钱卫东<sup>1</sup>, 吴启航<sup>1</sup>, 刘昱辰<sup>1</sup>, 王 婷<sup>2</sup>, 毛培宏<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西北大学 生命科学学院, 陕西 西安 710069; 3. 新疆大学 物理科学学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

**摘 要:**为构建谷胱甘肽(glutathione,GSH)高产酵母菌株,本实验利用原生质体融合方法制备多形汉逊酵母和粟酒裂殖酵母融合子,结合自主设计的耐高温、钼酸钠和乙醇耐受性培养基方法高通量筛选酵母融合子,进而利用 DTNB 法定量测定 GSH 高产酵母融合子,并分析 GSH 高产酵母融合子的遗传稳定性,最后对其发酵工艺进行研究.结果表明,本实验利用原生质融合方法成功构建一株 GSH 产量高、遗传稳定的 GSH 高产酵母融合子,为低成本、高效生产 GSH 提供了新途径.

**关键词:**多形汉逊酵母菌; 粟酒裂殖酵母菌; 原生质体融合; 融合子

**中图分类号:**R284.1      **文献标志码:**A

## Preparation and fermentation process of GSH high-yield yeast fusant

QIAN Wei-dong<sup>1</sup>, WU Qi-hang<sup>1</sup>, LIU Yu-chen<sup>1</sup>, WANG Ting<sup>2</sup>, MAO Pei-hong<sup>3</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Life Sciences, Northwest University, Xi'an 710069, China; 3. School of Physics and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:**To construct glutathione (GSH) high-yield yeast fusant,the fusants were derived from protoplast fusion between *Hansenula polymorpha* and *Schizosaccharomyce pombe* by polyethylene glycol(PEG) fusion method. Based on-high temperature screening was adopted in prescreening,and ethanol and Sodium molybdate culture medium were utilized in second screening. Then GSH content was determined by 5,5'-Dithio bis-(2-nitrobenzoic acid)(DTNB). Finally,the genetic stability of the glutathione (GSH) high-yield yeast fusants was analyzed. One GSH yeast fusant strain high-yield and genetic stability was constructed. Therefore,a breeding strategy based on the protoplast fusion method would be a valuable alternative to improve glutathione production.

**Key words:***Hansenula polymorpha* ; *Schizosaccharomyce pombe* ; protoplast fusion; fusant

\* 收稿日期:2016-12-11  
基金项目:国家自然科学基金项目(11575149); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JM3020); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1088)  
作者简介:钱卫东(1980—),男,安徽芜湖人,副教授,博士,研究方向:高附加功能性有效成分开发

## 0 引言

谷胱甘肽(Glutathione, GSH)是一种由谷氨酸、半胱氨酸及甘氨酸组成的活性三肽,几乎存在于生物体的所有细胞中,由于半胱氨酸上所具有的活性基团巯基可与重金属、碘乙酸等毒素相结合,使其具有整合解毒作用,即 GSH 具有广谱解毒作用<sup>[1]</sup>;此外, GSH 还具有抗氧化作用,达到延缓机体衰老的功效.因此, GSH 在医药、保健食品和化妆品等行业有着广泛的应用<sup>[2]</sup>.

目前,国内 GSH 的市场需求量日益增多,但我国 GSH 几乎完全依赖进口. GSH 的生产方法有化学合成法、萃取法、酶法和发酵法<sup>[3]</sup>.其中,发酵生产 GSH 法因其产量高、生产成本低、易分离、无污染等优点,日益备受国内外学者关注.目前,国外在利用微生物发酵生产 GSH 的研究水平较高,而国内发酵生产 GSH 的整体水平与国外相比仍有差距,这归因于缺乏高质量的菌株发酵生产菌株,因此开发性能优良的 GSH 高产菌株意义明显.目前,用于发酵 GSH 最常用的菌株主要为酵母菌,其中 GSH 含量较高的为多形汉逊酵母属、裂殖酵母属、酿酒酵母属和假丝酵母属<sup>[4-6]</sup>.

作为食品级的多形汉逊酵母(*Hansenula polymorpha*)DL-1 因其具有安全性高、培养成本低、耐高温、生长速度快及易高密度发酵等优点,近年来备受关注.加上遗传背景清晰、遗传操作简单的粟酒裂殖酵母也具备优良的 GSH 生产能力.因此,如何充分整合两株酵母 GSH 生产性能,进而结合两者清晰的遗传操作背景开展定向分子改良,将为高效生产 GSH 提供新思路.为此,本实验以多形汉逊酵母菌株 DL-1 和粟酒裂殖酵母为出发菌株,利用细胞融合技术整合两种酵母优良性能,并结合自主设计的高通量筛选方法,构建 GSH 高产酵母融合子<sup>[7,8]</sup>.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 菌种

多形汉逊酵母(*Hansenula polymorpha*, *H. polymorpha*)DL-1,源于中国工业微生物保藏中心,保藏号为 ATCC No. 26012;粟酒裂殖酵母(*Schizosaccharomyce spombe*, *S. promb*)(*S. promb* 2.1794),购自中国科学院微生物研究所.

#### 1.1.2 试剂及仪器

(1)主要试剂:5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸)

(DTNB)和 GSH 标准品,来源于 Sigma 公司;其余试剂均来源于天津市天力化学试剂有限公司;

(2)主要仪器:高速冷冻离心机(sigma)、电热恒温培养箱(上海普度实验设备有限公司)、超净工作台(苏州苏洁净化设备公司)、高压蒸汽灭菌锅(上海赛默科技发展有限公司)、紫外可见分光光度计(上海光谱仪器厂).

### 1.2 方法

#### 1.2.1 酵母融合子的制备

##### (1)原生质体的制备

分别取多形汉逊酵母和粟酒裂殖酵母种子液 200  $\mu$ L,转接于 10 mL YPD 培养基(1%酵母浸粉,2%蛋白胨,2%葡萄糖, pH7.2)中,37  $^{\circ}$ C 和 28  $^{\circ}$ C, 140 r/min,培养 16~18 h.取新鲜发酵液 1 mL,离心后弃上清液, PBS 缓冲液洗涤 3 次,再加入 1 mL 预处理液(0.05 mol/L EDTA 水溶液 0.02 mL、 $\beta$ -巯基乙醇 0.02 mL 溶于 PB 缓冲液,定容于 20 mL),摇匀,30  $^{\circ}$ C 水浴 10 min 后,离心后弃上清液, PBS 缓冲液洗涤 3 次,再加入 1 mL 2.5%的蜗牛酶溶液,摇匀,35  $^{\circ}$ C 水浴 1 h,离心后弃上清液, PBS 缓冲液洗涤 3 次,最后加入 1 mL 高渗缓冲液(5.2 g KCl 溶于 PB 缓冲液,定容至 100 mL)中得原生质体悬液.

##### (2)原生质体的融合

取两种原生质体 1 mL,紫外灭活 3 min,黑暗中保存 20 min,将二者混合,2 500 r/min 离心 10 min,弃上清液,加入 1 mL PEG-CaCl<sub>2</sub> 促融剂(PEG6000 8 g、CaCl<sub>2</sub> 0.9 g、 $\beta$ -巯基乙醇 0.04 mL 溶于 PB 缓冲液,定容至 20 mL),震荡摇匀,30  $^{\circ}$ C 水浴 20 min,立即用高渗缓冲液稀释菌体<sup>[9]</sup>.

##### (3)融合子的筛选

①生长性能筛选:取融合子悬液 0.5 mL,涂布于固体蔗糖高渗培养基(1%酵母浸粉,2%蛋白胨,2%葡萄糖,15%蔗糖,2%琼脂粉, pH7.2)上,37  $^{\circ}$ C 恒温培养 24 h,随机挑选生长较快、长势较好的菌株,37  $^{\circ}$ C 恒温培养 48 h.

②耐高温筛选:将基于生长性能筛选获得的初筛菌株,连同作为阳性对照和阴性对照的多形汉逊酵母菌和粟酒裂殖酵母菌,接种于固体蔗糖高渗培养基上,在 48  $^{\circ}$ C 恒温培养 48 h,筛选能耐高温的菌株,该实验步骤可达到排除粟酒裂殖酵母,得到酵母融合子和多形汉逊酵母的目的.

③钼酸钠和乙醇耐受性筛选:将生长性能好、耐高温的融合子,连同作为阴性对照和阳性对照的多形汉逊酵母菌株和粟酒裂殖酵母菌株,将经

梯度稀释后的菌液接种于乙醇(4%)选择固体培养基中,37℃恒温培养48h后,转接在钼酸钠(2.5mmol/L)选择固体培养基中,37℃恒温培养48h,可获得具有钼酸钠和乙醇耐受性的融合子,该实验步骤可实现排除多形汉逊酵母,得到酵母融合子的效果<sup>[10,11]</sup>.

(4)融合子遗传稳定性

将性能优良的 GSH 高产融合子,接种到液体 YPD 培养基中,37℃,130 r/min,恒温培养,每 48 h 传一代,连续传 8 代,依次对每一代进行 GSH 含量的检测<sup>[12]</sup>.

1.2.2 DTNB 方法检测 GSH 产量

按照参考文献[13]的方法进行操作,分别取融合子、多形汉逊酵母和粟酒裂殖酵母的新鲜发酵液 5 mL,离心得上清液和细胞沉淀.上清液用于测定胞外 GSH 的含量,细胞用于测定胞内 GSH 的含量,GSH 的总含量为二者之和.

细胞干重测定方法为将发酵液离心后,蒸馏水洗 2~3 次,在 85℃烘干至恒重,称重.在新鲜发酵液离心得到的上清液和菌体细胞经破壁处理后得到的上清液中,分别加入 1.5 mL 0.06% NaOH 和 0.5 mL 0.03% 甲醛,摇匀,静止 2 min,再加入 2.5 mL DTNB 分析液(1 mL 0.01 mol/L DTNB 溶液与 99 mL 0.25 mol/L Tris-HCl 缓冲液混合,pH8.0),摇匀,25℃水浴 5 min,测 412 nm 吸光值.再根据吸光度与 GSH 浓度的关系计算出样品中 GSH 的含量<sup>[14]</sup>.

1.2.3 酵母融合子的发酵工艺

将酵母融合子接种至 YPD 培养基中,37℃,180 r/min 培养 18h.取对数增长期的酵母液进行 GSH 含量测定.

(1)发酵条件的优化

在单因素试验的基础上,设置正交试验,确定最佳组合方式.运用极差分析法对试验数据进行分析处理,确定最佳发酵工艺.选定发酵时间、接种量、碳源(葡萄糖)添加量和氮源(酵母浸粉)添加量为 4 个考察因素,每个因素分为 3 个水平,以 GSH 产量为考察指标,因素水平见表 1 所示<sup>[15]</sup>.

表 1 正交试验因素水平表

水平	因素			
	接种时间 A/h	接种量 B/%	葡萄糖 C/(g/L)	酵母浸粉 D/(g/L)
1	17	3	10	10
2	18	4	20	15
3	19	5	30	20

(2)培养温度

①恒温发酵试验:温度对微生物的生长及其代谢产物合成有明显影响,本实验设置不同温度(20℃、25℃、30℃、34℃、37℃、40℃、45℃、49℃)条件下恒温发酵 48 h,每隔 6 h 取样一次,测定细胞干重(DCW)及 GSH 产量.

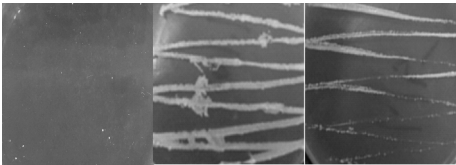
②变温发酵试验:由于高温条件对菌体具有一定的胁迫作用,可根据恒温发酵试验结果,设计变温条件,以提高 GSH 产量.

2 结果与讨论

2.1 培养温度酵母融合子的制备

2.1.1 培养温度高温筛选

由于裂殖酵母的最高耐受温度为 46℃,而汉逊酵母的最高耐受温度为 50℃,所以在 48℃下恒温培养 48 h,可去除粟酒裂殖酵母.如图 1 所示,在 48℃恒温培养条件下,多形汉逊酵母菌可顺利生长且长势较好,粟酒裂殖酵母菌无法生长,初筛得到的融合子在 48℃恒温培养条件下能正常生长.

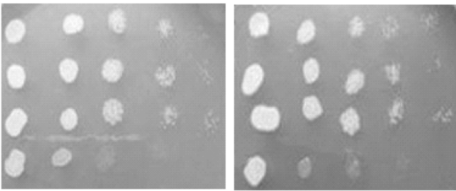


(a)多形汉逊酵母 (b)粟酒裂殖酵母 (c)初筛得到的融合子

图 1 菌体在 48℃恒温培养条件下的生长情况

2.1.2 钼酸钠和乙醇抗性筛选

如图 2 所示,在乙醇和钼酸钠选择固体培养基中,多形汉逊酵母菌和酵母融合子长势均较好,而粟酒裂殖酵母菌均无法生长,可筛出具有乙醇和钼酸钠耐受性的菌株,即可以进一步去除多形汉逊酵母,得到目标 GSH 高产酵母融合子.



(a)乙醇选择固体培养基 (b)钼酸钠选择固体培养基

图 2 酵母融合子在选择培养基上的生长情况

2.1.3 DTNB 法检测 GSH 的含量

由表 2 可知,DTNB 法测得 35# 和 67# 酵母融合子的 GSH 产量均高于多形汉逊酵母出发菌株和粟酒裂殖酵母出发菌株.

表 2 融合子的 GSH 产量

序号	细胞干重/(g/L)	GSH 含量/(mg/L)
35 # 融合子	6.2	433.6
67 # 融合子	6.1	421.7
多形汉逊酵母	5.8	324.1
粟酒裂殖酵母	5.2	151.1

2.1.4 融合子稳定性分析

从以 35 # GSH 高产融合子为发酵菌株,连续传 8 代,对每一代进行 GSH 含量的检测.由图 3 可知,35 # 菌株的 GSH 产量下降大致在 10%之内,表明该高产菌株遗传稳定.

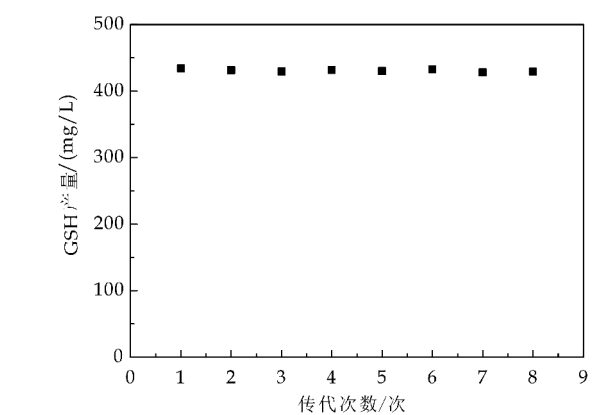


图 3 GSH 高产融合子遗传性

2.2 酵母融合子的发酵工艺研究

2.2.1 正交试验结果

由表 3 可知,各因素极差顺序为  $R_B > R_D > R_C > R_A$ ,影响因子先后顺序为接种量 > 酵母浸粉 > 葡萄糖 > 接种时间,各因素最佳组合为  $A_2B_2C_2D_3$ ,即接种时间为 18 h,接种量为 4%,葡萄糖为 30 g/L,酵母浸粉为 15 g/L.

表 3  $L_9(3^4)$  正交试验结果

试验号	A	B	C	D	GSH 产量/(mg/L)
1	1	1	1	1	379.7
2	1	2	2	2	439.3
3	1	3	3	3	423.5
4	2	1	2	3	418.3
5	2	2	3	1	420.7
6	2	3	1	2	422.3
7	3	1	3	2	392.4
8	3	2	1	3	432.8
9	3	3	2	1	415.6
$K_1$	414.17	396.80	411.60	405.33	
$K_2$	420.43	430.93	424.40	418.00	
$K_3$	413.60	420.47	412.20	424.87	
R	6.83	34.13	12.80	19.53	

2.2.2 验证试验

为了验证所得试验结果的准确性,将最佳发酵条件组合  $A_2B_2C_2D_3$ (接种时间为 18 h,接种量为 4%,葡萄糖为 20 g/L,酵母浸粉为 20 g/L)与正交

试验中  $A_1B_2C_2D_2$ (接种时间为 17 h,接种量为 4%,葡萄糖为 20 g/L,酵母浸粉为 15 g/L)进行对比验证试验.如表 4 所示,2 种方案对比验证后发现,在最优发酵条件下所得的 GSH 产量高于正交试验中的 2 号组合,说明经过正交试验筛选得出的条件组合可信.

表 4 对比验证试验结果

编号	重复 1/(mg/L)	重复 2/(mg/L)	重复 3/(mg/L)	平均值/(mg/L)
$A_2B_2C_2D_3$	442.7	446.1	448.2	445.6
$A_1B_2C_2D_2$	431.9	436.3	440.5	436.2

2.2.3 培养温度对 GSH 产量的影响

(1) 恒温发酵试验

如图 4~5 所示,温度对 DCW 和 GSH 产量有着一定的影响.由图 4 可见,当培养温度为 30 ℃ 时,DCW 高达到 6.2 g/L;从图 5 可见,当培养温度为 37 ℃ 时,GSH 产量高达 489.6 mg/L.37 ℃ 时 GSH 产量相比于 30 ℃ 时提高了 3.69 倍,但是,其 DCW 却下降了 56.4%.由此可见,GSH 高产酵母融合子的最适生长温度与发酵生产 GSH 的温度不同,表明可通过变温发酵试验来提高酵母融合子生物合成 GSH 的能力.

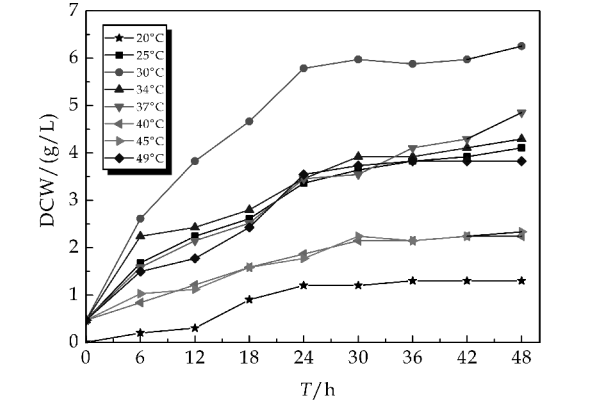


图 4 温度对菌体生物量的影响

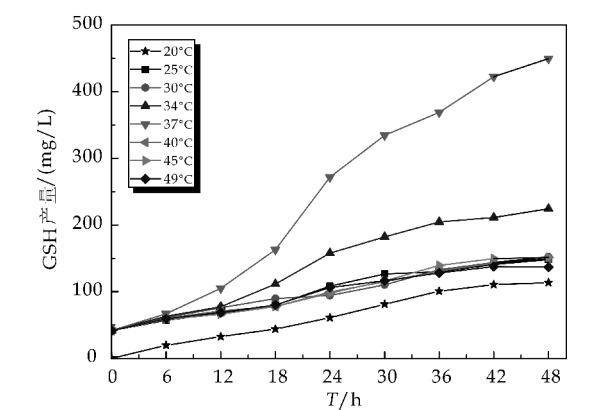


图 5 温度对 GSH 产量的影响

(2) 变温发酵试验

由于细胞在高温条件下可受到胁迫作用,且该酵母融合子属于一种耐高渗酵母,当温度升高时,细胞脱水形成高渗环境,这为酵母发酵生产应激产物 GSH 提供了动力. 所以,本实验设计变温发酵试验,将酵母融合子在最适生长温度 30 ℃ 恒温培养 24 h,再升温至最适发酵温度 37 ℃ 继续恒温培养 24 h. 此外,将酵母融合子在最适生长温度 30 ℃ 恒温培养 24 h 后,再升温至胁迫温度 49 ℃ 恒温培养 18 h,再降温至最适发酵温度 37 ℃ 继续恒温培养 24 h. 如表 5 所示,结果表明两者变温发酵策略都可以提高 GSH 产量.

表 5 变温发酵后的 DCW 和 GSH 的产量

发酵温度/℃	细胞干重/(g/L)	GSH 产量/(mg/L)
30→37	492.8	6.4
30→49→37	512.4	6.7

3 结论

该融合子是来源于多形汉逊酵母菌和粟酒裂殖酵母菌,两个亲本在生理生化方面有着一定的差异,但融合子整合了两个亲本的生长性能.

GSH 高产酵母融合子的筛选方法主要为耐高温筛选和乙醇、钼酸钠耐受性筛选. 在耐高温筛选实验中,由于多形汉逊酵母菌和粟酒裂殖酵母菌的最高耐受温度分别为 50 ℃ 和 46 ℃,所以在 48 ℃ 培养时,多形汉逊酵母菌和酵母融合子长势均较好,而粟酒裂殖酵母菌均无法生长. 可排除粟酒裂殖酵母菌的存在,说明在耐高温特性上,融合子表现出多形汉逊酵母菌特点,而在乙醇和钼酸钠耐受性筛选实验中,粟酒裂殖酵母可顺利生长,多形汉逊酵母菌无法生长,从而可排除多形汉逊酵母菌的存在,表明在钼酸钠和乙醇耐受性筛选实验中,融合子表现出粟酒裂殖酵母菌生长特性.

从以上的实验结果可以看出,35 井和 67 井融合子是由多形汉逊酵母菌和粟酒裂殖酵母菌融合得到的. 这表明 PEG 法融合多形汉逊酵母菌和粟酒裂殖酵母菌是行之有效的方法. 融合子在生长方面具有多形汉逊酵母菌和粟酒裂殖酵母菌的特性,其遗传物质也来自于两亲本. 本实验结果表明利用原生质体融合方法构建的融合子生产 GSH 的能

力均强于两个亲本,加上其遗传背景清晰、遗传操作简单特性,这为后续分子定向改良 GSH 生产性能提供了实践依据.

参考文献

[1] 袁尔东,郑建仙. 功能性食品基料——谷胱甘肽的研究进展[J]. 食品与发酵工业,1999,25(5):52-57.

[2] 闫慧芳,毛培胜,夏方山. 植物抗氧化剂谷胱甘肽研究进展[J]. 草地学报,2013,21(3):428-434.

[3] 黄景春,梁立冰. 还原型谷胱甘肽的生产方法及其应用[J]. 轻工科技,2013(1):10-12.

[4] 孙金旭. 酿酒酵母谷胱甘肽发酵培养基优化研究[J]. 衡水学院学报,2011,13(1):116-118.

[5] 黎明,池娇,张波,等. 高产谷胱甘肽酵母菌筛选及发酵条件研究[J]. 食品与发酵科技,2013,49(2):10-12.

[6] 聂敏. 发酵法生产谷胱甘肽及其高产策略研究[D]. 苏州:苏州大学,2010.

[7] 钱卫东,施春阳,王婷,等. 多形汉逊酵母作为细胞工厂的应用研究进展[J]. 中国畜牧兽医,2012,39(4):55-56.

[8] 刘玉岭,柳云帆,谢建平. 粟酒裂殖酵母全基因组中含信号肽蛋白质的研究[J]. 遗传,2007,29(2):250-256.

[9] 黎永学,张德纯,李代昆. 双歧杆菌和酿酒酵母原生质体融合子筛选方法的探讨[J]. 食品科学,2006,27(2):84-86.

[10] Francesco Mezzetti, Luciana Da Vero, Paolo Giudici. Evolved saccharomyces cerevisiae wine strains with enhanced glutathione production obtained by an evolution-based[J]. Fems Yeast Research,2014,14:977-987.

[11] Dorota Grabek Lejko, Olena O Kurylenko, Vladimir A Sibirny, et al. Alcoholic fermentation by wild-type Hansenula polymorpha and saccharomyces cerevisiae versus recombinant strains with an elevated level of intracellular glutathione[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology,2011,38(11):1 853-1 859.

[12] 钱卫东,赵德志,付云芳,等. 一步重组法构建产龙胆苦苷酵母重组菌的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(5):123-128.

[13] 钱卫东,付云芳. 利用变温提高汉逊酵母发酵生产谷胱甘肽的研究[J]. 食品工业科技,2013,34(6):207-210.

[14] 攀跃平,于健春,余跃,等. 谷胱甘肽的生理意义及其各种测定方法比较、评价[J]. 中国临床营养杂志,2003,11(2):136-139.

[15] 李寅,陈坚,周楠迪,等. 环境条件及摇瓶补糖策略对谷胱甘肽发酵的影响[J]. 生物工程学报,1998,14(2):147-152.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0131-04

# 四甲基脲酸对镉损伤小鼠肝脏的保护作用

龚 频<sup>1</sup>, 皮思慧<sup>1</sup>, 杨文娟<sup>1</sup>, 王 兰<sup>1</sup>, 陈福欣<sup>2\*</sup>

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

**摘 要:**从元素镉、锌、铁、铜的变化水平研究四甲基脲酸对镉损伤小鼠肝脏的保护作用, 采用小鼠腹腔注射 CdCl<sub>2</sub>, 连续处理 14 d, 测定肝脏元素镉、锌、铁、铜的含量. 结果表明, 镉在肝脏中蓄积呈极显著增加(###  $P<0.001$ ), 同时影响锌含量显著减少( $^{\#}P<0.05$ ), 铁含量增加, 铜含量无显著差异变化. 四甲基脲酸可能通过清除过量自由基, 降低了氧化损伤的程度, 使元素含量呈现出剂量依赖, 抑制镉和铁的增加, 锌和铜含量减少.

**关键词:**四甲基脲酸; 镉; 微量元素; 氧化损伤

**中图分类号:**R99      **文献标志码:**A

## Protective effects of theacrine against cadmium-induced hepatotoxicity in mice

GONG Pin<sup>1</sup>, PI Si-hui<sup>1</sup>, YANG Wen-juan<sup>1</sup>, WANG Lan<sup>1</sup>, CHEN Fu-xin<sup>2\*</sup>

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The elementals analysis on the level of cadmium, zinc, iron and copper in mice liver exposed to cadmium chloride (Cd(II)) and the protective effect of theacrine against Cd(II)-induced hepatic injury were investigated. After injected with CdCl<sub>2</sub> (ip) for 14 days, the oxidative damage of liver was evaluated through measurement of cadmium, zinc, iron, copper contents. The results showed that cadmium accumulated in the liver was significantly increased (###  $P<0.001$ ), while the zinc content significantly reduced ( $^{\#}P<0.05$ ), the iron content increased, the copper content shows no significant difference. Theacrine may clear the way by an excess of free radicals, reducing the degree of oxidative damage, so that the element content showed a dose-dependent inhibition of cadmium and iron increased tendency and reduce the downward trend in zinc and copper.

**Key words:** theacrine; cadmium; trace elements; oxidative damage

\* 收稿日期:2016-12-17  
基金项目:国家自然科学基金项目(21407104,81402815)  
作者简介:龚 频(1983—),女,湖南邵阳人,副教授,博士,研究方向:药理生理  
通讯作者:陈福欣(1981—),男,河北吴桥人,副教授,博士,研究方向:天然产物化学,chenfuxin@xust.edu.cn

0 引言

重金属镉被广泛的应用于工业生产,极易通过食物链在人及动物体内蓄积,具有致癌、致畸和致突变作用.之前的研究表明镉的毒性作用能够诱导肝脏损伤<sup>[1]</sup>,寻找一种有效的防治镉的肝毒性药物迫在眉睫.四甲基尿酸(theacrine,TC)是一类具有嘌呤环的天然生物碱类物质,主要存在于普洱茶变种的苦茶嫩叶中<sup>[2]</sup>.研究表明,四甲基尿酸具有抗抑郁、镇静催眠和抗炎镇痛的药理作用<sup>[3-5]</sup>,在化学、食品和医药方面引起了极大的反响.前期结果表明,四甲基尿酸对镉诱导的肝脏损伤具有一定保护作用,但保护机制尚未明确.本研究拟通过构建镉诱导小鼠肝脏损伤模型,结合元素镉、锌、铁、铜和谷胱甘肽、脂质过氧化的含量变化,从新角度探究四甲基尿酸对镉损伤小鼠肝脏保护作用的潜在机制,为苦茶产品的开发和深加工提供数据支持和理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

氯化镉(CdCl<sub>2</sub>)购自天津市福晨化学试剂厂;生理盐水购自西安双鹤制药有限公司;浓硝酸购自天津市河东区红岩试剂厂;浓盐酸购自北京化工厂;5,5-二硫代-2-硝基苯甲酸(DTNB)购自 Alfa Aesar 公司,三氯乙酸、硫代巴比妥酸均购自上海山浦化工有限公司;其它试剂均为分析纯.

1.2 实验动物与模型构建

雄性昆明小鼠 35 只,购买自西安交通大学医学院实验动物中心,体重 20±2 g.随机将小鼠分成 5 组,每组 7 只,给药方式按表 1 所示,CdCl<sub>2</sub> 溶液浓度为 2 mg/(kg·d),胃饲不同浓度四甲基尿酸溶液.每天给药 1 次,持续给药 14 d,四甲基尿酸浓度分别为 10 mg/(kg·d)、20 mg/(kg·d)、30 mg/(kg·d),末次注射后禁食 24 h,断颈处死解剖,取肝脏样品,保存于-70℃的冰箱中待用.

表 1 构建镉损伤小鼠模型给药方式

组别	给药方式	
	腹腔注射	胃饲/[mg/(kg·d)]
空白组	0.9% NaCl	0.9% NaCl
损伤组	CdCl <sub>2</sub>	0.9% NaCl
保护组 A	CdCl <sub>2</sub>	TC(10)
保护组 B	CdCl <sub>2</sub>	TC(20)
保护组 C	CdCl <sub>2</sub>	TC(30)

注: CdCl<sub>2</sub> 溶液浓度为 2 mg/(kg·d).

1.3 小鼠脏器系数测定

小鼠处死前后,分别称量体重和肝脏的重量,按文献[6]中公式,计算肝脏脏器系数.

1.4 元素含量检测

使用干灰化法<sup>[7]</sup>进行样品前处理.准确称取待测肝脏组织,定性滤纸充分吸干水分,置于瓷坩埚中.马弗炉中 500℃灰化 6~8 h,过夜冷却,稀混酸充分溶解灰分.使用偏振塞曼原子吸收光度计,采用火焰法<sup>[8]</sup>测定镉、锌、铁、铜的标准曲线,同时检测样品中的镉、锌、铁、铜元素的含量(μg/g tissue).

1.5 酶学指标测定及方法

准确称量肝脏样品,制备成 10%组织匀浆,采用考马斯亮蓝法测定蛋白含量,5,5-二硫代-2-硝基苯甲酸(DTNB)法测定还原型谷胱甘肽(GSH)<sup>[9]</sup>,硫代巴比妥酸法测定脂质过氧化指标丙二醛(MDA)含量<sup>[10]</sup>.

1.6 数据统计学方法

所有的实验数据都表示为“mean ± SE”.平均值用单向方差分析法(one-way analysis of variance,ANOVA)和相应的 t-检验进行统计学分析.统计学上 P<0.05 认为差异有统计学意义.

2 结果与讨论

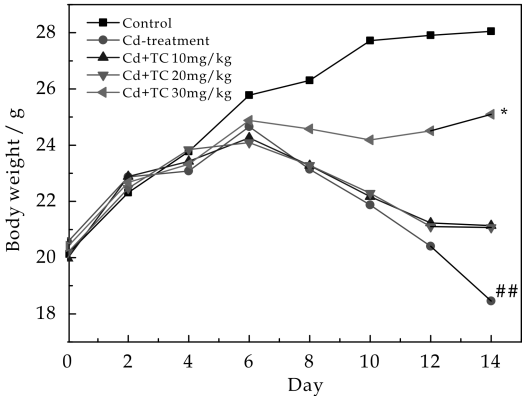
2.1 镉损伤和四甲基尿酸保护对小鼠体重的影响

如图 1 所示,2 mg/(kg·d) CdCl<sub>2</sub> 损伤 14 d,使 Cd 组小鼠体重明显低于空白组(\*P<0.01),当四甲基尿酸剂量为 10 mg/(kg·d)、20 mg/(kg·d)、30 mg/(kg·d)时,给药第四天体重增长持续上升;镉损伤组从第六天开始呈下降趋势;而低、中剂量保护组第六天也呈下降趋势,第十二天下降趋势得到控制;这可能是保护药的浓度过低,并不能有效的抑制体内由镉竞争抑制金属元素带来的改变及氧化应激的作用<sup>[11]</sup>.高剂量四甲基尿酸组明显抑制了下降趋势,并在保护药给予十天后呈现显著增加趋势(\*P<0.05),而低、中剂量四甲基尿酸组没有显著性差异.

2.2 镉损伤和四甲基尿酸保护对小鼠肝脏相对系数的影响

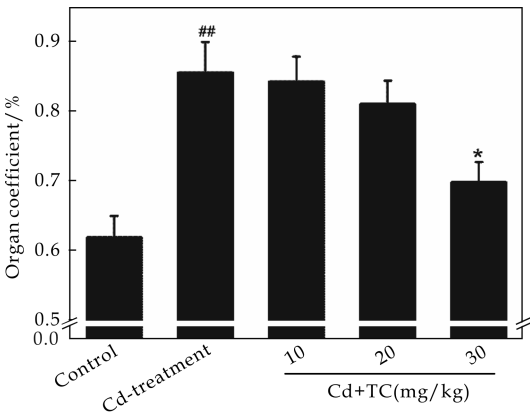
如图 2 所示,与空白组相比,镉损伤组脏器系数呈显著增加(\*P<0.01).当四甲基尿酸的浓度为 30 mg/(kg·d)时,能够抑制增加(\*P<0.05).这是由于肝是机体中重要的解毒器官,任何药物或毒物进入体内后都要在其中进行代谢,肝脏脏器系

数的升高可能是器官损伤的一种代谢补偿效应<sup>[12]</sup>.



( $n=7$ ;与 Control 组相比,##  $P<0.01$ ;与 Cd-treatment 组相比, \*  $P<0.05$ )

图 1 镉损伤和四甲基脲酸保护对小鼠体重的影响



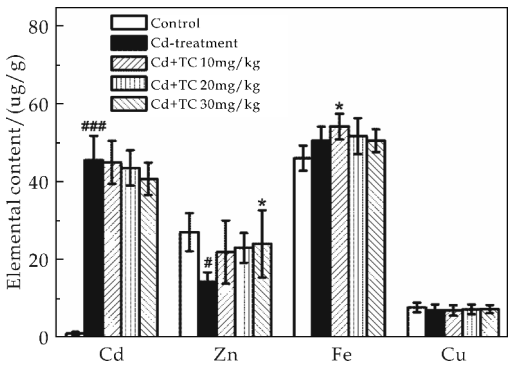
( $n=7$ ;与 Control 组相比,##  $P<0.01$ ;与 Cd-treatment 组相比, \*  $P<0.05$ )

图 2 镉损伤和四甲基脲酸保护对小鼠肝脏相对系数的影响

2.3 镉损伤和四甲基脲酸保护对小鼠肝脏中 Cd、Zn、Fe、Cu 的影响

CdCl<sub>2</sub> 损伤 14 天,肝脏中元素含量的变化如图 3 所示.损伤组与空白组比较,镉的蓄积呈极显著(###  $P<0.001$ )增加,保护组与损伤组比较,镉含量有下降趋势,没有统计学意义;损伤组与空白组比较,锌含量减少,具有统计学意义(\*  $P<0.05$ ),TC 浓度为 30 mg/(kg · d)时显著抑制其减少(\*  $P<0.05$ );损伤组与空白组比较,铁含量增加,没有统计学意义;TC 浓度为 10 mg/(kg · d)时,铁含量增加具有统计学意义(\*  $P<0.05$ ),TC 浓度为 20、30 mg/(kg · d),铁含量减少.铜含量在不同组别间没有显著性变化.

体内的微量元素之间既有拮抗又有协同作用



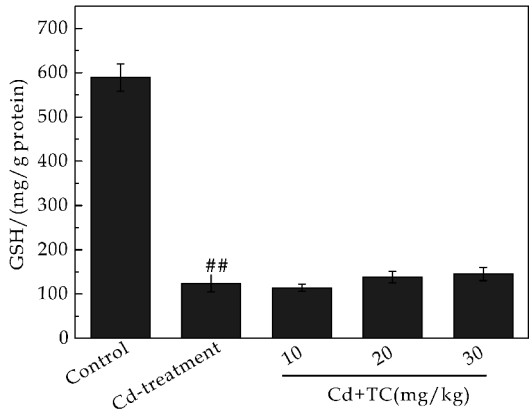
( $n=7$ ;与 Control 组相比,###  $P<0.001$ ,#  $P<0.05$ ;与 Cd-treatment 组相比, \*  $P<0.05$ )

图 3 镉损伤和四甲基脲酸保护对小鼠肝脏中 Cd、Zn、Fe、Cu 的影响

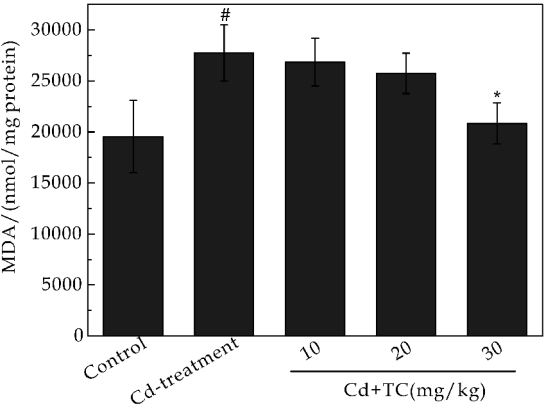
的存在,重金属镉的摄入对它们的影响是极其复杂的相互关系.镉在肝脏内的大量蓄积,使得镉置换出线粒体关键酶中的铁元素,从而干扰线粒体的正常功能,同时铁离子的游离,诱导体内发生 Fenton 反应,产生过量的氧自由基,诱导氧化应激的发生.镉通过活化黄嘌呤氧化酶、血红素氧化酶使机体内产生过量的超氧化自由基,消耗大量的锌离子参与抗氧化酶的合成,以减少机体的氧化损伤<sup>[13]</sup>.

2.4 镉损伤和四甲基脲酸保护对小鼠肝脏中 GSH 和 MDA 的影响

谷胱甘肽作为机体内重要活性物质,具有清除自由基、促进铁质吸收等功能.脂质过氧化物是机体的氧化应激标志,其含量增加会影响细胞生长,导致蛋白质变性.如图 4 所示,镉损伤组与空白组相比,谷胱甘肽呈显著下降(##  $P<0.01$ ),脂质过氧化物呈增加趋势(\*  $P<0.05$ ),有统计学意义;四甲基脲酸剂量为 30 mg/(kg · d)时,抑制脂质过氧化物的增加趋势(\*  $P<0.05$ ),谷胱甘肽在不同剂量保护下,没有显著性变化.



(a) 谷胱甘肽



(b)脂质过氧化

( $n=7$ ;与 Control 组相比,  $^{##}P<0.01$ ,  $^{\#}P<0.05$ ;与 Cd-treatment 组相比,  $^{*}P<0.05$ )

图 4 镉损伤和四甲基脲酸保护  
对小鼠肝脏中 GSH 和 MDA 的影响

3 结论

本实验通过构建镉损伤小鼠肝脏模型,从元素含量变化研究四甲基脲酸的保护作用.实验结果表明,肝脏内镉的累积增加了铁离子的含量,减少了锌、铜含量.四甲基脲酸通过清除过量产生的自由基,降低了氧化损伤的程度.为进一步阐明镉对肝脏毒性机制提供了新的思路,也为进一步开发苦茶中四甲基脲酸提供了数据支持.

参考文献

[1] Gong P, Chen F X, Wang L, et al. Protective effects of blueberries(*vaccinium corymbosum* L.) extract against cadmium-induced hepatotoxicity in mice[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2014, 37: 1 015-1 027.

[2] 叶创兴, Ashihara H, 郑新强, 等. 一种野生茶树的新嘌呤碱模式[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2003, 42(1): 62-65.

[3] 谢 果, 吴敏芝, 黄映如, 等. 1, 3, 7, 9-四甲基尿酸抗抑郁作用的实验研究[J]. *中国药理学通报*, 2009, 25(9): 1 160-1 163.

[4] 王冬梅, 卢嘉丽, 程 悦, 等. 苦茶的急性毒性与神经药理活性初步研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2010, 49(1): 76-79.

[5] Wang Y, Yang X, Zheng X, et al. Theacrine, a purine alkaloid with anti-inflammatory and analgesic activities[J]. *Fittoterapia*, 2010, 18(6): 627-631.

[6] 金龙金, 张军明, 董杰影. 醋酸铅对雄性小鼠生殖功能的毒性作用[J]. *生殖医学杂志*, 2003, 12(5): 288-291.

[7] 陈新焕, 肖家勇, 易征璇, 等. 干灰化法前处理测定茶叶中铅的影响因素[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(5): 2 685-2 688.

[8] 武国华, 陈艾亭, 李 龙. 原子吸收光谱法在中草药微量元素及重金属分析中的应用[J]. *江苏科技大学学报*, 2012, 26(6): 615-623.

[9] 陈俭梅, 周 琳. 几种谷胱甘肽的检测方法[J]. *山东食品发酵*, 2007(3): 26-29.

[10] 左 玉. 脂质过氧化及抗氧化剂抗氧化活性检测方法[J]. *粮食与油脂*, 2009(2): 39-42.

[11] Li W X, Li Y F, Zhai Y J, et al. Theacrine, a purine alkaloid obtained from *Camellia assamica* var. *kucha*, attenuates restraint stress-provoked liver damage in mice[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(26): 6 328-6 335.

[12] 曹琼洁, 陈忠义, 阮冬芬, 等. 氯化镉对小鼠脏器系数及睾丸生殖细胞线粒体 D-Loop 基因突变的影响[J]. *环境与职业医学*, 2010, 27(11): 695-697.

[13] Di Giulio R T, Scanlon P F. Effects of cadmium ingestion and food restriction on energy metabolism and tissue metal concentrations in mallard ducks[J]. *Environ Res*, 1985, 37: 433-444.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0135-07

## 高乌甲素缩醛类化合物的合成 及抗肿瘤活性研究

杨文艳<sup>1</sup>, 冯国忠<sup>1\*</sup>, 梁承远<sup>2</sup>, 裴少萌<sup>2</sup>, 宋慧慧<sup>2</sup>, 鞠伟会<sup>2</sup>, 冯壮壮<sup>2</sup>

(1. 中国药科大学 国际医药商学院, 江苏 南京 211198; 2. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**为寻找抗肿瘤活性好且毒性小的天然产物先导化合物,以高乌甲素与芳香醛杂合化合物为原料,合成了一系列未见文献报道的高乌甲素缩醛类化合物.通过<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR与HRMS对合成的化合物进行了结构表征,并用MTT法测定了所合成高乌甲素缩醛类化合物对人肝癌细胞(HepG<sub>2</sub>),人肺癌细胞(A-549)及人结肠癌细胞(HCT-8)的细胞毒性.结果显示合成的化合物对不同的肿瘤细胞株表现出不同程度的抑制作用,为高乌甲素的衍生化开发利用提供理论依据.

**关键词:**高乌甲素; 芳香醛杂合化合物; 缩醛化合物; 抗肿瘤; 药物合成

**中图分类号:**R914.5

**文献标志码:**A

## Synthesis and antitumor activity of lappaconitine acetal compounds derivatives

YANG Wen-yan<sup>1</sup>, FENG Guo-zhong<sup>1\*</sup>, LIANG Cheng-yuan<sup>2</sup>, PEI Shao-meng<sup>2</sup>,  
SONG Hui-hui<sup>2</sup>, JU Wei-hui<sup>2</sup>, FENG Zhuang-zhuang<sup>2</sup>

(1. School of International Pharmaceutical Business, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China; 2. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** To discover novel compounds with better antitumor activities and less toxicities, in the present work, a series of compounds of lappaconitine acetal have been synthesized from the hybrids of lappaconitine and aromatic aldehydes, which have not been reported in other literature before. The structure of the synthesized compounds were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and HRMS. Additionally, the cytotoxicity of the synthesized compounds on human hepatocarcinoma cells (HepG<sub>2</sub>), human lung cancer cells (A-549) and human colon cancer cells (HCT-8) have further been detected by MTT method. The results revealed that

\* 收稿日期:2016-10-28

**基金项目:**国家自然科学基金项目(81602967); 中国博士后科学基金项目(2016M592898XB); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JQ4154); 陕西省教育厅专项科学研究计划项目(15JK1076); 陕西省人力资源与社会保障厅博士后基金资助项目(2015); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201510708172, 201610708019)

**作者简介:**杨文艳(1989—),女,江苏南京人,在读硕士研究生,研究方向:医药产业技术与经济

**通讯作者:**冯国忠(1961—),男,江苏南京人,教授,研究方向:药学、医药产业经济与诊断咨询, fen-zhongcpu@126.com

these compounds have potent inhibition on different cell lines in various degrees,specifically, the most potent compound 6 and 7 are worth further studying owing to their satisfactory cytotoxic activities.

