



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0001-05

有机复合膨润土助留助滤剂的制备与应用

李金宝¹, 余小藏¹, 夏新兴²

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

摘要:采用半干法用阴离子有机微粒制备出了改性有机复合膨润土,考察了其最佳制备工艺,并研究了改性膨润土在造纸湿部中的助留助滤性能.结果表明,蒙脱石含量低的钙基膨润土经阴离子有机微粒改性后,其膨胀倍数比碳酸钠改性膨润土提高了 21.43%,电荷密度提高了 90%;当阴离子有机微粒用量为钙基膨润土的 1%、研磨时间为 40 min 时,其助留助滤效果最好,优于国外汽巴精化公司生产的膨润土,且钙基膨润土的研磨浓度高达 50%.

关键词:阴离子有机微粒; 半干法; 改性膨润土; 助留助滤剂

中图分类号:TS727⁺.2 **文献标志码:**A

Preparation and application of organobentonite microbeads as retention and drainage aid

LI Jin-bao¹, YU Xiao-cang¹, XIA Xin-xing²

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

Abstract: A new type of organobentonite was prepared by adding an anionic micropolymer to Ca-bentonite powder with the semi-dry way. The best preparation condition and its application on the papermaking process were studied. The results show that compared to Na-bentonite modified with sodium carbonate, the expansion ratio and charge density of Ca-bentonite which has a poor content of montmorillonite increase separately 21.43% and 90% after modified with anionic micropolymer. When grinding time is 40 min and the addition of anionic micropolymer is 1% by weight of Ca-bentonite, the organobentonite performs a best retention and drainage properties which is superior to common bentonite produced by Ciba Specialty Chemicals. In addition, grinding content of organobentonite could reach to 50%.

Key words: anionic micropolymer; semi-dry; modified bentonite; retention and drainage aid

0 引言

膨润土和非离子型高分子聚合物组成的微粒

助留助滤体系,不仅对纸料有非常好的助留助滤效果,而且能降低白水浓度、提高纸机车速、降低断纸风险.目前,国内外大部分现代化纸机都采用此助

* 收稿日期:2015-07-21

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2012KTCQ01-36)

作者简介:李金宝(1976—),男,陕西周至人,副教授,博士,研究方向:生物质资源高值化利用、特种纤维纸基材料

留助滤体系^[1]. 膨润土的有效成分是蒙脱石. 蒙脱石是一种典型的 2:1 型层状含水硅铝酸盐, 其片层表面呈负电性, 层与层之间仅有静电库仑力^[2-4]. 所以, 国内外关于膨润土的研究主要集中于阳离子改性插层复合, 利用其比表面积大、多孔等性能, 在污水处理、导电介质中作吸附剂使用^[5-7].

我国的膨润土分布很广、来源丰富, 但是膨润土中蒙脱石含量很低. 目前, 我国市售的钙基膨润土中蒙脱石含量大多在 30%~40% 之间, 甚至更低, 而汽巴精化公司生产的改性膨润土中蒙脱石含量大于 67%. 蒙脱石含量的高低是判断膨润土性能好坏的重要指标之一, 所以我国的钙基膨润土的助留助滤效果并不好, 使用受到了限制^[8-10].

钙基膨润土作为助留助滤剂时需经过钠化改性, 一般采用湿法改性, 但在改性过程中存在膨润土杂质难分离、膨润土浓度低等缺点^[11-13]. 冯辉霞等采用干法工艺, 利用高速粉碎混合机对原土进行高混, 然后常温自然放置进行充分钠化^[14]. 膨润土作为微粒助留助滤剂已被广泛研究, 但在改性时间、改性效果等方面仍需改善. 同时, 阴离子有机微粒在助留助滤方面的应用也一直被探究. Honig 等以丙烯酸和丙烯酰胺为原料, 采用微乳液聚合法合成了不溶于水的阴离子有机微粒, 其粒径在 60 nm 以下, 单独使用或者和阳离子高分子有机物联合使用时都有很好的助留助滤效果^[15].

基于此, 本文采用半干研磨法, 用阴离子有机微粒对蒙脱石含量低的膨润土进行了改性, 旨在利用阴离子有机微粒的负电性和高分子量使膨润土的层间距扩大、电负性增强, 从而使得到的有机复合膨润土能更好地与 CPAM 结合, 提高了助留助滤效果.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

(1) 原料: 阔叶木浆(用槽式打浆机打浆至 37 °SR)、钙基膨润土(河北石家庄灵寿县永佳矿产品销售有限公司, 蒙脱石含量为 38.52%).