**Key words:**lappaconitine; aromatic aldehyde hybrid compounds; acetal compounds; antitumor activity; drug synthesis

0 引言

高乌甲素是毛茛科植物高乌头的主要有效成分,是我国首创的非成瘾性镇痛药,具有多种生物活性<sup>[1-11]</sup>,有较高的药用开发价值.高乌甲素结构中具有羟基、酯基、酰胺基等多个活性位点<sup>[12]</sup>,易于引入取代基进行结构修饰,通过衍生化可获得结构新颖且活性更好的高乌甲素衍生物.

高乌甲素是单酯型生物碱,本身具有毒性,而产生毒性的一个主要原因是 8 位<sup>[13]</sup>的羟基容易酯化.据报道,有研究对高乌甲素的 C-18、C-14、氮原子<sup>[14]</sup>、C-4 位及 C-4 位苯环上的氢原子<sup>[15]</sup>进行衍生化.我们发现,高乌甲素 C-8、C-9 位<sup>[16]</sup>的邻二羟基能与醛类衍生物的羰基缩合生成螺环结构,根据相关报道,已经证实芳香醛类衍生物,无毒性,具有较好的抗肿瘤活性,该抗肿瘤活性可能与芳香醛类小分子方向化合物有关.

本文尝试对高乌甲素 C-8、C-9 位进行修饰,利用高乌甲素与芳香醛类化合物反应合成高乌甲素缩醛类化合物,并对其抗肿瘤活性进行初步测试.

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

实验中主要使用的试剂及仪器分别如表 1 和表 2 所示.

表 1 仪器列表

仪器名称	生产公司
JA2603B 电子天平	上海天美公司
HH-2 型数显恒温水浴锅	国华电器有限公司
SHB-5A 循环水多用真空泵	杭州大卫科技仪器有限公司
R201D 型旋转蒸发仪	杭州大卫科技仪器有限公司
KH5200DE 型数控超声波清洗器	昆山禾创公司
DHG-91234 型电热鼓风干燥箱	上海精宏实验设备有限公司
UV-2100 紫外可见分光光度计	尤尼柯(上海)仪器有限公司
BSZ-100 自动部份收集器	上海沪西分析仪器厂有限公司
XT5 显微熔点测试仪	北京市科仪电光仪器厂
ZF-1 紫外分析仪	杭州大卫科技仪器有限公司
85-1 型磁力搅拌器	上海志威电器有限公司
Bruker AVANCE 核磁共振波谱仪	德国 Bruker 公司
MicrOTOF-Q II 质谱仪	MicrOTOF-Q II 质谱仪

表 2 试剂列表

试剂名称	生产公司
原甲酸三甲酯	天津市津科精细化工研究所
对甲苯磺酸	天津光复精细化工研究所
磷钨酸	天津光复精细化工研究所
GF254 薄层硅胶板	青岛海浪硅胶干燥剂有限公司
柱层析硅胶 200~300 目	天津博迪化工股份有限公司
二甲基亚砜-d6	美国 Sigma-Aldrich
浓硫酸、盐酸	成都市科龙化工试剂厂
乙醇、甲苯、乙酸乙酯、乙腈	天津天力化学试剂有限公司

高乌甲素(Sigma-Aldrich),NMR 由 Bruker 公司的核磁共振仪(ADVANCE III-400 MHz)测定,HRMS 由 Bruker 公司的质谱仪(MicrOTOF-Q II)测定.所用试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化.人肝癌细胞株,人肺癌细胞株,人结肠癌细胞株由广东医科大学提供.

1.2 实验方法

1.2.1 高乌甲素缩醛类化合物的合成

(1)于 100 mL 圆底烧瓶中,按芳香醛类化合物与原甲酸三甲酯摩尔比 1 : 2 的比例投料,甲苯作为溶剂,室温磁力搅拌,在酸性条件下进行反应,用薄层色谱判断是否有新的产物生成以及追踪反应进度.

(2)按高乌甲素与芳香醛类化合物摩尔比为 1 : 1.2 的比例向反应器中投入高乌甲素,加 50 mL 溶剂,置于磁力搅拌器上搅拌,保持酸性环境,加热在回流条件下进行反应,TLC 追踪实验进度,反应完全后将溶剂减压蒸出.

(3)经柱层析进行分离提纯,得目标产物,称重并计算收率.合成路线如图 1 所示.

1.2.2 高乌甲素缩醛类化合物的结构鉴定

取适量高乌甲素缩醛类化合物溶于氘代 DM-SO 中,通过核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR)、碳谱(<sup>13</sup>C-NMR)与质谱(HRMS)进行结构表征.

1.3 高乌甲素缩醛类化合物的抗肿瘤活性测定

对合成的化合物用 MTT 法进行肿瘤细胞增殖抑制试验.细胞株选用:人肝癌细胞(HepG<sub>2</sub>),人肺癌细胞(A-549),人结肠癌细胞(HCT-8),培养液为 DMEM+15%NBS+双抗.

1.3.1 主要溶液的配制

(1)MTT 贮存液:将 1 mg 的 MTT 粉溶于 1

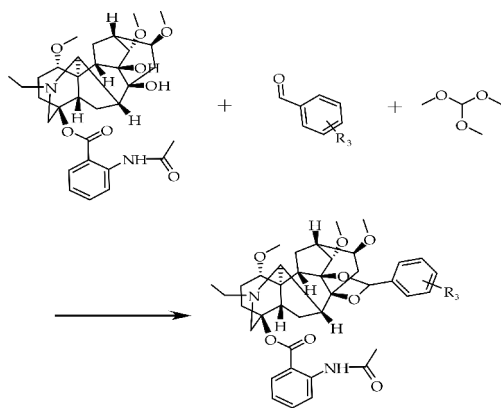


图1 高乌甲素缩醛类化合物的合成路线

mL D-hanks 液中,使终浓度为 1 mg/ml,现配现用。

(2)DMEM 培养基处理:DMEM 培养基 10.4 g 溶于 1 000 mL 超纯水中,加  $\text{NaHCO}_3$  3.7 g, Hepes 2.385 g,青霉素,链霉素各 10 万 Units,用  $\text{CO}_2$  气调 pH 为 7.2,过滤除菌,4℃ 冰箱保存,临用时加血清调浓度至 10%。

(3)MEM 培养基处理:MEM 培养基 10.4 g 溶于 1 000 mL 蒸馏水中,加  $\text{NaHCO}_3$  2.2 g, Hepes 4.8 g,青霉素,链霉素各 10 万 Units,用  $\text{CO}_2$  气调 pH 为 7.2,过滤除菌,4℃ 冰箱保存,临用时加血清调浓度至 10%。

(4)结晶紫:用 2.5% 的多聚甲醛溶液溶解结晶紫,浓度为 0.5%。

(5)样品液:用 DMSO(Merck)溶解后,加入 PBS(-)配成的 100  $\mu\text{mol/L}$  的溶液或者均匀的混悬液,然后用 DMSO 的 PBS(-)稀释,最终浓度分别为 0.1,1,10,20,40,60,80,100  $\mu\text{mol/L}$ 。

(6)对照液:将高乌甲素和上市的抗肿瘤药物 5-氟脲嘧啶以同样的条件配成对照品溶液。

### 1.3.2 细胞培养

贴壁生长肿瘤细胞细胞培养于含 10% 灭活新生牛血清和青霉素、链霉素(各 100 万 U/L)的 1640 培养液中,置于 37℃,5%  $\text{CO}_2$ ,饱和湿度的二氧化碳培养箱中培养。细胞贴壁生长,每 2~3 d 传代 1 次,传代时首先倒出培养液,PBS 洗 2 次,胰酶消化后,加入新鲜的培养液吹打均匀,调整细胞至适当浓度移入新的培养瓶中,添加培养液至适量。取对数生长期细胞用于实验。

### 1.3.3 测试方法

取对数生长期细胞,消化、计数,以  $2 \times 10^4$  / mL 的密度接种于 96 孔培养板中,每孔 100  $\mu\text{L}$ 。培养 24 h 后,将待测化合物以 2,4,8,16,32,64  $\mu\text{mol/L}$  浓度处理细胞。实验组每个浓度设 5 个复

孔,以含 0.4% DMSO 的培养液作对照。药物作用 48 h 后,去上清,每孔加入 100  $\mu\text{L}$  MTT(2-(4,5-二甲基-2-噻唑基)-3,5-二苯基-2H-四唑氢溴酸盐)(1 mg/mL),继续培养 4 h,弃上清,每孔加入 100  $\mu\text{L}$  DMSO,振荡混匀,用酶标仪在 570 nm 处测定吸光度值。计算抑制率,公式:抑制率=(1-给药组吸光度值)/对照组吸光度值 $\times 100\%$ 。

### 1.4 统计学方法

将所得数据用 SPSS 20 统计学软件进行录入、分析、处理,计量资料用( $\bar{x} \pm s$ )表示,两组间的计数资料比较进行 t 检验,以  $P < 0.05$  为差异具有统计学意义。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高乌甲素缩醛类化合物的合成

本课题按照上述实验步骤,合成了 8 个高乌甲素缩醛类化合物,产率在 60.2%~73.4%。

### 2.2 高乌甲素缩醛类化合物的结构及表征

#### 2.2.1 化合物(1)

名称:(2R,3S,3aS,6aS,7R,7aR,10S,13S,13aR,13bS,14S,17S)-8-ethyl-5-(4-hydroxyphenyl)-3,13,17-trimethoxy-13b,14-dimethyldodecahydro-10,13a,7-(epiethane[1,1,2]trityl)-2,6a-ethano[1,3]dioxolo[4',5':7,7a]indeno[5,4-b]azocin-10-yl 2-acetamidobenzoate。

化合物(1)的结构如图 2 所示。

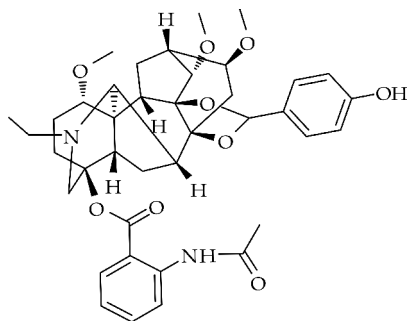


图2 化合物(1)的化学结构

白色无定粉末,产率为 68.4%,M. P. 232~234℃。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,DMSO- $d_6$ ) $\delta$ (ppm): 10.71(1 H,s),8.27(1 H,d, $J=8.6$  Hz),7.85(1 H,d, $J=8.0$  Hz),7.76(2 H,d, $J=8.8$  Hz),7.57(1 H,t, $J=7.9$  Hz),7.17(1 H,t, $J=7.7$  Hz),6.92(2 H,d, $J=7.8$  Hz),5.83(1 H,s),5.25(1 H,s),3.41(1 H,d, $J=11.3$  Hz),3.38(6 H,s),3.26(3 H,s),3.18(8 H,m),2.89(1 H,s),2.68

(2 H, q), 2.34(1 H, d,  $J=10.8$  Hz), 2.26(2 H, t,  $J=7.9$  Hz), 2.12(3 H, s), 2.05(2 H, dd,  $J=15.0, 6.5$ ), 1.91(3 H, m), 1.39(2 H, q), 1.03(3 H, t,  $J=7.2$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 168.11, 165.89, 163.29, 156.37, 154.61, 139.94, 133.64, 132.35, 132.07, 130.60, 130.14, 129.48, 128.38, 122.53, 115.80, 89.32, 84.08, 82.66, 78.13, 73.50, 57.04, 55.87, 55.36, 50.56, 48.18, 42.46, 35.24, 31.47, 26.02, 25.63, 24.14, 13.25. HRMS(ESI) calcd. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_9$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 689.336 0, found: 689.339 3.

#### 2.2.2 化合物(2)

名称: (2R, 3S, 3aS, 6aS, 7R, 7aR, 10S, 13S, 13aR, 13bS, 14S, 17S)-8-ethyl-5-(3-hydroxyphenyl)-3, 13, 17-trimethoxy-13b, 14-dimethyldodecahydro-10, 13a, 7-(epiethane[1, 1, 2] triyl)-2, 6a-ethano[1, 3]dioxolo[4', 5': 7, 7a]indeno[5, 4-b]azocin-10-yl-2-acetamidobenzoate.

化合物(2)的结构如图 3 所示.

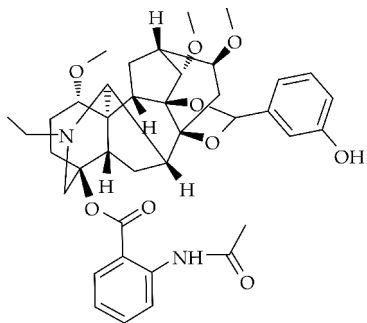


图 3 化合物(2)的化学结构

淡黄色无定型粉末, 产率为 70.3%. M. P. 218 ~ 220  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 10.50(1 H, s), 8.27(1 H, d,  $J=8.3$  Hz), 7.85(1 H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.58(1 H, dd,  $J=6.8, 6.8$  Hz), 7.42(1 H, t,  $J=7.7$  Hz), 7.36(1 H, d,  $J=7.5$  Hz), 7.25(1 H, m), 7.17(1 H, t,  $J=10.2$  Hz), 7.10(1 H, d,  $J=7.9$  Hz), 5.81(1 H, s), 5.36(1 H, s), 3.41(1 H, d,  $J=11.3$  Hz), 3.35(3 H, s), 3.27(6 H, s), 3.18(8 H, m), 2.89(1 H, s), 2.68(2 H, q), 2.35(1 H, d,  $J=10.8$  Hz), 2.25(3 H, m), 2.12(3 H, s), 1.91(4 H, m), 1.39(2 H, q), 1.03(3 H, t,  $J=7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 168.40, 165.90, 157.95, 139.96, 137.61, 133.94, 130.27, 122.85, 121.76, 121.03, 117.83, 114.61, 89.22, 84.33, 83.94, 83.67, 83.42, 82.83, 82.37, 78.13, 73.40, 60.19, 57.04, 55.87, 55.36, 55.20, 50.69, 50.56, 48.14,

42.46, 37.05, 35.24, 31.11, 25.94, 24.72, 23.51, 13.25. HRMS(ESI) calcd. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_9$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 689.336 0, found: 689.339 3.

#### 2.2.3 化合物(3)

名称: (2R, 3S, 3aS, 6aS, 7R, 7aR, 10S, 13S, 13aR, 13bS, 14S, 17S)-8-ethyl-3, 13, 17-trimethoxy-13b, 14-dimethyl-5-(4-nitrophenyl) dodecahydro-10, 13a, 7-(epiethane[1, 1, 2] triyl)-2, 6a-ethano[1, 3]dioxolo[4', 5': 7, 7a]indeno[5, 4-b] azocin-10-yl-2-acetamidobenzoate.

化合物(3)的结构如图 4 所示.

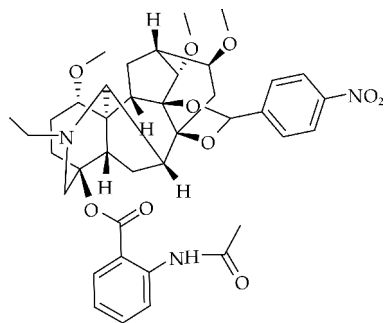


图 4 化合物(3)的化学结构

白色无定型粉末, 产率为 60.2%, M. P. 208 ~ 210  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 10.81(1 H, s), 8.44(2 H, s,  $J=7.2$  Hz), 8.27(1 H, d,  $J=8.0$  Hz), 8.17(2 H, d,  $J=6.8$  Hz), 7.84(1 H, d,  $J=9.5$  Hz), 7.57(1 H, t,  $J=7.8$  Hz), 7.17(1 H, t,  $J=8.2$  Hz), 5.83(1 H, s), 3.41(1 H, d,  $J=11.3$  Hz), 3.30(9 H, s), 3.19(8 H, m), 2.88(1 H, s), 2.68(2 H, q), 2.42(1 H, m), 2.35(1 H, d,  $J=10.6$  Hz), 2.25(3 H, m), 2.12(3 H, s), 1.91(3 H, m), 1.39(2 H, q), 1.03(3 H, t,  $J=7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 168.41, 166.11, 149.11, 139.95, 134.22, 134.15, 133.80, 130.60, 130.51, 129.80, 124.28, 122.98, 120.60, 117.88, 89.22, 84.33, 83.43, 82.83, 78.13, 73.40, 60.31, 57.04, 55.87, 55.36, 55.19, 50.69, 50.56, 48.22, 48.14, 47.47, 42.77, 35.58, 31.40, 26.40, 25.94, 24.72, 23.76, 13.26. HRMS(ESI) calcd. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_{10}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 718.336 4, found: 718.349 3.

#### 2.2.4 化合物(4)

名称: (2R, 3S, 3aS, 6aS, 7R, 7aR, 10S, 13S, 13aR, 13bS, 14S, 17S)-8-ethyl-3, 13, 17-trimethoxy-13b, 14-dimethyl-5-(3-nitrophenyl) dodecahydro-10, 13a, 7-(epiethane[1, 1, 2] triyl)-2, 6a-ethano[1, 3]dioxolo[4', 5': 7, 7a]indeno[5, 4-b]

azocin-10-yl-2-acetamidobenzoate.

化合物(4)的结构如图5所示。

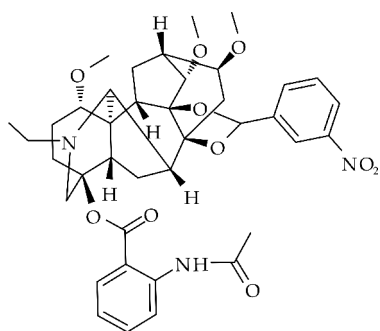


图5 化合物(4)的化学结构

白色无定型粉末,产率为72.5%,M. P. 241 ~ 243 °C.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 10.95(1 H, s), 8.71(1 H, t,  $J=1.9$  Hz), 8.55(1 H, d), 8.35(1 H, d,  $J=7.6$  Hz), 8.27(1 H, d,  $J=8.3$  Hz), 7.91(1 H, t,  $J=8.5$  Hz), 7.84(1 H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.57(1 H, t,  $J=7.9$  Hz), 7.17(1 H, t,  $J=7.2$  Hz), 5.83(1 H, s), 3.41(1 H, d,  $J=11.3$  Hz), 3.29(9 H, m), 3.18(8 H, m), 2.88(1 H, s), 2.68(2 H, q), 2.42(1 H, m), 2.35(1 H, d,  $J=10.7$  Hz), 2.25(2 H, t,  $J=7.3$  Hz), 2.12(3 H, s), 2.06(2 H, m), 1.91(3 H, m), 1.39(2 H, q), 1.03(3 H, t,  $J=7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 167.83, 165.91, 148.16, 139.95, 137.14, 134.87, 133.65, 130.93, 128.53, 124.05, 120.64, 111.76, 89.02, 84.26, 83.91, 83.35, 82.10, 77.95, 73.40, 60.31, 57.04, 55.69, 55.33, 50.51, 48.07, 47.27, 42.44, 35.59, 31.26, 25.91, 24.74, 23.60, 13.26. HRMS(ESI) calcd. for  $\text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_{10}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 718.336 4, found: 718.349 3.

#### 2.2.5 化合物(5)

名称: (2R, 3S, 3aS, 6aS, 7R, 7aR, 10S, 13S, 13aR, 13bS, 14S, 17S)-8-ethyl-5-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3, 13, 17-trimethoxy-13b, 14-dimethyldodecahydro-10, 13a, 7-(epiethane[1, 1, 2]triyl)-2, 6a-ethano[1, 3]dioxolo[4', 5': 7, 7a]indeno[5, 4-b]azocin-10-yl-2-acetamidobenzoate.

化合物(5)的结构如图6所示。

白色无定型粉末,产率为73.4%,M. P. 244 ~ 246 °C.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 10.61(1 H, s), 8.27(1 H, d,  $J=8.2$  Hz), 7.85(1 H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.58(1 H, d,  $J=1.9$  Hz), 7.56(1 H, d,  $J=2.1$  Hz), 7.40(2 H, d,  $J=4.5$  Hz), 7.17(1 H, d,  $J=7.6$  Hz), 5.79(1 H, s), 3.88(3

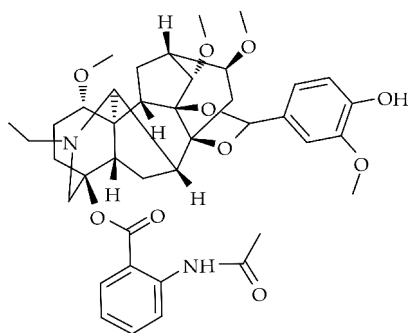


图6 化合物(5)的化学结构

H, s), 3.84(3 H, s), 3.41(1 H, d,  $J=11.3$  Hz), 3.35(3 H, s), 3.27(6 H, m), 3.20(8 H, m), 2.89(1 H, s), 2.68(2 H, q), 2.34(1 H, d,  $J=10.8$  Hz), 2.26(3 H, m), 2.12(3 H, s), 1.95(3 H, m), 1.38(2 H, q), 1.03(3 H, t,  $J=7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 168.40, 165.60, 154.16, 149.14, 139.95, 129.61, 126.10, 122.85, 120.63, 117.83, 111.24, 109.36, 89.02, 83.94, 82.68, 77.93, 73.49, 59.93, 56.78, 55.85, 55.47, 55.36, 47.90, 47.24, 42.82, 35.25, 25.73, 24.45, 23.51, 22.22, 13.25. HRMS(ESI) calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{10}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 719.346 4, found: 719.359 2.

#### 2.2.6 化合物(6)

名称: (2R, 3S, 3aS, 6aS, 7R, 7aR, 10S, 13S, 13aR, 13bS, 14S, 17S)-5-(3, 4-dimethoxyphenyl)-8-ethyl-3, 13, 17-trimethoxy-13b, 14-dimethyldodecahydro-10, 13a, 7-(epiethane[1, 1, 2]triyl)-2, 6a-ethano[1, 3]dioxolo[4', 5': 7, 7a]indeno[5, 4-b]azocin-10-yl-2-acetamidobenzoate.

化合物(6)的结构如图7所示。

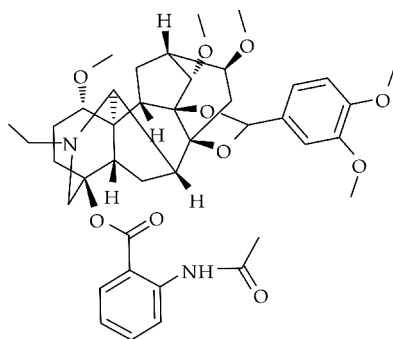


图7 化合物(6)的化学结构

白色无定型粉末,产率为68.5%,M. P. 245 ~ 247 °C.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 10.61(1 H, s), 8.27(1 H, d,  $J=8.2$  Hz), 7.85(1 H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.58(1 H, d,  $J=1.9$  Hz), 7.56(1 H, d,  $J=2.1$  Hz), 7.40(2 H, d,  $J=4.5$  Hz), 7.17(1 H, d,  $J=7.6$  Hz), 5.79(1 H, s), 3.88(3

H, s), 3.84(3 H, s), 3.41(1 H, d,  $J=11.3$  Hz), 3.35(3 H, s), 3.27(6 H, m), 3.20(8 H, m), 2.89(1 H, s), 2.68(2 H, q), 2.34(1 H, d,  $J=10.8$  Hz), 2.26(3 H, m), 2.12(3 H, s), 1.95(3 H, m), 1.38(2 H, q), 1.03(3 H, t,  $J=7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 168.40, 165.60, 154.16, 149.14, 139.95, 129.61, 126.10, 122.85, 120.63, 117.83, 111.24, 109.36, 89.02, 83.94, 82.68, 77.93, 73.49, 59.93, 56.78, 55.85, 55.47, 55.36, 47.90, 47.24, 42.82, 35.25, 25.73, 24.45, 23.51, 22.22, 13.25. HRMS(ESI) calcd. for  $\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{10}[\text{M}+\text{H}]^+$ : 733.256 4, found: 733.269 3.

#### 2.2.7 化合物(7)

名称: (2R, 3S, 3aS, 6aS, 7R, 7aR, 10S, 13S, 13aR, 13bS, 14S, 17S)-8-ethyl-5-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3, 13, 17-trimethoxy-13b, 14-dimethyldodecahydro-10, 13a, 7-(epiethane[1, 1, 2]triyl)-2, 6a-ethano[1, 3]dioxolo[4', 5': 7, 7a]indeno[5, 4-b]azocin-10-yl-2-acetamidobenzoate.

化合物(7)的结构如图 8 所示.

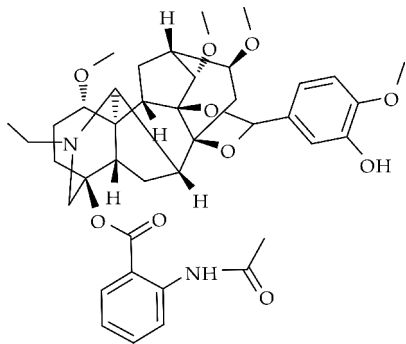


图 8 化合物(7)的化学结构

白色无定型粉末, 产率为 62.3%, M. P. 188~190  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 10.87(1 H, s), 8.27(1 H, d,  $J=8.2$  Hz), 7.85(1 H, d,  $J=8.0$  Hz), 7.57(1 H, t,  $J=7.8$  Hz), 7.42(1 H, d,  $J=2.0$  Hz), 7.40(1 H, d,  $J=2.0$  Hz), 7.25(1 H, d,  $J=1.9$  Hz), 7.12(1 H, d,  $J=8.0$  Hz), 5.82(1 H, s), 5.27(1 H, s), 3.87(3 H, s), 3.41(1 H, d,  $J=11.3$  Hz), 3.35(3 H, s), 3.26(3 H, s), 3.19(9 H, m), 2.89(1 H, s), 2.68(2 H, dd,  $J=14.6, 7.5$  Hz), 2.44(2 H, m), 2.36(1 H, m), 2.27(2 H, m), 2.12(3 H, s), 2.04(1 H, m), 1.95(4 H, m), 1.39(2 H, q), 1.03(3 H, t,  $J=7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 168.40, 165.89, 153.32, 146.99, 139.63, 133.93, 129.81, 124.36, 120.62, 113.44, 111.57, 89.03,

84.58, 83.94, 83.65, 82.65, 82.08, 78.13, 73.40, 60.19, 57.04, 55.87, 55.76, 55.37, 50.56, 48.48, 48.23, 47.89, 47.54, 46.60, 42.46, 35.53, 25.37, 24.15, 23.50, 12.72. HRMS(ESI) calcd. for  $\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_{10}[\text{M}+\text{H}]^+$ : 719.336 1, found: 719.347 2.

#### 2.2.8 化合物(8)

名称: (2R, 3S, 3aS, 6aS, 7R, 7aR, 10S, 13S, 13aR, 13bS, 14S, 17S)-8-ethyl-3, 13, 17-trimethoxy-13b, 14-dimethyl-5-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)dodecahydro-10, 13a, 7-(epiethane[1, 1, 2]triyl)-2, 6a-ethano[1, 3]dioxolo[4', 5': 7, 7a]indeno[5, 4-b]azocin-10-yl-2-acetamidobenzoate.

化合物(8)的结构如图 9 所示.

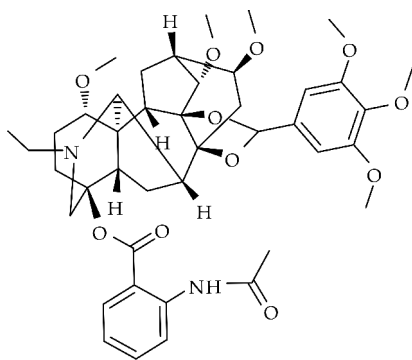


图 9 化合物(8)的化学结构

淡黄色无定型粉末, 产率为 62.7%, M. P. 248~250  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 10.76(1 H, s), 8.27(1 H, d,  $J=8.3$  Hz), 7.85(1 H, d,  $J=6.4$  Hz), 7.57(1 H, t,  $J=7.1$  Hz), 7.27(2 H, s), 7.17(1 H, t,  $J=8.1$  Hz), 5.80(1 H, s), 3.87(12 H, s), 3.77(3 H, s), 3.41(1 H, d,  $J=11.3$  Hz), 3.35(3 H, s), 3.26(3 H, m), 3.19-3.21(8 H, m), 2.89(1 H, s), 2.68(2 H, dd,  $J=14.5, 7.4$  Hz), 2.35(1 H, d,  $J=10.7$  Hz), 2.25(2 H, m), 2.12(3 H, s), 1.92-1.94(3 H, m), 1.38(2 H, q), 1.03(3 H, t,  $J=7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ (ppm): 168.40, 165.90, 153.30, 142.78, 139.95, 133.29, 131.62, 124.13, 122.85, 120.63, 106.69, 101.67, 89.00, 84.23, 82.66, 78.13, 73.19, 60.18, 59.91, 57.04, 56.02, 55.87, 55.36, 48.17, 47.25, 42.18, 36.17, 35.79, 31.09, 25.37, 24.72, 24.43, 13.25. HRMS(ESI) calcd. for  $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_{11}[\text{M}+\text{H}]^+$ : 763.372 8, found: 763.376 0.

#### 2.3 高乌甲素缩醛类化合物的抗肿瘤活性

经 MTT 法对化合物 1-8 进行初步的抗肿瘤活性测试, 使用高乌甲素<sup>[17-20]</sup>和抗肿瘤药物 5-氟

脲嘧啶作为阳性对照,通过软件 SPSS 20 计算,得到半数抑制浓度  $IC_{50}$ ,如表 3 所示.

表 3 高乌甲素及其衍生物对细胞株 HepG<sub>2</sub>、A549、HeLa 的半数抑制浓度 ( $IC_{50}$ ,  $\mu\text{mol/mL}$ )

化合物	人肝癌细胞 HepG <sub>2</sub>	人非小细胞肺癌 A549	人宫颈癌细胞株 HeLa
高乌甲素	40.62	55.73	30.72
1	14.83	22.8	10.84
2	26.42	35.9	22.58
3	45.76	—	—
4	39.25	—	56.21
5	17.39	—	15.68
6	8.99	10.86	6.37
7	4.86	6.45	3.29
8	50.07	—	—
5-FU	0.615	2.78	1.03

注:—表示  $IC_{50}$  值 $>100\ \mu\text{mol/mL}$ .

表 3 显示,高乌甲素及大部分衍生物对三种肿瘤细胞的增殖均有较好的抑制作用,尤其是高乌甲素与异香草醛的衍生物 7 对 HepG<sub>2</sub>、A549、HeLa 三种肿瘤细胞的半数抑制浓度  $IC_{50}$  值分别为 4.86、6.45、3.29  $\mu\text{mol/mL}$ ,接近于对照药物 5-FU 的抑制效果,且高于高乌甲素的抑制作用.高乌甲素与甲基香兰素的衍生物 6 的对肿瘤细胞的抑制效果次之.提示高乌甲素及其衍生多种肿瘤细胞有较强的细胞毒作用,尤其是对人宫颈癌细胞株 HeLa 的抑制效果最好.衍生物 4、5 对细胞的抑制率随着浓度的增加变化不明显,且对不同肿瘤细胞株的抑制效果不同.

分析其原因,香兰醛和胡椒醛基团在不改变高乌甲素药效团与乌头烷优势结构的基础上,提高高乌甲素衍生物的溶解性与渗透性,使高乌甲素衍生物的抗肿瘤活性提高.

3 结论

本文以高乌甲素与芳香醛杂合化合物为原料,成功合成了一系列高乌甲素缩醛类化合物,采用<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 与 HRMS 对所合成的化合物进行了结构表征,并使用 HepG<sub>2</sub>、A-549 与 HCT-8 三种细胞株进行了初步的抗肿瘤活性测试,合成的化合物对三个细胞株呈现出不同程度的抑制作用,抑制活性都强于高乌甲素.经初步活性测试,上述合成的一系列高乌甲素缩醛类化合物均具有抗肿瘤活性,为进一步作用机制与临床前研究提供可靠依据.

参考文献

[1] 谢海辉,韦璧瑜.高乌头的化学成分及其药理作用研究进

展[J].天然产物研究与开发,2010,22:232-235,154.  
[2] 高稚淇,谢红,陈玲.高乌头生物碱高乌甲素对大鼠心肌缺血/再灌注损伤的保护作用研究[J].江苏中医药,2015,47(6):79-81.  
[3] 林密迦,杨锡馨.高乌甲素对手术致痛大鼠的镇痛及局麻作用的研究[J].海峡药学,2011,23(4):29-31.  
[4] 汪芳,赵军,赵翡翠,等.白喉乌头的化学成分研究[J].中国药房,2015(9):1 233-1 235.  
[5] W Sun,S Zhang,Y Zhao,et al. Optimization and comparison of extraction methods of lappaconitine from aconitum sinomontanum nakai [J]. Asian Journal of Chemistry, 2016,28(2):435-440.  
[6] 饶冉.乌头属药用植物研究进展[J].安徽农业科学,2012,40(29):14 227-14 230.  
[7] 苏帆.高乌甲素的临床应用及研究进展[J].实用疼痛学杂志,2009,5(1):50-54.  
[8] 陈福军,杨帆,付岩,等.高乌甲素在临床肛肠病术后镇痛效果的研究[J].齐齐哈尔医学院学报,2016,37(14):1 838-1 839.  
[9] 刘铭佩,鞠洋,党月兰.高乌甲素的抗炎作用[J].中药药理与临床,2004,20(4):13-15.  
[10] Wang Y Z,Xiao Y Q,Zhang C,et al. Study of analgesic and anti-inflammatory effects of lappaconitine gelata[J]. Journal of Traditional Chinese Medicine, 2009,29(2):141-145.  
[11] 胡金芳,刘静,冯玥,等.正交设计筛选独一味和高乌甲素抗炎镇痛作用的最佳配比[J].中药药理与临床,2012(5):53-55.  
[12] 赖谷仙,戴日强.螺环化合物的合成研究[J].化工技术与开发,2012,41(5):6-7.  
[13] Pankrushina N A,Nikitina I A,Anferova N V,et al. Study of alkaloids of the siberian and altai flora. 10. synthesis of N(20)-deethylappaconitine derivatives [J]. Russian Chemical Bulletin,2003,52(11):2 490-2 499.  
[14] 王建莉.镇痛药高乌甲素和草乌甲素的结构修饰以及脂肪环氧化成内酯反应的研究[D].成都:四川大学,2004.  
[15] Osadchii S,Shul' Ts E,Polukhina E,et al. Study of alkaloids of the siberian and altai flora;12. synthesis of new lappaconitine derivatives containing olefinic substituents [J]. Russian Chemical Bulletin, 2006, 55(6): 1 077-1 084.  
[16] 李智.C<sub>18</sub>(18)二萜生物碱结构改造与不对称催化活性研究[D].大连:大连理工大学,2014.  
[17] 林妮,肖柳英,林培英,等.氢溴酸高乌甲素抗肿瘤的实验研究[J].中医研究,2005,18(10):16-18.  
[18] 盛良翻,徐萌,徐立群,等.高乌甲素对非小细胞肺癌体外杀伤作用及其分子机制[J].中药材,2014(5):840-843.  
[19] 伍耀衡,宁异真,许建邦,等.参附注射液、高乌甲素注射液诱导白血病细胞株 HL-60 分化、凋亡的研究[J].广州中医药大学学报,2008,25(2):131-137.  
[20] 孔古娅,卿德华,楚延.氢溴酸高乌甲素的抗心律失常作用[J].四川生理科学杂志,2002,24(4):175-177.

【责任编辑:陈佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0142-05

# 偏心轮推杆行星传动的参数优化及其软件设计

张 淳, 范浪层

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**内齿圈是偏心轮推杆行星传动机构的关键部件. 为了降低机构的质量, 并提高其传动性能, 需对其机构的系统特征参数进行优化. 本文将内齿圈体积的最小值作为目标函数, 以顶切限制、强度限制、最佳受力条件等作为约束条件建立数学模型, 并使用 C# 编程语言, 采用外点惩罚函数法设计出了一款专门用于其参数优化计算的软件. 最后通过软件进行了实例计算. 从计算的结果可以看出偏心距  $e$ 、内、外滚柱半径  $R_1$ 、推杆长度  $L$  尺寸都有所减小, 且内齿圈的体积有很大程度的降低, 从  $113\,298.4\text{ mm}^3$  降为  $36\,682.52\text{ mm}^3$ . 因此, 该优化方法达到了优化的目的, 且使该传动机构的结构更加紧凑了.

**关键词:**偏心轮推杆行星传动; 参数优化; C# 程序设计

**中图分类号:**TH132      **文献标志码:**A

## The parameter optimization and software design of eccentric wheel handspike planetary transmission

ZHANG Chun, FAN Lang-ceng

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

**Abstract:**The ring gear is the key part of eccentric wheel handspike planetary transmission mechanism. To reduce the quality of the mechanism and improve it's transmission performance, the system parameters' optimization of the mechanism is necessary. A mathematical model for optimal design, whose objective function is the minimum volume of ring gear and constraint conditions are end cutting limit, the strength limit and the best stress condition, has been setted up. Based on C# programming language, a software which adopted outer point penalty function method and dedicated to parameter optimization calculation was designed. At last, an example calculation has been done through the software. As can be seen from the calculation results that the size of eccentricity  $e$ , internal and external roller radius  $R_1$  and push rod length  $L$  were reduced, and the volume of ring gear had greatly reduced which fells from  $113\,298.4\text{ mm}^3$  to  $36\,682.52\text{ mm}^3$ . So the optimized method has been achieved the goal of the optimization, and the transmission mechanism of the structure is more compact.

\* 收稿日期:2017-01-13  
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2014K07-08)  
作者简介:张 淳(1957—),男,陕西西安人,教授,硕士,研究方向:机械设计理论、机械传动系统

**Key words:** eccentric wheel handspike planetary transmission; parameter optimization; C# programming design

0 引言

偏心轮推杆行星传动是一种新型的活齿传动,活齿传动最初的结构方案早在 20 世纪 30 年代就已经提出<sup>[1]</sup>.此后,国内外先后进行研制并改进成多种形式的活齿传动机构.其中,国内比较典型的有套筒活齿少齿差传动装置<sup>[2]</sup>、“滚珠活齿传动”<sup>[3]</sup>、摆动活齿减速机<sup>[4]</sup>、凸轮活齿行星传动装置<sup>[5]</sup>;在国外,由前苏联推出了“正弦滚道滚珠传动”<sup>[6]</sup>,且生产的正弦滚珠减速器成功用于石油钻探中,美国提出了“无齿齿轮传动”<sup>[7]</sup>.

偏心轮推杆行星传动是由陶栋材教授提出的一种新型推杆活齿传动<sup>[6]</sup>,具有较大范围的传动比、体积小、质量轻、效率高、过载能力大、运转平稳和结构紧凑等特点<sup>[8-10]</sup>,可广泛应用于农业、轻工业、纺织业、化工业、矿山等轻重型机械设备中.偏心轮推杆行星传动的结构尺寸对其传动性能有很大影响,但依靠传统的经验计算方法很难使其性能达到理想的状态.

曲继方<sup>[11]</sup>对活齿传动理论进行了深入的研究,提出了推杆活齿传动结构尺寸的经验计算公式;阳林等<sup>[12]</sup>以最大重合度为优化目标得出了多组偏心轮和偏心距( $R_1, e$ )参数对,再以最小压力角为优化目标得出了最佳的( $R_1, e$ )参数对,以此实现了对推杆活齿减速机的部分参数的优化;段海燕<sup>[13]</sup>则使用平均啮合效率的最大值为目标函数对偏心轮推杆行星传动的参数进行优化,但因偏心轮推杆行星传动的结构和传动形式的限制,其效率仅提高了 2%.

因此,为进一步提高产品设计的质量和发挥其潜在性能,本文将以内齿圈体积最小为目标函数,建立偏心轮推杆行星传动参数优化的数学模型,并设计一款专门用于其参数优化的软件.

1 确定系统特征参数的计算方法

1.1 系统特征参数的提取

偏心轮推杆行星传动的结构主要由 5 个部分组成,分别是:偏心轮、传动圈、内齿圈、推杆及活齿滚柱.其基本结构如图 1 所示,其传动原理详见文献<sup>[8]</sup>.

由偏心轮推杆行星传动的基本结构简图可以看出,齿形较为复杂的内齿圈是偏心轮推杆行星传

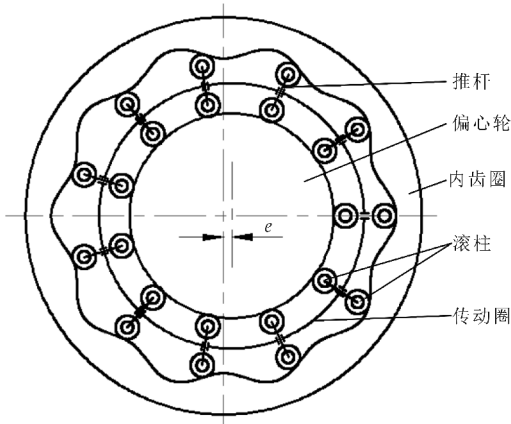


图 1 偏心轮推杆行星传动的基本结构简图  
动的关键部件,其齿廓曲线也决定了传动性能的好坏,内齿圈理论齿廓曲线的极坐标方程为<sup>[6]</sup>:

$$\begin{cases} x_1 = [L + e\cos(Z\alpha) + \sqrt{(R + R_1)^2 - e^2 \sin^2(Z\alpha)}] \cos\alpha \\ y_1 = [L + e\cos(Z\alpha) + \sqrt{(R + R_1)^2 - e^2 \sin^2(Z\alpha)}] \sin\alpha \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: $x_1, y_1$ —分别为偏心点到外滚柱圆心的距离在  $x$  轴和  $y$  轴上的投影, $L$ —推杆长度, $e$ —偏心轮的偏心距, $Z$ —内齿圈齿数, $\alpha$ —推杆沿逆时针方向转动的角度, $R$ —偏心轮半径, $R_1$ —内、外滚柱半径,各参数的直观表达参照图 2.

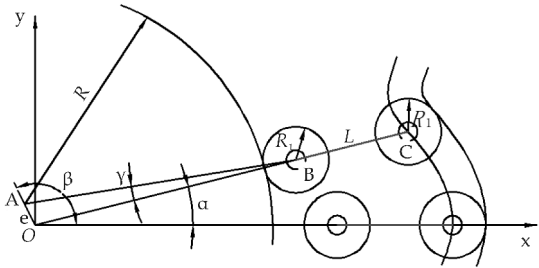


图 2 偏心轮推杆行星传动的齿廓方程图

内齿圈实际齿廓曲线为距理论齿廓曲线  $R_1$  的径向等距曲线,其曲线方程表达式为<sup>[14]</sup>:

$$\begin{cases} x_2 = x_1 + \frac{R_1 \frac{dy_1}{d\alpha}}{\sqrt{\left(\frac{dx_1}{d\alpha}\right)^2 + \left(\frac{dy_1}{d\alpha}\right)^2}} \\ y_2 = y_1 - \frac{R_1 \frac{dx_1}{d\alpha}}{\sqrt{\left(\frac{dx_1}{d\alpha}\right)^2 + \left(\frac{dy_1}{d\alpha}\right)^2}} \end{cases} \quad (2)$$

从内齿圈的齿廓曲线方程可知,可将偏心轮半径  $R$ ,偏心轮的偏心距  $e$ ,内、外滚柱半径  $R_1$ ,推杆长度  $L$  和内齿圈齿数  $Z$  这 5 个参数作为系统特征

参数.

## 1.2 确定系统特征参数的计算方法

确定偏心轮推杆行星传动特征参数的方法是根据偏心轮推杆行星传动的输入功率  $P$ 、输入轴转速  $n$  和传动比  $i$ , 由相关公式算出  $R$ 、 $e$ 、 $R_1$ 、 $L$  和  $Z$  这 5 个特征参数的值, 具体计算方法如下:

### (1) 求传递力矩

$$T_v = (9.545 \times 10^3 / n) P \cdot i \cdot \eta \cdot \% \quad (3)$$

式(3)中:  $\eta$ —传动效率, %.

### (2) 确定偏心轮半径 $R$

$$R = K_1 \cdot \sqrt[3]{T_v} \quad (4)$$

式(4)中:  $K_1$ —传动比系数, 一般取  $K_1 = 9 \sim 11$ , 传动比大取小值.

### (3) 确定滚柱半径 $R_1$

$$R_1 = K_2 \cdot \sqrt[3]{T_v} \quad (5)$$

式(5)中:  $K_2$ —重合度系数, 一般取  $K_2 = 0.6 \sim 0.7$ , 重合度大取小值.

### (4) 确定偏心距 $e$

先根据连续传动的条件  $e < \frac{(R+R_1) \cdot R_1}{2(R+R_1)+R_1}$  定出  $e$  的大致范围, 再依照机电部《滚柱活齿减速机》的系列标准确定出一个最靠近  $e$  的值.

### (5) 确定推杆长度 $L$

一般取  $L = (3 \sim 5)R_1$ , 可根据用户要求和偏心轮推杆行星传动的结构尺寸确定.