(2) 试剂: 碳酸钠(AR, 天津市天力化学试剂有限公司)、阴离子有机微粒(自制)、CPAM(BASF)、碳酸钙(宁夏美利纸业股份有限公司)、对比膨润土(汽巴精化公司).

1.2 改性工艺

取一定量的钙基膨润土, 用 100 目的筛子筛

分, 加入一定量的阴离子有机微粒、5% 的碳酸钠(相对于原土的质量)和一定量的去离子水. 将膨润土混合物放入 KYM-S 型快速研磨机(陕西省咸阳市金宏通用机械有限公司), 常温下研磨一段时间, 得到改性有机复合膨润土悬浮液.

1.3 改性膨润土的性能表征

1.3.1 膨胀倍数的测定^[16]

取 30 mL 水加入 100 mL 具塞试管中, 加入 1 g 改性有机复合膨润土, 振荡 3 min 至无明显颗粒团, 加入 25 mL 浓度为 1 N 的盐酸溶液, 振荡 1 min, 于光亮处静置 24 h 后读取膨润土所占体积, 即为膨胀倍数, 单位为 mL/g.

1.3.2 电荷密度的测定

将改性有机复合膨润土配成浓度为 0.01% 的溶液, 用颗粒电荷测定仪(德国 Mutek, PCD-03 型)测定有机复合膨润土的电荷密度, 并按公式(1)计算其电荷密度:

$$q = \frac{C_c \times V}{m_i} \quad (1)$$

式(1)中: q —电荷密度, eq/g; C_c —阳离子标准液浓度, 0.001 N; V —加入阳离子标准液体积, L.

1.4 助留助滤性能的应用

1.4.1 绘制滤液浓度-吸光度的标准曲线

通过测定滤液的吸光度以确定滤液浓度, 进而确定纸料中细小组分的留着率.

称 4 g 绝干浆疏解 2 000 r, 加入 20% 的碳酸钙填料(相对于绝干浆的质量), 疏解 500 r, 加水稀释至 1 000 mL, 倒入动态滤水仪中, 在转速为 750 rpm 下开始滤水, 收集 600 mL 滤液; 取 200 mL 滤液过滤称重, 计算出滤液浓度 C_0 ; 分别取适量的滤液稀释成 2 倍、5 倍、10 倍、20 倍、50 倍, 测定其吸光度, 并绘制吸光度-滤液浓度的标准曲线, 如图 1 所示. 滤液浓度-吸光度函数关系为:

$$y = 0.9607x + 0.0090 \quad (2)$$

$$R^2 = 0.9994$$

式(2)中: y —滤液浓度, mg/mL; X —吸光度; R^2 —回归系数.

1.4.2 测定改性有机复合膨润土助留助滤性能

取一定量的绝干浆, 疏解 2 000 r, 加入 20% 的碳酸钙(相对于绝干浆的质量), 疏解 500 r, 加水稀释至浓度为 0.25%; 取 500 mL 浆料倒入动态滤水仪中, 在 350 rpm 下加入 0.08% (相对于绝干浆的质量)的 CPAM 溶液, 搅拌 30 s, 调转速为 1 500

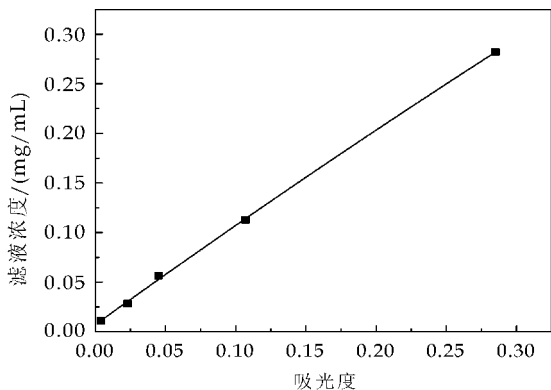


图 1 滤液浓度-吸光度的标准曲线

rpm 搅拌 30 s,调转速为 750 rpm,加入 0.2%(相对于绝干浆的质量)的改性有机复合膨润土,30 s 后滤水,记录从开始滤水到收集 100 mL 滤液所需时间,并收集 300 mL 的滤液测定其吸光度 A ,根据标准曲线计算出滤液浓度 C ,按公式(3)算出细小组分留着率:

$$R = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式(3)中: R —细小组分留着率; C —滤液浓度, g/mL; C_0 —原滤液浓度, g/mL.