### (6) 确定内齿圈齿数 $Z$

当内齿圈固定, 偏心轮输入, 传动圈输出时:  $Z = i - 1$ ; 当传动圈固定, 偏心轮输入, 内齿圈输出时:  $Z = -i$ , 负号表示内齿圈与偏心轮的输入方向相反.

经上述方法初步确定了偏心轮推杆行星传动的系统特征参数, 根据已有的经验, 这些参数的值并不能使机构的性能达到最优, 因此有必要对这些参数加以优化, 以便更好的满足工程实际的需求.

## 2 系统特征参数的优化

在实际应用中, 我们通常希望机构能以较小的尺寸获得较高的性能, 因此需对偏心轮推杆行星传动的特征参数进行优化, 本文以体积最小为目标函数, 以顶切限制、强度限制、最佳受力条件等作为约束条件建立数学模型.

### 2.1 建立目标函数

在给定的功率、转速和传动比的条件下, 为使偏心轮推杆行星传动的结构紧凑, 降低成本, 把偏

心轮推杆行星传动体积的最小值作为优化设计的目标函数, 而内齿圈是其关键部件, 故将内齿圈体积的最小值作为目标函数, 其体积的粗略计算公式为:

$$V = \pi(R_{\text{外}}^2 - R_{\text{内}}^2)B = 8\pi Be(R + 2R_1 + L + e) \quad (6)$$

式(6)中:  $R_{\text{外}}$ —内齿圈外轮廓圆半径,  $R_{\text{外}} = R + 2R_1 + L + 3e$ , mm;  $R_{\text{内}}$ —内齿圈齿顶所在圆的半径,  $R_{\text{内}} = R + 2R_1 + L - e$ , mm;  $B$ —内齿圈的宽度, 本文取  $B = 4e$ , mm.

### 2.2 约束条件

#### 2.2.1 顶切的限制

内齿圈齿廓的曲率半径对传动的性能有很大影响. 要保证不发生顶切, 需使内齿圈齿廓曲线的曲率半径大于滚柱半径. 设内齿圈齿廓曲线的最小曲率半径为  $\rho_{\min}$ , 则不产生顶切的条件是<sup>[6]</sup>:

$$\rho_{\min} = \left| \frac{(L + R + R_1 - e)^2(R + R_1)}{(R + R_1)[L + R + R_1 - e(1 + z^2)] + z^2 e^2} \right| \geq R_1 \quad (7)$$

#### 2.2.2 强度的限制

(1) 偏心轮与内滚柱啮合副接触的强度条件为:

$$\sigma_{p\max} = Z_E \sqrt{\frac{F_{p\max}}{b\rho_p}} \leq [\sigma]_{H1} \quad (8)$$

$$F_p = \frac{2K_A K_B M_P}{e(Z+1)} \sin\tau_i, \quad \rho_p = \frac{RR_1}{R+R_1}$$

式(8)中:  $\sigma_{p\max}$ —偏心轮与内滚柱啮合副的最大接触应力, MPa;  $[\sigma]_{H1}$ —偏心轮与内滚柱啮合副的许用接触应力, MPa;  $b$ —推杆宽度,  $b = 2B_b R_1$ , mm;  $B_b$ —滚柱的长度与其直径的比值, 通常取  $1.5 \sim 2$ ;  $Z_E$ —弹性影响系数, 当两接触体材料均为钢时  $Z_E = 189.9 \sqrt{\text{MPa}}$ ;  $F_p$ —偏心轮与内滚柱接触的法向压力, N;  $\rho_p$ —内滚柱与偏心轮接触点处的当量曲率半径, mm;  $M_P$ —机构输入扭矩, N·m;  $K_A$ —动载系数;  $K_B$ —载荷分配不均系数.

(2) 内齿圈与外滚柱啮合副接触的强度条件是:

$$\sigma_Q = Z_E \sqrt{\frac{F_Q}{b\rho_Q}} \leq [\sigma]_{H2} \quad (9)$$

式(9)中:  $\sigma_Q$ —内齿圈与外滚柱接触的接触应力, MPa;  $[\sigma]_{H2}$ —内齿圈与外滚柱的许用接触应力, MPa;  $F_Q$ —内齿圈与外滚柱接触的法向压力, N;  $\rho_Q$ —内齿圈与外滚柱接触点处的当量曲率半径, mm.

当推杆移动副双面接触时,

$$F_Q = \frac{2K_A K_B M_P}{e(Z+1)} \sin\beta \cdot \frac{(K-1)\cos(\gamma+\varphi_1) - (K+1)\tan\varphi_2 \sin(\gamma+\varphi_1)}{(K+1)\tan\varphi_2 \sin(\theta-\alpha+\varphi_3) - (K-1)\cos(\theta-\alpha+\varphi_3)} \quad (10)$$

当推杆移动副单面接触时,

$$F_Q = \frac{2K_A K_B M_P}{e(Z+1)} \sin\beta \frac{\cos(\gamma + \varphi_1) - \sin(\gamma + \varphi_1) \tan\varphi_2}{\sin(\theta - \alpha + \varphi_3) \tan\varphi_2 - \cos(\theta - \alpha + \varphi_3)} \quad (11)$$

$$\rho_Q = \frac{R_1 \rho_0}{R_1 - \rho_0} \quad (12)$$

式(12)中: $\rho_0$ —内齿圈齿廓与活齿外滚柱接触点处的曲率半径,mm.

2.2.3 最佳受力条件

推杆活齿在传动过程中受到偏心轮对活齿内滚柱的正压力  $F_P$ 、内齿圈对活齿外滚柱的正压力  $F_Q$  以及传动圈导槽对推杆两边的力  $F_1$ 、 $F_2$ ,为了便于分析,将内外滚柱和推杆固化成一个活齿单元来进行受力分析,受力分析如图 3 所示.

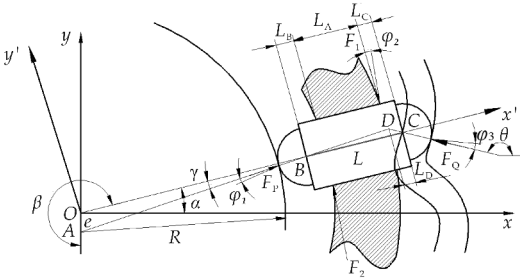


图 3 推杆活齿受力分析

建立局部坐标系  $x'Oy'$ ,  $x'$  的方向为  $OC$  方向,由此可得到推杆活齿受力在局部坐标系  $x'Oy'$  上的平衡方程如下所示:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum X' = 0 \quad F_P \cos(\gamma + \varphi_1) + F_Q \cos(\theta - \alpha + \varphi_3) - \\ \quad (F_1 + F_2) \tan\varphi_2 = 0 \\ \sum Y' = 0 \quad F_P \sin(\gamma + \varphi_1) + F_Q \sin(\theta - \alpha + \varphi_3) - \\ \quad (F_1 - F_2) = 0 \\ \sum M_D = 0 \quad F_1 (L_C - L_D) + F_1 \tan\varphi_2 \cdot \\ \quad [b + L_D \tan(\theta - \alpha + \varphi_3)] - \\ \quad F_2 (L_A + L_C - L_D) - F_2 \tan\varphi_2 \cdot \\ \quad [b - L_D \tan(\theta - \alpha + \varphi_3)] = 0 \end{array} \right. \quad (13)$$

方程(13)略去第三式中较小的二、四两项解得:

$$F_Q = \frac{(K-1)\cos(\gamma + \varphi_1) + (K+1)\tan\varphi_2 \sin(\gamma + \varphi_1)}{(K-1)\tan\varphi_2 \cos(\theta - \alpha + \varphi_3) - (K+1)\sin(\theta - \alpha + \varphi_3)} F_P \quad (14)$$

式(14)中: $K$ —表征移动副各部分尺寸关系的尺寸系数,  $K = \frac{L_A + L_C - L_D}{L_C - L_D}$ ;  $\alpha$ 、 $\theta$ —分别为  $F_P$ 、 $F_Q$  的工作角,度;  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$ 、 $\varphi_3$ —分别为偏心轮与活齿内滚柱、推杆与传动圈导槽、内齿圈与活齿外滚柱间的摩擦角,度;  $L_A$ 、 $L_C$ 、 $L_D$ —分别为传动圈导槽的长度、推杆超出传动圈外端的距离、力  $F_P$  和  $F_Q$  的交点到推杆外端的距离,mm.

由上面的关系可以看出,在外载荷  $F_Q$  固定不变时,尺度系数  $K$  越大则所需要的驱动力  $F_P$  就越小,因此在满足传动性能的前提下应该尽量增大尺度系数  $K$ . 由尺度系数公式可知,增大  $L_A$ 、 $L_D$  和减小  $L_C$  这三种途径都可使尺度系数  $K$  有所增加,但  $L_A$  和  $L_D$  的增加势必造成推杆的长度  $L$  也随之增长,从而加大了机构的径向尺寸,这显然是不可行的,所以需减小  $L_C$  来增大尺度系数  $K$ . 外伸长度  $L_A$  与推杆活齿所处的位置有关,分别在工作开始和结束时取得最小值和最大值,即:

$$\begin{cases} L_{C_{\min}} = M - R_1 \\ L_{C_{\max}} = 2e + M - R_1 \end{cases} \quad (15)$$

式(15)中: $M$ —内齿圈齿顶与传动圈外圆间的径向距离,一般取  $1 \sim 2 \text{ mm}^{[12]}$ ,可将  $L_{C_{\max}}$  减小至 0,从而得  $R_1 = 2e + M$ ,这就是推杆活齿受力的最佳条件.

2.3 建立优化模型

由于偏心轮推杆行星传动内齿圈的齿数  $Z$  可由传动比直接求出,因此只对偏心轮半径  $R$ ,偏心轮的偏心距  $e$ 、内、外滚柱半径  $R_1$ ,推杆长度  $L$  这四个参数进行优化,并分别用  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$  来表示,建立的数学模型为:

$$\begin{aligned} \min f(x) &= 32\pi \cdot x_2^2 (x_1 + x_2 + 2x_3 + x_4) \\ s. t. & \begin{cases} g_1(x) = x_3 \{ (x_1 + x_3)[x_1 + x_3 + x_4 - x_2(1 + z^2)] + z^2 x_2^2 \} - \\ \quad (x_1 + x_3 + x_4 - x_2)^2 (x_1 + x_3) \leq 0 \\ g_2(x) = Z e \sqrt{\frac{2K_A K_B M_P (x_1 + x_3)}{x_2 b x_1 x_3 (z + 1)}} - [\sigma]_{H1} \leq 0 \\ g_3(x) = Z e \sqrt{\frac{F_Q}{b \rho_Q}} - [\sigma]_{H2} \leq 0 \\ g_4(x) = 2x_2 - x_3 \leq 0 \end{cases} \end{aligned}$$

3 优化软件的设计及优化实例

3.1 优化软件的设计

根据建立的数学模型,使用外点惩罚函数法结合 C# 编程语言设计一款专用于偏心轮推杆行星传动参数优化的简易软件,软件部分程序代码如下:

```
using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;
.....
public double mbhanshu(double[] x)
{
```

```
double f;
double pi=
3.1415926535987932;
f=32 * pi * x[1] * x[1] * (x[0]
+x[1]+2 * x[2]+x[3]);
return f;
}
.....
public double[] sumt(double[] x,double h,
double ebsin,int yw)
{
int i,k,a,b,c;
double fact,f,mc;
double[] x0=new double[N];
double[] xy=new double[5];
mc=MC;
ywddf(yw);
f=xfout(x,0);
k=1;
do
{
for(i=0;i<N;i++)
x0[i]=x[i];
baowr(ref x,h,ebsin,yw);
f=xfout(x,k);
fact=0.0;
for(i=0;i<N;i++)
fact+=(x[i]-x0[i]) * (x[i]-x0[i]);
fact=Math.Sqrt(fact);
k++;
mr * =mc;
}
while(fact>ebsin);
for (a=0,b=0,c=0;a<5;
a++)
{
if (b<4)
xy[a]=x[b++];
else
xy[a]=f;
}
return xy;
}
```

软件的界面如图 4 所示。

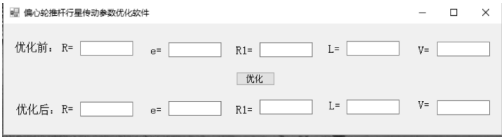


图 4 偏心轮推杆行星传动的参数优化软件界面

3.2 参数优化的实例

已知一偏心轮推杆行星传动的基本参数为:额定功率  $P=3\text{ KW}$ ,输入转速为  $n=1\ 500\text{ r/min}$ ,传动比  $i=16$ ,输出为同向,试确定其基本结构参数。

将基本参数代入公式计算后,定出偏心轮半径  $R=50\text{ mm}$ ,偏心轮的偏心距  $e=3.5\text{ mm}$ ,内、外滚柱半径  $R_1=7\text{ mm}$ ,推杆长度  $L=24.5\text{ mm}$ ,内齿圈齿数  $Z=15$ 。将这几个基本结构参数值输入软件,然后点击优化按钮,得出优化结果如图 5 所示。

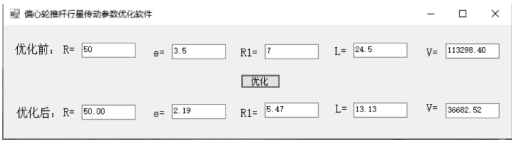


图 5 偏心轮推杆行星传动基本结构参数优化结果

4 结论

根据最后实例验证的结构可以得到如下结论:

(1)已知额定功率  $P$ 、输入转速  $n$  和传动比  $i$ ,按照系统特征参数的计算方法计算出的几个特征参数的值是合理的,由此证明了该计算方法的可行性。

(2)通过软件的优化结果可以看出,软件在优化过程中对偏心轮的偏心距  $e$ 、内、外滚柱半径  $R_1$ 、推杆长度  $L$  等进行了调整,且尺寸都有所减小,并且内齿圈体积有很大幅度的减小。结合相关的理论知识发现,优化后的结构参数使偏心轮推杆行星传动的结构更加的紧凑了,不仅节省了机构的材料,降低了机构的质量,还提高了偏心轮推杆行星传动的传动性能,使其能更好的应用在复杂的工况中。

参考文献

[1] 周有强,胡茂弘,张文照. 少齿差传动的发展概况[J]. 齿轮,1983,67(11):24-27.  
[2] 周有强. 套筒活齿少齿差传动装置[P]. 中国专利: CN8720-9455,1988-02-17.

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0147-07

# 基于蚁群算法的 PID 参数优化

汤 伟<sup>1,3</sup>, 冯晓会<sup>1,3</sup>, 孙振宇<sup>2,3</sup>, 袁志敏<sup>1,3</sup>, 宋 梦<sup>1,3</sup>

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 工业自动化研究所, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对常规整定方法下的 PID 控制器参数整定一般离不开人工经验调整,且难以得到最佳参数的缺点,提出一种基于蚁群算法的 PID 参数整定方法,利用 Ziegler-Nichol 法确定参数的搜索范围,在二次型性能指标下对 PID 控制器的参数进行优化,通过与 Ziegler-Nichol 法、单纯形法的控制效果进行对比,可以得出该整定方法得到的控制系统具有更强的抗干扰能力和鲁棒性.文中还研究了二次型性能指标可调参数对优化结果的影响,MATLAB 仿真结果表明,在二次型性能指标下控制效果更好.

**关键词:**蚁群算法; 二次型性能指标; PID 控制器; 参数优化

**中图分类号:**TP273                      **文献标志码:** A

## Parameters optimization of PID controller based on ant colony algorithm

TANG Wei<sup>1,3</sup>, FENG Xiao-hui<sup>1,3</sup>, SUN Zhen-yu<sup>2,3</sup>, YUAN Zhi-min<sup>1,3</sup>, SONG Meng<sup>1,3</sup>

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Industrial Automation Institute, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:**To solve the problem that the conventional tuning method for the PID controller needs extra adjustments based on human experience and it is difficult to get the best parameters,a PID parameters tuning method based on ant colony algorithm is presented,in which Ziegler-Nichol method tuning is used to determine the search range and the parameters of the PID controller is optimized under the quadratic performance index. Compared with the effects of Ziegler-Nichol method and simplex method,this method shows a stronger anti-jamming ability and robustness. Besides,the influence of the adjustable parameter of the quadratic performance index on the optimization results is studied. The MATLAB simulation results show that the control effect is better under the quadratic performance index.

**Key words:**ant colony algorithm; quadratic performance index; PID controller; parameters optimization

\* 收稿日期:2016-12-11

基金项目:陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2014KCT-15); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2016KTCQ01-35)

作者简介:汤 伟(1971—),男,河南信阳人,教授,博士,研究方向:工业过程高级控制、大时滞过程控制及应用

## 0 引言

PID 控制是目前应用最为广泛的控制策略,以其简单清晰的结构、良好的鲁棒性和广泛的适用范围,深受工业界的青睐,并且日益受到控制理论界的重视<sup>[1]</sup>.然而,PID 控制器控制效果的好坏与其参数整定有很大关系<sup>[2]</sup>.常规的 PID 控制器参数整定的方法很多,概括起来有两大类:一是实验凑凑法,它主要依赖调试经验,方法简单、易于掌握,在工程实际中被广泛采用,但根据参数凑试法得出的控制器参数的控制效果往往并不是很理想,而且手动调整控制器参数找到较优值费时又费力;二是理论计算整定法,它主要是依据系统的数学模型,经过理论计算确定控制器参数,这种方法所得到的计算数据还必须通过工程实际进行调整和修改<sup>[3-5]</sup>.因此利用一种优化算法对控制器参数进行优化是非常必要的<sup>[6]</sup>.

单纯形法 PID 控制器参数整定方法,方法简单,局部搜索能力强,具有超调小过渡平缓的控制效果,但该方法依赖初始值,且得到的结果往往响应速度不够快<sup>[7-9]</sup>.蚁群算法是基于种群的启发式仿生进化算法,该算法采用的正反馈机制与分布式并行计算机制<sup>[10]</sup>,易于与其它方法结合,具有较强的收敛性和鲁棒性,特别适用于组合优化问题的求解<sup>[11]</sup>.本文提出了一种基于蚁群算法的 PID 控制器参数整定方法,利用 Z-N(Ziegler-Nichol)法确定参数的搜索范围,选用二次型性能指标作为目标函数对 PID 控制器参数进行优化,使系统达到最优控制.

## 1 蚁群算法

蚁群算法是一种基于种群的启发式搜索算法,其灵感来源于蚂蚁在寻找食物过程中发现路径的行为,蚂蚁在寻找路径时会在路径上释放出一种特殊的信息素.当它们碰到一个还没有走过的路口时,就随机地挑选一条路径前行并释放信息素.路径越短走过的蚂蚁越多,这种信息素的浓度也就越高.之后蚂蚁选择激素浓度较高路径概率就会相对较大.这样形成一个正反馈.最优路径上的激素浓度越来越大,而其它的路径上激素浓度却会随着时间的流逝而消减,最终整个蚁群会找出最优路径<sup>[12]</sup>.

蚁群算法的核心思想有三条:选择机制,蚂蚁按状态转移概率进行路径选择,信息素越多的路

径,得到的状态转移概率越大,被选择的可能性越高;信息素更新机制,路径越短,信息素增加越快;协作机制,蚂蚁个体之间通过信息素进行信息交流.

## 2 基于蚁群算法的 PID 参数优化

### 2.1 PID 控制原理

PID 控制系统框图如图 1 所示.

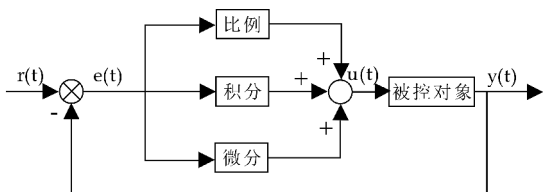


图 1 PID 控制系统框图

在 PID 控制器系统中, $r(t)$ 为输入量, $y(t)$ 为输出量, $u(t)$ 为控制器输出量,PID 控制是按偏差  $e$  的比例、微分和积分的线性组合来控制的一种调节器,可描述为:

$$\Delta u(t) = Kp \left[ e(t) + \frac{1}{Ti} \int_0^t e(t) dt + Td \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (1)$$

式(1)中: $Kp$ 为比例系数, $Ti$ 为积分时间系数, $Td$ 为微分时间系数,进一步可描述为:

$$\Delta u(t) = Kp e(t) + Ki \int_0^t e(t) dt + Kd \frac{de(t)}{dt} \quad (2)$$

式(2)中: $Ki = Kp/Ti$ 为积分系数, $Kd = Kp \cdot Td$ ,上式中有  $Kp$ 、 $Ki$  和  $Kd$  3 个参数需要确定,使得决定控制系统特性的某一性能指标达到最佳.

二次型性能指标体现了工程实际问题中提出控制效果和控制能量的性能指标要求,目的在于用不大的控制,来保持较小的误差,以达到能量和误差综合最优.本文构建式(3)的二次型性能指标作为蚁群算法的目标函数<sup>[13]</sup>,式中  $\int_0^t e^2(t) dt$  项表示在系统控制过程中,对系统动态跟踪误差平方和的积分要求,是系统在控制过程中的动态跟踪误差的总度量,反映了系统的控制效果,而对于  $\int_0^t \rho \Delta u^2(t) dt$  项,由于控制信号的大小往往正比于作用力或力矩,所以该项定量地刻画了在整个控制过程中所消耗的控制能量.因此通过蚁群算法寻找到式(3)的一个极小值,即可使得系统终端误差、控制过程中的偏差和控制能量综合起来比较小,达到最优控制.

$$J = \int_0^t e^2(t) + \rho \Delta u^2(t) dt \quad (3)$$

式(3)中: $\rho$ 为可调参数,一般取值范围为 $[0, 1]$ 。

## 2.2 基于蚁群算法的PID参数寻优

蚁群算法优化PID参数就是寻找 $Kp$ 、 $Ki$ 、 $Kd$ 的最优值,把 $Kp$ 、 $Ki$ 、 $Kd$ 作为一个组合,蚂蚁在搜索空间中在信息素的指引下不断调整路径,最终找到最优的路径,最优路径所对应数值即为PID控制器的最优参数。基于蚁群算法的PID控制系统框图如图2所示。

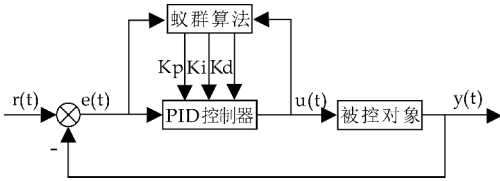


图2 基于蚁群算法的PID控制系统框图

### 2.2.1 节点和路径的建立<sup>[14]</sup>

实现蚂蚁的寻优过程就要建立蚂蚁寻优所需的节点与路径。假设 $Kp$ 、 $Ki$ 、 $Kd$ 均有4位小数,则各需要5个数字来表示,共需15个数字,根据Z-N法得到的参数值确定 $Kp$ 、 $Ki$ 、 $Kd$ 小数点前1位,小数点后4位,每位数值的取值范围均为 $[0, 9]$ ,体现在OXY平面上如图3所示。其中横坐标为 $Kp$ 、 $Ki$ 、 $Kd$ 所需的15位数字,纵坐标为每位数字可能对应的数值,15条等间距且垂直于X轴的线段 $a_i$  ( $i=1\sim 15$ )与9条等间距且垂直于Y轴的线段的交点构成所需节点,用符号 $C(x_i, y_{a_i})$ 表示一个节点。

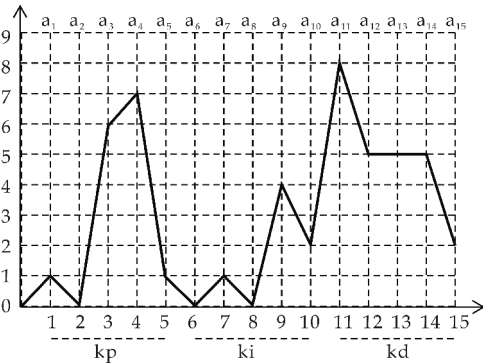


图3 节点和路径示意图

假如蚂蚁 $k$ 从原点出发,当它爬行到 $a_i$ 线段上任意一点时,完成一次循环,蚂蚁的爬行路径可以表示为:

$$\begin{aligned} & \text{原点} \rightarrow C(x_1, y_{a_1}) \rightarrow C(x_2, y_{a_2}) \rightarrow C(x_3, y_{a_3}) \\ & \rightarrow C(x_4, y_{a_4}) \rightarrow C(x_5, y_{a_5}) \rightarrow C(x_6, y_{a_6}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \rightarrow C(x_7, y_{a_7}) \rightarrow C(x_8, y_{a_8}) \rightarrow C(x_9, y_{a_9}) \\ & \rightarrow C(x_{10}, y_{a_{10}}) \rightarrow C(x_{11}, y_{a_{11}}) \rightarrow C(x_{12}, y_{a_{12}}) \\ & \rightarrow C(x_{13}, y_{a_{13}}) \rightarrow C(x_{14}, y_{a_{14}}) \rightarrow C(x_{15}, y_{a_{15}}) \end{aligned}$$

其中节点 $C(x_i, y_{a_i})$ 在线段 $a_i$ 上,该路径表示的 $Kp$ 、 $Ki$ 、 $Kd$ 的值为:

$$\begin{cases} Kp = y_{a_{1k}} + y_{a_{2k}} \times 10^{-1} + y_{a_{3k}} \times 10^{-2} + y_{a_{4k}} \times 10^{-3} + y_{a_{5k}} \times 10^{-4} \\ Ki = y_{a_{6k}} + y_{a_{7k}} \times 10^{-1} + y_{a_{8k}} \times 10^{-2} + y_{a_{9k}} \times 10^{-3} + y_{a_{10k}} \times 10^{-4} \\ Kd = y_{a_{11k}} + y_{a_{12k}} \times 10^{-1} + y_{a_{13k}} \times 10^{-2} + y_{a_{14k}} \times 10^{-3} + y_{a_{15k}} \times 10^{-4} \end{cases} \quad (4)$$

在实际设置各节点的过程中,可以利用Z-N法整定出的 $Kp^*$ 、 $Ki^*$ 、 $Kd^*$ 按式(5)<sup>[15]</sup>确定蚂蚁实际搜索的范围,使蚂蚁在有可能出现最优解的范围内进行搜索,加快蚁群算法的收敛速度。

$$\begin{cases} (1-\epsilon)Kp^* \leq Kp \leq (1+\epsilon)Kp^* \\ (1-\epsilon)Ki^* \leq Ki \leq (1+\epsilon)Ki^* \\ (1-\epsilon)Kd^* \leq Kd \leq (1+\epsilon)Kd^* \end{cases} \quad (5)$$

式(5)中: $\epsilon$ 为 $[0, 1]$ 内选定的某一数值。

### 2.2.2 路径选择与信息素更新

蚂蚁在搜索空间中在信息素的指引下不断选择并调整路径,恰当的状态转移概率计算方法与信息素更新方法在很大程度上决定着算法性能的优劣。

(1)本文中蚂蚁的状态转移概率按式(6)计算

$$P(x_i, y_{a_i}, t) = \frac{\tau(x_i, y_{a_i}, t)^a \eta(x_i, y_{a_i}, t)^\beta}{\sum_{y_{a_i}=0}^9 \tau(x_i, y_{a_i}, t)^a \eta(x_i, y_{a_i}, t)^\beta} \quad (6)$$

式(6)中: $t$ 为当前时刻, $\tau(x_i, y_{a_i}, t)$ 为 $t$ 时刻节点 $C(x_i, y_{a_i})$ 上遗留的信息素, $\eta(x_i, y_{a_i}, t)$ 为 $t$ 时刻节点 $C(x_i, y_{a_i})$ 上信息能见度,按式(7)确定, $\alpha$ 为遗留信息量的重要程度, $\beta$ 为启发信息的重要程度。

$$\eta(x_i, y_{a_i}, t) = \eta(x_i, y_{a_i}, t) + \Delta \eta(x_i, y_{a_i}, t) \quad (7)$$

式(7)中: $\Delta \eta(x_i, y_{a_i}, t)$ 为 $t$ 时刻节点 $C(x_i, y_{a_i})$ 上信息能见度的变化量,按式(8)确定。

$$\Delta \eta(x_i, y_{a_i}, t) = \frac{10 - |y_{a_i} - y_{a_i}^{best}|}{10} \quad (8)$$

式(8)中: $y_{a_i}^{best}$ 为当前最优路径对应的各节点纵坐标。

(2)节点信息素更新按式(9)确定

$$\tau(x_n, y_{a_n}, t) = (1-\gamma)\tau(x_n, y_{a_n}, t) + \Delta \tau(x_n, y_{a_n}, t) \quad (9)$$

式(9)中: $\gamma$ 为信息素挥发系数, $\Delta \tau(x_n, y_{a_n}, t)$ 为 $t$ 时刻节点 $C(x_i, y_{a_i})$ 上的信息素的总变化量,按式(10)确定。

$$\Delta \tau(x_n, y_n, t) = \sum_{x_i=1}^{x_n} \Delta \tau(x_i, y_i, t) \tag{10}$$

式(10)中: $\Delta \tau(x_i, y_{a_i}, t)$ 为每只蚂蚁爬过后节点  $C(x_i, y_{a_i})$  上的信息素的变化量,按式(11)确定.

$$\Delta \tau(x_i, y_{a_i}, t) = \frac{Q}{|y_{a_i} - y_{a_i}^{best}| + 1} \tag{11}$$

式(11)中: $Q$  为信息素强度.

2.2.3 基于蚁群算法的 PID 参数优化步骤

(1)初始化

①生成节点矩阵,设置蚁群规模  $m$ ,遗留信息素的重要程度  $\alpha$ ,启发信息的重要程度  $\beta$ ,信息素挥发系数  $\gamma$ ,信息素强度  $Q$ ,最大迭代次数  $NC\_max$ ;

②设置遗留信息素  $\tau$  和信息素能见度  $\eta$  为常量;

(2)寻优

①将蚂蚁放在原点,开始爬行,按式(6)计算待访问的各节点的状态转移概率  $P$ ;

②rand 生成  $[0, 1]$  内的随机数,寻找状态转移概率大于该随机数的节点,选择第一个作为下一个爬行的节点;

③当蚂蚁爬过  $a_i$  线段上任意一点时,完成一次循环,记录爬过的节点的纵坐标;

④当全部蚂蚁完成一次爬行,按式(4)计算  $Kp, Ki, Kd$ ,并赋给 PID 控制器;

⑤运行控制系统模型,得到目标函数值,并返回,记录本次最优结果;

(3)按式(9)更新信息素,  $NC = NC + 1$ ;

(4)进入下一次循环直到到达  $NC\_max$ ,输出最优  $Kp, Ki, Kd$ ,具体程序流程图如图 4 所示.

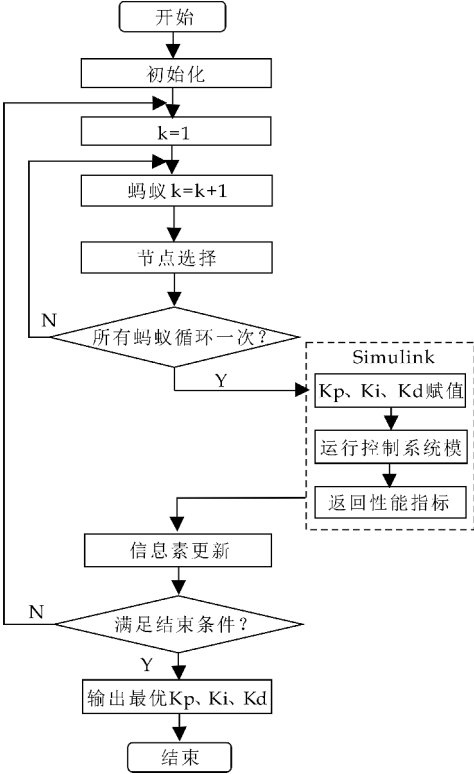


图 4 程序流程图

3 仿真结果分析

在 MATLAB 中进行仿真实验,在 Simulink 中建立 PID 控制系统模型,运行蚁群算法  $m$  文件调用 PID 控制系统模型,给  $Kp, Ki, Kd$  赋值,运行 PID 控制系统模型并返回目标函数值,为蚁群算法判断当前结果的优劣提供依据,从而寻找最优结果.采用二次型性能指标的 PID 控制系统模型如图 5 所示.

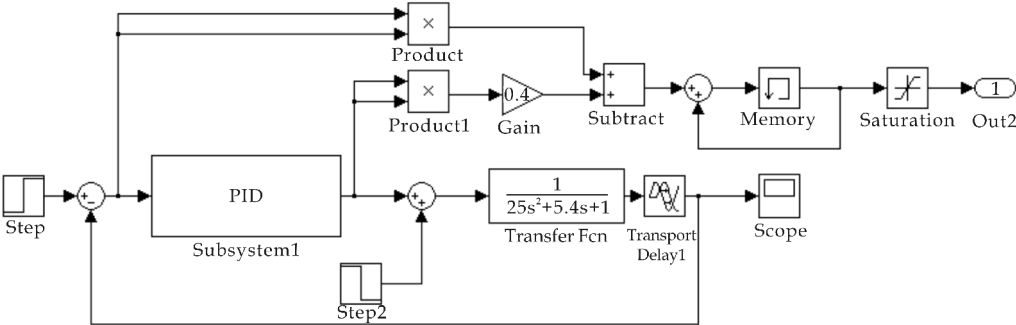


图 5 PID 控制系统模型

(1)在控制工程中二阶系统极为普遍,而且不少高阶系统的特性在一定条件下可用二阶系统的特征来表征,所以选取二阶系统作为被控对象具有较大的实际意义.本文选取的带有时滞环节的二阶系统为被控对象,该系统阻尼系数  $\zeta = 0.54$ ,自然

振荡频率  $\omega_n = 0.2$ ,为欠阻尼二阶系统,在单位阶跃信号下,系统响应表现为衰减振荡,超调量为 30%,调节时间约为 250 s.

$$\frac{0.04}{s^2 + 0.216s + 0.04} e^{-2s}$$

为了验证本文提出的蚁群算法的优越性,本文

将该优化方法的结果与 Z-N 法、单纯形法的控制效果进行对比分析. 利用 Z-N 法得到的 PID 控制参数为  $Kp=1.768\ 9$ ,  $Ki=0.202\ 1$ ,  $Kd=3.715\ 5$ , 利用单纯形法得到的 PID 控制参数为  $Kp=0.835\ 0$ ,  $Ki=0.129\ 2$ ,  $Kd=8.787\ 0$ <sup>[16]</sup>. 对于蚁群算法时, 设置各参数为:  $m=10$ ,  $NC\_max=20$ ,  $\alpha=1$ ,  $\beta=1.5$ ,  $\gamma=0.1$ ,  $Q=10$ ,  $\rho=0.4$ ,  $\epsilon=0.5$ . 在第 2 s 给定一阶跃为 1 的输入信号, 使整个系统运行, 并在 110 s 加入幅值为 0.2 扰动, 得到的最优控制参数为  $Kp=1.107\ 4$ ,  $Ki=0.119\ 3$ ,  $Kd=7.130\ 5$ . 系统响应曲线如图 6 所示.

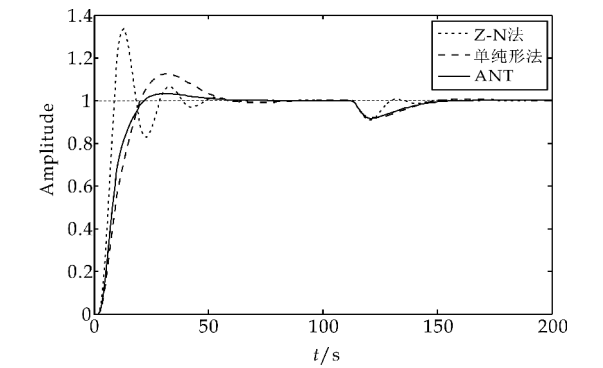


图 6 系统响应曲线图

三种方法的系统动态性能参数和系统抗扰性能参数如表 1 和表 2 所示.

表 1 系统阶跃响应性能分析

参数指标	$\delta/\%$	$t_s/s$	$t_r/s$	$N/\text{次}$
Z-N 法	33.4	76.5	5.0	2.5
单纯形法	12.4	92.5	12.5	0.5
蚁群算法	3.1	65.5	11.5	0.5

表 2 系统抗扰性能分析

参数指标	$t_v/s$	$\Delta y$
Z-N 法	55.5	0.092 0
单纯形法	73.5	0.085 7
蚁群算法	49.5	0.080 8

表 1 中列出超调量  $\delta$ 、调整时间  $t_s$ 、上升时间  $t_r$  以及震荡次数  $N$ , 表 2 列出了系统扰动调节时间  $t_v$  和系统的动态降落  $\Delta y$ . 由表中数据可以看出利用 Z-N 法得到的 PID 控制系统响应最快, 但却出现了极大的超调量和强烈的波动, 利用单纯形优化方法得到的 PID 控制系统相比于 Z-N 法, 有较小的超调量和动态降落, 且过渡平稳, 控制效果较好, 但上升时间、调整时间以及扰动调节时间均变长, 而利用蚁群算法得到的 PID 控制系统不仅阶跃响应上升和扰动响应速度快, 而且超调量明显减少且过渡平稳, 体现出更快的响应速度与更好的抗干扰性.

(2) 为了保证控制系统的效果, 改变系统模型

的部分参数, 分别取  $\zeta=0.76$ ,  $\omega_n=0.2$  和  $\zeta=0.25$ ,  $\omega_n=0.2$  比较三种方法在模型失配的情况下的适应能力. 仿真效果如图 7 和图 8 所示.

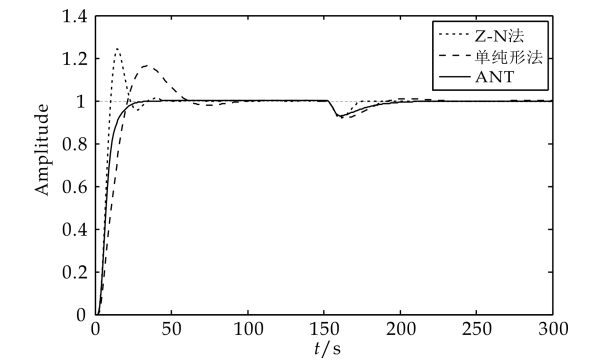


图 7 模型失配  $\zeta=0.76$  时系统响应曲线图

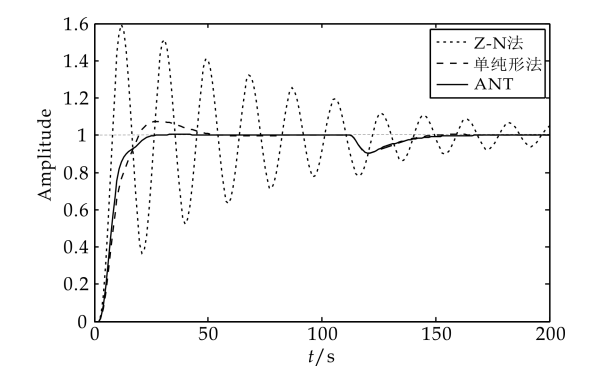


图 8 模型失配  $\zeta=0.25$  时系统响应曲线图

由图 7 可以看出, 当阻尼系数增加时单纯形法的控制效果略有下降, 出现了轻微波动, 同时超调量也变大, 而 Z-N 法和蚁群算法的控制效果变好, 但 Z-N 法得到的 PID 控制系统仍存在较大超调量, 调节时间长, 蚁群算法得到的 PID 控制系统超调量为 0, 响应速度也变快, 控制效果更好.

由图 8 可以看出, 当阻尼系数减小时, Z-N 法得到的 PID 控制系统出现了剧烈震荡, 相比之下单纯形法得到的 PID 控制系统和蚁群算法得到的 PID 控制系统超调量只是略微增加, 调节时间稍有变长, 但单纯形优化方法得到的 PID 控制系统出现轻微的波动, 蚁群算法得到的 PID 控制系统调整时间短、超调小、过渡平稳, 控制效果更好. 因此, 蚁群算法得到的 PID 控制系统体现出更好的鲁棒性.

(3) 为了研究基于蚁群算法的 PID 参数优化方法的适应范围, 选取带有滞后环节的一阶系统作为被控对象进行仿真实验:

$$\frac{1}{8s+1}e^{-\tau s}$$

取  $\tau=2$  和  $\tau=5$ , 分别构成小时滞系统和大时滞系统, 其仿真效果如图 9 和图 10 所示.

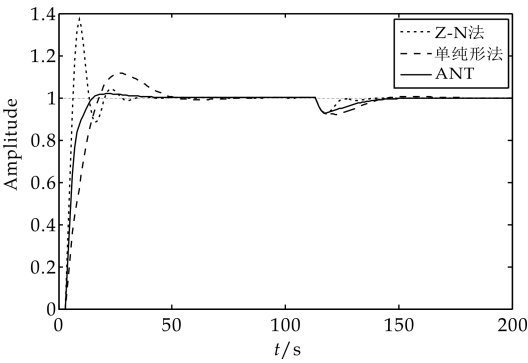


图 9 一阶小时滞系统响应曲线图

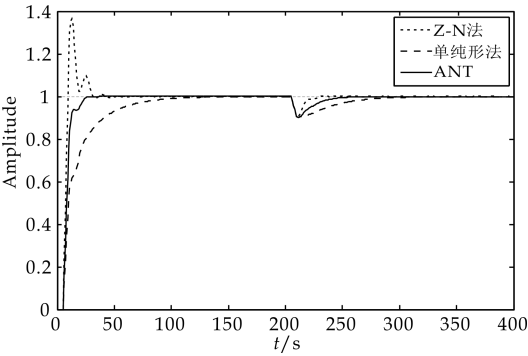


图 10 一阶大时滞系统响应曲线图

从图 9 可以看出,对于小时滞系统,由蚁群算法得到的 PID 控制系统超调量小,响应迅速,过渡平稳,

具有更好的控制效果;由图 10 可以看出,对于大时滞系统三种方法的控制效果都不是很理想,但三者之中蚁群算法得到的 PID 控制系统仍具有最好的控制效果。

通过以上的比较,从响应性、抗干扰性、鲁棒性和适应性这几个方面的比较可以得出结论,蚁群算法得到的 PID 控制系统具有更好的性能。

(4)为了研究二次型性能指标常数  $\rho$  对优化结果的影响,以二阶系统为被控对象,令  $\rho$  值分别为 0,0.2,0.4,0.6,0.8,1,利用蚁群算法得到对应的最优 PID 控制参数,进而得到系统响应曲线如图 11 所示,图中  $\rho$  表示为 rou。

由图 11 可以看出,当  $\rho=0$ ,即忽略控制信号影响时,系统阶跃响应最快,响应曲线峰值和超调量均最大,震荡严重.随着  $\rho$  的增加,系统阶跃响应变慢,调节时间变长,响应曲线峰值和超调量逐渐减小,但当  $\rho$  到某个值时,系统响应曲线峰值和超调量均逐渐增大,再次出现轻微震荡现象,对于该被控对象  $\rho$  在  $[0.2,0.4]$  的范围内取值可以得到较好的控制效果.所以控制信号以合适的比重对系统产生作用时,系统有最好的性能,比重过大或者过小,都难以取得好的控制效果。

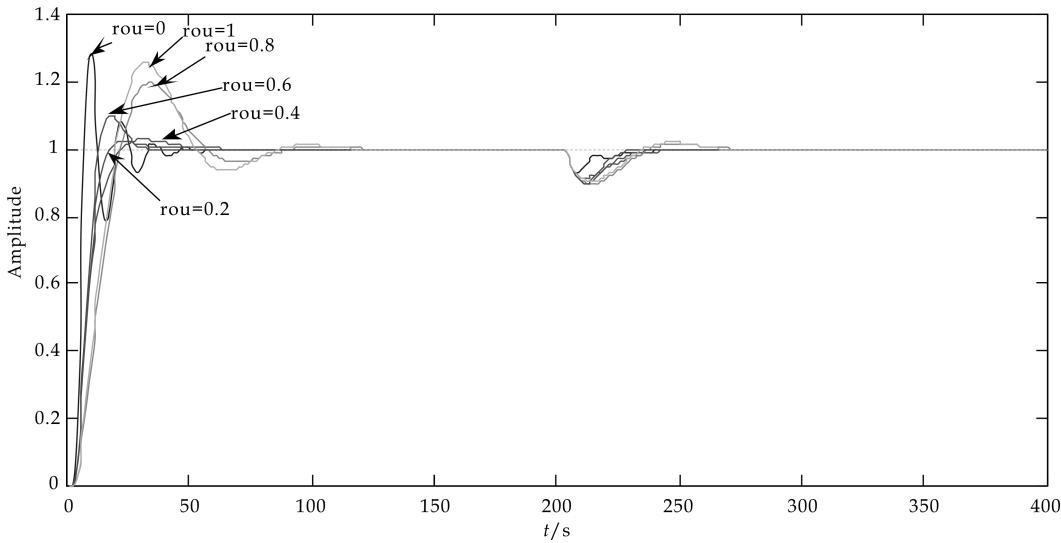


图 11 不同  $\rho$  值下的系统响应曲线图

4 结论

本文提出的基于蚁群算法的 PID 参数整定方法,充分利用了 Z-N 法的内核,可以快速准确地找到 PID 控制器的最佳参数,从响应性、抗干扰性、鲁棒性和适应性这几个方面的比较可以得出结论,蚁群算法得到的 PID 控制系统具有更好的性能,

该整定方法为 PID 控制器参数的人工经验调整提供了一种有效的替代方法.对二次型性能指标可调参数  $\rho$  对优化结果影响的研究得出采用蚁群算法优化后的结果的好坏,除了取决于算法本身外,还取决于所选用的性能指标,合适的性能指标有利于找到更适合工程应用的最优解。

参考文献

[1] 杨 智,朱海锋,黄以华,等. PID 控制器设计与参数整定方法综述[J]. 化工自动化及仪表,2005,32(5):1-7.

[2] 王 伟,张晶涛,柴天佑,等. PID 参数先进整定方法综述[J]. 自动化学报,2000,26(3):347-355.

[3] 魏 韩,梅生伟,张雪敏,等. 先进控制理论在电力系统中的应用综述及展望[J]. 电力系统保护与控制,2013,41(12):143-153.

[4] 杨 智. 工业自整定 PID 调节器关键设计技术综述[J]. 化工自动化及仪表,2000,27(2):5-10.

[5] 李军军,吴燕翔,甘世红,等. 基于梯度 PSO 算法的 PID 参数整定[J]. 科学技术与工程,2009,9(9):2 463-2 467.

[6] Comions P, Munro N. PID controller tuning methods and design to specification[J]. IEE Proceedings Control Theory and Applications,2002,149(1):46-53.

[7] 朱学贵,王 毅,咎建明,等. 基于单纯形法的神经元 PID 控制器学习参数优化[J]. 系统仿真学报,2006,18(11):3 030-3 033,3 037.

[8] 张 磊. 基于单纯形法的 PID 控制器的最优设计[J]. 信息与控制,2004,33(3):376-379.

[9] 刘晓谦,王 勇,穆顺勇,等. 基于单纯形法的 PID 控制器参数优化设计[J]. 计算机仿真,2004,21(11):191-193,227.

[10] 石 钊,葛连升. 一种解多 QoS 约束组播问题的改进蚁群算法[J]. 山东大学学报(理学版),2007,42(9):41-45.

[11] 吴 斌,史忠植. 一种基于蚁群算法的 TSP 问题分段求解算法[J]. 计算机学报,2001,24(12):1 328-1 333.

[12] 段海滨. 蚁群算法原理及其应用[M]. 北京:科学出版社,2005.

[13] 刘长良,马增辉,开平安,等. 基于间隙度量和二次型优化的电站主汽温控制[J]. 中国电机工程学报,2014,34(32):5 771-5 778.

[14] 李 静,刘 学,赵 健,等. 基于蚁群寻优的汽车牵引力 PID 控制参数整定[J]. 吉林大学学报(工学版),2008,38(4):769-772.

[15] 詹士昌,吴 俊. 基于蚁群算法的 PID 参数优化设计[J]. 测控技术,2004,23(1):69-71,75.

[16] 王 伟,于军琪. 基于单纯形法的最优 PID 控制器设计[J]. 装备制造技术,2009(6):77-78,141.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 146 页)

[3] 李瑰贤,杨伟君,顾晓华. 滚柱活齿传动受力分析的研究[J]. 机械设计,2002,20(1):18-20.

[4] 曲继方. 摆动活齿减速机[P]. 中国专利:CN90222527,1991-04-24.

[5] 陈兵奎. 凸轮活齿行星传动装置[P]. 中国专利:CN9911472-9,1999-09-08.

[6] 陶栋材. 偏心轮推杆行星传动设计理论[M]. 北京:机械工业出版社,2010.

[7] 李勇进,刘金伟,刘 刚. 活齿传动分类方法及结构改进新思路的探索[J]. 机械,2007,34(9):70-73.

[8] 陶栋材,高英武,全腊珍,等. 偏心轮推杆行星传动的传动原理研究[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版),2000,26(4):314-317.

[9] 陶栋材,卢月娥,尹 红,等. 偏心轮推杆行星传动内齿圈及其结构特性研究[J]. 农业工程学报,2000,16(6):18-21.

[10] 李瑰贤,杨伟君,顾晓华. 滚柱活齿传动的啮合理论及齿廓接触数值仿真[J]. 哈尔滨理工大学学报,2001,6(4):28-31.

[11] 曲继方. 活齿传动理论[M]. 北京:机械工业出版社,1993.

[12] 阳 林,吴黎明,李定华. 推杆活齿减速机系统特征参数优化与 CAD/CAM[J]. 机电工程,1998(3):9-12.

[13] 段海燕. 偏心轮推杆行星传动优化设计及动力学仿真研究[D]. 长沙:湖南农业大学,2010.

[14] 徐芝纶. 弹性力学[M]. 北京:高等教育出版社,1982.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0154-04

# 改进粒子群神经网络在发射机控制器故障诊断中的应用

党宏社, 刘芳芳, 张 超

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对发射机控制器故障诊断效率低且定位不准确的问题,采用改进粒子群优化的神经网络及专家系统相结合的故障诊断方法对发射机控制器进行故障诊断.对三块控制板电路正常及故障时所对应的采集数据分别构造网络进行训练,为了提高神经网络训练速度和精度,利用改进的粒子群对其进行优化.仿真结果表明,该故障诊断方法可以较好的对发射机控制器进行故障诊断,为发射机控制器故障诊断提供便利.

**关键词:**神经网络;改进粒子群;故障诊断;专家系统

**中图分类号:**TP18 **文献标志码:**A

## Application of neural network with improved particle swarm optimization algorithm in the transmitter controller fault diagnosis

DANG Hong-she, LIU Fang-fang, ZHANG Chao

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

**Abstract:**To solve the problems of low efficiency and inaccurate positioning for transmitter controller fault diagnosis,an improved particle swarm optimization neural network and expert system fault diagnosis method are used in the fault diagnosis of transmitter controller. Collected three panel circuit of the normal and fault data structure network training respectively,in order to improve the neural network training speed and precision,using improved particle swarm optimization to it. The simulation results show that the fault diagnosis method can diagnose the transmitter controller fault well,provide convenience for the transmitter controller fault diagnosis.

**Key words:**neural network; improved particle swarm algorithm; fault diagnosis; expert system

## 0 引言

广播是重要的通讯工具,尤其在遇到网络、电力中断等灾害时,广播的重要性尤为突出.广播发

射机是一种电台用于将节目信号进行放大、调制并通过无线电波发射出去的设备,发射机控制器作为发射机的重要监控装置,对发射机的正常运行起着关键性的作用.随着电子技术的快速发展,电子设

\* 收稿日期:2017-01-03

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,博士生导师,研究方向:工业智能控制、多源信息融合、数字图像处理

备的复杂度越来越高,当设备出现故障时难以及时的对故障进行诊断,无法及时排除故障,容易造成巨大的经济损失<sup>[1-5]</sup>. 因此,研究电子设备的故障诊断技术显得尤为重要,近年来关于故障诊断技术的研究得到了极速的发展,已经涉及到人们生活的方方面面<sup>[6-9]</sup>.

发射机控制器由三块控制板组成,目前对于控制器的故障诊断主要是以人工为主,效率低且故障定位不准,本文针对人工诊断效率低且定位不准的问题,将基于改进粒子群神经网络算法应用到发射机控制器故障诊断中,神经网络具有较强的自学习、自适应特性,经过对网络的训练,以及改进粒子群算法对神经网络的权值和阈值的优化,可以提高网络的训练速度及精度,且结合专家系统的优势可以实现对发射机控制器故障及时准确的诊断<sup>[10]</sup>. 控制器出现故障时,专家根据经验选择故障范围,利用训练好的对应的神经网络进行诊断,且输出诊断结果. 然后利用专家系统强大的推理能力采用分区推理策略进行推理,输出故障诊断结果. 仿真实验表明,该方法可以简单有效的实现发射机控制器的故障诊断.

1 故障诊断系统组成

故障诊断系统组成如图 1 所示. 系统中人机交互界面提供良好的界面,由于神经网络具有自适应自学习的能力,借助其优势,将知识的获取及更新由神经网络来实现,将神经网络优化后的权值和阈值作为专家系统的知识库进行存储,推理机则根据知识库中的知识依据推理策略进行推理并将结果送入人机交互界面显示,综合数据库对诊断的结果数据以及历史数据进行存储.

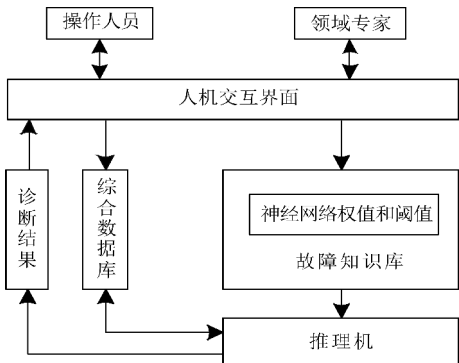


图 1 改进神经网络故障诊断专家系统

整体诊断思路为:根据故障现象,由专家经验判断大致故障范围,在主控板还是子控板,再根据

测量的数据输入到对应的训练好神经网络进行诊断,且将诊断结果输出到人机界面.

2 改进粒子群算法

2.1 基本粒子群算法

BP 神经网络在训练时候收敛速度慢,易陷入局部最优,不能达到很好的训练效果<sup>[11]</sup>,为了克服这些不足,利用粒子群的收敛快,优化能力强的特点对 BP 神经网络进行优化. 粒子群算法就是模拟一群鸟寻找食物的过程,每个鸟就是 PSO 中的粒子,也就是我们要求解问题的可能解,这些鸟在寻找食物的过程中,不停改变自己在空中飞行的位置与速度,通过追随当前搜索到的最优值来寻找全局最优,整个搜索过程中涉及到两个极值,个体极值  $pbest$  和全局极值  $gbest$ <sup>[12]</sup>. 粒子在找到这两个极值后,根据式(1)和式(2)来更新他们所在的速度和位置<sup>[13]</sup>.

$$V_i^{k+1} = \omega V_i^k + c_1 r_1 (pbest_i^k - X_i^k) + c_2 r_2 (gbest^k - X_i^k) \tag{1}$$

$$X_{id}^{k+1} = X_{id}^k + V_{id}^{k+1} \tag{2}$$

式(1)、(2)中: $X_i$  和  $V_i$  分别代表为第  $i$  个粒子的位置和速度; $i=1,2,\dots,M$ ,  $M$  是该群体中粒子的总数; $\omega$  为惯性权重; $k$  为当前迭代次数; $r_1$ 、 $r_2$  是介于(0,1)之间的随机数; $c_1$  和  $c_2$  是学习因子,为非负常数;在每一维,粒子都有一个最大限制速度  $V_{max}$ ,如果某一维的速度超过设定的  $V_{max}$ ,那么这一维的速度就被限定为  $V_{max}$ ,为防止粒子盲目搜索,一般建议将其位置和速度限制在一定的区间  $[-X_{max}, X_{max}]$ 、 $[-V_{max}, V_{max}]$ <sup>[14]</sup>.

2.2 改进粒子群算法

如果粒子在寻找位置中找到的不是最优,容易陷入局部最优,无法对其他区域进行搜索,会降低对 BP 网络的优化效果,因此,为了防止这种现象的发生,可以有两方面的改进.

(1)引入遗传变异因子.

借鉴遗传算法的种群变异,防止粒子群在没有完全进行搜索前达到极值,可以使粒子每次更新后重新初始化,拓宽了粒子的搜索范围,尽可能达到全局最优<sup>[15]</sup>. 假定选择其中一个粒子的基因为  $G_{ij}$  进行变异,方法如式(3)所示.

$$G_{ij} = \begin{cases} G_{ij} + (G_{ij} - A_{max})f(g) & r \geq 0.5 \\ G_{ij} + (A_{min} - G_{ij})f(g) & r < 0.5 \end{cases} \tag{3}$$

式(3)中:  $f(g)=\text{rand}(1-g/g_{\max})$ ,  $g, g_{\max}$  分别是当前和最大迭代次数;  $A_{\max}, A_{\min}$  分别是  $G_{ij}$  的上界和下界;  $r$  是  $[0,1]$  间随机数.

(2)引入收敛因子.

Suganthan 的实验表明:  $c_1$  和  $c_2$  为常数时可以得到较好的解,但不一定必须等于 2. Clerc 引入收敛因子(constriction factor)  $K$  来保证收敛性.

$$V_i^{k+1}=k[V_i^k+\varphi_1r_1(pb\text{es}_i^kt-X_i^k)+\varphi_2r_2(g\text{bes}_i^kt-X_i^k)]$$

(4)

式(4)中:  $K=\frac{2}{|2-\varphi-\sqrt{\varphi^2-4\varphi}|}$   $\varphi=\varphi_1+\varphi_2$   $\varphi>4$ .

通常取  $\varphi$  为 4.1, 则  $K=0.729$ . 实验表明, 与使用惯性权重的 PSO 算法相比, 使用收敛因子的 PSO 有更快的收敛速度.

改进粒子群优化神经网络实现步骤如图 2 所示.

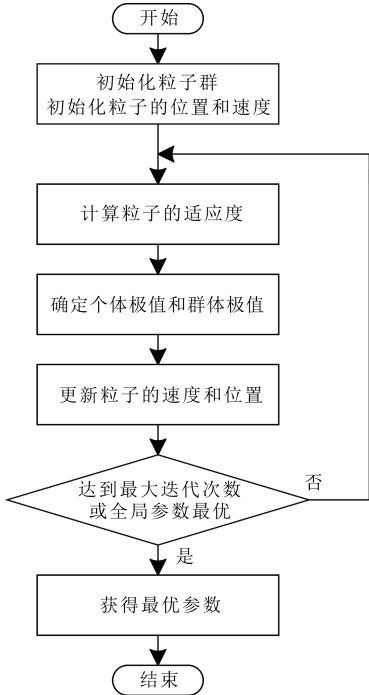


图 2 改进粒子群优化步骤流程图

实现步骤中为了得到最小均方差和, 选择适应度函数为<sup>[16]</sup>:

$$fitness=\frac{1}{N}\sum_{i=1}^N(O_i-d_i)^2$$

(5)

式(5)中:  $N$  为训练样本数;  $O_i$  为第  $i$  个样本的网络实际输出值;  $d_i$  为第  $i$  个样本的期望输出值.

根据式(5)计算种群中粒子在 BP 神经网络训练样本下的适应度, 网络激励函数为 sigmoid.

3 控制器故障诊断模型的实现

发射机控制器包含三块电路板, 分别是主控板, 电源控制板, 功放控制板, 这里以电源控制板中继电器驱动电路为例进行诊断, 分别采集电路中各器件在正常及其故障时的有效点电压或电流, 并且将采集到的数据进行归一化处理, 然后作为神经网络的输入特征向量进行训练. 训练完成以后则可以选择数据进行测试, 进而实现对故障的诊断. 改进粒子群神经网络应用于发射机控制器故障诊断中的过程如图 3 所示.

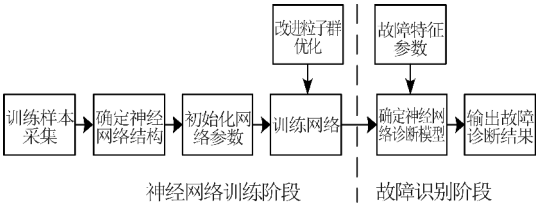


图 3 故障诊断过程图

3.1 模型训练

首先, 进行故障特征参数提取. 继电器驱动电路如图 4 所示.

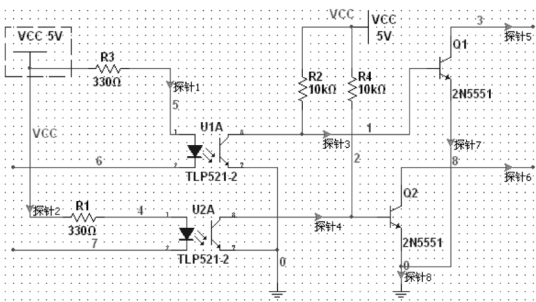


图 4 继电器驱动电路图

本文利用 multisim 来对电源控制板中继电器驱动电路进行故障诊断仿真分析, 在电路中有有效检测点, 根据各器件不同状态所响应的电压和电流数值的变化来提取特征数据, 进而将提取的特征向量在神经网络中进行训练. 采集到的部分数据如表 1 所示.

表 1 各器件测试点电压及电流

状态	探针 1	探针 2	探针 3	探针 4	探针 5	探针 6	探针 7	探针 8
正常	5 V	24.9 pA	710 mV	710 mV	7.11 mV	7.11 mV	429 uA	858 uA
R1 故障	5 V	954 nA	710 mV	710 mV	7.11 mV	7.11 mV	429 uA	858 uA
R2 故障	5 V	24.9 pA	5.17 uV	710 mV	399 nV	7.11 mV	0 A	429 uA
R3 故障	0 V	24.9 pA	710 mV	710 mV	7.11 mV	7.11 mV	429 uA	858 uA
R4 故障	5 V	24.9 pA	710 mV	5.17 uV	7.11 mV	399 nV	429 uA	429 uA
U1A 故障	922 mV	24.9 pA	710 mV	922 mV	7.92 mV	399 nV	12.8 mA	12.8 mA
U2A 故障	5 V	12.4 mA	710 mV	917 mV	7.11 mV	7.90 mV	429 uA	12.8 mA
Q1 故障	5 V	24.9 pA	0 V	5.17 uV	0 V	399 nV	500 uA	500 uA
Q2 故障	5 V	24.9 pA	710 mV	5.17 uV	7.11 mV	399 nV	429 uA	429 uA

其次, 确定神经网络结构. 所建立的故障诊断模型结构共有 3 层, 分别为输入层、隐含层和输出

层。

(1)确定输入层. 将表 1 的数据通过归一化处理, 组成输入特征向量  $T$ 。

(2)确定隐含层. 对于隐含层数目的确定, 目前还没有确切的标准来确定隐含层节点数, 隐含层节点数选取的过多过少都会使网络训练不能达到最优, 针对这个问题, 目前有两个公式可以参考<sup>[17]</sup>:

- ① $n_1 = \sqrt{n+m} + a$ , 其中  $n_1$  为隐含层单元数,  $n$  为输入单元数,  $m$  为输出单元数,  $a$  为  $[1, 10]$  之间的常数。
- ② $n_1 = \log_2 n$ , 其中  $n_1$  为隐含层单元数,  $n$  为输入单元数。

本文所设计的 BP 神经网络模型有 9 个输入节点和 8 个输出节点, 经过多次试验, 隐含层节点确定为 13。

(3)对检测的设备及器件输出状态进行编码, 定义期望输出如表 2 所示。

表 2 故障诊断模型输出层定义

序号	故障类型	输出向量
1	无故障	0 0 0 0 0 0 0 0
2	R1 故障	1 0 0 0 0 0 0 0
3	R2 故障	0 1 0 0 0 0 0 0
4	R3 故障	0 0 1 0 0 0 0 0
5	R4 故障	0 0 0 1 0 0 0 0
6	U1A 故障	0 0 0 0 1 0 0 0
7	U2A 故障	0 0 0 0 0 1 0 0
8	Q1 故障	0 0 0 0 0 0 1 0
9	Q2 故障	0 0 0 0 0 0 0 1

最后, 仿真分析. 在 Matlab 中编程实现改进粒子群的神经网络训练, 共采集到发射机控制器的三块电路板各自对应的数据 50 组, 将采集到的 41 组作为训练数据, 而剩下的 9 组则作为测试网络数据使用. 训练中, 粒子群的粒子数为 20, 最大允许迭

代次数 2 000, 加速常数  $c_1 = c_2 = 1.494\ 45$ , 最小误差设定为  $10^{-3}$ . 经过训练, 由图 5 可以看出, 改进的粒子群既有较快的收敛速度且没有快速陷入局部最优, 扩大了搜索范围, 提高了神经网络的训练性能。

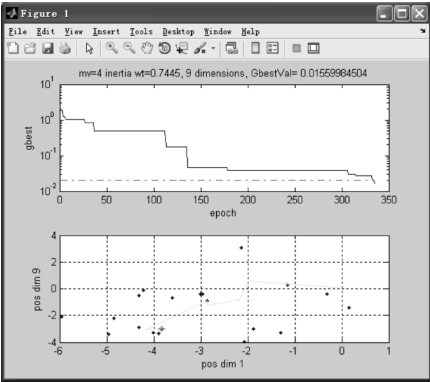


图 5 改进粒子群训练图

3.2 控制器故障推理

神经网络训练完成后即可用于发射机控制器的故障推理, 当神经网络训练误差达到要求时可以转到专家系统的推理机中进行推理, 按照分区推理策略顺序进行推理, 推理主要依据知识库中由改进粒子群优化的神经网络构成的知识进行推理, 专家系统可以很好的对结果进行解释, 用于训练和诊断推理的数据不能重复。

4 仿真结果分析

利用 9 个样本对经过训练的神经网络进行测试检验, 其输出结果如表 3 所示。

表 3 改进粒子群神经网络的故障诊断结果

序号	理想输出	实际状态	诊断推理结果								诊断结果
			O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	O <sub>5</sub>	O <sub>6</sub>	O <sub>7</sub>	O <sub>8</sub>	
1	0 0 0 0 0 0 0 0	正常	0.058 2	0.040 4	0.032 1	0.011 0	0.027 7	0.038 0	0.051 0	0.032 1	正常
2	1 0 0 0 0 0 0 0	R1 故障	0.859 9	0.011 7	0.021 8	0.003 4	0.010 9	0.014 3	0.073 5	0.061 9	R1 故障
3	0 1 0 0 0 0 0 0	R2 故障	0.001 1	0.906 4	0.010 6	0.002 6	0.053 3	0.027 5	0.017 4	0.064 3	R2 故障
4	0 0 1 0 0 0 0 0	R3 故障	0.005 8	0.008 7	0.908 8	0.005 6	0.010 1	0.054 9	0.043 0	0.015 2	R3 故障
5	0 0 0 1 0 0 0 0	R4 故障	0.048 3	0.008 4	0.032 7	0.903 3	0.026 6	0.013 2	0.070 6	0.008 5	R4 故障
6	0 0 0 0 1 0 0 0	U1A 故障	0.015 3	0.014 0	0.003 8	0.042 3	0.875 1	0.084 9	0.062 9	0.018 7	U1A 故障
7	0 0 0 0 0 1 0 0	U2A 故障	0.027 8	0.024 9	0.041 3	0.026 8	0.053 5	0.927 8	0.004 8	0.025 0	U2A 故障
8	0 0 0 0 0 0 1 0	Q1 故障	0.016 5	0.060 6	0.051 5	0.012 3	0.034 2	0.008 9	0.875 8	0.042 7	Q1 故障
9	0 0 0 0 0 0 0 1	Q2 故障	0.002 2	0.029 6	0.016 0	0.045 5	0.066 6	0.068 5	0.000 7	0.888 6	Q2 故障

由表 3 的结果可以看出, 改进粒子群优化的神经网络可以较准确的对发射机控制器电路板进行故障诊断。

5 结论

针对人工故障诊断效率低, 准确度不高的问题, 本文首先对控制板包含的器件特征参数进行分析, 提取故障特征, 将提取的特征向量作为神经网络

的输入量, 并且利用改进的粒子群对神经网络进行优化, 使其在网络训练时不易陷入局部最小值, 且提高了训练速度, 将经过训练的网络, 取测试样本对其测试, 输出故障诊断结果, 结果表明, 正确率达到 96%, 解决了人工故障诊断带来的问题, 有实际应用价值。

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0158-07

# 基于 OpenCV+Python 的道路结冰检测系统的设计

李 颀, 李雨薇, 王志鹏, 窦 轩

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**针对目前国内基于视频检测的道路结冰检测装置采集到的路面图像环境复杂、结冰信息提取不充分导致识别准确率低的问题,设计了一种道路结冰检测系统;通过设定 ROI 以及边缘检测与二值形态学结合的方法对车辆进行分割以获得仅有路面的图像,采用自适应小波去噪算法对路面图像进行预处理以提高图像识别的准确率,提取道路图像颜色 H、I 分量的三个低阶矩以及灰度共生矩阵中的能量、熵和方差的组合作为特征向量,使用 SVM 分类器对道路图像进行识别,结果通过以太网分级传输至监控中心对数据进行存储、查看以及显示.实验结果表明,该系统能够准确、有效地对道路状态进行识别,并能够将图像以及数据发送至监控中心供工作人员查看,为交通管理部门的决策提供了数据基础.

**关键词:**结冰检测;图像处理;OpenCV;自适应小波去噪;Python

**中图分类号:**TP391.4      **文献标志码:**A

## Design of road icing detection system based on OpenCV+Python

LI Qi, JI Yu-wei, WANG Zhi-peng, DOU Xuan

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

**Abstract:**In view of the shortcomings of the road icing detection device based on video detection in China,including the complex road environment image and the inadequate information extraction,the recognition accuracy is low. A road icing detection system is designed. ROI is set up and the method of edge detection and two value morphology is used to segment the vehicle to obtain the image of the pavement. Adaptive wavelet denoising algorithm is used to pre-process the road image to improve the accuracy of image recognition. The three low order moments of H and I components in HSI color space and the combination of energy,entropy and variance in the gray level co-occurrence matrix is extracted as a feature vector. SVM classifier is used to identify the road image. The classification results are transmitted to the monitoring system by Ethernet. The computer monitoring system can storage,query and analysis the road icing information. Experimental result shows:The system can classify the dry, water,snow and icy roads accurately and effectively,it also can send image and classification result to monitoring system,provide data foundation for traffic management.

**Key words:**ice detection; image processing; OpenCV; adaptive wavelet denoising algorithm; Python

\* 收稿日期:2016-11-04

**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,博士,研究方向:工业自动化与智能控制

## 0 引言

随着人民生活水平的不断提高,越来越多的人选择汽车作为出行的首选交通方式,但是如何保证行车安全,成为人们日益关心的问题.据统计在各种交通事故中,由于地面湿滑或结冰所引发的事故的发生比率占到了 70%<sup>[1]</sup>.尽管目前在国际市场上已经出现埋入式传感器等传感器及技术,在我国关于此技术的研究仍然处于初步阶段.由于路面环境的开放性以及结冰的不均匀性,埋入式结冰传感器存在可靠性差、成本高且安装困难的问题.基于图像处理的道路结冰检测技术的优势在于其功能强大,图像直观,由软件控制,便于升级,成本较低;安装维修时不破坏路面,不封闭车道,可以根据不同要求重新设定位置<sup>[2]</sup>.

现有的基于图像检测的方式均以道路监控视频为基础,监控中心将各个道路摄像头采集到的图像进行处理识别,但是采集到的道路图像包含的信息不只有路面图像还包括车辆以及其他障碍物的遮挡,而且由于路面环境复杂在相机拍摄时出现噪声,这会导致图像识别准确率降低;一个普通的监控中心监测的道路的数量非常可观,而且道路状态分类算法较复杂,同时在上位机上进行处理会出现来不及处理的情况.针对该问题,本文设计了一种道路结冰检测系统,当检测到路面温度低于 0℃ 时,使工业相机采集路面状态图像,在树莓派上对采集到的图像进行处理、识别、分类,将道路图像以及识别后的结果发送至道路监控分中心数据库中,监控中心上位机接收到道路图像以及分类检测结果后进行显示.

## 1 系统方案设计

本系统实际应用在高速公路上,一段道路上需要布有一个或者多个采集点对道路上的状况进行检测.在高速公路上间隔 50 km 架设道路状况采集终端,该终端安装于道路中间的隔离带或者绿化带旁,利用光纤线路通过以太网进行分级传输,在每一个地区设有监控分中心,将这一地区中所有道路的状况信息进行汇总再上传至总监控中心,系统总体结构如图 1 所示.

系统整体设计分为两个部分:道路状态检测终端设计和监控中心监测子系统设计.道路检测终端完成的工作有道路状态采集、处理和传输;监控中心监测子系统由图形用户界面以及数据库组成,监测子系统将接收到的道路图像以及识别结果存入数据库中,并在图像用户界面中进行显示、查询.

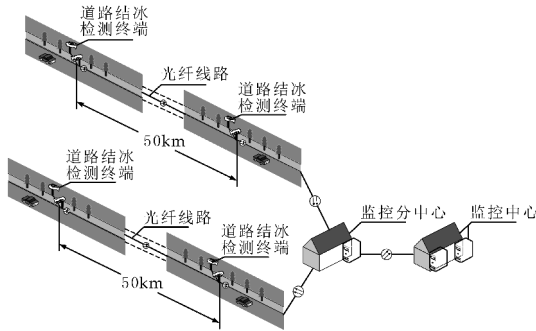


图 1 道路结冰检测系统框图

## 2 道路状态检测终端

图像采集、处理以及传输工作需要由道路状态检测终端完成,由于传统的 DSP+ FPGA/CPLD 组合虽然能够完成采集及处理的工作,但是网络传输较复杂,还需要外加网络协议栈芯片.树莓派作为入门型的嵌入式平台网络传输方式简单灵活,本文选用的树莓派 3,处理器为 64 位的 1.2 GHz 四核 ARM Cortex-A53.终端需要提取道路图像特征以及分类,由于 OpenCV 中集成了大量的成熟算法,通过调用 OpenCV 中的函数可以实现图像处理,选择在树莓派中安装 OpenCV 软件,通过编写 Python 程序可以完成图像的处理工作,所以选用树莓派 3 作为主处理器可以满足终端的需求<sup>[3]</sup>.

考虑到终端工作环境较差,对道路图像质量要求较高的原因,选用像素为 500 W 的工业彩色 COMS 相机作为道路图像采集单元,型号为 MV-UB500,最大分辨率达到 2592 \* 1944,该工业相机支持 Linux 系统,也可以兼容 OpenCV 软件,与树莓派通过 Universal Serial Bus(USB)接口相连.路面温度采集单元选用 DS18B20 温度传感器,利用树莓派 General Purpose Input Output (GPIO)口搭建温度采集电路.由于高速公路一般铺设光纤,所以通过树莓派的 10/100 以太网接口采用 TCP/IP 网络协议将图像与处理结果发送至监控中心,监控中心通过 RJ45 接口与以太网光纤相连.电源模块采用树莓派的独立供电装置 PiJuice,通过 micro-USB 接口对树莓派进行供电,输入为 5 V,能够连续供电 6 h,且配有太阳能电池板方便在户外环境中使用.由于结冰的过程时间较长,本系统终端每 2 h 工作一次,其余时间均为休眠状态,所以 PiJuice 可以满足本系统的供电要求.终端硬件结构如图 2 所示.

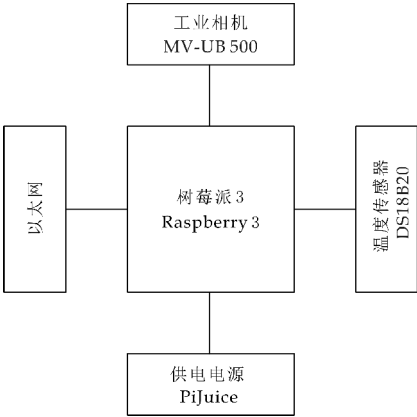


图 2 道路结冰检测终端硬件结构框图

2.1 道路温度及图像的获取

路面温度低于 0℃是整个系统的触发信号,若检测到道路温度低于 0℃时,采集路面图像以及后续的处理,工作流程图如图 3 所示.路面温度的测量通过树莓派的单总线驱动来驱动 DS18B20 获取温度数据,之后判断温度值是否低于 0℃,若高于 0℃,则进入休眠状态两小时后再进行温度采集;若低于 0℃,则调用工业相机采集路面图像.在自然光条件下,使相机镜头距地面 1.5 米垂直拍摄,固定焦距以确保所拍摄的图像具有相同的初始条件,以保证分类结果的准确性.图像采用 960 \* 600 分辨率,格式为 JPEG,文件大概 103 K,一次拍两张路面状态照片进行处理以保证识别结果的准确率.至此,道路图像已经采集至树莓派的内存中,以供后续图像处理步骤使用.

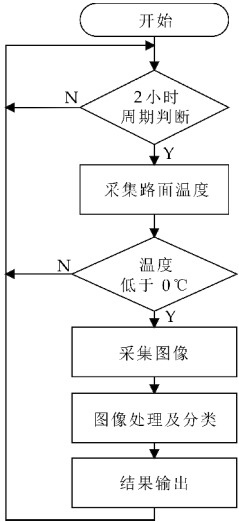


图 3 道路结冰检测系统工作流程图

2.2 道路图像处理及分类

道路图像经过上述步骤已经保存至树莓派的内存中,所采集到的图像可能是干燥、积水、积雪、

结冰中的某一种,所以需要对采集到的图像进行处理分类,道路图像识别分类的流程图如图 4 所示.本文进行图像处理时所选择的环境为 OpenCV2 + Python2.7.9.

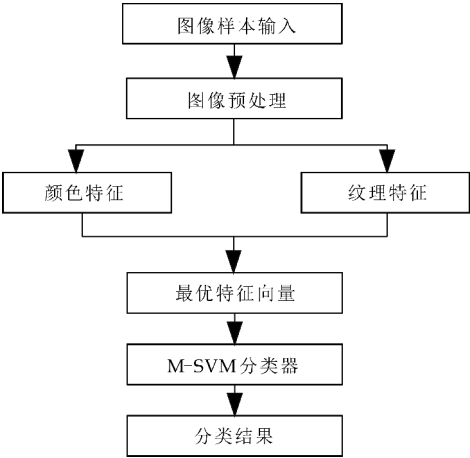


图 4 道路图像识别分类流程图

2.2.1 道路图像预处理

由工业相机直接采集到的图像会出现障碍物遮挡、噪声等干扰,影响图像特征提取以及分类结果的准确率,降低分类的速度,所以需要对采集到的图像进行预处理.道路图像的预处理包括对由于道路图像的分割以及去噪.道路图像在采集的过程中,图像上会出现车辆以及绿化带的遮挡,在道路图像特征提取的过程中会带入误差而且会导致提取的过程变慢,所以需要对道路图像进行分割.由于绿化带的位置是固定的,可以通过设定感兴趣区域 Region of Interest(ROI)将绿化带与道路图像分离以减小计算量,在道路图像的分割中,车辆具有较多的边缘信息,所以可以通过边缘检测的方法将车辆与道路图像进行分割,在对比了 Canny、Sobel、Prewitt、Robert、Laplace 这五种边缘检测方法的效果后发现,Canny 算子在检测车辆边缘连接最清晰,所以选用 Canny 算子进行车辆边缘检测再进行目标填充、形态学处理以及分割,道路图像分割效果如图 5 所示.经过分割后的图像由原来的 103 K 缩小至 68 K,获得了仅有路面的图像,加快了图像特征提取的速度.

在道路图像采集时相机由于曝光量过低、采集过程中摄像头震动以及路面不均匀性的影响,会出现明显的噪声引起图像质量下降,为了减少噪声对路面状态识别的影响提高识别的准确率,需要采用图像去噪算法改善图像质量,以保证路面纹理信息的完整性.路面图像有干燥、潮湿/积水、积雪、结



图 5 道路图像分割效果对比图(左为原始道路图像,右为分割后道路图像)

冰,除积雪道路外三种图像的边缘信息都较为明显,使用单纯的滤波方式时会滤除图像中的高频部分,滤波的同时会使边缘模糊.图像的能量主要集中在低频部分,而边缘细节与噪声相对集中在高频部分,使用低通滤波器在对路面图像进行去噪的同时,也会使图像边缘变得模糊.由于小波去噪具有多分辨率的特性使得道路图像的细节、边缘等特征得以保留,道路图像经过小波分解后,通过运算消除高频系数中的部分系数值,再利用处理过的高频系数与图像分解后的低频系数进行重构从而达到去噪的目的.但是传统的小波去噪由于阈值选择是统一的,导致去噪后的路面图像细节不够清晰,小波自适应去噪方法通过选择小波分解后各层系数去噪的较优阈值,选取合适的阈值函数高频系数进行处理以保留路面图像细节信息<sup>[4-6]</sup>,所以本文采用小波自适应阈值的方式对路面图像进行去噪.

- (1)对含噪声路面图像进行 3 层小波分解.
- (2)从分解后的高频子带中估计出噪声方差  $\sigma^2$ .
- (3)计算每一级尺度参数  $\beta$ :

$$\beta = \sqrt{\frac{L_K}{L} \log\left(\frac{L_K}{3}\right)} \quad (1)$$

式(1)中: $k=1,2,3, L_k$  为  $k$  级子带长度,  $L$  为原含噪声图像长度.

- (4)计算第 1 层到第 3 层的高频系数方差  $\sigma_y$ .
- (5)计算阈值  $T_k$ ,

$$T_K = \frac{\beta \sigma^2}{\sigma_y} \quad (2)$$

式(2)中: $\sigma^2$ 为估计噪声方差, $\sigma_y$ 为高频系数方差, $\beta$ 为尺度参数.

(6)根据改进的软阈值函数对从 1 层至 3 层的高频系数进行处理,

$$\eta(\omega) = \begin{cases} \operatorname{sgn}(\omega) p \sqrt{|\omega|^p - \left(\frac{T}{|\omega|}\right)^p}, & (|\omega| > T) \\ 0, & (|\omega| \leq T) \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中:参数  $p=2^c$ ,  $c$  通常取  $10r$ ,  $r$  为阈值  $T$  大两倍的小波系数百分比.

(7)用阈值化后的小波系数对路面图像重构,得到去噪后的路面图像.

该种去噪方法与普通固定阈值小波去噪方法效果对比如图 6 所示.该方法运算量较小,能够有效的滤除路面图像中的噪声,同时保留路面图像的细节信息,提高了路面图像识别分类的准确率.

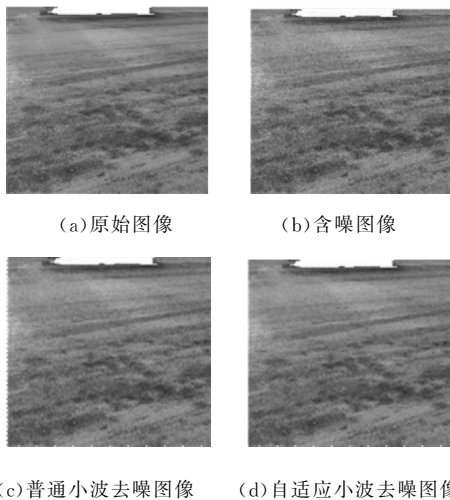


图 6 自适应小波去噪效果图

### 2.2.2 道路图像颜色特征提取

在道路被雪覆盖时,呈现的是反射率较高的白色;路面积水时,呈现反射率较低的白色;结冰时,路面变得灰白或者透明.因此,可以根据观察路面颜色,提取各种路面状态下的颜色特征值,进行路面种类的识别.在机器视觉中,常用的颜色模型可分为 RGB 模型、HSI 模型以及 HSV 模型<sup>[7]</sup>.由于检测终端安装在户外环境下,白天光照强度对路面颜色的影响较大,但 HSI 模型相对于 RGB 模型来说受光照强度影响小,所以选择将 RGB 空间转换至 HSI 颜色空间,作为路面图像颜色提取的彩色空间.对 HSI 颜色空间中的 H、S、I 值分别做与路面状态的关系研究后发现,色调 H、亮度 I 与路面状态之间存在明显的相关关系,如图 7、8 所示,所以可以通过判断路面图像的色调 H 与亮度 I,对这四种路面状态进行分类.

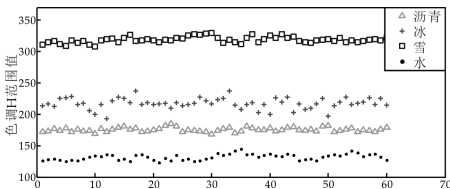


图 7 色调 H 与路面状态关系图

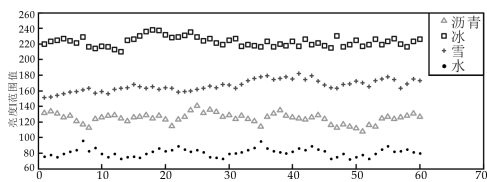


图 8 亮度 I 与路面状态关系图

路面图像的 HSI 空间中 H 分量以及 I 分量的 3 个低阶矩阵,这三个低阶矩阵分别描述了图像颜色的平均值、方差和斜度.通过提取 H、I 两个分量与一、二、三阶矩阵,构造出一个含有 6 个分量的颜色特征向量(H 分量的一阶矩 HM、H 分量的二阶矩 HV、H 分量的三阶矩 HS,I 分量的一阶矩 IM、I 分量的二阶矩 IV、I 分量的三阶矩 IS),作为道路图像颜色特征的特征向量.计算这三个低阶矩的公式如下<sup>[8]</sup>:

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N p_{ij} \tag{4}$$

$$\sigma = \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (p_{ij} - \mu_i)^2 \right)^{1/2} \tag{5}$$

$$s = \left( \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (p_{ij} - \mu_i)^3 \right)^{1/3} \tag{6}$$

式(4)中: $\mu$  为图像颜色一阶矩即颜色的平均值, $p_{ij}$  是图像中第  $j$  个像素的第  $i$  个颜色分量, $N$  为道路图像的总像素个数;式(5)中: $\sigma$  为图像颜色二阶矩即颜色的方差;式(6)中: $s$  为图像颜色三阶矩即颜色的斜度.

2.2.3 道路图像纹理特征提取

由于路面状态受地面层温度、湿度及大气等多方面因素影响,路面反射图像充满了大量的中高频随机信号,具体表现在路面图像多为微弱纹理图像,较难建立可用于物理测量的关于各种路面状态的纹理模型.目前对路面纹理提取的方法有:灰度共生矩阵、Gabor 小波变换等<sup>[9]</sup>.由于灰度共生矩阵与 Gabor 小波变换描述纹理准确率相差不大,但灰度共生矩阵计算复杂度较 Gabor 小波变换低,检索速度快,所以本文选用灰度共生矩阵描述图像纹理特征<sup>[10]</sup>.本文分别采集了干燥、积水、积雪、结冰这 4 类路面状态各 20 幅图像,随机从中提取了 50 个图像样本进行纹理特征参数的筛选.为消除方向性的影响,灰度共生矩阵取  $0^\circ$ 、 $45^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $135^\circ$  四个方向的平均值,进行特征参数选取试验所得结果如表 1 所示.

表 1 特征参数选取试验结果

所选择的特征	训练集识别正确率/%
对比度	63.1
能量	85.3
相关性	58.7
熵	86.3
均匀性	74.5
均值	54.6
方差	83.1
相关性、熵	63.9
能量、对比度	59.9
对比度、熵	82.8
对比度、熵、能量	82.4
能量、熵、方差	95.6
能量、熵、相关性	82.7

由表 1 可以看出,选用单一特征参数对路面状态进行分类时,分类的结果不是很理想,而选用多种特征参数对路面状态进行分类时,分类效果较单种特征参数分类正确率有了提高,在多种特征参数中,能量、熵和方差的组合分类正确率达到 95.6%.因此本文使用灰度纹理共生矩阵对路面图像的纹理进行提取时,选择能量、熵以及方差的组合进行描述.

2.2.4 分类器设计

经过以上两步选择 HSI 颜色空间中 HM、HV、HS、IM、IV、IS、灰度纹理共生矩阵中的能量、熵以及方差组成的特征向量作为道路图像特征描述量.现有道路状态分类器设计研究中,人工神经网络(ANN)和支持向量机(SVM)是分类准确率较高的两种分类器<sup>[11]</sup>.由于本文中所采集的路面图像较少,ANN 的训练需要大量的数据样本以保证分类的正确性;而且本系统应用至实际道路时路面情况复杂多变,ANN 泛化能力不如 SVM,所以本文选择 SVM 作为分类器.SVM 分类器是一种与学习算法相关的监督学习模型,当样本线性不可分而非线性可分的情况下,需通过非线性变换把学习样本变换到高维空间,使样本在高维空间是线性可分的.用核函数  $K(u,v)$  代替原来的点积  $(x \cdot x_i)$ ,核函数  $K(u,v)$  通过与其相联系的非线性变换把特征向量映射到高维特征空间,使样本成为线性可分的<sup>[12-15]</sup>.常用的核函数有:径向基(RBF)核函数,线性(LINEAR)核函数,多项式(POLY)核函数,Sigmoid 核函数.

设样本集合为  $\{(x_i, y_i), i=1, 2, \dots, n\}$ ,其中  $x_i$  为样本点, $y_i$  为四种路面状态类别, $n$  为样本个数.