2 结果与讨论

2.1 不同改性工艺对有机复合膨润土性能的影响

2.1.1 有机物浓度对有机复合膨润土性能的影响

控制研磨时间为 30 min、原土浓度为 20%,改变有机物的浓度,测得有机复合膨润土的膨胀倍数和电荷密度,其结果如图 2 所示.由图 2 可知,随着有机物浓度的增加,改性膨润土的膨胀倍数和电荷密度不断增大,这是由于当 Na^+ 置换出膨润土层间的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时,阴离子有机微粒插入到膨润土片层之间,由于两者的负电性作用可能使层间距进一步扩大、增加膨润土的电负性,所以改性后的膨润土表现出了较大的电负性,同时水化作用增强,膨胀倍数增大;当有机物浓度从 2%增加到 4%时,膨胀倍数和电荷密度增加过大,可能是当有机物浓度在 2%时,钙基膨润土已经完全被阴离子有机微粒改性.过多的阴离子有机微粒与膨润土形成混合溶液,阴离子有机微粒自身的黏性和电负性使得混合液的改性膨润土的膨胀倍数和电荷密度急剧增加.

2.1.2 研磨时间对有机复合膨润土性能的影响

当控制有机物浓度为 1%(相对于原土的质量)、原土浓度为 20%时,从图 3 可以看出,随着研磨时间的增加,有机复合膨润土的膨胀倍数和电荷

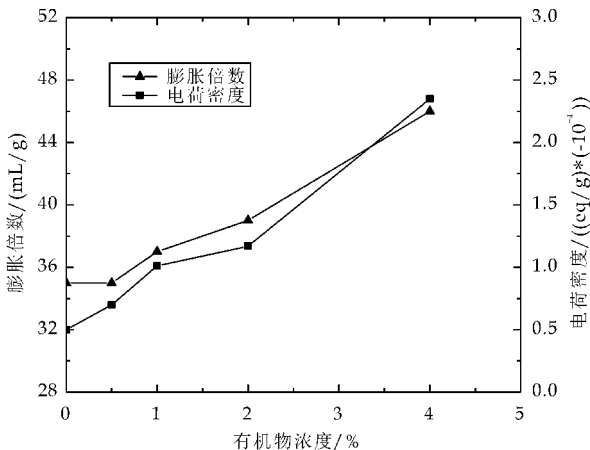


图 2 有机物浓度对有机复合膨润土性能的影响

密度均有明显增加.当研磨时间在 10~40 min 之间时,膨胀倍数和电荷密度增加较快,而在 40~50 min 时,两者增加并不明显,这时阴离子有机物与原土的反应已经完全;当研磨时间继续增加时,膨胀倍数仍有较大增加,可能是因为研磨时间越长,膨润土在机械力的作用下导致粒径减小、比表面积增大、层间距增大,从而膨胀倍数增加,但由于加入阴离子有机微粒的量是一定的,所以电荷密度的变化并不十分明显.

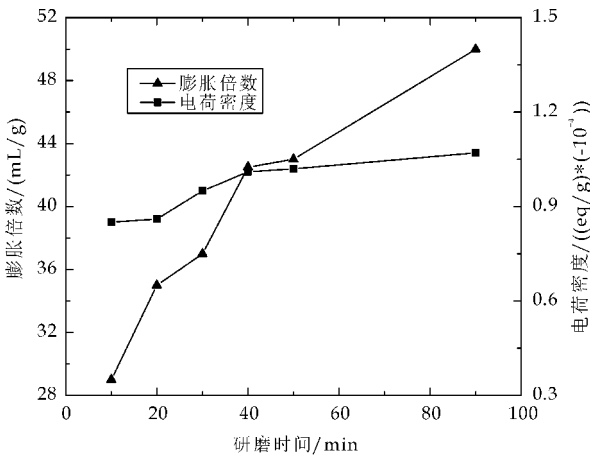


图 3 研磨时间对有机复合膨润土性能的影响

2.1.3 原土浓度对有机复合膨润土性能的影响

原土浓度即研磨时钙基膨润土在混合液中所占的浓度.当控制有机物浓度为 1%(相对于原土的质量)、研磨时间为 40 min 时,从图 4 可以看出,随着钙基膨润土研磨浓度的增大,有机复合膨润土的膨胀倍数和电荷密度基本无明显变化,说明在半干法研磨改性中只要膨润土能被充分润湿,则改性效果就相差不多.相比于湿法改性,半干法研磨改性可以极大地提高膨润土改性浓度,减少后序脱