其中,样本点  $x_i (i=1, 2, \dots, n)$  定义为:

$$x_i = [\omega_H^1, \omega_H^2, \omega_H^3, \omega_I^1, \omega_I^2, \omega_I^3, f_{ENE}, f_{ENT}, f_{VAR}] \tag{7}$$

式(7)中:  $(f_{ENE}, f_{ENT}, f_{VAR})$  为灰度共生矩阵中的能量、熵以及方差;  $(\omega_H^1, \omega_H^2, \omega_H^3, \omega_I^1, \omega_I^2, \omega_I^3)$  为 HIS 空间中  $H$  与  $I$  两个分量的三个低阶矩。

在约束条件:  $\sum_{i=1}^n y_i \alpha_i = 0, \alpha_i \geq 0, i = 1, \dots, n$  下, 通过对式(8) 选择适当的核函数  $K(x_i, x_j), i, j = 1, 2, \dots, n$ , 寻求最优分类面。

$$Q(\alpha) = \sum_{i=1}^n \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \alpha_i \alpha_j y_i y_j (x_i g x_j) \tag{8}$$

式(8)中:  $\alpha_i$  为每个约束条件对应的 Lagrange 乘子。最优分类函数为:

$$f(x) = \text{sgn}\{(\omega^* g x) + b^*\} = \text{sgn}\{\sum_{i=1}^n \alpha_i^* y_i (x_i g x) + b^*\} \tag{9}$$

式(9)中:  $\text{sgn}()$  代表符号函数,  $\alpha_i^*$  代表分类间隔最大时的最优解,  $b^*$  为分类阈值。

本文采用 OpenCV 中基于 lib-SVM 的工具箱对图像识别生成分类模型, lib-SVM 对多类别分类为一对一法, 该算法将一个  $k$  类问题转换为  $k(k-1)/2$  个二分类问题, 利用 SVM 工具箱对各类路面状态分类的大概流程如下<sup>[16]</sup>:

(1) 设置训练样本集。选取干燥、积水、积雪、结冰四种路面状态下的预处理后的道路图像, 提取最优特征向量值组合的前一半作为训练样本集, 后一半为测试样本集。

`train_cells=[i=[:50] for i in cells] //前 50 组为训练样本`

`test_cells=[i=[50:] for i in cells] //后 50 组为测试样本`

(2) 设置 SVM 参数。利用 `svm_params` 更改变量参数, 包括内核参数, SVM 的类型, 惩罚系数  $C$  等。

`svm_params=dict(  
kernel_type=cv2. SVM_RBF, //设置内核函数为径向基函数`

`svm_type=cv2. SVM_C_SVC, //设置 SVM 分类器类型为 C-SVC`

`C=2. 98) //设置惩罚系数, 根据实际分类效果寻找最优系数`

(3) 训练 SVM。

`svm=cv2. SVM()`

`svm. train (trainData, responses, params = svm_params) //第一个为训练数据, 第二个为分类结果, 最后一个是 SVM 参数`

`svm. save('svm_data. dat')`

(4) 利用这个 SVM 模型分类, 调用 `predict` 函数实现分类

`result=svm. predict_all(testData)`

### 3 道路监测中心子系统

至此道路终端处理节点已完成了图像检测分类的工作, 还需要将分类检测的结果以及检测图像发送至道路监控子中心的数据库中。道路监测中心子系统的上位机软件主要由图形用户界面、数据库组成, 完成的功能有: 与道路终端的通信, 数据的存储、查询显示、结冰报警等。通信模块采用 TCP/IP 网络协议分级传输的方式, 实现远距离数据传输。由终端先将数据上传至监控子中心的数据库中, 监控子中心再将数据打包后上传至监控中心的数据库中, 网络传输结构图如图 9 所示。上下位机的以太网通信是基于异步非阻塞 Socket 封装类中的函数实现的, 图形用户界面软件完成对数据的解析、保存、实时的显示以及曲线的绘制。

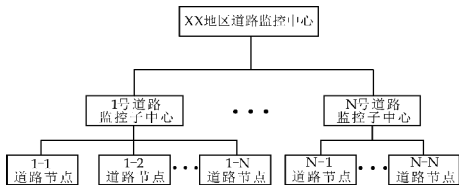


图 9 道路结冰检测网络传输结构图

为了实现对道路终端处理节点的工作状态进行实时监测, 以及路面结冰状态的监测和预警功能, 在 Windows 操作系统下 Delphi 编程环境中设计和开发道路结冰检测系统的图形用户界面, 如图 10 所示。道路交通监控人员可以通过该软件对各个地区内的交通道路的结冰情况进行查看, 当系统检测到道路出现结冰会弹出警报提醒交通监控人员对相关道路采取相应的应急措施, 并提供路面温度变化曲线帮助工作人员进行分析对比。

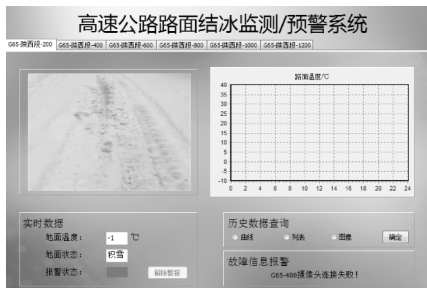


图 10 高速公路路面结冰检测图形用户界面图

4 结果分析

取干燥、积水、积雪、结冰状态下的路面图像各 100 幅,经过预处理之后的图像作为 A 组,未经过预处理的图像作为 B 组. 每组提取每种路面状态图像前 50 幅的最优特征向量作为训练样本集,后 50 幅的最优特征向量作为测试集,测试特征提取时间、SVM 训练时间、分类结果正确率、MSE 误差值,结果见表 2 所示. 经过分析可得出,特征提取速度上 A 组图像比 B 组图像提取时间短 4. 105 s,而且 A 组图像分类准确率相比较 B 组图像分类准确率高出 7. 7%. 由此可得出经过路面图像预处理提高了分类识别的准确率以及分类识别速度.

表 2 经预处理图像样本性能对比

	预处理后的道路 图像样本(A组)	原始道路 图像样本(B组)
特征提取时间/s	17. 629	21. 734
SVM 训练时间/s	1. 632	1. 974
分类正确率/%	80. 4	72. 7
MSE 误差值	0. 031	0. 036

5 结论

本文设计了基于 OpenCV+Python 的道路结冰检测系统,由终端采集路面温度以及图像,首先使用边缘检测和二值形态学结合的方式对图像进行分割,采用自适应小波去噪方法以提高图像识别的准确率,然后提取路面图像的特征值通过 SVM 分类器进行识别,最后识别结果通过以太网将路面图像以及检测结果以分级的方式发送至道路监控中心. 该系统解决了传统依靠交通监控视频对路面状态识别时由于采集到的图像环境复杂、结冰信息提取不充分导致识别准确率低,以及监控中心计算机处理量庞大、处理速度慢的问题. 该系统能够准确有效的对路面结冰状态进行识别,并通过以太网将信息发送至监控中心,为交通监控部门提供了实时科学决策的依据.

参考文献

[1] Symous L, Perry A. Predicting road hazards cause by rain freezing rain and wet surfaces and rok of weather radar [J]. Meteorol, 1997(4): 7-21.

[2] 谭舒亚, 葛俊锋, 叶林, 等. 非接触式路面结冰探测技术研究进展[J]. 公路, 2015(6): 244-249.

[3] 张怀柱, 姚林林, 沈扬, 等. 基于树莓派的农作物低空观测系统设计[J]. 吉林大学学报(信息科学版), 2015, 33(6): 625-631.

[4] 于笃发, 邵建华, 张晶如. 基于小波自适应阈值图像去噪方法的研究[J]. 计算机技术与发展, 2013, 23(8): 250-253.

[5] 郭中华, 李树庆, 王磊, 等. 自适应阈值的小波去噪改进算法研究[J]. 重庆邮电大学学报(自然科学版), 2015, 27(6): 740-744.

[6] 刘瑞祯, 于仕琪. OpenCV 教程[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2007.

[7] 万剑, 赵恺, 王维锋. 基于高维特征和 RBF 神经网络的湿滑道路图像判别方法[J]. 交通信息与安全, 2013, 31(2): 32-35.

[8] Burges J C. A tutorial on support vector machines for pattern recognition[J]. Data Mining and Knowledge Discovery, 1998, 2(2): 121-167.

[9] 张光新, 崔扬, 周泽魁. 基于小波包分解的纹理图像去噪[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2005, 33(3): 31-33.

[10] 杨晓伟, 郝志峰. 支持向量机的算法设计与分析[M]. 北京: 科学出版社, 2013.

[11] 唐钦. 基于颜色和纹理特征的植物叶片识别方法研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.

[12] 郑红, 李钊, 李俊. 灰度共生矩阵的快速实现和优化方法研究[J]. 仪器仪表学报, 2012, 33(11): 2 509-2 515.

[13] 肖靛. 基于支持向量机的图像分类研究[D]. 上海: 同济大学, 2006.

[14] 田有文, 郑鹏辉, 许童羽, 等. 基于安卓的黄瓜叶部病害程度检测系统的研发[J]. 计算机工程与设计, 2016, 37(5): 1 411-1 416.

[15] 陈强, 田杰, 黄海宁, 等. 基于统计和纹理特征的 SAS 图像 SVM 分割研究[J]. 仪器仪表学报, 2013, 34(6): 1 413-1 420.

[16] 刘新宇, 黄德启. 基于 SVM 分类器的道路湿滑图像分类方法研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2011, 35(4): 784-787.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0165-06

# 基于定向天线和中继随机分布的 AF 协作通信系统

王明伟<sup>1,2</sup>, 张会生<sup>2</sup>, 李立欣<sup>2</sup>, 李强华<sup>1</sup>, 何立风<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. 西北工业大学 电子信息学院, 陕西 西安 710072)

**摘 要:**研究采用定向天线并结合机会中继 AF 协作策略的多中继协作通信系统性能. 假设中继节点在定向天线波束覆盖范围内满足二维泊松点过程随机分布, 并且考虑到天线波束宽度与辐射功率、由于距离产生的信号衰减等因素, 推导出了系统中断概率确切表达式并进行了仿真分析. 结果表明: 对于中继节点满足泊松点过程随机分布条件, 采用定向天线并结合机会中继协作策略的 AF 协作通信系统可以有效降低协作通信系统中断概率, 提高频谱效率. 最后指出源节点和中继节点的发射功率对系统性能有重要影响, 等功率分配方案不能保证系统性能最优.

**关键词:**协作通信; 定向天线; 机会中继; 中断概率; 放大转发

**中图分类号:**TN914      **文献标志码:**A

## Multi-relay AF cooperative communication system with randomly distributed relays and directional antennas

WANG Ming-wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Hui-sheng<sup>2</sup>, LI Li-xin<sup>2</sup>, LI Qiang-hua<sup>1</sup>, HE Li-feng<sup>1</sup>

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electronics and Information, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Combined the directional antennas with opportunistic relaying AF strategy, the performance of multi-relay cooperative communication system is studied. The exact expression for the outage probability of the system is derived for Rayleigh fading environment and the case where the directional antennas are used and the relaying nodes are assumed to be distributed as a homogeneous Poisson point random process with fixed density. Theoretical analysis and simulation results show that combined the directional antennas with opportunistic relaying AF strategy can effectively reduce the cooperative communication system outage probability, improve the spectrum efficiency. It is pointed out further that the transmission power

\* 收稿日期:2016-10-12  
基金项目:中国博士后科学基金资助项目(2014M552489); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(3102014JCQ01052); 陕西省科技厅基础研究计划项目(2016JM6062); 陕西省咸阳市科技计划项目(2015K03-17)  
作者简介:王明伟(1976—),男,陕西咸阳市人,副教授,在读博士研究生,研究方向:协作通信与认知无线电

of the source node and the relay node has an important effect on the performance of the system, and the equal power allocation scheme cannot guarantee the system with the best performance.

**Key words:** cooperative communication; directional antennas; opportunistic relaying; outage probability; amplify and forward relaying

## 0 引言

协作通信技术通过用户之间彼此共享天线的方式引入空间分集,有效地对抗无线信道的多径衰落,提升系统性能,例如信道容量,分集增益,误码特性等<sup>[1-3]</sup>。现有对协作通信技术的研究主要考虑电磁波信号空间非定向广播式传播,忽略天线的指向性和功率增益对传输信号的影响。定向天线的技术研究和应用表明定向天线在功率增益、空间复用率、信号传输距离和指向性等方面优于全向天线,可以提供更有效的功率传输,把信号功率更集中的发送到需要通信的方向上,无需像全向天线一样全方向辐射功率,导致功率浪费;同时,定向天线可以等效于一个选择性滤波器,无需从所有方向接收信号,减少来自其它非通信方向的干扰。已有学者将定向天线结合具体的通信系统进行了研究,如 Kim E 等人研究了定向天线在 Ad Hoc 网络中的应用<sup>[4,5]</sup>; Nadeem T. 研究了定向天线在无线网络中的应用<sup>[6]</sup>。

目前,关于协作通信和定向天线的单方面研究很多,但将定向天线应用于协作通信系统的研究基本上还处于起步阶段。文献[7-9]研究了采用定向天线降低协作通信系统误码率和中断概率,但是假设的前提条件是定向天线电磁波辐射角度小,只能覆盖一个中继节点,没有很好的解决发射天线和接收天线如何定向和协作效率低下的问题。文献[10, 11]研究了在某一范围内中继节点随机分布下的协作通信系统的性能,采用极坐标形式分析特殊的中继节点随机分布范围,不具一般性。文献[12]研究了在定向天线确定中继节点随机分布条件下解码转发型(Decode and Forward, DF)机会中继系统中中断概率。本文在前人研究的基础上,提出采用定向天线的放大转发型(Amplify and Forward, AF)机会中继协作通信系统,充分考虑到影响实际通信的各种因素,如衰落环境、与路径有关的信号衰减、定向天线波束宽度与功率增益、定向天线波束覆盖通信范围内中继节点满足二维泊松点过程随机分布等条件,给出更具一般性的结论。

## 1 系统模型

### 1.1 定向天线

根据天线方向性的不同,天线分为全向和定向两种。全向天线向全空域各个角度都辐射电磁波,可用距离近,增益小,多应用于小范围通信。定向天线一般应用于通信距离远,功率增益明显的通信系统。假设通信系统收发端的功率关系可用 Friis 方程描述<sup>[13]</sup>

$$P_R = \frac{G_T G_R}{K l^v} P_T \quad (1)$$

式(1)中: $P_T$ 表示发射功率, $K$ 为损耗常数, $l$ 为路径长度, $v$ 为路径衰减因子,一般取 $2 \leq v \leq 4$ 。 $G_T$ 表示发射端的定向天线增益,是指天线在某个范围内(由方位角和仰角决定)发射的辐射能量的一个度量, $G_R$ 表示接收端的定向天线增益,是天线在该区域内收集到的辐射能量的一个度量。说明了采用定向天线时,无线链路传输特性接收功率和发射功率之间的关系。对于一般的定方向天线,定向天线关于增益和波束宽度的关系描述为<sup>[13]</sup>

$$G = 2 \log \left( \frac{203}{B} \right) \quad (2)$$

式(2)中: $B$ 表示定向天线波束宽度,单位为角度, $G$ 为除 10 的天线增益。如想获得 15 dB 的天线增益,由式(2)可计算得波束宽度为  $3.61^\circ$ ,而  $7^\circ$  的波束宽度可以获得 29.25 dB 的增益。为进一步提高天线的指向性和增益,可以使用有源或无源阵列天线。

### 1.2 机会中继选择 AF 协作策略

基于实际通信环境,研究采用定向天线的多中继节点的半双工双跳模型,如图 1 所示。源节点和目的节点采用定向天线波束覆盖某区域上的中继节点,中继节点的分布满足二维泊松(Poisson)点过程随机分布。大量的中继节点随机分布在源节点、目的节点之间作为转发节点承担信息转发,且不针对唯一的源节点进行信息转发,故采用全向天线,不考虑中继节点的天线增益。源节点 S 通过中继节点 R 向目的节点 D 发送信息。考虑到采用机

会中继放大转发策略<sup>[14]</sup>,协作通信过程具体描述为:源节点到目的节点一次传输过程存在两个阶段:第一阶段,源节点向定向天线覆盖范围内的中继节点发送信息,中继节点对来自源节点的信息接收并进行归一化处理;第二阶,目的节点从其天线覆盖范围内所有中继节点按照机会中继(Opportunistic Relaying, OR)策略选择最佳中继进行转发信息.机会中继策略不同于传统选择合并策略,不但考虑到源节点到目的节点最大化互信息量之外,还具有当最佳中继节点被选中后,其它中继节点不再转发信息,保持静默,节省功率的优点.

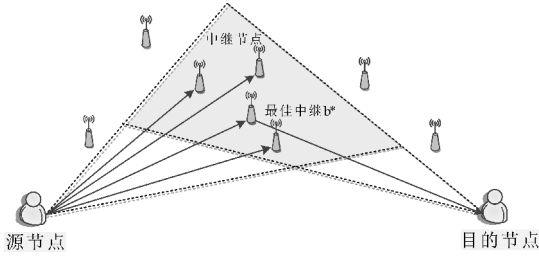


图1 机会中继选择协作通信示意图

## 2 性能分析

为描述方便,将图1的示意图改画为二维坐标系中的数学模型,如图2所示,并标示相应坐标参数.图中区域C由源节点定向发射天线和目的节点定向接收天线的波束的相交区域.

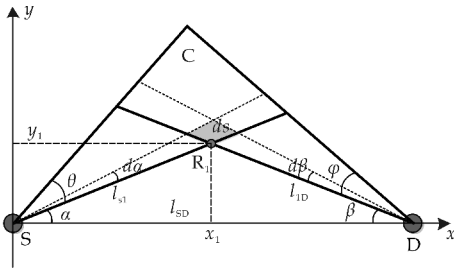


图2 多中继协作二维坐标图

假设无线传输的信道特性服从准静态平坦衰落(Quasi-static Flat Fading),信道状态信息(Channel State Information, CSI)已知,且在一次传输中保持不变.对两个通信节点A和B,信道状态 $h_{AB}$ 统计特性已知,如果存在一次A到B的传输链路A→B,节点B的接收信号可以表示为

$$y_B = h_{AB}x_A + n_B \quad (3)$$

式(3)中: $h_{AB}$ 为节点A、B之间的信道增益(衰落幅值),是一个随机变量RV,满足瑞利衰落,其均方值为 $\Omega_{AB}$ . $n_B:CN(0, N_0)$ 为节点B的附加高斯白噪声(Additive Gaussian White Noise, AWGN). $x_A$ 是节点A的发射信号.设信道功率增益 $\eta = |h_{AB}|^2$ ,则其概率

密度函数PAF服从指数分布 $\eta \sim \mathcal{U}(1/\Omega_{AB})$ ,即

$$p_{AB}(\eta) = \frac{1}{\Omega_{AB}} \exp(-\eta/\Omega_{AB}), \eta \geq 0 \quad (4)$$

考虑到定向天线波束宽度与天线增益以及与距离有关的衰减,结合式(1)(2),并将公式(2)中的角度变为弧度,系数并入 $K_0$ .如中继 $R_1$ ,可得含天线和路径衰减的总增益为

$$G_{Sk} = K_0 \frac{1}{l_{Sk}^v} \left( \frac{\pi}{\theta} \right)^2 = K_0 \frac{\sin^v(\alpha + \beta)}{l_{SD}^v \sin^v \beta} \left( \frac{\pi}{\theta} \right)^2 \quad (5)$$

$$G_{kD} = K_0 \frac{1}{l_{kD}^v} \left( \frac{\pi}{\varphi} \right)^2 = K_0 \frac{\sin^v(\alpha + \beta)}{l_{SD}^2 \sin^v \alpha} \left( \frac{\pi}{\varphi} \right)^2 \quad (6)$$

式(5)~(6)中: $K_0 \geq 1$ 为一衰减常数.

若S是源节点,那么 $E\{|x_S|^2\} = P_S$ .同样,若A为中继节点,那么 $E\{|x_A|^2\} = P_{\text{relay}}$ .源节点功率满足如下约束条件

$$P_{\text{source}} = \zeta P_{\text{total}} \quad (7)$$

式(7)中: $P_{\text{total}}$ 为系统传输总功率, $P_{\text{source}}$ 为源节点发射功率, $\zeta$ 为总功率分配给源节点的功率分配系数,且 $\zeta \in (0, 1]$ ,  $1 - \zeta \in [0, 1)$ .信噪比 $\text{SNR} = P_{\text{total}}/N_0$ .源节点到一个中继节点通信使用功率 $P_{\text{sources}}$ .中继满足功率约束条件

$$P_{\text{relay}} = (1 - \zeta) P_{\text{total}} \quad (8)$$

式(8)中: $P_{\text{relay}}$ 为中继节点功率.

机会中继选择协作策略的多节点协作通信系统,在波束宽度覆盖范围内,经过最优中继节点放大转发.采用定向天线,中继接收到的信号为

$$y_k = \alpha_{Sk} x_S + n_R \quad (9)$$

式(9)中: $\alpha_{Sk} = \sqrt{G_{Sk}} h_{Sk}$ ,  $n_R$ 为中继引入的附加高斯白噪声.每个中继对接收到的信号 $y_k, k \in S_{\text{relay}}$ 进行归一化处理并放大转发.在传输的第二阶段中继节点传输的信号为

$$x_k = \sqrt{P_k} \frac{y_k}{\sqrt{E\{|y_k|^2\}}} \quad (10)$$

中继不仅放大了信号,同时也放大了噪声.在目的节点,接收的信号可以表示为

$$y_D = \frac{\sqrt{P_k} \alpha_{kD}}{\sqrt{E\{|y_k|^2\}}} (\alpha_{Sk} x_S + n_R) + n_D \quad (11)$$

式(11)中: $\alpha_{kD} = \sqrt{G_{kD}} h_{kD}$ ,  $n_D$ 为在目的节点引入的附加高斯白噪声.式(11)进一步写为

$$y_D = \frac{\sqrt{P_k} \alpha_{kD} \alpha_{Sk}}{\sqrt{\Omega_{Sk} P_S + N_0}} x_S + \frac{\sqrt{P_k} \alpha_{kD}}{\sqrt{\Omega_{Sk} P_S + N_0}} n_R + n_D \quad (12)$$

式(12)中: $\Omega_{Sk} = G_{Sk} \Omega_{Sk}'$ .

协作通信系统采用定向天线,有K个中继节

点参与协作。为了研究定向天线及协作策略对频谱效率的影响,这里设相比较直接传输频谱效率  $R$  (bits/sec/Hz),因为采用了 2 个时隙进行传输,要求协作通信频谱效率为  $2R$ 。结合式(1)和(12),可得采用定向天线且采用机会中继选择策略的协作通信系统互信息量为

$$I_{AF} = \max_{k \in S_{\text{relay}}} \frac{1}{2} \log_2 \{1 + \eta_k \zeta \text{SNR}\} = \max_{k \in S_{\text{relay}}} \frac{1}{2} \log_2 \left\{ 1 + \frac{G_{Sk} G_{kD} |h_{Sk}|^2 |h_{kD}|^2}{\zeta \Omega_{Sk} + \frac{N_0}{P_{\text{relay}}} + G_{kD} |h_{kD}|^2} \zeta \text{SNR} \right\} \quad (13)$$

机会中继选择 AF 协作策略要求在协作通信的第二阶段从  $K$  个中继节点选择最佳中继  $b_{AF}^*$  以  $P_{\text{relay}}$  的功率进行转发信息

$$b_{AF}^* = \arg \max_{k \in S_{\text{relay}}} \eta_k \quad (14)$$

将  $\eta_k$  进一步改写为

$$\eta_k = \frac{\gamma_{Sk} \gamma_{kD}}{\frac{\zeta}{1-\zeta} \left(1 + \frac{1}{\eta_{Sk}}\right) \Omega_{Sk} + \gamma_{kD}} \quad (15)$$

式(15)中:  $\eta_{Sk} = \Omega_{Sk} P_{\text{source}} / N_0$ ,  $\gamma_{Sk} = G_{Sk} |h_{Sk}|^2$ ,  $\gamma_{kD} = G_{kD} |h_{kD}|^2$ 。由于  $\gamma_{Sk}$  和  $\gamma_{kD}$  满足指数分布  $\gamma_{Sk} \sim \mathcal{U}(1/\Omega_{Sk})$ ,  $\gamma_{kD} \sim \mathcal{U}(1/\Omega_{kD})$ ,  $\Omega_{Sk} = G_{Sk} \Omega'_{Sk}$ ,  $\Omega_{kD} = G_{kD} \Omega'_{kD}$ , 且满足统计独立。根据概率与统计理论知识可以证明:如果存在两个满足统计独立指数分布的概率密度函数  $X_1 \sim \mathcal{U}(1/\mu_1)$ ,  $X_2 \sim \mathcal{U}(1/\mu_2)$ , 则其联合概率密度函数  $Z = X_1 X_2 / a \mu_1 + X_2$ ,  $a > 0$  的分布函数为

$$F_Z(x) = 1 - \frac{1}{\mu_2} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{x(a\mu_1 + z)}{\mu_1 z} - \frac{z}{\mu_2}\right\} dz \quad (16)$$

由式(13)、(15)及(16)可推导出采用最佳中继选择放大转发型多中继节点协作通信系统的中断概率为

$$P_{DA}(\text{outage}) = \Pr\left\{\max_{k \in S_{\text{relay}}} \eta_k < \frac{2^{2R}-1}{\zeta \text{SNR}}\right\} = \prod_{k=1}^K \left[1 - \frac{1}{\Omega_{kD}} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{2^{2R}-1}{\eta_{Sk}} \left(1 + \frac{\zeta}{1-\zeta} \left(1 + \frac{1}{\eta_{Sk}}\right) \frac{\Omega_{Sk}}{z}\right) - \frac{z}{\Omega_{kD}}\right\} dz\right] \quad (17)$$

为进一步得到中断概率的闭合表达式,根据文献[15, Eq. (3.324.1)]中的公式

$$\int_0^\infty \exp\left(-\frac{n}{4x} - mx\right) dx = \sqrt{\frac{n}{m}} K_1(\sqrt{mn}), m > 0, n \geq 0, K_1(z) \text{ 为一阶第二类修正贝塞尔函数,对式(17)进行化简,得}$$

$$P_{AF}(\text{outage}) =$$

$$\prod_{k=1}^K \left[1 - m \exp\left(-\frac{2^{2R}-1}{\eta_{Sk}}\right) \sqrt{\frac{n}{m}} K_1(\sqrt{mn})\right] \quad (18)$$

$$\text{式(18)中: } n = 4 \frac{2^{2R}-1}{\eta_{Sk}} \left(\frac{\zeta}{1-\zeta} \left(1 + \frac{1}{\eta_{Sk}}\right) \Omega_{Sk}\right),$$

$$m = \frac{1}{\Omega_{kD}}.$$

结合图 2,只有位于原节点和目的节点定向天线波束覆盖相交区域  $C$  中的中继节点,  $K \in S_{\text{relay}}$  才能参与到协作中来。假设中继节点分布在源节点波束宽度和目的节点波束宽度相交区域  $C$ , 满足密度  $\lambda$  的泊松点过程  $\Lambda_c$ , 利用二位随机过程中的泊松点过程的标记定理<sup>[16]</sup>

$$E\{e^{-I}\} = \exp(-\lambda \int_C 1 - e^{-I_1} ds) \quad (19)$$

式(19)中:  $I$  为  $C$  上所有中继的总标记,  $I_1$  为中继  $R_1$  的标记。结合式(18),令

$$I = \sum_{R_j \in \Lambda_c} I_k = - \ln \prod_{R_j \in \Lambda_c} \left(1 - m \exp\left(-\frac{2^{2R}-1}{\eta_{Sk}}\right) \sqrt{\frac{n}{m}} K_1(\sqrt{mn})\right) = \sum_{R_j \in \Lambda_c} -\ln\left(1 - m \exp\left(-\frac{2^{2R}-1}{\eta_{Sk}}\right) \sqrt{\frac{n}{m}} K_1(\sqrt{mn})\right) \quad (20)$$

结合式(19)和式(20),将式(18)进一步化简为

$$P(\text{outage}) = \exp\left(-\lambda \int_C m \exp\left(-\frac{2^{2R}-1}{\eta_{Sk}}\right) \sqrt{\frac{n}{m}} K_1(\sqrt{mn}) ds\right) \quad (21)$$

由图 2 中直角坐标系中三角形边角关系

$$(x_1, y_1) = \left(\frac{\sin\alpha \cos\beta}{\sin(\alpha+\beta)} l_{sd}, \frac{\sin\alpha \sin\beta}{\sin(\alpha+\beta)} l_{sd}\right) \quad (22)$$

并利用雅可比行列式进行坐标变换,可得

$$ds = dx dy = \left|\frac{\partial(x, y)}{\partial(\alpha, \beta)}\right| d\alpha d\beta = l_{SD}^2 \frac{\sin\alpha \cos\beta}{\sin^3(\alpha+\beta)} d\alpha d\beta \quad (23)$$

将式(23)带入式(21),并结合图 2 得,存在满足条件  $\alpha \times \beta > 0$ ,  $-\pi < \alpha, \beta < \pi$  的区域  $C$ , 中断概率确切的表达式为

$$P(\text{outage}) = \exp(-\lambda_{SD}^2 f(\alpha, \beta, \theta, \varphi)) \quad (24)$$

$$f(\alpha, \beta, \theta, \varphi) = \int_{\alpha}^{\alpha+\theta} \int_{\beta}^{\beta+\phi} \exp\left(\frac{2^{2R}-1}{\eta_{Sk}}\right) m \sqrt{\frac{n}{m}} K_1(\sqrt{mn}) \frac{\sin\alpha \cos\beta}{\sin^{\varphi+3}(\alpha+\beta)} d\alpha d\beta \quad (25)$$

式(25)中:

$$m = \frac{1}{\Omega_{1D}};$$

$$n = 4 \frac{2^{2R} - 1}{\eta_{S1}} \left( \frac{\zeta}{1 - \zeta} \left( 1 + \frac{1}{\eta_{Sk}} \right) \Omega_{S1} \right);$$

$$\eta_{Sk} = \Omega_{S1} \zeta \text{SNR};$$

$$\Omega_{S1} = K_0 \frac{\sin^v(\alpha + \beta)}{l_{SD}^v \sin^v \beta} \left( \frac{\pi}{\theta} \right)^2 \Omega'_{S1};$$

$$\Omega_{1D} = K_0 \frac{\sin^v(\alpha + \beta)}{l_{SD}^2 \sin^v \alpha} \left( \frac{\pi}{\varphi} \right)^2 \Omega'_{1D}.$$

### 3 仿真与分析

利用计算机对式(24)进行数值计算和仿真,进一步分析各参数对中断概率的影响.若仿真图中如未特别说明,均设置共同的仿真参数:路径衰减  $v=2$ ;信道 Rayleigh 衰落参数  $\Omega_{1D}=1, \Omega'_{S1}=1$ ;其它因素引入的衰减系数  $K_0=1$ ;源节点和中继节点等功率分配  $\zeta=0.5$ ;  $R=1$  bps/Hz,源节点和目的节点相距  $l_{SD}=100$  m, SNR=30 dB,泊松点密度  $\lambda=0.01$ .

图 3 显示中断概率和中继节点分布密度  $\lambda$  之间的关系,图中设置参数为  $\alpha=\beta=20^\circ, \varphi=30^\circ$ .从图 3 可以看出,随着节点密度  $\lambda$  的增加,中断概率按照指数关系(注:纵坐标为对数刻度)逐步降低,这是因为在定向天线波束宽度覆盖范围内,随着节点密度的增加,有更多可利用的中继节点参与到协作过程中来,提升了系统性能,降低中断概率.在相同参数设置下,采用定向天线协作系统中中断概率远小于采用全向天线的协作通信系统性能.作为比较曲线的传统机会中继协作通信系统,天线增益为 1,其中断概率在上述设置条件下近似于 1,在图中未显示.

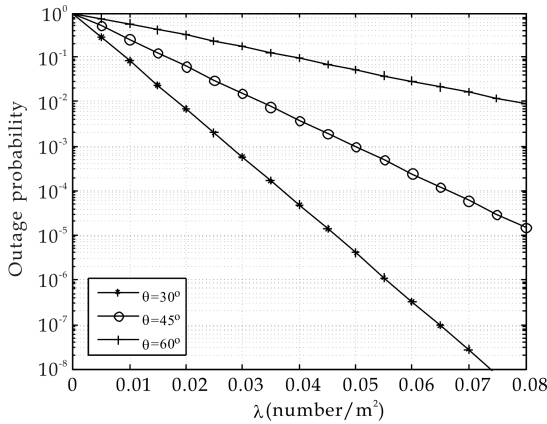


图 3 中断概率和节点密度之间的关系

图 4 显示中断概率和源节点定向天线波束宽度之间的关系.图中参数设置为  $\alpha=10^\circ, \beta=10^\circ, \varphi=30^\circ$ .从图中可以看到当波束  $\theta$  宽度较小时,来自源节点的信号强度比较大,但同时定向天线波束

覆盖面积小,会使得参与协作的中继节点数减小.另一方面,波束宽度增加,定向天线增益变小,但同时覆盖的面积增大,使得参与中继的节点数增加.因此,系统中断概率受制于节点数、天线波束宽度、与距离有关的衰减等因素的影响.经大量仿真计算,理想的波束宽度为  $10^\circ$  到  $40^\circ$  之间.

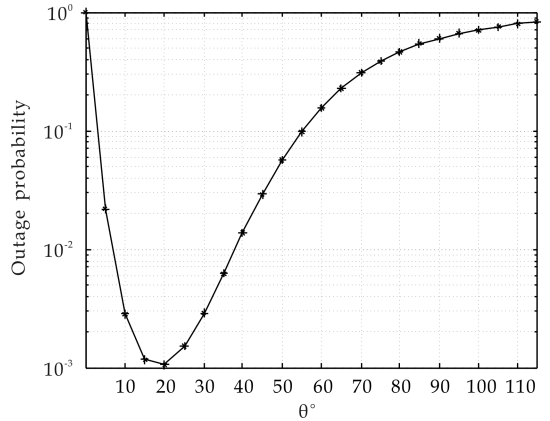


图 4 中断概率和波束宽度之间的关系

图 5 显示协作通信系统中中断概率和频谱效率之间的关系.参数设置  $\alpha=\beta=10^\circ, \theta=\varphi=30^\circ, \zeta=0.5$ .图中显示采用定向天线的协作通信系统的频谱效率相比采用全向天线的协作通信系统得到有效提升.

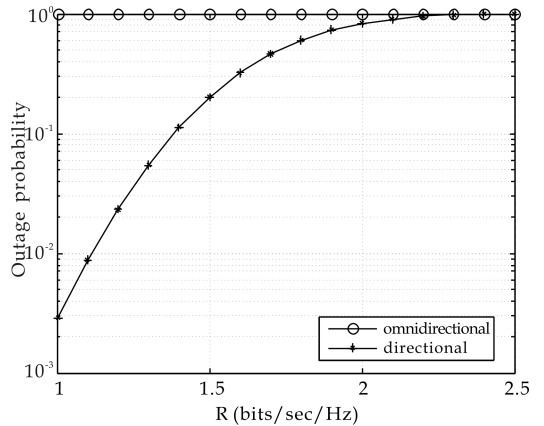


图 5 中断概率和频谱效率之间的关系

图 6 显示协作通信系统中中断概率和功率分配系数之间的关系.可以看出  $\zeta=0.5$  不是最优功率分配系数.在条件  $\alpha=\beta=10^\circ, \varphi=20^\circ$  时,随着增加源节点定向天线波束宽度  $\theta$ ,减小的定向天线增益需要得到补偿,因此使得分配给源节点的功率增加.总之,源节点和中继节点等功率分配是最简单的功率分配方式,但不能保证系统性能一直达到最优,源节点和中继节点的发射功率对协作系统性能有着重要影响.

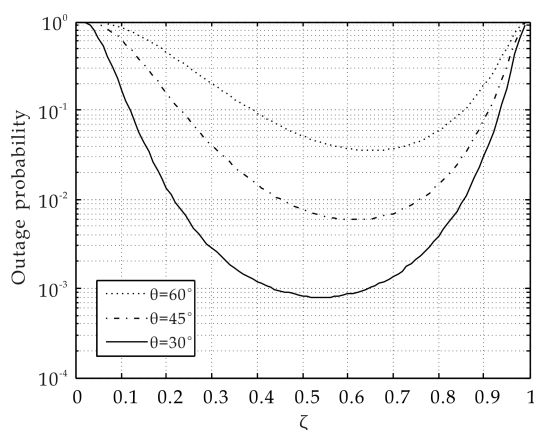


图 6 中断概率和功率分配系数之间的关系

#### 4 结论

将定向天线和多中继最佳中继选择策略的 AF 协作通信系统相结合, 考虑信道衰落环境、定向天线波束覆盖范围、泊松点过程分布条件、距离有关的信号衰减以及天线增益等条件, 推导出了确切的中断概率表达式. 采用计算机数值仿真方法对中断概率和中继节点分布密度、波束宽度、频谱效率和功率分配因子之间的关系进行仿真. 结果表明, 采用定向天线可以有效降低定向机会中继 AF 协作通信系统中断概率, 提高频谱效率. 最后指出虽然在机会中继协作通信系统中源节点和中继节点等功率分配是最常见和最简单的功率分配方式, 但这种功率分配方式不能保证系统性能一直达到最优.

#### 参考文献

- [1] Ding M, Luo H W. Multi-point cooperative communication systems: Theory and applications[M]. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg Press, 2013.
- [2] Liu K J R, Ahmed S, Su W F, et al. Cooperative communications and networking[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [3] Zhuang W, Ismail M. Cooperation in wireless communication networks[J]. IEEE Wireless Communications, 2012, 19(2): 10-20.
- [4] Kim E, Youm S. Selective cooperative transmission in Ad

Hoc networks with directional antennas[J]. International Journal of Distributed Sensor Networks, 2013, 43(1): 51-55.

- [5] Ramanathan R, Redi J, Santivanez C, et al. Ad Hoc networking with directional antennas: A complete system solution[J]. IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 2005, 23(3): 496-506.
- [6] Nadeem T. Analysis and enhancements for IEEE 802.11 networks using directional antenna with opportunistic mechanisms[J]. IEEE Transactions on Vehicular Technology, 2010, 59(6): 3 012-3 024.
- [7] 王明伟, 张会生, 李立欣, 等. 基于定向天线和机会中继的节点解码转发协作通信系统性能分析[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(13): 74-80.
- [8] 王徐华, 柏 鹏, 李明阳, 等. 基于定向天线的多中继节点的 AF 协同通信系统性能分析[J]. 系统工程与电子技术, 2013, 35(3): 624-628.
- [9] 王徐华, 柏 鹏, 李明阳. 定向天线双向单中继 AF 协同通信技术[J]. 空军工程大学学报(自然科学版), 2013, 14(2): 56-60.
- [10] Razi M M, Mohammadi M, Ardebilipour M, et al. Outage probability of opportunistic relaying in Poisson wireless networks[J]. Wireless Personal Communications, 2015, 3: 1-10.
- [11] Wang H, Ma S, Ng T S, et al. A general analytical approach for opportunistic cooperative systems with spatially random relays[J]. IEEE Transactions on Wireless Communications, 2011, 12(10): 4 122-4 129.
- [12] Wang M W, Zhang H S, Li L X, et al. Multi-relay DF cooperative communication system based on directional antennas[C]//25th Wireless and Optical Communication Conference. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2016: 126-130.
- [13] Frenzel L. E. Principles of electronic communication systems[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010.
- [14] Bletsas A, Shin H, Win M Z. Cooperative communications with outage-optimal opportunistic relaying [J]. IEEE Transactions on Wireless Communications, 2007, 9(6): 3 450-3 460.
- [15] Gradshteyn I S, Ryzhik I M, Jeffrey A, et al. Table of integrals, series, and products[M]. New York: New York Academic Press, 2007.
- [16] Kingman J F C. Poisson processes[M]. Oxford: Clarendon Press, 2002: 55-58.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0171-06

# 基于 SVPWM 的软起动器研究

陈景文, 张 东

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**传统的基于电动机稳态数学模型的调压调速软起动器在启动电动机方面普遍存在着启动转矩小但电流大,且启动转矩和启动电流非线性的情况.为此,提出了一种以变频调速理论为基础,以电压空间矢量(SVPWM)原理为实现方法,并在深入研究这种以定子磁链轨迹为控制手段和方法的基础上,设计了一种六边形磁链轨迹的电压空间矢量控制策略的新型软起动器.使电压/频率比值相对稳定,保证电机主磁通稳定,在获得较大启动转矩的同时,又保证较小的启动电流.最后对所设计的装置进行了相应的实验测试,测试结果验证了该控制策略的正确性和有效性.

**关键词:**电压空间矢量;软启动;控制策略;系统研究与设计

**中图分类号:**TM921.2      **文献标志码:**A

## The research of soft starter based on SVPWM

CHEN Jing-wen, ZHANG Dong

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

**Abstract:** The traditional regulating speed and voltage soft starter based on motor steady-state mathematical model are universal existence in starting torque is small but large current, and the starting torque and starting current nonlinear. Therefore, this paper puts forward a kind of the variable frequency theory as the foundation, based on the theory of voltage space vector (SVPWM) method, and the further study of the stator flux linkage locus as control means and methods, on the basis of design a hexagon flux trajectory of voltage space vector control strategy of a new type of soft starter. The voltage/frequency ratio is relatively stable, the main magnetic flux of motor is stable, at the same time, to achieve a larger starting torque and ensure low starting current. Finally has carried on the corresponding to the designed device experimental test, the test results verify the correctness and effectiveness of the control strategy.

**Key words:** SVPWM; soft start; control strategy; system research and design

\* 收稿日期:2016-10-10

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51577110);陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015GY074)

**作者简介:**陈景文(1978—),男,内蒙古赤峰人,副教授,研究方向:电力电子与电力传动

## 0 引言

迄今为止,交流异步电机仍然是重要的机电能量转换设备,消耗工业电能的 50% 以上. 二十世纪 60 年代开始使用传统的定子电阻/电抗频敏变阻器软起动,水阻液阻软起动等降压起动方法,但起动效果和特性都不佳. 二十世纪 70 年代开始进入电力电子器件的快速发展时期,晶闸管移相触发开始使用于降压软起动(即电子软起动器),该方法属于调压调速控制原理,与传统软起动相比有体积小、动作快等优点,但是调压软起动存在转矩小、电流大等问题. 二十世纪 80 年代,变频技术开始发展成熟,其除可以控制电机的调速运行外,也完美的解决了异步电机的起动问题,但由于存在切换时电流突变的现象,到目前为止难以解决变频到工频的切换问题<sup>[1-3]</sup>.

为提高异步电机起动转矩、降低起动电流. 国外有人率先提出了离散变频软起动. 其原理是在晶闸管软起动控制的基础上,通过控制导通的周波数和每个工频周期内导通电压的波形来实现电动机的软起动控制. 它在原理上属于变频调速,但在技术路线上由于采用现有周波取样的方法虽然能够适当提高起动转矩,但存在谐波含量高电流仍然比较大等问题<sup>[4,5]</sup>.

综上所述,目前软起动技术都存在着大电流、小转矩的根本问题. 这是基于调压调速的基本原理所导致的,而离散变频软起动技术虽然在增加转矩方面有一定的理论依据和实验数据,但是由于其工作原理和电机自身的特点,在产生旋转磁场和抑制谐波方面又带了负序磁场过大,谐波电流过高等问题,在解决需要高起动转矩和低起动电流的应用方面其理论和技术的贡献度有限<sup>[6-8]</sup>. 针对这种状况,在大量的试验和剖析的基础上,作者提出了一种基于电压空间矢量的软起动器控制原理和实现方法.

## 1 电压空间矢量软起动器的控制实现方法和策略

本文提到的基于电压空间矢量的软起动器,借鉴了 SVPWM 的思想即使电机定子产生圆形磁场,但又不同于通常提到的 SVPWM,通常所说的电压空间矢量控制是针对三相桥式电路拓扑结构提出的. 其供电电源通常是直流的电压源或电流源,通过控制三组桥臂的六只开关管,使其产生 8 种组合,从而实现了空间上的 8 种电压矢量<sup>[9-11]</sup>. 而磁场可以近似等于电压的积分,因此也会在电机的定子产生 8 种磁链矢量,通过组合产生近似的圆形磁场.

而本文的电压空间矢量是基于交流电源的三相晶闸管调压电路拓扑结构提出的,在电路拓扑结构上不同于 SVPWM,最终控制及实现方式上也区别于 SVPWM<sup>[12-14]</sup>. 由于本文采用半控型器件晶闸管,其自身不能控制关断只能在自然换向点处关断. 因此本文选用控制电源的部分电压导通,在下一个周期再依次导通部分电压,从而实现电压矢量的控制. 并通过控制时间间隔来实现电机定子磁场的旋转速度,实现变频功能.

### 1.1 基于正弦波电压的空间矢量软起动器矢量分布分析

迄今为止电压空间矢量控制理论的应用几乎都是以三相对称交流或直流供电条件下实现. 在对称交流电源供电下,定子磁链的大小和旋转方向由电源的幅值和频率确定,稳态下电机的磁链轨迹为圆;采用直流供电时,在电压空间矢量控制下形成一个多边形组成的近似圆形电机磁链轨迹<sup>[15-18]</sup>. 这两种控制方法和原理已经成功的应用于现存的各种交流变频调速系统,在理论上是成熟的,在方法上也是比较完善的. 而本文所要研究的所谓正弦两相交变供电是指由于对电机施加的是取自交流电网的某时段的正弦电压,并根据一定规则加载到电机两相绕组上,这相当于加在电机绕组上的电源既不是对称三相,也不是直流母线上三相逆变桥.

基于正弦波电压空间矢量软起动器实现以感应电机定子获得圆形磁链轨迹为目标,以交替使用不同的电压空间矢量为手段实现. 为获得电动机转子正六边形磁链轨迹,在一个正弦周期内有选择地单独触发某两相得到一个线电压,每个线电压结束后间隔  $t_g = (7\pi/6 + \alpha)/\omega_1$ ,  $\alpha$  为触发角,七个周期获取六个线电压依次作用于定子两端就会在转子产生一个六边形旋转磁链,调节  $\alpha$  来改变线电压大小以完成对电动机恒  $E_s/f$  控制. 6 个线电压构成一个旋转周期,频率  $50/7 \approx 7.14$  Hz. 以感应电机为星型接法情况做研究,电压空间矢量软起动控制策略参照图 1,具体步骤如下:

(1) 以每个电压矢量中相对偏正的相电压为参考电压,相电压的最近过零点即为该电压矢量的零参考点,即图 1 中的每个矢量触发前的实心点. 如以 A 相过零上升沿为触发角零点,当  $\omega_1 t = \alpha_1$  时同时触发 A、C 相,导通电压为  $U_{AC}$ ,电流过零时自然关断.

(2) 由控制器控制可控硅导通间隔时间  $t_g$  (此时可认为插入开路零电压矢量),后再触发导通  $U_{BC}$ ,依此循环触发形成  $U_{AC}-U_{BC}-U_{BA}-U_{CA}-U_{CB}-U_{AB}-U_{AC}$  的六边形电压空间矢量.

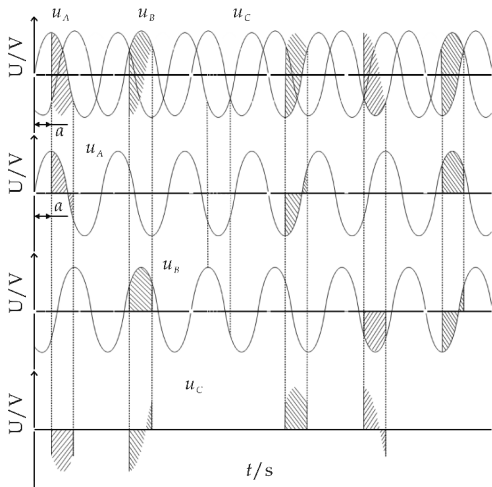


图 1 电压空间矢量 7.14 Hz 控制下的三相电压导通波形图

基于正弦波电压空间矢量软起动器以开环的控制策略为手段,通过程序控制晶闸管导通情况如图 2 所示,使得电机两端定子电压空间矢量按照六边形规律变化。

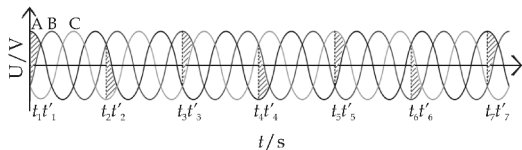


图 2 电压空间矢量 7.14 Hz 控制下的三相电源波形图

### 1.2 电压空间矢量软起动器实现方法和控制策略研究

基于电压空间矢量的软起动器研究采用电压空间矢量的控制算法在调节电源频率的同时,也调节了电源电压,并使电压/频率比值相对稳定,保证电机主磁通稳定,在获得较大起动转矩的同时,起动电流又不致过大。基于电压空间矢量的软起动器采用六边形、十二边形等多边形磁链轨迹控制(6 边形轨迹可以采用可控硅等半控器件实现,12 边形则必须使用全控性器件),使磁链轨迹接近圆形,可以起动带有一定负载或较大惯性负载的电动机,而电流保持在相对较小的值。

图 3 为所应用的主电路结构。以 7.14 Hz 时六边形的磁链轨迹控制为例子,具体电压调节实施方式如下。

如图 2 所示为电压空间矢量控制的三相电源波形图。该图是以  $\alpha$  为  $90^\circ$  触发为例来说明的,其中  $t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6, t_7$  对应不同的晶闸管触发时刻,阴影部分表示导通的时间。

当以 A 相正半周过零点为参考,当角度为  $\alpha$  ( $\alpha < 120^\circ$ ) 时,对应  $t_1$  时刻,由微控制器同时给晶闸

管(6)、(1) 发送触发信号,A 相的正半周和 B 相的负半周导通,此时电机电压为  $\dot{u}_{AB}$ ;此后经过  $420^\circ$ ,对应  $t_2$  时刻,由微控制器同时给晶闸管(1)、(2) 发送触发信号,A 相正半周和 C 相的负半周导通,此时电机电压为  $\dot{u}_{AC}$ ;此后再经过  $420^\circ$ ,对应  $t_3$  时刻,由微控制器同时给晶闸管(2)、(3) 发送触发信号,B 相正半周和 C 相的负半周导通,此时电机电压为  $\dot{u}_{BC}$ ;依此类推直至电机电压为  $\dot{u}_{AB}$ 。至此,电压空间矢量控制软起动器对三相电源完成一个周期的控制,耗时 7 个工频周期,约为 0.14 s,经过电压空间矢量控制调节后的电源频率由 50 Hz 变为 7.14 Hz。

每次触发晶闸管时,可以通过调节触发角  $\alpha$  的大小来调节电压大小,由于电压空间矢量控制的周期为  $50/7 \approx 7.14$  Hz,结合前面的电压调节,可以保持恒定的电压/频率比,即保持电机主磁通恒定。待电机达到 7.14 Hz 以及输出相应电压后,可以按同样的方法将电源频率分别调节至 10 Hz、12.5 Hz、16.7 Hz、25 Hz 等,待电机达到该频率以及输出相应电压后再接入工频电源,继续按调压方式或限流的方式不断增大起动电压,直至电机起动完成;也可在电机达到 7.14 Hz 以及输出相应电压后,直接接入工频电源,继续按调压方式或限流方式不断增大起动电压,直至电机起动完成。

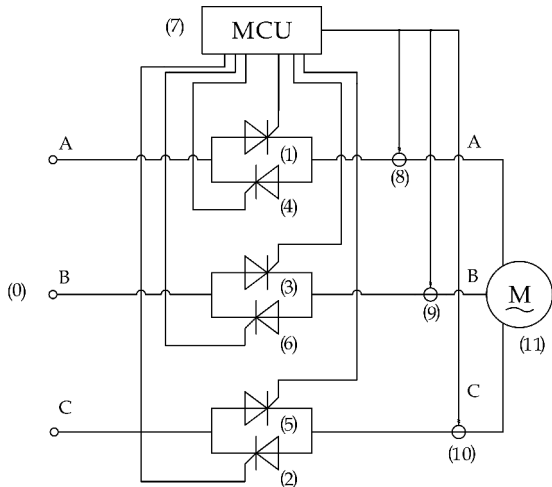


图 3 电压空间矢量软起动器主电路

### 2 电压空间矢量软起动控制策略仿真分析

上一节主要是对电压空间矢量软起动从理论上进行分析,并用图解法分析了电压空间矢量软起动器。下面主要根据上文电压空间矢量软起动器理论分析内容,利用 MATLAB 中 SIMULINK 工具箱对电压空间矢量控制策略的软起动建模和仿真。仿真中所用的电源电压为:

$$\begin{cases} U_a = 220\sqrt{2} \sin(100\pi t) \\ U_b = 220\sqrt{2} \sin(100\pi t - \frac{2}{3}\pi) \\ U_c = 220\sqrt{2} \sin(100\pi t - \frac{4}{3}\pi) \end{cases}$$

## 2.1 仿真参数

按照软起动原理图,利用 MATLAB 仿真软件 SIMULINK 工具箱搭建其仿真模型. 仿真参数设置如下:三相交流电源为  $U_1 = 380$  V、频率  $f_1 = 50$  Hz,异步电动机额定功率  $P = 15$  Kw、额定电压  $U_e = 380$  V、额定频率  $f_e = 50$  Hz,额定电流  $I_e = 28.5$  A,额定负载转矩  $T_e = 100$  N·m.

## 2.2 电压空间矢量软起动仿真分析

依据上面提出的参数,对电压空间矢量软起动控制过程的分析,仿真结果如图 4 所示. 图 4 为在电压空间矢量控制下的 A 相定子电流波形、转子转速曲线、电磁转矩瞬时值. 由图 4 可见,定子电流是随着定子电压断续而断续的,电动机刚起动时由于静态负载转矩比较大且电动机需要加速起动,所以刚开始起动电流比较大,此时电动机的电磁转矩是脉动不连续的,单次脉动转矩较大断续时间也等于  $t_g$ ,由前面分析知  $t_{g\max} = 23.3$  ms,  $t_{g\min} = 13.3$  ms 根据电动机电磁场理论,定子断电瞬间转子绕组内电流不等于 0,电流在定子回路内按电路时间常数衰减,若断电时间很短,忽略衰减过程,则感应电机将在连续磁场中稳定运行.

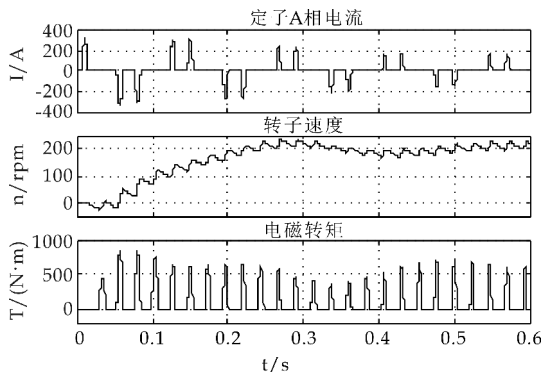


图 4 电压空间矢量控制下定子电流、转子转速、电磁转矩

此时感应电机带 80% 负载起动,起动过程电流瞬时值最大为 308 A,有效值最大为 105 A,0.2 s 后待电动机进入 7.14 Hz 的稳态运行电流减小到 45 A,约为额定电流的 1.5 倍;从整体来看起动过程瞬间脉动电流较大,也较斜坡升压减小 24.5%,只是稳态运行时的额定电流较 50 Hz 时大了 50%,所以此时的 7.14 Hz 不能长时间运行,只能作为短时调速或电动机起动过程. 基于电压空间

矢量的软起动控制方法是以电动机定子磁链为被控对象,以获得转子六边形磁链轨迹为目的设计的控制算法. 按磁链轨迹的控制算法使得电动机转子加速更平滑,运行更加稳定.

图 5 为感应电机按电压空间矢量六边形磁链轨迹控制下的转子磁链. 电动机静止时感应电机转子磁链按六边形轨迹增加,随着转速的上升感应电动机转子磁链轨迹开始螺旋增大趋近于圆形. 因为磁链在感应电机电压断续  $t_g$  时间内是按电路时间常数衰减的,即为图 5 中的波浪线,断电时间内就是磁链凹进入的时间,待电机又通电后磁链开始加速,即为磁链曲线外凸的过程.

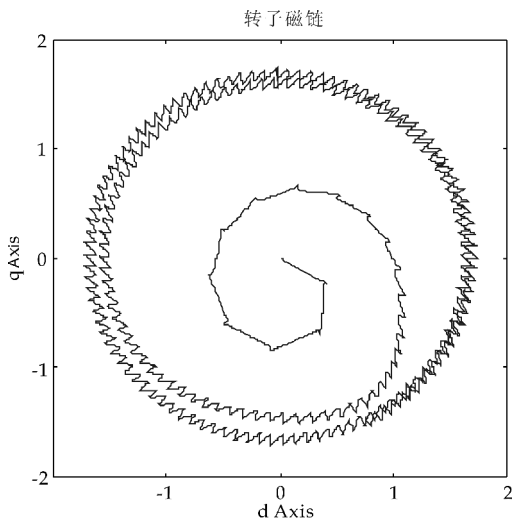


图 5 电压空间矢量控制下六边形定子磁链轨迹

## 3 基于电压空间矢量软起动器研发

由于电压空间矢量软起动器硬件系统是强电和弱电相互结合的系统,为了防止强弱电间的干扰,硬件系统必须进行隔离设计.

本系统选用高性能 32 位芯片 STM32 作为主控制器. 该软起动器硬件包括两部分,分别是主回路和控制回路. 以 stm32 为主控制器, Altera 公司的 EPM240T100C5N-CPLD 可编程逻辑器件作为辅助控制芯片,选用红外遥控的方式进行操作设计等.

### 3.1 系统整机设计

图 6 为系统框图. 主要由反并联晶闸管主回路、脉冲触发产生模块、电压电流检测模块等几部分组成. 其中缺相、相序检测构成电压检测部分, STM32 控制芯片接收到检测信息后产生控制信号,形成触发脉冲序列.

该闭环系统的核心是 STM32 微控制器,当 R 相电压,VRN 下降沿时,电压检测到过零检测器

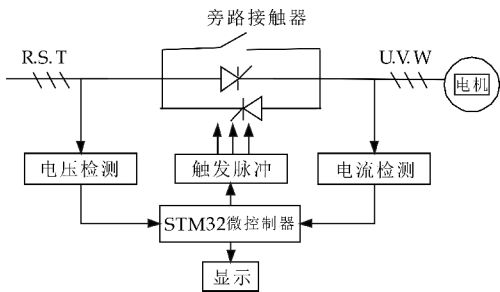


图 6 整机设计图

(ZCD)电路的数字脉冲,此脉冲输入到微控制器 STM32.通过 STM32 微控制器中产生六路触发脉冲序列,通过晶闸管改变电源电压幅值,达到控制电机起动电流和转矩的目的.

3.2 硬件设计

软起动器硬件电路设计是整个系统设计开发过程当中的关键环节,也是整个系统能安全可靠工作的前提.电压同步检测,电压过零检测、缺相和相序检测;电流检测;控制及运行参数的设置和显示;采集外部输入信号.

控制芯片 STM32F103C8T6 使用高性能的 ARM® Cortex™-M3 32 位的 RISC 内核 DCode 总线(D-bus),和系统总线(S-bus),通用 DMA1 和通用 DMA2;系统频率为 72 MHz,所有 I/O 都可以作为中断输入.控制电路主要包含以下几个部分:

- (1)主控模块:为 STM32 及其外围电路.完成信号检测、判别、处理与控制,与遥控进行通讯等.
- (2)辅助控制模块:以 CPLD 为中枢,实现对 STM32 的控制信号滤波,发出对应触发脉冲序列,给出旁路输出及故障报警等信号.
- (3)电流检测模块:检测电流实现过流保护和限流作用.
- (4)晶闸管触发系统:产生正确的触发脉冲保证晶闸管的可靠触发是整个系统工作的前提.

3.3 系统的软件设计

软件运行过程主要有:上电后进行程序初始化,初始化完成后,系统首先进行自我检测,检查是否存在如:缺相、相序错误等故障,若有故障停机检修,排除故障,给出准备信号.读入基于正弦波电压空间矢量的起动方式,对各参数的整定值进行采样,根据给定的初始电压、电流值的大小确定晶闸管起始触发电角.判断起动是否开始,调用起动程序,判断起动是否完成,若完成则吸合交流接触器,进行数据采集处理及显示,同时在运行过程中进行检查,若发现故障则直接停车,反之,则读入设定停车方式.若起动未完成则进一步判断相应参数是否需要调整,根据调整后的参数进行起动.

由于篇幅有限,主要就主程序的设计作一详细说明,电压空间矢量软起动主程序,作为控制系统的大脑,对控制系统的各个子程序的行为起到指挥和调配作用.本设计中主程序如图 7 所示,虽然其结构看似简单,但是其是整个控制系统的灵魂,重要性无可替代.下面详细介绍其工作过程.

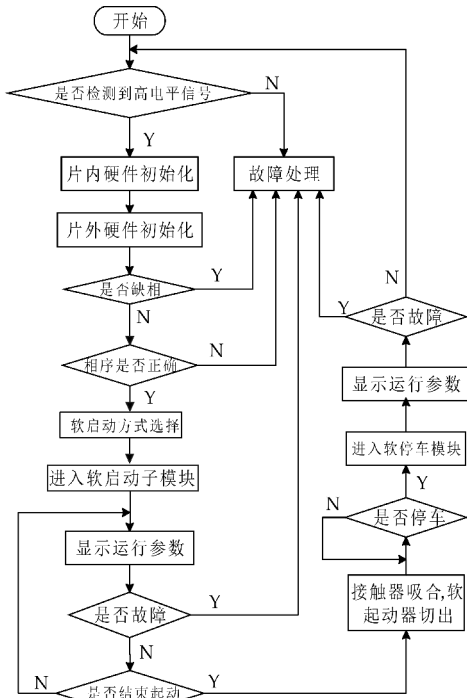


图 7 系统总流程图

首先在控制系统上电后,要对主控制芯片内部的各个寄存器、外部的各个引脚进行上电初始化初始化操作;然后运行一系列的检测子程序,达到故障自检测的目标,通过读取各个对应引脚的参数,来判断当前电动机所处环境是否可以起动,这一阶段运行的子程序主要有通过检测电压、电流相序.未接通三相电网电压前 LCD 上会一直显示缺相,直到接通三相电后才会进行端口的信号检测.如果检测结果符合电动机起动,就会进入到键扫描环节,此环节用于监测到一旦有人工输入的控制信号通过红外遥控输送至控制系统,则可以进入到键处理环节,再由相关子程序对输入的控制信号进行运算处理,等待开始起动;如果检测子程序输出的检测结果不符合电动机起动,则会进入运行中的状态参数显示和突发故障及时处理环节,在故障处理完成后重新检测是否符合电动机起动的条件.系统运行过程中系统的电压、电流等参数会实时显示,供操作人员参考;对系统运行时的突发故障,故障检测程序将及时做出显示并处理.

4 电压空间矢量软起动器样机测试结果

在实验室分别对斜坡升压软起动、电压空间矢量控制软起动做了测试实验,测试实验条件如下:三相 AC 电源  $U=380\text{ V}$ 、 $f=50\text{ Hz}$ ,电机型号为 22KWJO2、转动瞬间的电流  $I_s=88\text{ A}$ ,磁粉制动负载,UT207A 数字钳形表,记录示波器,万用表. 具体的实验数据如表 1 所示.

波形分析:7.14 Hz 下六边形磁链轨迹控制的电压空间矢量控制软起动 A 相电压波形从示波器可以看出 A 相电压有两个相等的波峰和波谷,波峰和波谷间 A 相电压为零. 这与我们的六边形磁链轨迹控制相吻合,即  $\dot{U}_{AB}$  转  $\dot{U}_{AC}$  转  $\dot{U}_{BC}$  转  $\dot{U}_{BA}$  转  $\dot{U}_{CA}$  转  $\dot{U}_{CB}$ ,两个波峰对应  $\dot{U}_{AB}$  和  $\dot{U}_{AC}$  时的 A 相电压,两个波谷对应  $\dot{U}_{CA}$  和  $\dot{U}_{CB}$  的 A 相电压,而  $\dot{U}_{BC}$  和  $\dot{U}_{CB}$  时对应 A 相电压为零.

表 1 样机测量数据

负载率 /%	斜坡升压起 动电流/A	SVPWM 起 动电流/A	斜坡升压 起动情况	SVPWM 起动情况
0	32	26	成功	成功
5	38	26	成功	成功
10	41	27	成功	成功
15	41	27	成功	成功
20	42	28	成功	成功
25	62	28	失败	成功

根据表 1 中数据看出,本文中所研究的空间电压矢量型软起动器最大的优势在于可以带载启动,这与目前市场上的主流软起动器产品只能空载或轻载(10%负载率以下)启动形成鲜明的对比,作者所设计的软起动器最大可带 30%额定负载启动,并且随着研究的深入还有提升的空间,前景很乐观.

5 结论

本文所提的电压空间矢量控制策略与现行的理论依据有所不同,是以变频调速为基础理论依据,以电压空间矢量原理为实现方法. 依据这种方法,实现了以往软起动器所不能实现的高起动转矩和低电流的目标. 这种以定子磁链轨迹为控制手段和方法的软起动器控制方法在理论上对于软起动器控制来说是全新的控制策略. 通过电压空间矢量软起动器转子静止时电机定子电流动态和稳态分析,提出电压空间矢量软起动器的控制策略,然后通过仿真对比,对本文所提方法正确性和可行性进一步验证;最后通过对电压空间矢量软起动器进行相应的软硬件开发,实际电路测试和带电机实验,验证了模型的正确性和理论的有效性.

参考文献

[1] 冯 惕,王 俭. 基于定子电压空间矢量感应电动机的转速控制[J]. 电工技术学报,2014,29(1):123-130.

[2] 赵 云,刘世琦,李晓明,等. 考虑电磁暂态过程的大功率异步电机全压起动方法[J]. 高电压技术,2013,39(2):464-473.

[3] 胡红明,毛承雄,陆继明,等. 分级交-交变频高转矩软起动器的原理和仿真[J]. 电气传动,2009,39(2):16-19.

[4] Xu Dianguo, Zhao Kaiqi, Wang Yi. Novel method of speed detection and power factor control in thyristor controlled induction induction motors[J]. IEEE, 2013, 20(7): 223-228.

[5] 王成元,夏加宽,孙宜标. 现代电机控制技术[M]. 北京:机械工业出版社,2014.

[6] Shibin Su, Heng Wang, Hua Zhang, et al. Design of discrete variable structure controller based on variable boundary layer[C]//Proceedings of 2010 International Conference on Computer Mechatronics Control and Electronic Engineering. Changchun: IEEE, 2010: 474-477.

[7] 杨 波. 基于 STM32 的异步电机重载软起动器的研制[D]. 陕西:陕西科技大学,2013.

[8] 孟彦京,官文展. 智能软起动器控制系统的硬件设计[J]. 微特电机,2012,40(1):64-72.

[9] 孟彦京,张陈斌,陈 君,等. 一种用于软起动的电压空间矢量控制装置及其控制方法[P]. 中国专利: CN103633910A, 2014-03-12.

[10] 孟彦京,高筱筱,李林涛,等. 基于 STM32 的软起动器程序设计[J]. 电子器件,2013,36(5):685-689.

[11] 戴圣伟,王 欣,李燕林,等. 三相异步电机的智能软起动[J]. 电机技术,2012(10):30-32.

[12] 刘 东,黄 进,于文卷,等. 空间矢量 PWM 多相变频调速系统非正弦供电技术[J]. 电机与控制学报,2010,14(9):41-47.

[13] 肖义平,袁佑新. 基于可变电抗的重载分级变频软起动研究[J]. 电力电子技术,2011,45(3):106-108.

[14] 樊立萍,张 亮. 异步电动机的模糊软起动仿真[J]. 电力系统及其自动化学报,2011,23(3):123-126.

[15] 樊立萍,胡文浩. 组合滤波功能的异步电机软起动研究[J]. 电气传动,2011,41(9):61-64.

[16] 曹 沛,吴 雷,张兴进,等. 一种基于自关断器件的新型软起动器[J]. 电力电子技术,2011,45(10):49-51.

[17] Jishun Jiang, Lina Liu. Study of a new type high power motor intelligent soft start controller[C]// 2010 International Conference on Digital Manufacturing and Automation. Changsha: IEEE Computer Society, 2010: 436-439.

[18] Enginobuz G., Cadirci I., Ermis M., et al. Soft starting of large induction motors at constant current with minimised starting torque pulsations[C]// 35th IAS Annual Meeting and Wolrd Conference on Industrial Applications of Electrical Energy. Ankara: IEEE, 2000: 1 593-1 604.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0177-06

# 无线传感器网络中基于事件触发的分布式滤波

赵 航, 张大伟

(山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

**摘 要:**研究了具有随机丢包特征和事件触发通讯机制的无线传感器网络下离散线性系统的分布式  $H_\infty$  滤波问题. 采用独立的伯努利分布刻画传感器节点通讯的数据丢包, 事件驱动通信机制的采用是希望减少无线传感器网络中的通信负担和能量消耗, 只有在满足一定的触发条件时, 每个传感器节点上的测量值才被传输到它的邻居节点. 针对无线传感器网络, 在一个统一框架下同时考虑数据丢包和事件触发的影响, 建立滤波误差系统模型. 利用李雅普诺夫稳定性理论, 以 LMIs 形式给出基于事件触发的分布式  $H_\infty$  滤波性能判据和滤波器参数的设计方法. 最后通过用数值仿真来验证所设计方案的有效性.

**关键词:**无线传感器网络; 滤波; 事件触发通讯机制; 丢包

**中图分类号:**TP13      **文献标志码:** A

## Event-based distributed filtering over wireless sensor networks

ZHAO Hang, ZHANG Da-wei

(School of Mathematical Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The problem of distributed  $H_\infty$  filtering for a class of discrete systems with random packet drop under an event-triggered communication mechanism is studied. Event-triggered communication mechanism is introduced to reduce burden of communication and energy consumption of wireless sensor network, the sensor broadcasts its measurements to the neighboring nodes only when the certain trigger condition is satisfied. A filtering error system model is established to account for both the event-triggering condition and data dropout in a unified framework. A performance criterion for distributed  $H_\infty$  filtering and a design method of filtering parameters under the event-triggered communication scheme are given in terms of linear matrix inequalities. Finally, a numerical example is given to illustrate the effectiveness of the proposed design scheme.

**Key words:** wireless sensor network; filter; event-triggered communication scheme; packet dropout

0 引言

在过去的几十年中, 由于无线传感器网络在真实世界中的应用前景, 在城市管理、生物医疗、环境监测、抢险救灾危险区域远程控制等许多重要领域都有潜在的实用价值<sup>[1-5]</sup>, 它受到了研究者越来越多的关注, 被认为是对 21 世纪产生巨大影响力的技术之一.

\* 收稿日期:2016-12-25

基金项目:国家自然科学基金项目(61403240, 61374059); 山西省教育厅创新计划项目(2013105); 山西省国际合作科技计划项目(2013081040)

作者简介:赵 航(1993—), 男, 山西忻州人, 在读硕士研究生, 研究方向:网络化控制系统

在无线传感器网络中,一个重要的实际问题就是在观测值受到外部干扰时,如何找到分布式估计器或滤波器来获取目标对象状态向量的信息.传统的 Kalman 滤波器是一种处理单个节点上的递归最小均方的方法,对于有确定系统模型的线性系统来说是最优的.而在无线传感器网络中为了使用传感器节点的空间信息,分布式滤波问题受到了广泛关注.不同于传统的单个节点,分布式滤波方案中,滤波器估计系统状态不仅基于本身信息,而且利用了来自网络拓扑中邻居节点的信息.值得指出的是,在几乎所有关于分布式滤波问题的文献中,滤波器设计算法主要是建立在传统的 Kalman 滤波理论基础上的<sup>[6,7]</sup>,而传统的 Kalman 滤波方法要求已知精确的模型参数以及噪声的统计特性,而  $H_\infty$  滤波技术不受模型参数精确性条件的限制且适用于噪声能量有限的情形,从而可能有效提高滤波器对参数不确定性及外部扰动的鲁棒性.从这个意义上讲,将  $H_\infty$  滤波技术引入到无线传感器网络的分布式滤波问题中具有重要的研究价值.文献[8]研究了有通信时延的情形下对于连续系统的基于事件的分布式  $H_\infty$  滤波问题.

由于网络带宽是有限的,如何充分利用网络资源来传输有效采样数据是一个很有意义的研究课题.在网络化控制系统中,利用事件触发机制去判断决定数据是否发送,以减少网络中数据发送量,这已经得到了广泛的应用<sup>[9,10]</sup>.而在无线传感器网络的分布式滤波问题中相关研究较少.根据文献[11],对于无线传感器网络,事件触发采样机制是一种减小数据发送量从而减少节点能耗的有效的方法.可以看出在无线传感器网络中,从传感器节点角度讲,设计一个更高效的触发机制,可以只传输有用信息,节省其能量.从无线通信角度讲,只传输有用信息,可以节约通信资源.文献[12]研究了一类离散时变系统的分布式事件触发滤波问题,采用 SoD 的数据传输条件,事件触发信息用来降低滤波分析中的保守性.

需要指出的是,由于网络诱导现象的存在,对于无线传感器网络中的分布式滤波问题的相关研究较少.在实际无线传感器网络应用中,由于网络带宽等因素限制,信息在传输过程中不可避免的会产生时延和数据丢包等现象,而且这种现象通常是随机发生的,这给系统的分析和设计带来新的挑战.在建模过程中,关键之处就是如何在统一架构内描述事件触发机制和数据丢包现象.本文在统一框架下同时考虑事件触发通讯机制和丢包现象,来更好

的反应真实情形.

综上所述,本文研究了无线传感器网络下基于事件触发机制的线性离散系统的分布式  $H_\infty$  滤波问题.建立一个能同时刻画事件触发及数据丢包的模型.基于所建立的滤波误差系统解决滤波问题,并用实际例子验证了所提方法的有效性.

## 1 系统建模与问题描述

在无线传感器网络中,节点所构成的网络可表示为无向图  $G=(V,E,H)$ ,其中  $V=\{1,2,\dots,n\}$  表示节点集合, $n$  为传感器网络中节点的个数. $E\in V\times V$  表示为边集, $H=[a_{ij}]$  为邻接矩阵,表示任意两个传感器之间联系的紧密程度.定义  $N_i$  表示第  $i$  个传感器的邻居集,即  $N_i=\{j\in V:(i,j)\in E\}$ .

考虑一类线性离散系统,其状态空间模型描述如下:

$$\begin{cases} x(k+1)=Ax(k)+B\omega(k) \\ z(k)=Lx(k) \end{cases} \quad (1)$$

传感器量测方程为:

$$y_i(k)=C_i x_i(k)+D_i v(k) \quad (2)$$

其中, $k\in N$ , $x(k)\in R^n$  和  $z(k)\in R^m$  是目标的状态向量和观测向量, $y_i(k)\in R^p$  表示第  $i$  个传感器对目标的测量值, $\omega(k),v(k)\in l_2([0,\infty];R)$  是外部干扰. $A,B,L,C_i,D_i$  是已知的合适维数的定常矩阵.

为了表述方便,在传感器节点  $i$  上把对  $x(k)$  的估计值和更新序列分别表示  $\hat{x}_i(k),r_i(k)=y_i(k)-C_i\hat{x}_i(k)$ .为了节约通信资源,引入了事件触发通信机制.定义了如下的事件生成器函数:

$$\phi_i(e_i(k),\delta_i)=e_i^T e_i(k)-\delta_i r_i^T(k)r_i(k) \quad (3)$$

其中, $e_i(k)=r_i'(k)-r_i(k)$ , $r_i'(k)$  为最新传输出去的更新, $\delta_i$  为给定的正标量.当条件  $\phi_i(e_i(k),\delta_i)>0$  满足时,采样数据被发送.用  $s_i^l$  表示第  $i$  个传感器采样数据的第  $l$  个传输时刻,则下一个触发时刻可以表示为

$$s_{i+1}^l=\inf\{k\in N\mid k>s_i^l,\phi_i(e_i(k),\delta_i)>0\} \quad (4)$$

由于有限的通信带宽,数据传输过程中会存在丢包现象.节点  $i$  的邻居节点接收到的信息描述如下: $\bar{r}_i'(k)=\alpha_i(k)r_i'(k)$ , $\alpha_i(k)(i=1,2,\dots,n)$  这些变量假设为相互独立的伯努利白噪声,取值 0 或 1.取值概率如下: $\text{prob}\{\alpha_i(k)=0\}=1-\bar{\alpha}$ , $\text{prob}(\alpha_i(k)=1)=\bar{\alpha}$ .

本文设计如下形式的分布式滤波器:

$$\begin{cases} \hat{x}_i(k+1) = A\hat{x}_i(k) + K_{i,1}[y_i(k) - C_i\hat{x}_i(k)] + \\ K_{i,2} \sum_{j \in N_i} a_{ij}\tilde{r}_j^T(k) \\ \hat{z}_i(k) = L\hat{x}_i(k) \end{cases} \quad (5)$$

其中,  $\hat{z}_i(k)$  是  $z_i(k)$  在节点  $i$  的估计值,  $K_{i,1}$ ,  $K_{i,2}$  节点  $i$  上需要被设计的滤波器增益。

**注:**对于本文关注的滤波问题,事件触发通讯机制的引入是为了降低通信负载和能量消耗。从式(3)不难看出,一个较小的阈值  $\delta_i$  会导致更大的通讯负载。因此在阈值和可接受的网络负载之间需要一个合适的平衡。

为了表述方便,有定义如下:

$$\begin{aligned} \xi(k) &= l_n \otimes x(k) - \hat{x}(k), \\ \hat{x}(k) &= [\hat{x}_1^T(k), \hat{x}_2^T(k), \dots, \hat{x}_n^T(k)]^T \\ \tilde{z}(k) &= [\tilde{z}_1^T(k), \tilde{z}_2^T(k), \dots, \tilde{z}_n^T(k)]^T, \\ C &= \text{diag}\{C_1, C_2, \dots, C_n\} \\ A &= \text{diag}_n\{A\}, H = [a_{ij}], \\ e(k) &= [e_1^T(k), e_2^T(k), \dots, e_n^T(k)]^T \\ K_1 &= \text{diag}\{K_{1,1}, K_{2,1}, \dots, K_{n,1}\}, \\ K_2 &= \text{diag}\{K_{1,2}, K_{2,2}, \dots, K_{n,2}\} \\ D &= [D_1^T, D_2^T, \dots, D_n^T]^T, \\ \Xi &= \text{diag}_n\{\bar{\alpha}\}, \tilde{z}_i(k) = z(k) - \hat{z}_i(k) \\ \Xi_k &= \text{diag}\{\alpha_1(k) - \bar{\alpha}, \alpha_2(k) - \bar{\alpha}, \dots, \alpha_n(k) - \bar{\alpha}\} \end{aligned}$$

得到如下滤波误差系统:

$$\begin{aligned} \xi(k+1) &= (A - K_1C - K_2(HE \otimes DC))\xi(k) + \\ &(1 \otimes B)\omega(k) - K_2(HE \otimes D)e(k) - (K_1D + \\ &K_2(HE \otimes DD))v(k) - \\ &K_2(HE_k \otimes DC)(1_n \otimes x(k)) - \\ &K_2(HE_k \otimes D)e(k) - K_2(HE_k \otimes D)Dv(k) \end{aligned} \quad (6)$$

其中,  $\xi(k)$  为系统状态和各滤波器估计值的滤波误差。

令  $\eta(k) = [x^T(k)\xi^T(k)]^T$ ,  $\bar{\omega}(k) = [\omega^T(k)v^T(k)]$ , 根据(1)(5)可得增广系统如下:

$$\begin{cases} \eta(k+1) = \bar{A}\eta(k) + \bar{A}_k\eta(k) + \bar{B}e(k) + \\ \bar{B}_ke(k) + \bar{D}\bar{\omega}(k) + \bar{D}_k\bar{\omega}(k) \\ \tilde{z}(k) = \bar{L}\eta(k) \end{cases} \quad (7)$$

其中,  $\eta(k)$  为系统状态和滤波误差的增广矩阵,  $\bar{\omega}(k)$  为系统过程噪声和量测噪声的增广矩阵,

$$\bar{A} = \begin{bmatrix} A & 0 \\ 0 & A - K_1C - K_2(HE \otimes DC) \end{bmatrix},$$

$$\bar{B} = \begin{bmatrix} 0 \\ -K_2(HE \otimes D) \end{bmatrix},$$

$$\bar{A}_k = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -K_2(HE_k \otimes DC)(1_n \otimes D) & 0 \end{bmatrix},$$

$$\begin{aligned} \bar{B}_k &= \begin{bmatrix} 0 \\ -K_2(HE_k \otimes D) \end{bmatrix}, \\ \bar{D} &= \begin{bmatrix} B & 0 \\ 1_n \otimes B & -K_1D - K_2(HE \otimes D)D \end{bmatrix}, \\ \bar{D}_k &= \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -K_2(HE_k \otimes D)Dv \end{bmatrix}, \\ \bar{L} &= [0 \quad I \otimes L] \end{aligned}$$

本文的任务是设计滤波器增益  $K_1, K_2$  使得增广系统满足下列条件:

(1) 当  $\bar{\omega}(k) = 0$  时,增广系统(6)为均方意义下指数稳定的,即存在常数  $\varphi > 0$  和  $\tau \in (0, 1)$  使得  $E\{\|\eta(k)\|^2\} \leq \varphi^k E\{\|\eta(0)\|^2\}$  成立。

(2) 在零初始条件下对于给定的  $H_\infty$  性能指标  $\gamma$  和非零的  $\bar{\omega}(k)\tilde{z}(k)$  满足

$$\frac{1}{n} \sum_{k=0}^{\infty} E\{\|\tilde{z}(k)\|^2\} \leq \gamma^2 \sum_{k=0}^{\infty} \|\bar{\omega}(k)\|^2$$

## 2 主要结果

### 2.1 $H_\infty$ 滤波性能分析

**定理 1** 对于给定的滤波器参数  $K_1, K_2$  和干扰参数  $\gamma > 0$ , 当存在一个正定矩阵  $P$  和正标量  $\lambda$ , 使得

$$R = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ * & R_{22} & R_{23} \\ * & * & R_{33} \end{bmatrix} < 0 \quad (8)$$

其中,

$$R_{11} = \bar{A}^T(I \otimes P)\bar{A} + \mathbf{r}_1 +$$

$$\lambda(1_n \otimes \bar{I})^T C^T (\Lambda \otimes D) C (1_n \otimes \bar{I}) - (I \otimes P) + \frac{1}{n} \bar{L}^T \bar{L}$$

$$R_{12} = \bar{A}^T(I \otimes P)\bar{B},$$

$$R_{13} = \bar{A}^T(I \otimes P)\bar{D} + \lambda(1_n \otimes \bar{I})^T C^T (\Lambda \otimes D)\bar{D}$$

$$R_{22} = \bar{B}^T(I \otimes P)\bar{B} + \Psi - \mathcal{N},$$

$$R_{23} = \bar{B}^T(I \otimes P)\bar{D}$$

$$R_{33} = \bar{D}^T(I \otimes P)\bar{D} + \mathbf{r}_2 + \lambda \bar{D}^T (\Lambda \otimes D) \bar{D} - \gamma^2 I$$

$$\Lambda = \text{diag}\{\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_i\},$$

$$H_i := \text{diag}\{h_{i,1}, h_{i,2}, \dots, h_{i,n}\}$$

$$\Psi = \bar{\alpha}(1 - \bar{\alpha}) \sum_{i=1}^n (H_i^T H_i) \otimes (K_{i,2}^T P K_{i,2}),$$

$$\bar{I} = [I, 0, \dots, 0], \tilde{I} = [0, I, \dots, I]$$

$$\mathbf{r}_1 = \begin{bmatrix} (1_n \otimes D)^T C^T \Psi C (1_n \otimes D) & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{r}_2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \bar{D}^T \Psi \bar{D} \end{bmatrix}$$

那么滤波误差系统(7)是均方意义下指数稳定的,并且满足给定的  $H_\infty$  性能  $\gamma$ 。

**证明:** 首先,考虑处理随机矩阵  $\Xi_k$

$$E\{(H\Xi_k \otimes I)^T K_2^T (I \otimes P) K_2 (H\Xi_k \otimes I)\} =$$

$$\bar{\alpha}(1-\bar{\alpha}) \sum_{i=1}^n (H_i \otimes D^T (I \otimes K_{i,2})^T (I \otimes P) (I \otimes K_{i,2}) (H_i \otimes I) =$$

$$\bar{\alpha}(1-\bar{\alpha}) \sum_{i=1}^n (H_i^T H_i) \otimes (K_{i,2}^T P K_{i,2})$$

构造李雅普诺夫函数:  $V(k) = \eta^T(k) (I \otimes P) \eta(k)$ , 在  $\omega(k)=0$  的情形下, 沿着系统(6) 计算关于  $V(k)$  的差分, 并求取它的数学期望, 得到

$$E\{\Delta V(k)\} =$$

$$E\{V(k+1) - V(k)\} =$$

$$E\{\eta^T(k) \bar{A}^T (I \otimes P) \bar{A} \eta(k) + 2\eta^T(k) \bar{A}^T$$

$$(I \otimes P) \bar{B} e(k) + \eta^T(k) \Upsilon_1 \eta(k) + e^T(k) \Psi e(k) + e^T(k) \bar{B}^T$$

$$(I \otimes P) \bar{B} e(k) - \eta^T(k) (I \otimes P) \eta(k)\}$$

考虑事件触发条件(3), 得到

$$\lambda e^T(k) e(k) - \lambda \eta^T(k) (1_n \otimes \tilde{I})^T C^T (\Lambda \otimes D) C (1_n \otimes \tilde{I}) \eta(k) \leq 0$$

考虑以上的不等式, 得到

$$E\{\Delta v(k)\} \leq E\{\eta^T(k) \bar{A}^T (I \otimes P) \bar{A} \eta(k) +$$

$$2\eta^T(k) \bar{A}^T (I \otimes P) \bar{B} e(k) + \eta^T(k) \Upsilon_1 \eta(k) +$$

$$e^T(k) \Psi e(k) + e^T(k) \bar{B}^T (I \otimes P) \bar{B} e(k) - \lambda e^T(k) e(k) +$$

$$\lambda \eta^T(k) (1_n \otimes \tilde{I})^T C^T (\Lambda \otimes D) C (1_n \otimes \tilde{I}) \eta(k) -$$

$$\eta^T(k) (I \otimes P) \eta(k)\}$$

即  $E\{\Delta V(k)\} \leq E\{\bar{\eta}^T(k) \tilde{R} \bar{\eta}(k)\}$

其中,  $\bar{\eta}(k) = [\eta^T(k) e^T(k)]^T$ ,

$$\tilde{R} = \begin{bmatrix} R_{11} - \frac{1}{n} \bar{L}^T \bar{L} & R_{12} \\ * & R_{22} \end{bmatrix}$$

根据(8), 有  $\tilde{R} < 0$ ,  $E\{\|\eta(k)\|^2\} \leq -\lambda_{\min}(-\tilde{R}) \|\bar{\eta}(k)\|^2$ . 最后, 由文献[13]定理 1 的证明过程, 可知增广系统为均方意义下指数稳定.

在  $\omega(k) \neq 0$  的情况下, 为了保证  $H_\infty$  性能,

$$E\{\Delta V(k) + \frac{1}{n} \|\bar{z}(k)\|^2 - \gamma^2 \|\bar{\omega}(k)\|^2\} \leq$$

$$\{ \eta^T(k) \tilde{R} \eta(k) + 2\eta^T(k) \bar{A}^T (I \otimes P) \bar{D} \bar{\omega}(k) +$$

$$2e^T(k) \bar{B}^T (I \otimes P) \bar{D} \bar{\omega}(k) + \bar{\omega}^T(k) \bar{D}^T (I \otimes P) \bar{D} \bar{\omega}(k) +$$

$$\bar{\omega}^T(k) \Upsilon_2 \bar{\omega}(k) + \frac{1}{n} \eta^T(k) \bar{L}^T \bar{L} \eta(k) -$$

$$\gamma^2 \bar{\omega}^T(k) \bar{\omega}(k) + 2\lambda \eta^T(k) (1_n \otimes \tilde{I})^T C^T (\Lambda \otimes D) D v(k) +$$

$$\lambda v(k) D^T (\Lambda \otimes D) D v(k) \}$$

$$E\{\Delta V(k) + \frac{1}{n} \|\bar{z}(k)\|^2 - \gamma^2 \|\bar{\omega}(k)\|^2\} \leq$$

$$E\{\bar{\eta}^T(k) \tilde{R} \bar{\eta}(k)\} < 0$$

在零初始条件下, 由上式可得到

$$\frac{1}{n} \sum_{k=0}^{\infty} E\{\|\bar{z}(k)\|^2\} \leq \gamma^2 \sum_{k=0}^{\infty} \|\bar{\omega}(k)\|^2$$

证毕.

根据定理 1, 下面将给出事件触发通讯机制下分布式  $H_\infty$  滤波器的设计方法.