水、干燥等工艺压力,节约成本。

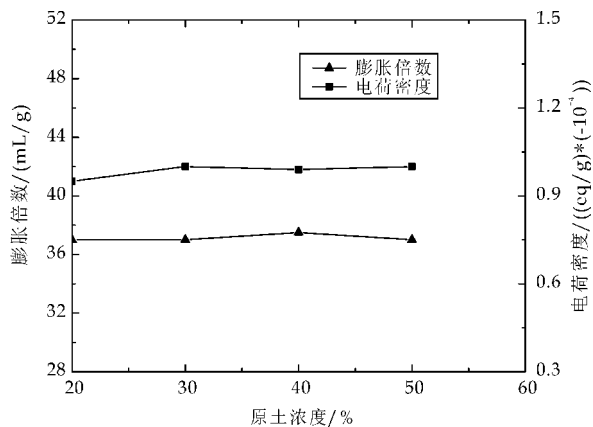


图 4 原土浓度对有机复合膨润土性能的影响

2.2 不同工艺条件对有机复合膨润土助留助滤性能的影响

2.2.1 有机物浓度对有机复合膨润土助留助滤性能的影响

当研磨时间为 40 min、原土浓度为 20% 时,由图 5 可以看出,有机物浓度在 0%~1% 范围内,随着有机物浓度增加,细小组分的留着率不断提高、滤水时间不断下降。这可能是由于阴离子有机微粒插层到膨润土片层间增大了其电荷密度,有机复合膨润土能与 CPAM 更好地结合,形成牢固的架桥,进而增强了助留助滤效果;但当浓度达到 2% 后,细小组分的留着率反而下降,当浓度增加为 4% 时,留着率和滤水性能甚至要低于不加有机物时的留着率和滤水性能。这是因为阴离子有机微粒自身具有较强的电负性,过多地加入量使膨润土悬浮液的电负性增大,而 CPAM 的加入量是一定的,过大的电负性可能中和了 CPAM 的正电荷后对带有负电性的细小纤维有排斥作用,从而导致留着率减小、滤水性能变差。

2.2.2 研磨时间对改性膨润土助留助滤性能的影响

本实验所选用的钙基膨润土,其蒙脱石含量仅为 38.52%,若不经研磨直接混合改性剂和原土,得到的混合液将是极不稳定的泥沙状混合液。在有机物浓度为 1% (相对于原土的质量)、原土浓度为 20% 条件下,从图 6 可以看出,经过研磨后,有机复合膨润土的助留助滤性能明显提高。在研磨时间为 30~40 min 之间时,钙基膨润土已经被完全改性,当研磨时间在 30 min 以上时,折线基本上处于平稳,表明继续增长研磨时间并不会对有机复

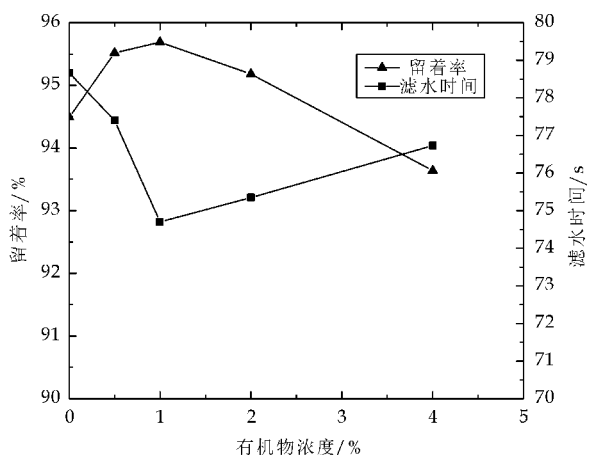


图 5 有机物浓度对改性膨润土助留助滤性能的影响

合膨润土的助留助滤性能有显著影响。这是因为在原料浓度不变的情况下,机械研磨能促使反应更快速、更完全,但是并不会改变反应平衡常数,所以研磨时间一般在 30~40 min 即可。

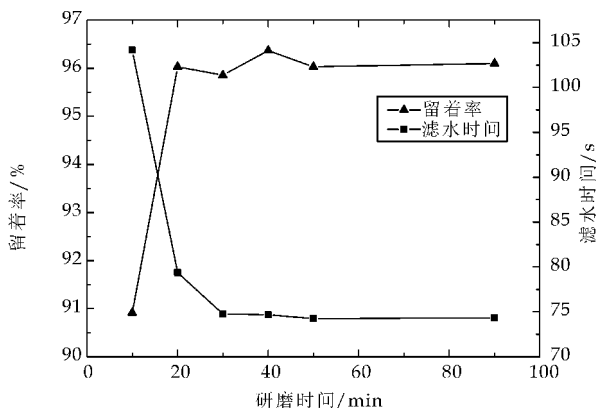


图 6 研磨时间对改性膨润土助留助滤性能的影响

2.2.3 原土浓度对改性膨润土助留助滤性能的影响

在有机物浓度为 1% (相对于原土的质量)、研磨时间为 40 min 条件下,从图 7 可以看出,当钙基膨润土的浓度从 20% 增加到 50% 时,其留着率和滤水时间没有明显变化。这是因为有机物浓度和研磨时间确定,即化学改性动力(化学反应)和物理改性动力(机械作用力)确定,只要钙基膨润土可以被充分地润湿,则改性效果是确定的,改性膨润土的助留助滤效果不会明显变化。由此可以看出,半干研磨法可以克服湿法改性的缺陷,提高膨润土的浓度不会影响其助留助滤性能。如果膨润土浓度大于 50%,水已经不能完全润湿膨润土,进而改性剂不能充分发挥作用,所以膨润土浓度不宜超过 50%。

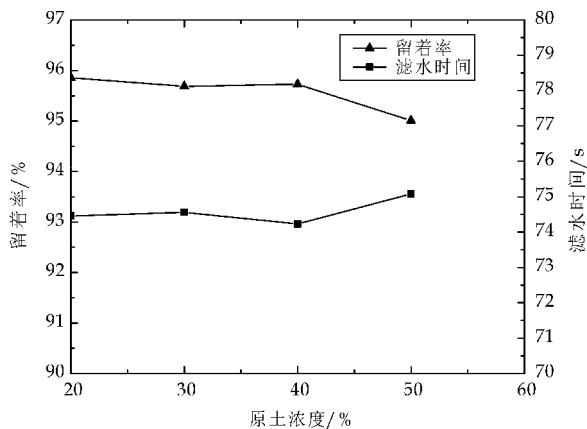


图 7 原土浓度对改性膨润土助留助滤性能的影响

2.3 对比改性有机复合膨润土和国外汽巴精化公司生产膨润土的助留助滤效果

选择阴离子有机微粒改性工艺的最佳条件为：有机物浓度为 1%、研磨时间为 40 min、原土浓度为 20%。在其它条件都相同的条件下，对比改性有机膨润土和国外汽巴精化公司生产膨润土的助留助滤效果，其结果如图 8 所示。由图 8 可以看出，改性有机膨润土对纸料中细小组分留着率略高于汽巴精化公司生产的膨润土，而滤水性能则明显优于汽巴精化公司膨润土。这表明用阴离子有机微粒改性钙基膨润土，能明显地提高蒙脱石含量低的钙基膨润土的助留助滤性能。