## 2.2 滤波器参数设计

**定理 2** 对于干扰参数  $\gamma > 0$  给定, 如果存在正定矩阵  $P$ , 矩阵  $\tilde{K}_{i,1}$ ,  $\tilde{K}_{i,2}$  和正标量  $\lambda$  满足下列

矩阵不等式

$$\begin{bmatrix} \bar{R} & U^T & M^T N^T \\ * & -I \otimes P & 0 \\ * & * & -I \otimes P \end{bmatrix} < 0$$

其中,

$$U = [U_1, U_2, U_3], \tilde{N} = [\tilde{N}_1, \tilde{N}_2, \dots, \tilde{N}_n],$$

$$\tilde{N}_1 = \text{diag}\{\text{diag}\{H_i \otimes \tilde{K}_{i,2}, 0\}, H_i \otimes \tilde{K}_{i,2}, \text{diag}\{0, H_i \otimes \tilde{K}_{i,2}\}\},$$

$$M = \sqrt{\bar{\alpha}(1-\bar{\alpha})} \text{diag}\{\text{diag}\{C(1_n \otimes I), 0\}, I, \text{diag}\{0, D\}\},$$

$$U_1 = \begin{bmatrix} PA & 0 \\ 0 & (I \otimes P)A - \tilde{K}_1 C - \tilde{K}_2 (H\Xi \otimes I)C \end{bmatrix},$$

$$U_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ -\tilde{K}_2 (H\Xi \otimes I) \end{bmatrix},$$

$$U_3 = \begin{bmatrix} PB & 0 \\ 1_n \otimes (PB) & -\tilde{K}_1 D - \tilde{K}_2 (H\Xi \otimes I)D \end{bmatrix},$$

$$\bar{R} = \begin{bmatrix} \bar{R}_{11} & 0 & \bar{R}_{13} \\ * & \bar{R}_{22} & 0 \\ * & * & \bar{R}_{33} \end{bmatrix},$$

$$\bar{R}_{11} = \lambda(1_n \otimes \tilde{I})^T C^T (\Lambda \otimes D) C (1_n \otimes \tilde{I}) - (I \otimes P) + \frac{1}{n} \bar{L}^T \bar{L},$$

$$\bar{R}_{13} = \lambda(1_n \otimes \tilde{I})^T C^T (\Lambda \otimes I) \bar{D}, \bar{R}_{22} = -\lambda I,$$

$$\bar{R}_{33} = \lambda \bar{D}^T (\Lambda \otimes I) \bar{D} - \gamma^2 I$$

则滤波器增益由  $K_{i,1} = P^{-1} \tilde{K}_{i,1}$ ,  $K_{i,2} = P^{-1} \tilde{K}_{i,2}$  得出, 系统(7) 是均方意义下指数稳定的并且满足相应的  $H_\infty$  性能.

**证明:** 引入两个新变量

$$\tilde{K}_{i,1} = P K_{i,1}, \tilde{K}_{i,2} = P K_{i,2} \begin{bmatrix} -I \otimes P & 0 \\ 0 & -I \otimes P \end{bmatrix} < 0$$

$$R = \bar{R} - [U^T M^T N^T] \begin{bmatrix} -I \otimes P & 0 \\ 0 & -I \otimes P \end{bmatrix}^{-1} [U^T M^T N^T]^T$$

根据定理 1 的结论  $R < 0$ , 利用 Schur 补, 可证得

$$\begin{bmatrix} \bar{R} & U^T & M^T N^T \\ * & -I \otimes P & 0 \\ * & * & -I \otimes P \end{bmatrix} < 0 \text{ 成立, 并由 } K_{i,1} =$$

$P^{-1} \tilde{K}_{i,1}, K_{i,2} = P^{-1} \tilde{K}_{i,2}$  得出滤波器增益.

## 3 仿真例子

应用传感器网络对系统(1)进行状态估计, 传感器量测方程如式(2).

系统矩阵及其他参数选取如下:

$$A = \begin{bmatrix} 0.72 & 0.40 \\ 0.25 & -0.56 \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} 0.20 \\ 0.25 \end{bmatrix},$$

$$C_1 = [-0.30 \quad 0.10], C_2 = [-0.27 \quad 0.12],$$

$$C_3 = [-0.32 \quad 0.10], C_4 = [-0.30 \quad 0.12],$$

$$D_1 = 0.02, D_2 = 0.025, D_3 = 0.025$$

$$D_4 = 0.015, \delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = \delta_4 = 0.04$$

$$L = [0.2 \quad 0.3], \gamma = 0.95, \bar{\alpha} = 0.95$$

考虑 4 个节点的传感器网络, 其邻接矩阵如下:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & 0.2 & 0.12 & 0 \\ 0.12 & 0 & 0.2 & 0.2 \\ 0.12 & 0.2 & 0 & 0.2 \\ 0 & 0.12 & 0.2 & 0 \end{bmatrix}$$

外部干扰选取

$$\omega_k = \frac{0.3 \sin(0.2k)}{0.1k + 1}, v_k = 0.3 \cos(0.2k) \exp(-0.1k)$$

使用 Matlab Yalmip,根据定理 2 可求得:

$$P = \begin{bmatrix} 1.0086 & -0.0170 \\ -0.0170 & 1.1050 \end{bmatrix}, \lambda = 1.1587$$

$$\tilde{K}_{1,1} = \begin{bmatrix} -1.6250 \\ -1.4980 \end{bmatrix}, \tilde{K}_{1,2} = \begin{bmatrix} 0.0032 \\ 0.0005 \end{bmatrix},$$

$$\tilde{K}_{2,1} = \begin{bmatrix} -1.5160 \\ -1.7273 \end{bmatrix}, \tilde{K}_{2,2} = \begin{bmatrix} -0.0025 \\ 0.0043 \end{bmatrix},$$

$$\tilde{K}_{3,1} = \begin{bmatrix} -1.5702 \\ -1.3856 \end{bmatrix}, \tilde{K}_{3,2} = \begin{bmatrix} 0.0039 \\ -0.0003 \end{bmatrix},$$

$$\tilde{K}_{4,1} = \begin{bmatrix} -1.8030 \\ -1.5200 \end{bmatrix}, \tilde{K}_{4,2} = \begin{bmatrix} 0.0050 \\ -0.0004 \end{bmatrix},$$

滤波器参数如下:

$$K_{1,1} = \begin{bmatrix} -1.6344 \\ -1.3809 \end{bmatrix}, K_{1,2} = \begin{bmatrix} 0.0032 \\ 0.0005 \end{bmatrix},$$

$$K_{2,1} = \begin{bmatrix} -1.5298 \\ -1.5867 \end{bmatrix}, K_{2,2} = \begin{bmatrix} -0.0024 \\ 0.0039 \end{bmatrix},$$

$$K_{3,1} = \begin{bmatrix} -1.5784 \\ -1.2783 \end{bmatrix}, K_{3,2} = \begin{bmatrix} 0.0039 \\ -0.0002 \end{bmatrix},$$

$$K_{4,1} = \begin{bmatrix} -1.8113 \\ -1.4035 \end{bmatrix}, K_{4,2} = \begin{bmatrix} 0.0050 \\ -0.0003 \end{bmatrix},$$

基于上述参数,利用 Matlab 中的 Simulink 模块进行仿真.图 1 为传感器节点估计误差,从图 1 可以看出,在 15 s 之后估计误差趋向于零.说明本文所设计方案是有效的.图 2~5 代表各传感器节点的事件触发策略的释放时间.可以看出事件触发机制的引入减少了数据传输的次数.

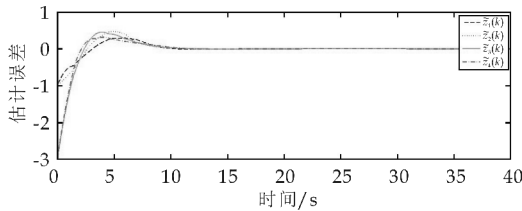


图 1 滤波误差

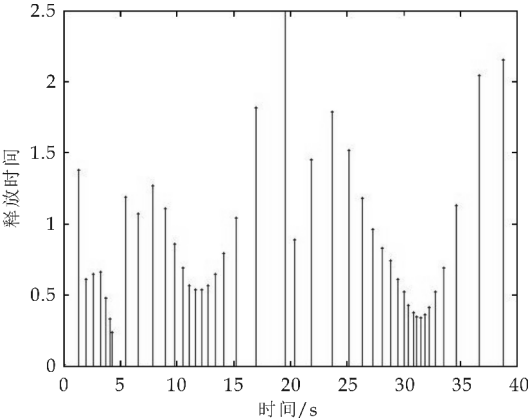


图 2 节点 1 的释放时刻

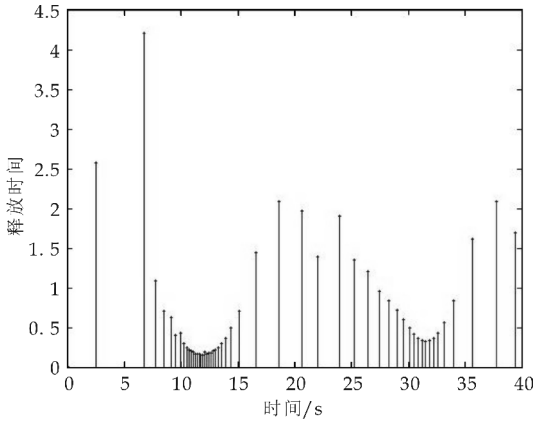


图 3 节点 2 的释放时刻

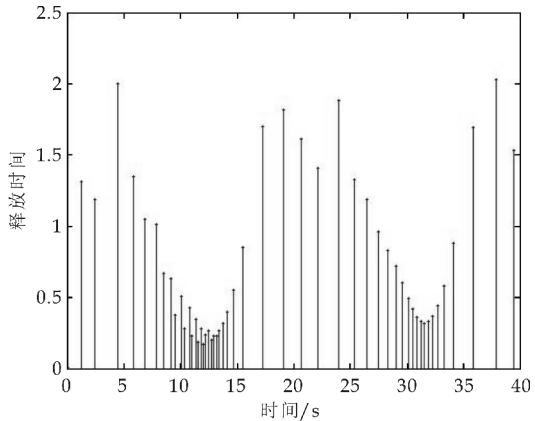


图 4 节点 3 的释放时刻

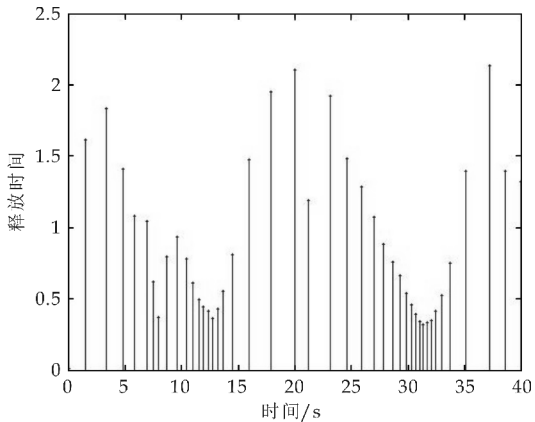


图 5 节点 4 的释放时刻

4 结论

研究了在事件触发通讯机制下无线传感器网络中的分布式  $H_\infty$  滤波问题.为了减少网络负载和降低能源消耗,我们引入了事件触发的通信机制.在滤波器设计过程中,在统一架构内同时考虑事件触发机制和网络传输中的随机丢包现象,采用李雅普诺夫稳定性理论,以线性矩阵不等式形式给出了事件触发机制下分布式  $H_\infty$  滤波性能判据和滤波器参数设计方法.最后,进一步用仿真例子验证了本文设计方案的有效性.

## 参考文献

- [1] Akyildiz I F, Su W, Sankarasubramaniam Y, et al. Wireless sensor networks: A survey[J]. Computer Networks, 2002, 38(4): 393-422.
- [2] Yick J, Mukherjee B, Ghosal D. Wireless sensor network survey[J]. Computer Networks, 2008, 52(12): 2 292-2 330.
- [3] Akkaya K, Younis M. A survey on routing protocols for wireless sensor networks[J]. Ad Hoc Networks, 2005, 3(3): 325-349.
- [4] Walters J P, Liang Z, Shi W, et al. Wireless sensor network security: A survey[J]. Security in Distributed, Grid, Mobile, and Pervasive Computing, 2007, 1: 367.
- [5] Arampatzis T, Lygeros J, Manesis S. A survey of applications of wireless sensors and wireless sensor networks [C]//Intelligent Control. New Orleans, LA USA: IEEE, 2005: 719-724.
- [6] Olfati-Saber R. Distributed Kalman filtering for sensor networks[C]//Decision and Control. New Orleans, Louisiana USA: IEEE, 2007: 5 492-5 498.
- [7] Hu J, Wang Z, Gao H, et al. Extended kalman filtering with stochastic nonlinearities and multiple missing meas-

urements[J]. Automatica, 2012, 48(9): 2 007-2 015.

- [8] Ge X, Han Q L. Distributed event-triggered  $H_{\infty}$  filtering over sensor networks with communication delays[J]. Information Sciences, 2015, 291: 128-142.
- [9] Dimarogonas D V, Frazzoli E, Johansson K H. Distributed event-triggered control for multi-agent systems[J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2012, 57(5): 1 291-1 297.
- [10] Zhu W, Jiang Z P, Feng G. Event-based consensus of multi-agent systems with general linear models[J]. Automatica, 2014, 50(2): 552-558.
- [11] Li S, Sauter D, Xu B. Fault isolation filter for networked control system with event-triggered sampling scheme [J]. Sensors, 2011, 11(1): 557-572
- [12] Liu Q, Wang Z, He X, et al. Event-based recursive distributed filtering over wireless sensor networks[J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2015, 60(9): 2 470-2 475.
- [13] Ding D, Wang Z, Shen B, et al. State estimation for discrete-time complex networks with randomly occurring sensor saturations and randomly varying sensor delays [J]. IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems, 2012, 23(5): 725-736.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 157 页)

## 参考文献

- [1] 张 琪, 侯加林, 闫银发, 等. 基于虚拟仪器的电路板故障检测与诊断系统的研究[J]. 电子测量与仪器学报, 2011, 25(2): 135-140.
- [2] 徐建源, 张 彬, 林 莘, 等. 能谱熵向量法及粒子群优化的 RBF 神经网络在高压断路器机械故障诊断中的应用[J]. 高电压技术, 2012, 38(6): 1 299-1 306.
- [3] 阳同光, 蒋新华, 付 强. 混合蛙跳脊波神经网络观测器电机故障诊断研究[J]. 仪器仪表学报, 2013, 34(1): 193-199.
- [4] 高甜容, 于 东, 岳东峰. 基于自适应误差修正模型的概率神经网络及其在故障诊断中的应用[J]. 计算机集成制造系统, 2013, 19(11): 2 824-2 833.
- [5] 宋志杰, 王 健. 模糊聚类 and LM 算法改进 BP 神经网络的变压器故障诊断[J]. 高压电器, 2013, 49(5): 54-59.
- [6] 郭文强, 夏令君, 齐 璐, 等. 基于 DSP 的纸机滚动轴承故障诊断[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(1): 148-153.
- [7] 禹建丽, 卞 帅. 基于 BP 神经网络的变压器故障诊断模型[J]. 系统仿真学报, 2014, 26(6): 1 343-1 349.
- [8] 陈丹江, 叶银忠. 基于多神经网络的三电平逆变器器件开路故障诊断方法[J]. 电工技术学报, 2013, 28(6): 120-126.
- [9] 石东源, 熊国江, 陈金富, 等. 基于径向基函数神经网络和模糊积分融合的电网分区故障诊断[J]. 中国电机工程学

报, 2014, 34(4): 562-569.

- [10] 王一卉, 姜长泓. 模糊神经网络专家系统在动力锂电池组故障诊断中的应用[J]. 电测与仪表, 2015, 52(14): 118-123.
- [11] 程声烽, 程小华, 杨 露. 基于改进粒子群算法的小波神经网络在变压器故障诊断中的应用[J]. 电力系统保护与控制, 2014, 42(19): 37-42.
- [12] 刘景艳. 基于改进粒子群神经网络的提升机故障诊断[J]. 河南理工大学学报(自然科学版), 2014, 33(3): 313-317.
- [13] 雷 斌, 陶海龙, 徐晓光. 基于改进粒子群优化算法的灰色神经网络的铁路货运量预测[J]. 计算机应用, 2012, 32(10): 2 948-2 951.
- [14] 马军杰, 尤建新, 陈 震. 基于改进粒子群优化算法的灰色神经网络模型[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2012, 40(5): 740-743.
- [15] 蔡 玥. 短时交通流量预测的 IPSO-BPNN 算法[J]. 计算机工程与应用, 2012, 48(27): 239-243.
- [16] Xiao Y, He Y, Xiao Y, et al. A linear ridgelet network approach for fault diagnosis of analog circuit[J]. Sciece China Information Sciences, 2010, 53(11): 2 251-2 264.
- [17] 王元章, 吴春华, 周笛青, 等. 基于 BP 神经网络的光伏阵列故障诊断研究[J]. 电力系统保护与控制, 2013, 41(16): 108-114.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0183-06

# 多智能体系统在切换拓扑和时变时延下的 $H_\infty$ 一致性

覃 茜, 李庆奎 \*

(山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

**摘 要:**研究了离散时间多智能体系统在切换拓扑和时变时延下的  $H_\infty$  一致性问题. 考虑存在节点在一定时间内失联且通讯可以恢复的情形, 利用切换拓扑描述智能体间通讯链路的变化, 并在有界时变时延和外部干扰下, 将多智能体系统的  $H_\infty$  一致性问题转化为切换  $H_\infty$  控制问题. 提出一个仅基于智能体与其邻居状态信息的分布式一致性协议. 基于此协议, 在平均驻留时间切换机制下给出使得多智能体系统达到  $H_\infty$  一致性的充分条件. 最后利用一个仿真例子验证所提方法的有效性.

**关键词:**多智能体系统; 切换拓扑; 平均驻留时间;  $H_\infty$  一致性

**中图分类号:**TP13      **文献标志码:** A

## $H_\infty$ consensus for multi-agent systems with switching topologies and time-varying delays

TAN Xi, LI Qing-kui \*

(School of Mathematical Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** We investigate the problem of  $H_\infty$  consensus for the multi-agent systems with switching topologies and time-varying delays. Consider the case that there exists an unspecified node loses connection with others in some time periods and the communication links can be restored, switching topologies are used to construct the communication among agents, and in the presence of bounded time-varying delays and external disturbance, the  $H_\infty$  consensus problem can be transformed into a switched  $H_\infty$  control problem. Then a distributed consensus protocol based on the state information of the agent and its neighbors is proposed to achieve the  $H_\infty$  consensus. Based on this protocol, sufficient conditions are proposed under an average dwell time switching scheme such that the whole multi-agent system reaches the  $H_\infty$  consensus. Lastly, a simulation example is presented to verify the effectiveness of the proposed methods.

**Key words:** multi-agent system; switching topologies; average dwell time;  $H_\infty$  consensus

\* 收稿日期:2016-12-28

基金项目:国家自然科学基金项目(6157020879); 山西省回国留学人员科研资助项目(2015-017)

作者简介:覃 茜(1991—),女,山西吕梁人,在读硕士研究生,研究方向:切换时滞系统、网络控制系统

通讯作者:李庆奎(1971—),男,山东郯城人,副教授,博士,研究方向:切换时滞系统、网络控制系统, sdlqk01@sxu.edu.cn

## 0 引言

近几十年来,多智能体系统因其在诸多领域的广泛应用而吸引了来自国内外学者的关注,例如无人机的编队飞行<sup>[1]</sup>,车辆编队控制<sup>[2]</sup>,多机器人的协同控制<sup>[3]</sup>,分布式传感器网络<sup>[4]</sup>等.一致性是多智能体系统中的一个典型问题,其主要研究如何设计分布式协议,使得所有智能体仅通过交换局部的状态信息,最终达到一共同的状态.一般地,将多智能体系统转化为相应的误差系统,其中误差是每个智能体的状态与最终一致状态间的偏差,从而多智能体系统的一致性问题的稳定性问题<sup>[5]</sup>.

在实际中,由于天气,环境,自然灾害(比如地震,暴雨雪)等因素,可能会导致智能体间通信链路的中断,使得在某段时间内通信拓扑中可能会有孤立节点的存在,即某一智能体与其所有邻居失去联系.切换拓扑可用来刻画通信链路的中断和恢复,并且带有切换拓扑的多智能体一致性已取得一定的成果<sup>[6,7]</sup>.文献[6]研究了速度约束的多智能体系统一致性,其假设并图在每个时间区间都包含有向生成树,但子拓扑的情况不明确.文献[7]在分析带有切换拓扑的一致性时则要求子拓扑是强连通的.虽然多智能体系统在切换拓扑下的一致性问题的研究,但是鲜有针对节点失联情形的一致性问题探讨,因此有必要对该问题展开讨论.

通信拓扑的连通性对多智能体系统能否达到一致性至关重要,拓扑存在孤立点时是不连通的,这意味着多智能体系统在某些时间段内不能达到一致性,相应地,切换误差系统包含有不可镇定的子系统;由切换系统理论可知若不可镇定子系统运行的总时间足够小的话,整个切换系统还可以是稳定的<sup>[8]</sup>.因此,设计合适的切换律使得系统在存在孤立点的情况下达到一致性是我们研究的另一个目的.

此外,智能体间的信息交换是以网络为媒介的,在网络环境下时延和外部干扰的存在不可避免,因此研究带有时变时延和扰动的多智能体系统的一致性更加符合实际.基于此,本文研究了在时延和外部干扰下,多智能体系统在某些时间段内存在孤立节点的一致性,通过设计合适的一致性协议和切换律使其在包含不可一致子系统时依然能够达到一致性;最后利用一个仿真例子验证所提方法的有效性.

## 1 预备知识和建模

### 1.1 图论

将每个智能体看作一个节点,用图  $G = \{V, E, A\}$  来建构智能体间的通信拓扑,其中  $V = \{1, \dots, N\}$  是  $N$  个智能体的集合,可被视作图  $G$  的顶点集,  $i$  表示第  $i$  个智能体.边集  $E \subset V \times V$  且  $(j, i) \in E$  当且仅当  $i$  可向  $j$  发送信息,此时称  $j$  是  $i$  的邻居.  $i$  的邻居节点集用  $N_i = \{j \mid j \in V, (j, i) \in E\}$  表示.若一个节点既没有邻居,同时又不是任何节点的邻居,就称其为一个孤立点.节点  $i_1$  与  $i_k$  间的一条有向路径是一组以  $i_1$  开始,  $i_k$  结束的首尾相接的边  $(i_1, i_2), (i_2, i_3), \dots, (i_{k-1}, i_k) \in E$ , 若至少存在一个节点与其他任意节点间都有一条有向路径,则称该图包含一个有向生成树.用  $A = [\alpha_{ij}] \in \mathbf{R}^{N \times N}$  表示图  $G$  的加权邻接矩阵,且  $\alpha_{ij} = 1$  当且仅当  $(j, i) \in E$ , 否则  $\alpha_{ij} = 0$ . 在本文中我们假设没有自环存在,即  $\alpha_{ii} = 0$ . 图  $G$  的拉普拉斯矩阵  $L = [l_{ij}] \in \mathbf{R}^{N \times N}$  定义为

$$l_{ij} = \begin{cases} -\alpha_{ij}, & i \neq j \\ \sum_{j \in N_i} \alpha_{ij}, & i = j \end{cases} \quad (1)$$

本文考虑了在某些时间段内有且只有一个节点与其他节点失去联系,并随后恢复通信,换句话说就是在短时间内通信拓扑中会存在一个孤立点.注意该孤立点不是固定的某一节点,会随时间而变动,这意味着通信拓扑是随时间变化的.用  $G_{\sigma(k)}$  表示时变的拓扑,其中  $\sigma: [0, \infty) \rightarrow M = \{0, 1, \dots, N\}$  是切换信号,且  $\sigma(k) = m (m = 1, \dots, N)$  表示第  $m$  个智能体是孤立点,而  $\sigma(k) = 0$  表示在  $k$  时刻拓扑中没有孤立点存在.图集  $\{G_{\sigma(k)}; k \in [0, \infty)\}$  的并图用  $G_m$  表示,其节点和边分别是图集中图节点和边的并.我们给出下面的假设以进行下面的讨论.

**假设 1** 图  $G_m$  包含一个生成树.

### 1.2 建模

考虑由  $N$  个智能体组成的多智能体系统,第  $i$  个智能体的动力学可描述为

$$\mathbf{x}_i(k+1) = \mathbf{A}\mathbf{x}_i(k) + \mathbf{B}\mathbf{u}_i(k) + \boldsymbol{\omega}_i(k) \quad (2)$$

其中  $\mathbf{x}_i(k) \in \mathbf{R}^n$  和  $\mathbf{u}_i(k) \in \mathbf{R}^m$  分别是第  $i$  个智能体的状态与控制输入;  $\boldsymbol{\omega}_i(k) = [0, \dots, 0, \omega_m(k)] \in \mathbf{R}^n$  是作用在  $i$  上的干扰; 矩阵  $\mathbf{A}$  和  $\mathbf{B}$  为合适维数的常矩阵.

本文中我们考虑了存在孤立点的情形,利用切换拓扑来描述节点失联与通讯恢复的过程,并假设拓扑仅在孤立点变动时切换,其余节点间的通信链

路不变,显然,图集  $\{\mathbf{G}_{\sigma(k)}:k \in [0,\infty)\}$  的并图就是  $\mathbf{G}_0$ . 用  $\mathbf{L}_{\sigma(k)}$  和  $N_i^{\sigma(k)}$  来描述时间依赖的拓扑结构,相应的拉普拉斯矩阵  $\mathbf{L}_m(m=1,\cdots,N)$  由(3) 式给出且  $\mathbf{L}_0=\mathbf{L}$ .

$$\mathbf{L}_m = \begin{bmatrix} \sum_{j \in N_1^m} \alpha_{1j} - 1 & -\alpha_{12} & \cdots & 0 & \cdots & -\alpha_{1N} \\ -\alpha_{21} & \sum_{j \in N_2^m} \alpha_{2j} - 1 & \cdots & 0 & \cdots & -\alpha_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -\alpha_{N1} & -\alpha_{N2} & \cdots & 0 & \cdots & \sum_{j \in N_N^m} \alpha_{Nj} - 1 \end{bmatrix} \cdots m \quad (3)$$

在切换拓扑下,对  $\sigma(k)=h, h \in \mathbf{M}=\{0,1,\cdots,N\}$ , 分布式一致性协议给出如下

$$\mathbf{u}_i(k) = \mathbf{K}_h \sum_{j \in N_i^h} \alpha_{ij}^h (\mathbf{x}_j(k - \tau(k)) - \mathbf{x}_i(k - \tau(k))) \quad (4)$$

其中  $\mathbf{K}_h$  是一个公共的分布式一致性增益;时变时延  $\tau(k)$  满足  $0 < \tau_1 \leq \tau(k) \leq \tau_2$ .

**定义 1**<sup>[9]</sup> 系统(2)在协议(3)下达到了一致性,若对任意的初始条件  $\mathbf{x}_i(0) \in \mathbf{R}^n$  有下式成立:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \|\mathbf{x}_i(k) - \mathbf{x}_j(k)\|^2 = 0, \forall i, j \in \mathbf{V}$$

定义  $\bar{\mathbf{x}}(k) = (1/N) \sum_{i=1}^N \mathbf{x}_i(k)$  为  $N$  个智能体的平均状态,用  $\boldsymbol{\delta}_i(k) = \mathbf{x}_i(k) - \bar{\mathbf{x}}(k)$  表示智能体  $i$  的状态与平均状态在  $k$  时刻的误差. 由(2) 和(4), 当  $\sigma(k)=h$  时有

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\delta}_i(k+1) &= \mathbf{A}\boldsymbol{\delta}_i(k) - \mathbf{B}\mathbf{K}_h \sum_{j=1}^N l_{ij}^h \boldsymbol{\delta}_j(k - \tau(k)) + \\ \boldsymbol{\omega}_i(k) &- \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \boldsymbol{\omega}_j(k) \end{aligned} \quad (5)$$

其中  $l_{ij}^h$  是  $\mathbf{L}_h$  中的元素. 令  $\boldsymbol{\delta}(k) = [\boldsymbol{\delta}_1^T(k), \cdots, \boldsymbol{\delta}_N^T(k)]^T, \boldsymbol{\omega}(k) = [\boldsymbol{\omega}_1^T(k), \cdots, \boldsymbol{\omega}_N^T(k)]^T$ , 则切换拓扑下的误差系统整理为

$$\begin{cases} \boldsymbol{\delta}(k+1) = (\mathbf{I}_N \otimes \mathbf{A})\boldsymbol{\delta}(k) - \\ (\mathbf{L}_{\sigma(k)} \otimes \mathbf{B}\mathbf{K}_{\sigma(k)})\boldsymbol{\delta}(k - \tau(k)) + \mathbf{B}_o\boldsymbol{\omega}(k) \\ \mathbf{y}(k) = \boldsymbol{\delta}(k) \end{cases} \quad (6)$$

其中  $\mathbf{B}_o = \begin{bmatrix} \frac{N-1}{N} & -\frac{1}{N} & \cdots & -\frac{1}{N} \\ -\frac{1}{N} & \frac{N-1}{N} & \cdots & -\frac{1}{N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\frac{1}{N} & -\frac{1}{N} & \cdots & \frac{N-1}{N} \end{bmatrix} \otimes \mathbf{I}_n$

且  $\mathbf{y}(k)$  是被控输出. 显然,误差系统(6)的稳定性意味着多智能体系统(2)的一致性.

## 2 一致性分析

本文的研究目的是设计合适的一致性协议和切换律使得多智能体系统(2)达到一致性. 首先给出下面的定义.

**定义 2**<sup>[10]</sup> 称多智能体系统(2)达到了  $H_\infty$  一致性,若误差系统(6)满足

- (1)在  $\boldsymbol{\omega}(k)=0$  时是指数稳定的,即  $\|\boldsymbol{\delta}(k)\| \leq \rho e^{-\lambda(k-k_0)} \|\boldsymbol{\delta}(k_0)\|$ ;
- (2)在零初始条件下,输出  $\mathbf{y}(k)$  对任意的  $\boldsymbol{\omega}(k) \in l_2[0,\infty)$  满足

$$\sum_{k=0}^{\infty} e^{-2\lambda k} \mathbf{y}^T(k) \mathbf{y}(k) \leq \gamma^2 \sum_{k=0}^{\infty} \boldsymbol{\omega}^T(k) \boldsymbol{\omega}(k).$$

**引理 1**<sup>[11]</sup> 对任意的实矩阵  $\mathbf{W}=\mathbf{W}^T > 0$  和正标量  $r_2 \geq r_1 \geq 0$ , 下面的不等式成立

$$\begin{aligned} & \left( \sum_{k=r_1}^{r_2} \mathbf{x}^T(k) \right) \mathbf{W} \left( \sum_{k=r_1}^{r_2} \mathbf{x}(k) \right) \leq \\ & (r_2 - r_1 + 1) \sum_{k=r_1}^{r_2} (\mathbf{x}^T(k) \mathbf{W} \mathbf{x}(k)). \end{aligned}$$

对相应于没有孤立点和带有一个孤立点情形的误差系统,我们分别给出下面两个重要的引理.

定义李雅普诺夫函数为

$$\mathbf{V}_{\sigma(k)}(k) = \mathbf{V}_{\sigma(k)}^1(k) + \mathbf{V}_{\sigma(k)}^2(k) + \mathbf{V}_{\sigma(k)}^3(k)$$

其中

$$\mathbf{V}_{\sigma(k)}^1(k) = \boldsymbol{\delta}^T(k) \mathbf{P}_{\sigma(k)} \boldsymbol{\delta}(k)$$

$$\mathbf{V}_{\sigma(k)}^2(k) = \sum_{s=k-\tau_1}^{k-1} e^{\chi_{\sigma(k)}(k-s-1)} \boldsymbol{\delta}^T(s) \mathbf{Q}_{\sigma(k)}^{(1)} \boldsymbol{\delta}(s) +$$

$$\sum_{s=k-\tau_2}^{k-1} e^{\chi_{\sigma(k)}(k-s-1)} \boldsymbol{\delta}^T(s) \mathbf{Q}_{\sigma(k)}^{(2)} \boldsymbol{\delta}(s)$$

$$\mathbf{V}_{\sigma(k)}^3(k) = \tau_1 \sum_{\theta=-\tau_1, s=k+\theta}^{-1} \sum_{s=k+\theta}^{k-1} e^{\chi_{\sigma(k)}(k-s-1)} \boldsymbol{\eta}^T(s) \mathbf{R}_{\sigma(k)}^{(1)} \boldsymbol{\eta}(s) +$$

$$\tau_{12} \sum_{\theta=-\tau_2}^{-\tau_1-1} \sum_{s=k+\theta}^{k-1} e^{\chi_{\sigma(k)}(k-s-1)} \boldsymbol{\eta}^T(s) \mathbf{R}_{\sigma(k)}^{(2)} \boldsymbol{\eta}(s)$$

$$\boldsymbol{\eta}(s) = \boldsymbol{\delta}(s+1) - \boldsymbol{\delta}(s), \tau_{12} = \tau_2 - \tau_1.$$

其中  $\sigma: [k_0, \infty) \rightarrow \mathbf{M} = \{0,1,\cdots,N\}$ , 且  $\chi_0 = -\alpha$ ,  $\chi_j = \beta(j=1,2,\cdots,N)$ , 且  $\mathbf{P}_{\sigma(k)}, \mathbf{Q}_{\sigma(k)}^{(1)}, \mathbf{Q}_{\sigma(k)}^{(2)}, \mathbf{R}_{\sigma(k)}^{(1)}, \mathbf{R}_{\sigma(k)}^{(2)}$  是待定对称正定矩阵.

首先考虑没有孤立点的情形,即当  $\sigma(k)=0$  时,误差系统(6)描述为

$$\begin{cases} \boldsymbol{\delta}(k+1) = (\mathbf{I}_N \otimes \mathbf{A})\boldsymbol{\delta}(k) - \\ (\mathbf{L}_0 \otimes \mathbf{B}\mathbf{K}_0)\boldsymbol{\delta}(k - \tau(k)) + \mathbf{B}_o\boldsymbol{\omega}(k) \\ \mathbf{y}(k) = \boldsymbol{\delta}(k) \end{cases} \quad (7)$$

选取李雅普诺夫函数

$$\mathbf{V}_0(k) = \mathbf{V}_0^1(k) + \mathbf{V}_0^2(k) + \mathbf{V}_0^3(k) \quad (8)$$

然后我们有下面的引理.

**引理 2** 在假设 1 下,对给定的正标量  $0 < \alpha < 1$  和  $\gamma$ ,若存在对称正定矩阵  $\mathbf{P}_0, \mathbf{Q}_0^{(1)}, \mathbf{Q}_0^{(2)}, \mathbf{R}_0^{(1)}, \mathbf{R}_0^{(2)}$  使得

$$\begin{bmatrix} \Xi_0 & \tau_1 \bar{\boldsymbol{\varphi}}_0^T \mathbf{R}_0^{(1)} & \tau_{12} \bar{\boldsymbol{\varphi}}_0^T \mathbf{R}_0^{(2)} & \boldsymbol{\varphi}_0^T \mathbf{P}_0 \\ * & -\mathbf{R}_0^{(1)} & 0 & 0 \\ * & * & -\mathbf{R}_0^{(2)} & 0 \\ * & * & * & -\mathbf{P}_0 \end{bmatrix} < 0 \quad (9)$$

那么沿系统(7)的轨迹有下式成立

$$\mathbf{V}_0(k) \leq e^{-\alpha(k-k_0)} \mathbf{V}_0(k-k_0) - \sum_{s=k_0}^{k-1} e^{\alpha(s-k+1)} \boldsymbol{\Gamma}(s)$$

其中  $\boldsymbol{\Gamma}(s) = \boldsymbol{\delta}^T(s) \boldsymbol{\delta}(s) - \gamma^2 \boldsymbol{\omega}^T(s) \boldsymbol{\omega}(s)$

$$\boldsymbol{\varphi}_0 = [\mathbf{I}_N \otimes \mathbf{A}, -\mathbf{L}_0 \otimes \mathbf{BK}_0, 0, 0, \mathbf{B}_o]$$

$$\bar{\boldsymbol{\varphi}}_0 = [\mathbf{I}_N \otimes \mathbf{A} - \mathbf{I}, -\mathbf{L}_0 \otimes \mathbf{BK}_0, 0, 0, \mathbf{B}_o]$$

$$\Xi_0 = \begin{bmatrix} \Xi_{011} & 0 & \Xi_{013} & 0 & 0 \\ * & \Xi_{022} & \Xi_{023} & \Xi_{024} & 0 \\ * & * & \Xi_{033} & 0 & 0 \\ * & * & * & \Xi_{044} & 0 \\ * & * & * & * & \Xi_{055} \end{bmatrix}$$

$$\Xi_{011} = -e^{-\alpha} \mathbf{P}_0 + \mathbf{Q}_0^{(1)} + \mathbf{Q}_0^{(2)} - e^{-\alpha \tau_1} \mathbf{R}_0^{(1)} + \mathbf{I}$$

$$\Xi_{013} = e^{-\alpha \tau_1} \mathbf{R}_0^{(1)} \quad \Xi_{022} = -2e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)}$$

$$\Xi_{023} = e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)} \quad \Xi_{024} = e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)}$$

$$\Xi_{033} = -e^{-\alpha \tau_1} \mathbf{R}_0^{(1)} - e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)} - e^{-\alpha \tau_1} \mathbf{Q}_0^{(1)}$$

$$\Xi_{044} = -e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{Q}_0^{(2)} - e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)} \quad \Xi_{055} = -\gamma^2 \mathbf{I}$$

**证明:**令  $\xi(k) = [\boldsymbol{\delta}^T(k), \boldsymbol{\delta}^T(k-\tau(k)), \boldsymbol{\delta}^T(k-\tau_1), \boldsymbol{\delta}^T(k-\tau_2), \boldsymbol{\omega}^T(k)]^T$ , 通过计算容易得到

$$\mathbf{V}_0(k+1) - e^{-\alpha} \mathbf{V}_0(k) =$$

$$\mathbf{V}_0^1(k) - e^{-\alpha} \mathbf{V}_0^1(k) + \mathbf{V}_0^2(k) - e^{-\alpha} \mathbf{V}_0^2(k) +$$

$$\mathbf{V}_0^3(k) - e^{-\alpha} \mathbf{V}_0^3(k)$$

其中  $\mathbf{V}_0^1(k) - e^{-\alpha} \mathbf{V}_0^1(k) =$

$$\xi^T(k) (\boldsymbol{\varphi}_0^T \mathbf{P}_0 \boldsymbol{\varphi}_0^T + \boldsymbol{\Theta}_1) \xi(k), \quad (10)$$

$$\boldsymbol{\Theta}_1 = \text{diag} \{-e^{-\alpha} \mathbf{P}_0, 0, 0, 0, 0\};$$

$$\mathbf{V}_0^2(k) - e^{-\alpha} \mathbf{V}_0^2(k) = \xi^T(k) \boldsymbol{\Theta}_2 \xi(k), \quad (11)$$

$$\boldsymbol{\Theta}_2 = \text{diag} \{\mathbf{Q}_0^{(1)}, \mathbf{Q}_0^{(2)}, 0, -e^{\alpha \tau_1} \mathbf{Q}_0^{(1)}, -e^{\alpha \tau_2} \mathbf{Q}_0^{(2)}, 0\}$$

结合引理 1 有

$$\mathbf{V}_0^3(k) - e^{-\alpha} \mathbf{V}_0^3(k) \leq$$

$$\tau_1^2 \boldsymbol{\eta}^T(k) \mathbf{R}_0^{(1)} \boldsymbol{\eta}(k) + \tau_{12}^2 \boldsymbol{\eta}^T(k) \mathbf{R}_0^{(2)} \boldsymbol{\eta}(k) -$$

$$\tau_1 e^{-\alpha \tau_1} \sum_{s=k-\tau_1}^{k-1} \boldsymbol{\eta}^T(s) \mathbf{R}_0^{(1)} \boldsymbol{\eta}(s) -$$

$$\tau_{12} e^{-\alpha \tau_2} \sum_{s=k-\tau_2}^{k-\tau_1-1} \boldsymbol{\eta}^T(s) \mathbf{R}_0^{(1)} \boldsymbol{\eta}(s) \leq$$

$$\xi^T(k) (\bar{\boldsymbol{\varphi}}_0^T (\tau_1^2 \mathbf{R}_0^{(1)} + \tau_{12}^2 \mathbf{R}_0^{(2)}) \bar{\boldsymbol{\varphi}}_0 + \boldsymbol{\Theta}_3) \xi(k) \quad (12)$$

$$\boldsymbol{\Theta}_3 = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\Theta}_{011} & 0 & \boldsymbol{\Theta}_{013} & 0 & 0 \\ * & \boldsymbol{\Theta}_{022} & \boldsymbol{\Theta}_{023} & \boldsymbol{\Theta}_{024} & 0 \\ * & * & \boldsymbol{\Theta}_{033} & 0 & 0 \\ * & * & * & \boldsymbol{\Theta}_{044} & 0 \\ * & * & * & * & 0 \end{bmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Theta}_{11} = -e^{-\alpha \tau_1} \mathbf{R}_0^{(1)} \quad \boldsymbol{\Theta}_{13} = e^{-\alpha \tau_1} \mathbf{R}_0^{(1)}$$

$$\boldsymbol{\Theta}_{22} = -2e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)} \quad \boldsymbol{\Theta}_{23} = e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)}$$

$$\boldsymbol{\Theta}_{24} = e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)} \quad \boldsymbol{\Theta}_{44} = -e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)}$$

$$\boldsymbol{\Theta}_{33} = -e^{-\alpha \tau_1} \mathbf{R}_0^{(1)} - e^{-\alpha \tau_2} \mathbf{R}_0^{(2)}$$

令  $\boldsymbol{\gamma} = \text{diag} \{\mathbf{I}, 0, 0, 0, -\gamma^2 \mathbf{I}\}$ , 则  $\boldsymbol{\Gamma}(s)$  可改写为

$$\boldsymbol{\Gamma}(s) = \xi^T(s) \boldsymbol{\gamma} \xi(s) \quad (13)$$

联合(10)~(12)以及(13),并令  $\Xi_0 = \boldsymbol{\Theta}_1 + \boldsymbol{\Theta}_2 + \boldsymbol{\Theta}_3 + \boldsymbol{\gamma}$  有

$$\mathbf{V}_0(k+1) - e^{-\alpha} \mathbf{V}_0(k) + \boldsymbol{\Gamma}(k) \leq$$

$$\xi^T(k) (\Xi_0 + \boldsymbol{\varphi}_0^T \mathbf{P}_0 \boldsymbol{\varphi}_0 + \bar{\boldsymbol{\varphi}}_0^T (\tau_1^2 \mathbf{R}_0^{(1)} + \tau_{12}^2 \mathbf{R}_0^{(2)}) \bar{\boldsymbol{\varphi}}_0) \xi(k)$$

显然,利用 Schur 补引理可知(9)保证了

$$\mathbf{V}_0(k+1) - e^{-\alpha} \mathbf{V}_0(k) + \boldsymbol{\Gamma}(k) \leq 0$$

递推可得

$$\mathbf{V}_0(k) \leq e^{-\alpha} \mathbf{V}_0(k-1) - \boldsymbol{\Gamma}(k-1) \leq \dots \leq$$

$$e^{-\alpha(k-k_0)} \mathbf{V}_0(k-k_0) - \sum_{s=k_0}^{k-1} e^{\alpha(s-k+1)} \boldsymbol{\Gamma}(s)$$

接下来考虑有节点失联情形,即  $\sigma(k) = j (j=1, \dots, N)$  时,系统为

$$\begin{cases} \boldsymbol{\delta}(k+1) = (\mathbf{I}_N \otimes \mathbf{A}) \boldsymbol{\delta}(k) - \\ (\mathbf{L}_j \otimes \mathbf{BK}_j) \boldsymbol{\delta}(k-\tau(k)) + \mathbf{B}_o \boldsymbol{\omega}(k) \\ \mathbf{y}(k) = \boldsymbol{\delta}(k) \end{cases} \quad (14)$$

此时选取李雅普诺夫函数

$$\mathbf{V}_j(k) = \mathbf{V}_j^1(k) + \mathbf{V}_j^2(k) + \mathbf{V}_j^3(k), j=1, \dots, N \quad (15)$$

然后给出下面的引理.