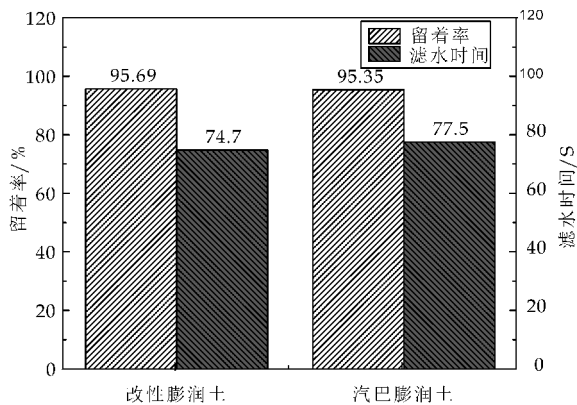


图 8 对比改性膨润土和汽巴精化公司膨润土的助留助滤效果

3 结论

(1)采用阴离子有机微粒改性蒙脱石含量低的钙基膨润土，使膨润土的膨胀倍数提高了 21.43%、电荷密度提高了 90%，提高了膨润土的水化性能和电负性。

(2)当阴离子有机微粒浓度为 1%（相对于钙基膨润土的质量）、研磨时间在 30~40 min 之间

时，可以完全改性钙基膨润土，得到的有机复合膨润土能更好地与 CPAM 结合，其助留助滤性能优于国外汽巴精化公司生产的膨润土。

(3)采用半干研磨法使阴离子有机微粒改性钙基膨润土，其原土的研磨浓度可以达到 50%，从而克服了湿法改性原土浓度低、脱水困难等缺陷。

参考文献

[1] 夏新兴,耿秀娟,刘 峰,等.一种造纸用改性膨润土微粒助留剂的制备方法[P].中国专利:CN102011337A,2011-04-13.

[2] 付丽华,李江成.聚丙烯酸钠/阴离子型膨润土复合材料制备与表征[J].哈尔滨工程大学学报,2011,32(3):384-388.

[3] 赵丽颖,蒋引珊,张培萍,等.机械力化学表面改性对蒙脱石结构和性能的影响[J].非金属矿,2001,24(4):11-12,49.

[4] 潘 慧,何广平,吴宏海.表面活性剂在膨润土改性中的应用与发展前景[J].日用化学工业,2007,37(4):246-250.

[5] David Christian Rodríguez Sarmiento, Jorge Alejo Pinzón-Bello. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites[J]. Applied Clay Science, 2001, 18(4):173-181.

[6] 陈海群,李英勇,朱俊武,等.十二烷基磺酸钠改性蒙脱土的制备与表征[J].无机化学学报,2004,20(3):251-255.

[7] Sameer Al Asheh, Fawzi Banat, Leena Abu Aitah Adsorption of phenol using different types of activated bentonites [J]. Separation and Purification Technology, 2003, 33(1): 1-10.

[8] 刘 娜,刘温霞.液体改性膨润土作为造纸助留剂的研究[J].非金属矿,2005,28(2):3-5.

[9] 刘承帅,万洪富,侯梅芳,等.我国主要产地膨润土颗粒组成和蒙脱石含量研究[J].非金属矿,2005,28(1):40-43.

[10] 胡秀荣,吕光烈,顾建明,等.天然膨润土中蒙脱石丰度的定量方法研究[J].矿物学报,2005,25(2):153-157.

[11] 董元锋,刘温霞.氟化钠改性膨润土的结构及对二次纤维的助留助滤效果[J].中国造纸学报,2007,22(3):40-44.

[12] 陈 威,李友明,万小芳.膨润土的有机改性 with 球磨细化及其助留性能研究[J].功能材料,2011,42(7):1 238-1 241.

[13] 裴锐南.对钙基膨润土钠化改型研究[J].广西轻工业,2008(5):24-25.

[14] 冯辉霞,张国宏.平凉钙基膨润土干法钠化工艺研究[J].非金属矿,2007,30(4):34-37.

[15] Honig D S, Harris E. Charged organic polymer microbeads in paper-making process [P]. US: 5274055, 1992-12-01.

[16] 邱 俊,吕宪俊.膨润土原料分析检测[J].安徽化工,2003,124(4):51-53.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0006-04

粉煤灰基硅酸钙-细小纤维-CPAM 共絮聚 改善加填纸张物理性能的研究

宋顺喜, 郝 宁, 张美云, 王 建

(陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:粉煤灰基硅酸钙(Fly ash based calcium silicate,FACS)作为一种新型的造纸填料,与传统造纸填料相比,具有平均粒径大($24\text{ }\mu\text{m}$),比表面积高($121\text{ m}^2/\text{g}$)的特点,可显著提高纸张的松厚度.为进一步改善 FACS 加填纸张的物理性能,研究采用 FACS-细小纤维-CPAM 共絮聚的方法制备高松厚度高强度纸张.结果表明,细小纤维用量对纸张结构性能、强度性能及光学性能影响显著.采用共絮聚加填方式制备的纸张,虽然松厚度有所下降,但强度性能和光学性能优势明显.综合纸张各项性能,当细小纤维含量为 8% 时,其纸张的抗张指数、内结合强度与撕裂指数比常规加填纸张分别高 8.4%、9.8% 和 11.5%,且不透明度可提高 1.2 个百分点.

关键词:粉煤灰基硅酸钙;细小纤维;CPAM;共絮聚

中图分类号:TS756 **文献标志码:**A

Improvement of the physical properties of FACS filled paper by co-flocculation of FACS-fines-CPAM

SONG Shun-xi, HAO Ning, ZHANG Mei-yun, WANG Jian

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

Abstract: Compared to common fillers, fly-ash based calcium silicate (FACS) has a large average particle size ($24\text{ }\mu\text{m}$), a high specific surface area ($121\text{ m}^2/\text{g}$), which can increase paper bulk significantly. In order to further improve the physical properties of FACS filled paper, FACS-fines-CPAM co-flocculation method was employed in this study. Results showed that fines content can greatly affect paper bulk, strength properties and optical properties. The strength and optical properties of the handsheets filled with FACS was increased by co-flocculation method. However, the bulk of co-flocculation handsheets decreased slightly. Based on the balance of paper properties, the tensile index, inter bonding strength and tear index can increase 8.4%, 9.8%, and 11.5% respectively when the usage of fines content fixed 8%. Besides, the opacity of paper by co-flocculation can increase 1.2 percentage point.

Key words: fly-ash based calcium silicate; fines; CPAM; co-flocculation

* 收稿日期:2015-09-20

基金项目:国家自然科学基金项目(31170560);国家 863 科技计划项目(2011AA06A101);陕西省教育厅科研计划项目(15JK1091);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-12)

作者简介:宋顺喜(1986—),男,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:高性能纸基功能材料

0 引言

为了改善纸张的光学性能和印刷适性,满足纸张某些特殊性能要求,节约纤维原料,降低生产成本,在纸张生产过程中,一般均需要加入填料。由于一般填料的价格只有植物纤维价格的十分之一甚至更低,因此,在纸张中加入更多的填料,可以显著降低纸张生产成本^[1]。纸张生产中所使用的填料通常是无机矿物粉体,填料与纤维、填料与填料之间不能产生结合,因此在纸张中添加填料可显著降低纸张的强度性能,导致纸张断裂或者出现掉毛掉粉问题,不适应现代高速印刷。为了提高纸张中的填料含量,各国研究者近些年做了大量的研究工作,例如,表面加填^[2]、层间加填^[3]、纤维胞腔加填^[4]、填料预絮聚技术^[5]、填料改性技术^[6]和“细小纤维-填料”复合填料制备技术^[7]等。

粉煤灰是从燃煤发电厂煤粉炉废气中收集下来的细颗粒粉末,白度通常低于30%ISO。它不仅污染环境,且堆放时会占用大量土地。因此,对粉煤灰进行高值利用成为了国内外的研究热点。由于粉煤灰中含有大量的有用元素和化合物,目前主要用于建筑材料、道路工程、农业和吸附剂等领域^[8]。

有关粉煤灰作为造纸填料的研究相对较少。Sinha^[9]发现,当采用平均粒径为19 μm的粉煤灰作为造纸填料时,与高岭土相比,粉煤灰加填纸张具有更好的不透明度和撕裂强度,而耐破指数、抗张强度和平滑度等指标却与高岭土加填纸张相近。但是,粉煤灰加填纸张的白度却随着用量的提高而降低。范玉敏等^[10]的研究表明,采用筛分、浮选并与碳酸钙复配使用提高粉煤灰的白度时,其加填纸白度虽有一定的改善,但随着加填量的提高,其白度仍然会降低。因此,粉煤灰白度低的问题已成为制约其作为造纸填料的重大障碍。