**引理 3** 在假设 1 下,对给定的常数  $0 < \beta < 1$  和  $\gamma > 0$ ,若存在对称正定矩阵  $\mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_j^{(1)}, \mathbf{Q}_j^{(2)}, \mathbf{R}_j^{(1)}, \mathbf{R}_j^{(2)} (j=1, \dots, N)$  使得

$$\begin{bmatrix} \Xi_j & \tau_1 \bar{\boldsymbol{\varphi}}_j^T \mathbf{R}_j^{(1)} & \tau_{12} \bar{\boldsymbol{\varphi}}_j^T \mathbf{R}_j^{(2)} & \boldsymbol{\varphi}_j^T \mathbf{P}_j \\ * & -\mathbf{R}_j^{(1)} & 0 & 0 \\ * & * & -\mathbf{R}_j^{(2)} & 0 \\ * & * & * & -\mathbf{P}_j \end{bmatrix} < 0 \quad (16)$$

那么沿系统(14)有

$$\mathbf{V}_j(k) \leq e^{\beta(k-k_0)} \mathbf{V}_j(k-k_0) - \sum_{s=k_0}^{k-1} e^{\beta(k-s-1)} \boldsymbol{\Gamma}(s)$$

其中  $\boldsymbol{\Gamma}(s) = \boldsymbol{\delta}^T(s) \boldsymbol{\delta}(s) - \gamma^2 \boldsymbol{\omega}^T(s) \boldsymbol{\omega}(s)$

$$\boldsymbol{\varphi}_j = [\mathbf{I}_N \otimes \mathbf{A}, -\mathbf{L}_j \otimes \mathbf{BK}_j, 0, 0, \mathbf{B}_o]$$

$$\bar{\boldsymbol{\varphi}}_j = [\mathbf{I}_N \otimes \mathbf{A} - \mathbf{I}, -\mathbf{L}_j \otimes \mathbf{BK}_j, 0, 0, \mathbf{B}_o]$$

$$\Xi_j = \begin{bmatrix} \Xi_{j11} & 0 & \Xi_{j13} & 0 & 0 \\ * & \Xi_{j22} & \Xi_{j23} & \Xi_{j24} & 0 \\ * & * & \Xi_{j33} & 0 & 0 \\ * & * & * & \Xi_{j44} & 0 \\ * & * & * & * & \Xi_{j55} \end{bmatrix}$$

$$\Xi_{j11} = -e^\beta \mathbf{P}_j + \mathbf{Q}_j^{(1)} + \mathbf{Q}_j^{(2)} - e^\beta \mathbf{R}_j^{(1)} + \mathbf{I}$$

$$\Xi_{j13} = -e^\beta \mathbf{R}_j^{(1)} \quad \Xi_{j22} = -2e^{(\beta+\tau_1)} \mathbf{R}_j^{(2)}$$

$$\Xi_{j23} = e^{(\beta+\tau_1)} \mathbf{R}_j^{(2)} \quad \Xi_{j24} = e^{(\beta+\tau_1)} \mathbf{R}_j^{(2)}$$

$$\Xi_{j33} = -e^\beta \mathbf{R}_j^{(1)} - e^{(\beta+\tau_1)} \mathbf{R}_j^{(2)} - e^\beta \mathbf{Q}_j^{(1)}$$

$$\Xi_{j44} = -e^{\beta\tau_2} \mathbf{Q}_j^{(2)} - e^{(\beta+\tau_1)} \mathbf{R}_j^{(2)} \quad \Xi_{055} = -\gamma^2 \mathbf{I}$$

证明:类似于引理 2 证明故而省略。

对一时间序列  $0 = k_0 < k_1 < k_2 < \dots$ , 不失一般性将  $[k_0, \infty)$  分为两类子区间,  $[k_{2l}, k_{2l+1})$  和  $[k_{2l+1}, k_{2l+2})$  ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ), 并假设系统在  $[k_{2l}, k_{2l+1})$  上运行时没有节点失联, 在  $[k_{2l+1}, k_{2l+2})$  上存在一个孤立点. 显然,  $\mathbf{V}_0(k)$  在  $[k_{2l}, k_{2l+1})$  上触发,  $\mathbf{V}_j(k)$  在  $[k_{2l+1}, k_{2l+2})$  ( $l = 0, 1, 2, \dots$ ) 上触发.  $N^+(k_0, k)$  表示从没有节点失联的子系统切换到带有一个孤立点的子系统的次数;  $T^+(k_0, k)$  表示后者的总运行时间, 显然,  $k - k_0 - T^+(k_0, k)$  表示没有孤立点的子系统运行的时间;  $f^+(k_0, k)$  表示节点失联率.

**定义 3**<sup>[12]</sup> 对任意的  $T_2 > T_1 \geq 0$ ,  $N_\sigma(T_1, T_2)$  表示在  $(T_1, T_2)$  内的切换次数; 若对  $T_a > 0$  和  $N_0 \geq 0$  有  $N_\sigma(T_1, T_2) \leq N_0 + (T_2 - T_1)/T_a$ , 那么  $T_a$  称为平均驻留时间,  $N_0$  称为抖振界. 不失一般性  $N_0$  选为 0.

**定理 1** 对给定的常数  $\alpha > 0, \beta > 0, \gamma > 0, \tau_2 \geq \tau_1 \geq 0$ , 若存在对称正定矩阵  $\mathbf{P}_i, \mathbf{Q}_i^{(1)}, \mathbf{Q}_i^{(2)}, \mathbf{R}_i^{(1)}, \mathbf{R}_i^{(2)} \in \mathbf{R}^{n \times n}, i \in \mathbf{M}$ , 使得 (9) 和 (16) 成立, 并满足切换条件 (17) 和 (18)

$$T_a > T^* = \frac{\ln(\mu \sqrt{\mu'})}{\bar{\alpha}}, \bar{\alpha} \in (0, \alpha) \quad (17)$$

$$f^+(k_0, k) \leq \frac{\alpha - \bar{\beta}}{\alpha + \beta}, \bar{\beta} \in (\bar{\alpha}, \alpha) \quad (18)$$

就称多智能体系统 (2) 达到了一致性且具有  $H_\infty$  性能水平  $\gamma$ , 其中  $\mu \geq 1$  且满足

$$\mathbf{P}_i \leq \mu \mathbf{P}_j, \mathbf{Q}_i^{(1)} \leq \mu \mathbf{Q}_j^{(1)}, \mathbf{Q}_i^{(2)} \leq \mu \mathbf{Q}_j^{(2)}, \mathbf{R}_i^{(1)} \leq \mu \mathbf{R}_j^{(1)}, \mathbf{R}_i^{(2)} \leq \mu \mathbf{R}_j^{(2)}, \forall i, j \in \mathbf{M}, \mu' = e^{(\alpha+\beta)\tau_2}. \quad (19)$$

证明: 当  $\omega(k) = 0$  时, 根据 (19) 有

$$\mathbf{V}_0(k) \leq \mu \mathbf{V}_j(k), \mathbf{V}_j(k) \leq \mu \mu' \mathbf{V}_0(k) (j = 1, \dots, N)$$

由引理 2-3 可得

$$\mathbf{V}(k) \leq \begin{cases} e^{-\alpha(k-k_{2l})} \mathbf{V}(k_{2l}), k \in [k_{2l}, k_{2l+1}); \\ e^{\beta(k-k_{2l+1})} \mathbf{V}(k_{2l+1}), k \in [k_{2l+1}, k_{2l+2}); \end{cases}$$

进而递推得到

$$\mathbf{V}(k) \leq \mathbf{V}_j(k_{2l+1}) e^{\beta(k-k_{2l+1})} \leq$$

$$\mu \mu' \mathbf{V}_0(k_{2l}) e^{-\alpha(k_{2l+1}-k_{2l})} e^{\beta(k-k_{2l+1})} \leq \dots \leq$$

$$\mu^{N_\sigma(k_0, k)} \mu'^{N^+(k_0, k)} \mathbf{V}_0(k_0) e^{-\alpha(k-k_0-T^+(k_0, k))+\beta T^+(k_0, k)}$$

注意  $N^+(k_0, k) \leq (N_\sigma(k_0, k) + 1)/2$  并根据切换条件 (17) 和 (18) 可得

$$\mathbf{V}(k) \leq \sqrt{\mu'} e^{\left(\frac{\ln(\mu \sqrt{\mu'})}{T_a} - \alpha + (\alpha + \beta) f^+(k_0, k)\right)(k-k_0)} \mathbf{V}_0(k_0) \leq \sqrt{\mu'} e^{-2\lambda(k-k_0)} \mathbf{V}_0(k_0)$$

$$\text{其中 } \lambda = \frac{1}{2}(\bar{\beta} - \bar{\alpha}).$$

由 (8) 和 (15) 有下面的不等式成立

$$\mathbf{V}(k) \geq a \|\boldsymbol{\delta}(k)\|^2, \mathbf{V}_0(k_0) \leq b \|\boldsymbol{\delta}(k_0)\|^2$$

其中

$$a = \min_{i \in \mathbf{M}} \{\lambda_{\min}(\mathbf{P}_i)\}, b = \max_{i \in \mathbf{M}} \{\tau_1 \lambda_{\max}(\mathbf{Q}_i^{(1)}) + \tau_2 \lambda_{\max}(\mathbf{Q}_i^{(2)}) + \tau_1^2 \lambda_{\max}(\mathbf{R}_i^{(1)}) + \tau_{12}^2 \lambda_{\max}(\mathbf{R}_i^{(2)})\}.$$

因此

$$\|\boldsymbol{\delta}(k)\|^2 \leq \frac{1}{a} \mathbf{V}(k) \leq$$

$$\frac{b \sqrt{\mu'}}{a} e^{-2\lambda(k-k_0)} \|\boldsymbol{\delta}(k_0)\|^2,$$

$$\text{从而 } \|\boldsymbol{\delta}(k)\| \leq \sqrt{\frac{b \sqrt{\mu'}}{a}} e^{-\lambda(k-k_0)} \|\boldsymbol{\delta}(k_0)\|.$$

而根据定理 1 中的 (17) 和 (18) 可知  $\lambda > 0$ , 令  $\rho =$

$\sqrt{\frac{b \sqrt{\mu'}}{a}}$ , 则误差系统 (6) 在  $\omega(k) = 0$  时是指数稳定的. 接下来将进行  $H_\infty$  性能证明.

当  $\omega(k) \neq 0$  时, 由引理 2~3 可得

$$\mathbf{V}(k) \leq \begin{cases} e^{-\alpha(k-k_{2l})} \mathbf{V}(k_{2l}) + \sum_{s=k_{2l}}^{k-1} e^{-\alpha(k-s-1)} \boldsymbol{\Gamma}(s), \\ k \in [k_{2l}, k_{2l+1}); \\ e^{\beta(k-k_{2l+1})} \mathbf{V}(k_{2l+1}) + \sum_{s=k_{2l+1}}^{k-1} e^{\beta(k-s-1)} \boldsymbol{\Gamma}(s), \\ k \in [k_{2l+1}, k_{2l+2}); \end{cases}$$

递推得到

$$\begin{aligned} \mathbf{V}(k) &\leq e^{\beta(k-k_{2l+1})} \mathbf{V}_j(k_{2l+1}) - \sum_{s=k_{2l+1}}^{k-1} e^{\beta(k-s-1)} \boldsymbol{\Gamma}(s) \leq \\ &\dots \leq \sqrt{\mu'} [e^{N_\sigma(k_0, k) \ln \mu \sqrt{\mu'} + (\alpha + \beta) T^+(k_0, k) - \alpha(k-k_0)} \mathbf{V}_0(k_0) - \\ &\sum_{s=k_0}^{k-1} e^{N_\sigma(s, k) \ln \mu \sqrt{\mu'} + (\alpha + \beta) T^+(s, k) - \alpha(k-s)} \boldsymbol{\Gamma}(s)] \end{aligned} \quad (20)$$

在零初始条件下, 由 (20) 可得

$$\sum_{s=k_0}^{k-1} e^{-2\lambda(k-s)} \boldsymbol{\delta}^T(s) \boldsymbol{\delta}(s) \leq \gamma^2 \sum_{s=k_0}^{k-1} \omega^T(s) \omega(s)$$

不等式两边同时从 0 到  $\infty$  作和可得

$$\sum_{s=0}^{\infty} e^{-2\lambda k} \mathbf{y}^T(s) \mathbf{y}(s) \leq \gamma^2 \sum_{s=0}^{\infty} \omega^T(s) \omega(s)$$

这意味着误差系统 (6) 在切换条件 (17) 和 (18) 下是

指数稳定的并具有  $H_\infty$  性能水平  $\gamma$ , 从而多智能体系统(2)达到了一致性.

3 仿真

考虑一个由 3 个智能体组成的多智能体系统, 第  $i(i=1,2,3)$  个智能体的动力学为

$$\mathbf{x}_i(k+1)=\begin{bmatrix} 1 & 0.5 \\ 0 & 0.4 \end{bmatrix} \mathbf{x}_i(k)+\begin{bmatrix} 1 \\ 0.8 \end{bmatrix} \mathbf{u}_i(k)+\boldsymbol{\omega}_i(k).$$

$$\mathbf{L}_0=\begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{bmatrix} \quad \mathbf{L}_1=\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{L}_2=\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{L}_3=\begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

图 1 给出了 3 个智能体间可能的交互拓扑, 且相应的拉普拉斯矩阵如上式所示. 其余系统参数给定如下:

$\alpha=0.3, \beta=0.5, \gamma=3, \bar{\alpha}=0.26, \bar{\beta}=0.29$ , 时变时延的上下界分别是  $\tau_1=1$  和  $\tau_2=3$ .

基于上述参数, 通过 Schur 补引理和合适的合同变换, 利用 MATLAB 中的 LMI 和 yalmip 工具箱求解可得一致性增益

$$\mathbf{K}_0=[0.010 \ 8 \quad 0.009 \ 3]$$

$$\mathbf{K}_1=[-0.003 \ 9 \quad 0.004 \ 0]$$

$$\mathbf{K}_2=[-0.004 \ 0 \quad 0.004 \ 0]$$

$$\mathbf{K}_3=[-0.004 \ 0 \quad 0.004 \ 2]$$

图 1 拓扑结构

计算得到  $T^*=8.82$ , 因此选取  $T_a=13.0$  和  $f^+=0.11$ , 则满足条件(17)和(18)的切换信号在图 2 中给出.

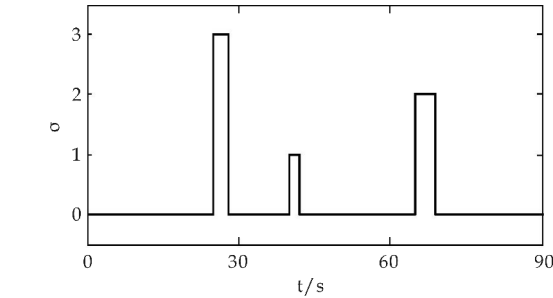
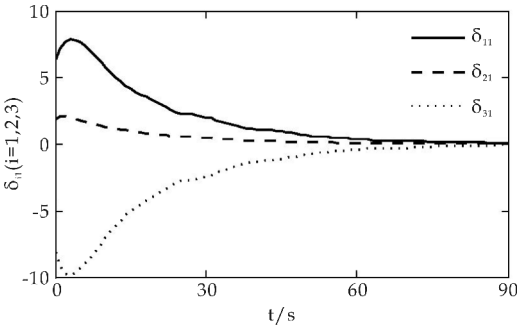


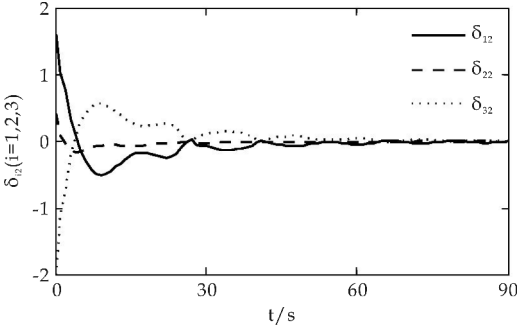
图 2 切换信号

系统初始状态为  $\mathbf{x}_1(0)=[5;6]^T, \mathbf{x}_2(0)=[2;$

$3]^T, \mathbf{x}_3(0)=[-5;-3]^T$ , 图 3 的(a)和(b)展示了误差系统的状态变化. 显然由图 3 可看出, 多智能体系统(2)达到了一致性, 验证了所提方法的有效性.



(a) 误差  $\delta_{i1}$  的状态响应



(b) 误差  $\delta_{i2}$  的状态响应

图 3 误差系统的状态响应

4 结论

本文研究了多智能体系统在时延和外部干扰下的  $H_\infty$  一致性. 对于存在节点失联的情形, 利用切换拓扑描述通讯的中断与恢复, 并设计合适的分布式一致性协议和基于平均驻留时间机制的切换律, 使得整个多智能体系统在包含有不可一致的子系统时最终仍能达到一致性. 随机时延与随机切换是更加贴近实际的, 可作为未来的研究方向.

参考文献

[1] Abdessameud A, Tayebi A. Formation control of VTOL unmanned aerial vehicles with communication delays[J]. Automatica, 2011, 47(11): 2 383-2 394.

[2] Ren W. Decentralization of virtual structures in formation control of multiple vehicle systems via consensus strategies[J]. European Journal of Control, 2008, 14(2): 93-103.

[3] Sheng W, Yang Q, Tan J, et al. Distributed multirobot coordination in area exploration[J]. Robotics & Autonomous Systems, 2006, 54(12): 945-955.

\* 文章编号:1000-5811(2017)02-0189-06

# 一种改进的支持向量机模型研究

郭晨晨, 朱红康\*

(山西师范大学 数学与计算机科学学院, 山西 临汾 041000)

**摘要:**传统的支持向量机无法充分、有效地检测出类间重叠区域中的少数实例,也无法对不平衡的数据集作出合理分类,而类的重叠分布和不平衡分布在复杂数据集中是常见的.因而,它们对支持向量机的分类性能产生负面影响.基于此,提出了一种利用距离度量代替支持向量机松弛变量的改进模型.在一定程度上解决了支持向量机处理复杂数据集中类间重叠和不平衡的问题.最后,利用合成数据集和 UCL 数据库中的数据实验验证了该算法的先进性.

**关键词:**支持向量机;重叠;不平衡;松弛变量;距离度量

**中图分类号:**TP18      **文献标志码:**A

## Research on an improved support vector machine model

GUO Chen-chen, ZHU Hong-kang\*

(School of Mathematics and Computer Science, Shanxi Normal University, Linfen 041000, China)

**Abstract:** Traditional support vector machines can not sufficiently and effectively detect the instance of the minority class in the overlap region and can not make a reasonable classification of the imbalanced data sets. However, the overlapping and imbalanced of the classes are common in complicated data sets. As a result, they have a negative impact on the classification performance of support vector machines. Based on this, an improved model is proposed to replace the slack variables of support vector machine based on distance measure. To a certain extent, it solves the problem that the support vector machine is dealing the overlapping and imbalanced of the classes in complicated data sets. Finally, the advanced nature of the algorithm is verified by the experimental results of the data set in the synthetic data set and the UCL database.

**Key words:** support vector machine; overlapping; imbalanced; slack variable; distance measure

## 0 引言

自 Vapnik<sup>[1]</sup>提出支持向量机,因其有效的分

类性能,严谨的数学理论基础,成为处理分类问题的热门技术.在小样本数据集、非线性分类问题中有很好的效果,特别对于高维数据的处理,可以有

\* 收稿日期:2017-01-16

基金项目:山西省自然科学基金项目(2015011040)

作者简介:郭晨晨(1992—),男,山西长治人,在读硕士研究生,研究方向:计算机应用

通讯作者:朱红康(1975—),男,山西汾西人,副教授,博士,研究方向:数据挖掘, zhuhkx@126.com

效的避免维数灾难<sup>[2]</sup>. 支持向量机主要原理是最大化超平面边距同时最小化分类误差. 但 SVM 无法充分、有效地检测出类间重叠区域中的少数实例, 也无法对不平衡的数据集作出合理分类. 因为类间存在重叠区域时, 类间清晰的超平面边缘将不存在. 而数据集中同时存在大样本类和小样本类时, 支持向量机的处理结果往往趋向于大样本类, 使分类结果产生严重的偏差. 针对 SVM 存在的问题, 目前已经提出了一批实用的方法, 比如对数据预处理方式进行调整, 对大样本类多取样, 对小样本类少取样<sup>[3-5]</sup>; 改良核函数矩阵调整聚类边界降低迭代过程中原核矩阵与保形变换核矩阵之间会产生偏差<sup>[6]</sup>; 对误报率和漏报率之间进行权衡控制<sup>[7]</sup>; 通过修改松弛变量减少异常数据点对自适应边缘和决策函数的影响, 利用数据点的平均值和标准差来克服数据扰动等<sup>[8-10]</sup>.

本文试图通过一种新的方式改善这一问题, 即调整决策边界, 设置边缘为适当距离提高分类性能. 由于原有松弛变量模型在学习阶段对离群数据点并不敏感, 因而采用了新型的松弛变量模型, 用距离度量代替原来的松弛变量, 并在训练阶段适当扩大了异常点与正常点的距离, 从而降低类分布的影响, 使得大样本类和小样本类都能得到很好的划分. 基于距离度量的松弛变量被包含在对偶问题的最优函数中, 参数由梯度下降法得到. 使得改进的松弛变量模型不容易受到复杂数据集的影响.

## 1 改进松弛变量的支持向量机

### 1.1 传统支持向量机

Vapnik<sup>[1]</sup>提出的支持向量机主要处理二分类问题, 其核心思想如下:

在一个样本空间中, 由决策边界将所有样本分为两个部分, 即对训练样本集进行二元分类. 对于一个含有  $n$  个样本点的训练样本集, 每个样本点都表示为一个二元组,  $(x_i, y_i) (i=1, 2, \dots, n)$  其中  $x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ik})^T$  对应于第  $i$  个样本的属性集,  $y_i \in \{-1, 1\}$  表示分类结果. 将原始空间中的样本点  $x_i$  通过映射函数  $\varphi(x)$  映射到高维特征空间中, 得到线性支持向量机决策边界基本形式如公式(1)所示:

$$f(x) = w \cdot \varphi(x) + b \quad (1)$$

由于训练数据集中可能存在的噪声, 即线性 SVM 不可分情况. 必须考虑边缘宽度与线性决策

边界允许的训练错误数目之间的折中. 从而引入松弛变量实现边缘“软化”, 如公式(2)所示.

$$\begin{aligned} (w \cdot \varphi(x) + b) &\geq 1 - \xi_i, \text{ 当 } y_i = +1; \\ (w \cdot \varphi(x) + b) &\leq -1 + \xi_i, \text{ 当 } y_i = -1. \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)中:  $\forall_i, \xi_i \geq 0$ .

由于在决策边界误分样本数没有限制, 从而可能产生边缘很宽, 但误分离很多训练实例的决策边界. 修改目标函数, 以惩罚松弛变量值很大的决策边界. 修改后的目标函数如公式(3)所示.

$$\min \frac{w^2}{2} + C \left( \sum_{i=1}^n \xi_i \right) \quad (3)$$

s. t.  $y_i (w \cdot \varphi(x) + b) \geq 1 - \xi_i$

式(3)中:  $C$  是软边缘惩罚参数.

### 1.2 改进松弛变量的支持向量机

虽然在传统 SVM 中利用软边缘的方法解决了线性不可分的问题, 但这些都建立在数据集的类是大致平衡且少重叠的. 针对数据集中存在的类间重叠和不平衡问题, 利用距离度量代替原来的松弛变量  $\xi_i$ , 在马氏空间中放大了正常样本与异常样本的距离, 如图 1 所示.

马氏空间

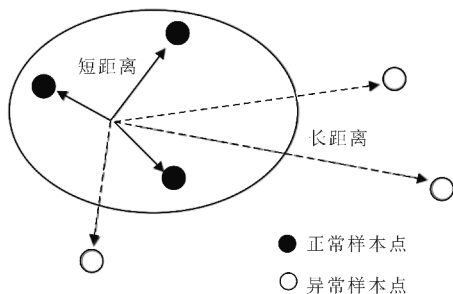


图 1 马氏空间中正常样本与异常样本的距离示意图

此外, 为了发现一个最佳超平面及边缘以达到克服扰动的最大鲁棒性并且减少错误分类风险的概率, 超平面的变化过程如图 2 所示.

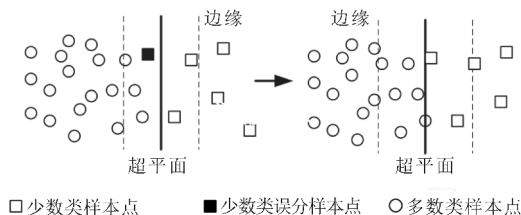


图 2 超平面与边缘变化过程

以上通过图示展示改进产生的相关变化, 下面对距离度量代替松弛变量  $\xi_i$  做具体解释.

传统的线性支持向量机的不可分情况如公式(3)所示, 这里作出改进, 将距离  $D(x)^2$  替换原来

的松弛变量  $\xi_i$ , 并且最小化向量  $w$  而非原来的  $w$  与误差余量的和.  $D(x)^2$  表示每个样本点与其各自类中心的归一化距离, 修改后的目标函数如下:

$$\min \frac{1}{2} w^2$$

$$s. t. y_i f(x_i) \geq 1 - \theta D(x_i)^2 \quad (4)$$

式(4)中:  $\theta$  是预选参数, 用于测量松弛变量的平均影响, 距离计算如公式(5)所示:

$$D(x_i)^2 = \frac{(x_i - \mu)^t S^{-1} (x_i - \mu)}{\max(D(x_i)^2)} \quad (5)$$

式(5)中:  $S^{-1}$  是协方差矩阵的逆,  $\mu$  是均值向量,  $t$  是转置符号.

样本点与其各自类中心间的距离在一定范围才能建立联系, 距离  $D(x)^2$  满足需要下面的约束条件:

$$0 \leq D(x_i)^2 \leq 1 \quad (6)$$

确定距离  $D(x)^2$ , 得到支持向量满足下面的等式:

$$y_i f(x_i) = 1 - \theta D(x_i)^2 \quad (7)$$

由此, 该优化问题的拉格朗日函数可以记作如下形式:

$$L_p = \frac{1}{2} w^2 - \sum \alpha_i (y_i f(x_i) - 1 + \theta D(x_i)^2) \quad (8)$$

式(8)中:  $\alpha_i$  叫做拉格朗日乘子.

为了最小化拉格朗日函数, 采用与传统方法相似化的方法进行处理. 对  $L_p$  关于  $w$  和  $b$  求偏导, 并令它们等于 0, 得到(9)、(10)两个等式:

$$\frac{\partial L_p}{\partial w} = w - \sum_{i=1}^n \alpha_i y_i x_i = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial L_p}{\partial b} = - \sum_{i=1}^n \alpha_i y_i x_i = 0 \quad (10)$$

$w$  可由公式(11)得到:

$$w = \sum_{i=1}^n \alpha_i y_i x_i \quad (11)$$

使用  $b$  的平均值作为决策边界的参数, 计算公式如下:

$$\alpha_i \{y_i f(x_i) - 1 + \theta D(x_i)^2\} = 0 \quad (12)$$

对于支持向量, 将公式(11)带入公式(8)可得:

$$w(\alpha, \theta) = \sum_{i=1}^l \alpha_i (1 - \theta D(x_i)^2) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^l \alpha_i \alpha_j y_i y_j k(x_i, x_j) \quad (13)$$

这样, 不可分的对偶问题可以转化为下面的优化问题:

$$\begin{aligned} \text{maximize } w(\alpha, \theta) &= \sum_{i=1}^l \alpha_i (1 - \theta D(x_i)^2) - \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^l \alpha_i \alpha_j y_i y_j k(x_i, x_j) \\ s. t. \quad &\sum_{i=1}^l \alpha_i y_i = 0, \alpha_i \geq 0 \end{aligned} \quad (14)$$

通过求解对偶问题得到最优参数  $w$  和  $b$  后, 可以根据符号进行分类(公式 1), 参数  $\theta$  可由梯度下降法求得, 这是一个一阶优化算法. 本方法需要最大化公式(13)并且找到合适的参数  $\theta$ , 从而进行如下计算:

$$\frac{\partial w(\alpha, \theta)}{\partial \theta} = - \sum_{i=1}^l \alpha_i \frac{(x_i - \mu_i)^t S^{-1} (x_i - \mu_i)}{\max(D(x)^2)} \quad (15)$$

利用梯度下降法估计  $\hat{\theta}$  如下式:

$$\begin{aligned} \hat{\theta}_{t+1} &= \hat{\theta}_t + \rho \left( \sum_{i=1}^l \alpha_i \frac{(x_i - \mu_i)^t S^{-1} (x_i - \mu_i)}{\max(D(x)^2)} \right), \\ t &\geq 0. \end{aligned} \quad (16)$$

由于  $\theta$  的不同取值会对整个优化问题的性质产生根本影响, 因此需要对参数  $\theta$  进行分类讨论:

情况 1: 当  $\theta=0$ , 则边缘不用修改, 此问题转化为硬边缘 SVM 问题;

情况 2: 当  $\theta=1$ , 则该问题同传统 SVM 相同;

情况 3: 当  $0 < \theta < 1$ , 则  $0 < \theta \times D(x_i)^2 < 1$ , 该算法对决策边界右侧的异常点有较好的效果, 每个类中心的影响是有限的;

情况 4: 当  $\theta > 1$ , 则  $\theta \times D(x_i)^2 > 1$ , 对于落在错误位置的异常点, 该算法性能强大. 较大的  $\theta$  使得支持向量靠近类中心, 因而更容易得到一个清晰的决策边界. 然而, 分类的错误率也会随之增加, 调整后的决策边界更趋向于检测异常点.

对参数  $\sigma^2$  同样采用梯度下降法进行处理:

$$\frac{\partial w(\alpha, \theta)}{\partial \sigma^2} = - \left( \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^l \alpha_i \alpha_j y_i y_j x_i - x_j^2 k(x_i, x_j) \right) \quad (17)$$

式(17)中: 核函数  $k(x_i, x_j)$  是  $\frac{-x_i - x_j^2}{2\sigma^2}$ .

梯度下降法估计  $\sigma^2$  如下式:

$$\sigma_{t+1}^2 = \sigma_t^2 + \rho \left( \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^l \alpha_i \alpha_j y_i y_j x_i - x_j^2 k(x_i, x_j) \right), t \geq 0 \quad (18)$$

### 1.3 算法描述

根据上节的推导过程, 设计相应的算法进行实验分析. 该算法需要对数据集  $x_i$  进行最大次数  $T$  次的迭代运算, 在每一次的迭代中, 自适应的计算函数  $D(x)^2$  并更新参数  $\theta$  和  $\sigma$  的值, 算法如下:

输入: 训练数据集  $x_i$ , 核函数  $K$ , 最大迭代次数  $T$ , 终止条件  $\eta$ , 核函数参数  $\sigma$ , 规则化参数  $\theta$ .

子函数: 边缘函数  $\text{Margin}(x_i, \sigma)$ , 训练模型

$SVM(x_i, K, \sigma, \theta)$ ,  $V$ -折交叉验证函数  $V\text{-Fold}(x_i, v)$ ;

主函数:  $v \leftarrow 1$

{

$x_{iv} \leftarrow V\text{-Fold}(x_i, v)$ ;

$C_{iv} \leftarrow SVM(x_{iv}, K, \sigma K)$ ;

$t \leftarrow 0$ ;

While( $C_{tv} - C_{tv+1} < \eta \& t < T$ ) do;

{

$\hat{\theta}_{t+1} \leftarrow$ 公式(16);

$\hat{\theta}_{t+1}^o \leftarrow$ 公式(18);

$C_{iv} \leftarrow SVM(x_{iv}, K, \sigma_{t+1}^2 \hat{\theta}_{t+1})$ ;

$t \leftarrow t + 1$ ;

}

End While

$C_v \leftarrow C_{tv}$ ;

$v \leftarrow v + 1$ ;

}

$Accuracy \leftarrow \sum_{v=1}^V C_v / V$ ;

Return  $Accuracy$ ;

输出:  $C_v$ .

2 性能测试

2.1 数据集复杂度的度量

分类算法性能的好坏很大程度上取决于训练数据集本身的特性,以前的研究往往通过减少未知数据集的选取进行分类的弱比较,很难从统计学和几何类分布角度来考虑分类结果.基于此,为了提高数据复杂度度量的合理性,采用两种量度方式进行综合评估.

2.1.1 Fisher 鉴别准则

Fisher 的广义判别式  $F_1$  [11] 用来对两个类间的区别进行鉴别,公式如下:

$$F_1 = \frac{(\mu_1 - \mu_2)^2}{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \tag{19}$$

这样对于多维或多类数据集的类间重叠率 ( $R_1$ ), 可以表示为如下形式:

$$R_1 = \frac{\sum_{i=1}^{\text{class}} n_i \cdot \delta(\mu, \mu_i)}{\sum_{i=1}^{\text{class}} \sum_{j=1}^{n_i} \delta(x_j^i, \mu_i)} \tag{20}$$

式(20)中:  $n_i$  表示类  $i$  中样本点的数量,  $\delta$  表示欧式距离,  $\mu$  是全体样本的平均值,  $\mu_i$  表示类  $i$  中所有样本的平均值,  $x_j^i$  表示样本  $i$  属于类  $j$ .  $R_1$  的值越小表明数据集不平衡程度越高.

2.1.2 重叠率

对于重叠率的计算,该方法采用的指标  $R_2$  [12] 进行度量,具体公式如下:

$$R_2 = \prod_{i=1}^m \frac{\min \max_i - \max \min_i}{\max \max_i - \min \min_i} \tag{21}$$

式(21)中:

$\min \max_i = \min\{\max(f_i, c_i), \max(f_i, c_2)\}$ ,  
 $\max \min_i = \max\{\min(f_i, c_i), \min(f_i, c_2)\}$ ,  
 $\max \max_i = \max\{\max(f_i, c_1), \max(f_i, c_2)\}$ ,  
 $\min \min_i = \min\{\min(f_i, c_1), \min(f_i, c_2)\}$ .  
 $\max(f_i, c_i)$  和  $\min(f_i, c_i)$  分别是类  $c_i (i=1, 2)$  的特征值  $f_i$  中的最大值和最小值.  $R_2$  的值越小表明类间的重叠程度越高.

2.2 性能度量

准确率度量是将数据集中所有的类看成同等重要,因此并不适合分析不平衡数据集.在不平衡数据集中,少数类往往比多数类更有意义.

二元分类问题中,少数类通常记为正类,多数类记为负类.表 1 显示了汇总分类模型正确和不正确预测的实例数目的混淆矩阵.

表 1 类不是同等重要的二分类问题的混淆矩阵

		预测的类	
		+	-
实际的类	+	真正 TP	假负 FN
	-	假正 FP	真负 TN

混淆矩阵中的计数可以表示为百分比的形式.灵敏度定义为被模型正确预测的正样本的比例,即:

$$Sensitivity = \frac{TP}{TP + FN} \tag{22}$$

同理,特指度定义为被模型正确预测的负样本的比例,即:

$$Specificity = \frac{TN}{TN + FP} \tag{23}$$

精确度定义为模型正确预测的所有样本的比例,即:

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{TP + FN + TN + FP} \tag{24}$$

3 实验

通过该算法与传统 SVM 进行性能对比来展示改进算法在复杂数据集分类性能上获得的提升.对合成数据集的各个变量进行控制,产生三种因素的不同组合来研究类不平衡问题与类间重叠问题对分类精度产生的影响.

3.1 析因实验

实验一设计加入了三个程度的“类不平衡”因素、三个程度的“类重叠”因素、两个种类的“分类器”几种不同的情况,将它们安排在同一个析因实验中.根据不同的处理组合产生合成数据集.每个数据集分为两个类并且随机地以二维正态分布,共 100 个实例.

重叠性根据重叠程度划分为三个层次:低度: $\mu_1=40,\mu_2=60$ ;中度: $\mu_1=45,\mu_2=55$ ;高度: $\mu_1=50,\mu_2=50$ .

则合成数据集的协方差矩阵定义为:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11}=16 & \sigma_{12}=20 \\ \sigma_{21}=20 & \sigma_{22}=64 \end{bmatrix}$$

同理,将不平衡性划分为三个不同层次.低度:50%的实例属于第一类,50%的实例属于第二类;中度:75%的实例属于第一类,25%的实例属于第二类;高度:90%的实例属于第一类,10%的实例属于第二类.

分类器因素:一种是传统的 SVM,一种是本文改进算法.

根据上面的各种因素设计出 9 种不同的合成数据集,其中坐标轴 Y 轴对类重叠性和类不平衡性没有影响.分别将类重叠的低、中、高三种程度表示为 1、2、3,类不平衡的低、中、高三种程度表示为一、二、三,“×”表示少数类,“O”表示多数类,实验结果如图 3 所示.

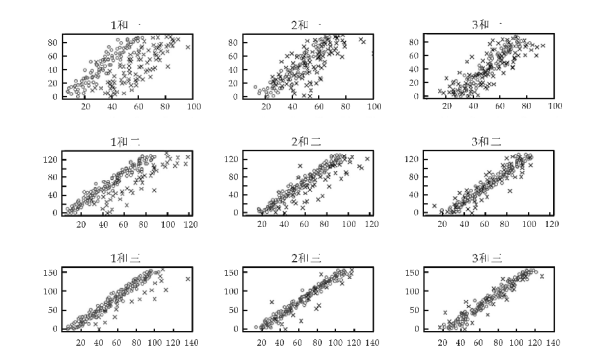


图 3 合成数据集聚类实验

表 2 显示了用  $R_1$  和  $R_2$  两种测量指标对合成数据集的计算结果.

表 2 合成数据集的  $R_1$  和  $R_2$  指标计算结果

	不平衡性					
	低度		中度		高度	
	$R_1$	$R_2$	$R_1$	$R_2$	$R_1$	$R_2$
重叠性						
低程度	60.70	0.82	1.46	0.85	0.28	0.89
中程度	60.70	0.54	1.46	0.56	0.28	0.58
高程度	60.70	0.28	1.46	0.28	0.28	0.29

根据表 2 中的指标数据,得到最终实验结果,如表 3 所示.

表 3 数据集不同程度重叠性和不平衡性的度量结果对比

影响因素		算法模型					
		SVM			本文所提算法		
重叠性	不平衡性	精确度	灵敏度	特指度	精确度	灵敏度	特指度
低	低	100	100	100	100	100	100
低	中	99	100	98.3	99	100	98.3
低	高	74	99	71.1	85	100	83.3
中	低	99	100	98.3	99	100	98.3
中	中	97	96	97.3	98	96	98.6
中	高	70	100	67	80	100	77.8
高	低	85	100	83.3	85	100	83.3
高	中	78	76	78.6	83	76	84
高	高	63	100	58.8	68	100	75.5

从表 3 可知,改进算法在灵敏度和准确度上均有较大提升,特别在高度重叠性和高度不平衡性的合成数据集中体现的尤为明显,在中低度层面基本保持不变.结果表明,数据复杂性(重叠性和不平衡性)对分类精确度影响明显,且成反相关性.

3.2 UCI 数据集实验

实验二设计从 UCI 数据库中选择 6 个数据集进行测试,如表 4 所示.

表 4 UCI 数据集测试

	属性	类数量	样本数	$R_1$	$R_2$
German	25	2(700 : 300)	1 000	0.027	0.713
Glass	10	2(185 : 29)	214	0.025	0.000
BCW	10	2(305 : 195)	400	0.28	0.258
Yeast	8	2(1 433 : 51)	1 484	0.000 6	0.000
Abalone	8	2(4 145 : 32)	4 177	0.001	0.031
Car	6	2(1 659 : 69)	1 728	0.011	0.667

表 4 中,第二列中括号中的数据分别表示多数类和少数类样本的数量,即正样本和负样本的数量.仅从正负样本的比例分析,German、Glass、BCW 数据集存在低度不平衡性,Yeast 和 Car 数据集存在中度不平衡性,Abalone 数据集存在高度不平衡性.但考虑复杂性度量指标  $R_1$  和  $R_2$ ,Yeast 是最不平衡的.因此,单一分析正负样本率不能充分了解数据集的特性.

除了考虑数据复杂度对分类精度产生的影响外,还需要对分类器的性能进行验证.使用 4-交叉验证法验证传统 SVM 和本文改进算法的性能.该方法将原始数据集分为两部分,一部分为训练数据集,一部分为测试数据集.首先用训练集对分类器进行训练,再利用验证集来测试训练得到的模型,以此来做为评价分类器的性能指标.使用多折交叉验证主要为了提高可利用的训练数据集样本数量.此外,可以分为多个相互独立的测试数据集有效地覆盖整个样本空间.实验二重复 4 次,得出结果.

核函数选择径向基核函数(Radial Basis Kernel Function),利用梯度下降法获得参数  $\theta$  和  $\sigma$ ,终止条件设置为 100,并在迭代 50 次后得到稳定的参数.实验结果如表 5 所示.

表 5 SVM 与本文所提算法在 UCI 数据库上的对比结果

数据集	算法模型						参数	
	SVM			本文所提算法				
	灵敏度	特指度	精确度	灵敏度	特指度	精确度	$\theta$	$\sigma$
BCW	99.09	94.56	97.62	99.09	95.82	98.05	1.03	0.05
German	90.71	51.67	78.98	91.42	53.33	80.21	1.43	0.25
Glass	98.98	93.10	98.53	100	96.55	99.02	1.02	0.01
Car	100.0	11.59	96.46	99.81	27.53	96.93	2.00	0.65
Yeast	100.0	7.84	96.83	100.0	15.68	97.10	2.45	0.20
Abalone	100.0	0	99.23	100.0	30.43	99.46	4.42	0.05
平均	98.13	43.13	94.61	98.39	53.22	95.13		

由表 5 可得,改进算法关于三种指标的度量值均优于传统 SVM. 此外,由 4-交叉验证法得到参数的  $\theta$  值与数据集的复杂度成正相关,而参数  $\sigma$  仅依赖于数据的规格参数. 从表 5 可得,前三个数据集参数  $\theta$  值均少于 1.5,数据集的复杂度相应地呈现低度状态,而参数  $\sigma$  明显不具有这样的性质.

根据以上两个实验可得,改进算法在分类性能方面明显优于传统 SVM,即柔性地距离边缘适合在重叠且不平衡类分布的区域预测稀有样本.

4 结论

本文展示了一种新的 SVM 二次优化模型,通过改变特征空间中决策边界到边缘的距离改良边缘的性能. 自适应的边缘模型可以在训练复杂数据集方面显示良好的分类性能. 现实生活中往往存在这样的规律,少数类的正确分类要比多数类的正确分类更有价值. 因此,本文所提方法才显示出其应用的潜力. 未来的工作是将本方法应用到更多现实生活中存在不平衡和重叠性的数据集中,并根据应用情况调整算法细节.

参考文献

[1] Vapnik V. The nature of statistical learning theory[M]. New York:Springer Verlag,1995:142-165.

[4] Jayaweera S K. V-Blast-Based virtual MIMO for distributed wireless sensor networks[J]. IEEE Transactions on Communications,2007,55(10):1 867-1 872.

[5] Olfati Saber R,Murray R M. Consensus problems in networks of agents with switching topology and time-delays [J]. IEEE Transactions on Automatic Control,2004,49 (9):1 520-1 533.

[6] Lin P,Ren W,Gao H. Distributed velocity-constrained consensus of second-order multi-agent systems with switching topologies and delays[C]//Proceedings of the American Control Conference. Washington DC: IEEE Conference Publications,2013:540-545.

[7] Wen G,Hu G,Yu W,et al. Distributed consensus of higher order multi-agent systems with switching topologies [J]. IEEE Transactions on Circuits & Systems II Express Briefs,2014,61:359-363.

[8] Sun X M,Liu G P,Wang W,et al. Gain of systems with input delays and controller temporary failure; Zero-order

[2] Tan P N,Steinbach M,Kumar V. Introduction to data mining[M]. New Jersey:Addison Wesley,2005:115-131.

[3] Zhao H,Chen H,Nguyen T. Stratified over-sampling bagging method for random forests on imbalanced data[M]. Switzerland:Springer International Publishing,2016:46-60.

[4] Vluymans S,Tarragó D S,Saeys Y. Fuzzy rough classifiers for class imbalanced multi-instance data[J]. Pattern Recognition,2016,53:36-45.

[5] Liu Alexander,Ghosh J,Martin C. Generative oversampling for mining imbalanced datasets[C]//Proceedings of 2007 International Conference on Data Mining . Las Vegas,Nevada,USA :CSREA Press,2007:66-72.

[6] Wu G,Chang E Y. KBA:Kernel boundary alignment considering imbalanced data distribution[J]. IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering,2005,17:786-794.

[7] 徐小凤,刘家芬,郑宇卫. 基于密度的空间数据聚类的正常用户筛选方法[J]. 计算机应用,2015,35(S1):43-46.

[8] Trafalis T B,Gilbert R C. Robust classification and regression using support vector machines[J]. European Journal of Operational Research,2006,173(3):893-909.

[9] Trafalis T B,Gilbert R C. Robust support vector machines for classification and computational issues[J]. Optimization Methods and Software,2007,22:187-198.

[10] Song Q,Hu W,Xie W. Robust support vector machine with bullet hole image classification[J]. IEEE Transactions on Systems Man and Cybernetics Part C (Applications and Reviews) ,2002,32:440-448.

[11] Mollineda R A,Sánchez J S,Sotoca J M. Data characterization for effective prototype selection[J]. Iberian Conference on Pattern Recognition & Image Analysis,2005,523(20):295-302.

[12] Ho T K,Basu M. Complexity measures of supervised classification problems[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence,2002,24(3):289-300.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 188 页)

hold model[J]. IEEE Transactions on Control Systems Technology,2011,19(3):699-706.

[9] Ren W,Beard R W. Consensus seeking in multi-agent systems under dynamically changing interaction topologies [J]. IEEE Transactions on Automatic Control,2005,50 (5):655-661.

[10] Lin P,Jia Y. Robust  $H^\infty$  consensus analysis of a class of second order multi-agent systems with uncertainty[J]. IET Control Theory & Applications,2010,4(3):487-498.

[11] Zhang D,Yu L,Zhang W A. Delay-dependent fault detection for switched linear systems with time-varying delays the average dwell time approach[J]. Signal Processing,2011,91(4):832-840.

[12] Liberzon D. Switching in systems and control[M]. Boston:Birkhäuser Boston,2003.

【责任编辑:陈 佳】