前期研究^[11-13]发现,由火力发电厂废弃物粉煤灰提取氧化铝后的废液制备的粉煤灰基硅酸钙(Fly ash based calcium silicate, FACS)具有平均粒径大(24 μm)、比表面积高(121 m²/g)、白度高(90% ISO)、表面负电性强等特点。与常用造纸填料沉淀碳酸钙(PCC)相比,FACS可赋予纸张较高的强度和松厚度,在制备高松厚度低定量的轻型纸方面具有巨大潜力。为充分利用固体废弃物资源粉煤灰,改善FACS加填纸的物理性能,研究采用填料FACS-细小纤维-CPAM共絮聚的方法进行加填,并对共絮聚加填方法对纸张的结构性能、强度性能、光学性能等的影响进行了分析,以期粉煤灰基硅酸钙高填料纸张的开发提供参考。

1 实验部分

1.1 原料

漂白针叶木硫酸盐浆,打浆度30°SR;粉煤灰基硅酸钙填料,取自某电厂,其平均粒径为24 μm,比表面积为121 m²/g,表面呈蜂窝多孔形貌,白度为90%ISO;阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),美国纳尔科公司,分子量600~700万。

1.2 仪器与设备

PFI磨,型号DCS-041P,日本KRK有限公司;标准纤维疏解机,型号ZQS4, Lorentzen-& Wettre公司;数显式搅拌器,型号RW20 Digital, IKA;纸样抄取器,型号ZQJ1-B,陕西科技大学机械厂;电脑测控厚度紧度仪,型号DC-HJ Y03,四川省长江造纸机械厂;抗张强度测定仪,型号SE-062, Lorentzen & Wettre公司;白度仪,型号DN-B,杭州高新仪器仪表公司;纸张撕裂度测定仪,型号60-2600,美国;层间结合测试仪,型号KRK2085-D,日本KRK;马弗炉,型号SX-4-10,天津市泰斯特仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 细小纤维的制备

每次取30 g绝干针叶木硫酸盐浆,调节浓度至10%,在PFI磨中磨浆15 000 r,打浆度为80°SR,将浆料稀释至浓度为0.1%,进行筛分,收集通过200目筛的组分作为细小纤维。

1.3.2 手抄片制备

取一定量FACS填料悬浮液(固含量为10%)加到烧杯中,稀释并搅拌1 min,再加入细小纤维的悬浮液,用量分别为5%、8%和11%(相对于绝干填料质量,填料加填量25%),混合搅拌1 min后,滴入浓度为0.01%的阳离子聚丙烯酰胺(CPAM),用量为0.07%,继续搅拌30 s,使FACS填料与细小纤维的发生絮聚,然后迅速倒入预先准备好的一定浓度的浆料中,搅拌30 s后上网成形抄纸。常规加填纸中,FACS填料的用量、CPAM的用量、细小纤维的用量与共絮聚加填一致。手抄片的定量为70 g/m²,并使加填纸填料含量控制在17±0.5%。

1.3.3 纸张物理性能检测

纸样在25℃,50%RH条件下进行恒温恒湿24 h。纸张定量、松厚度根据国家标准GB-T 451.2-2002和GB-T 451.3-2002进行测定计算;抗张指数根据国家标准GB/T 12914-2008进行测定计算;撕裂指数根据国家标准GB/T 455-2002的方法进行测定;内结合强度根据国家标准GB-T 26203-2010的方法进行测定;纸张灰分根据TAP-PI T211方法进行测定计算。

2 结果与讨论

2.1 共絮聚加填对纸张松厚度的影响

如图 1 所示,与常规加填相比,采用共絮聚加填方式获得的纸张松厚度低于常规加填方式制备的纸张,但随着细小纤维含量的增加,两种加填方式所得纸张的松厚度的差距有所减少.采用常规加填方式时,纸张松厚度随着细小纤维用量的升高而降低;而对于共絮聚加填方法,当细小纤维用量为 8% 时,纸张的松厚度最高.加填方式对纸张松厚度的影响反映出细小纤维在加填纸张各组分表面分布的变化.采用常规加填方式时,细小纤维会随机分布在纤维和填料表面,分布在纤维表面的细小纤维可填充纸张结构中的孔隙,并通过氢键作用,使得纤维之间的结合更加紧密,导致松厚度降低;而分布在填料表面的细小纤维,会使填料与细小纤维形成复合体,这一方面使得填料与填料之间的包裹能力增强,粒子之间的孔隙减少,另一方面,使得填料与纤维之间产生了结合,提高了纸张紧度,降低了纸张的松厚度.

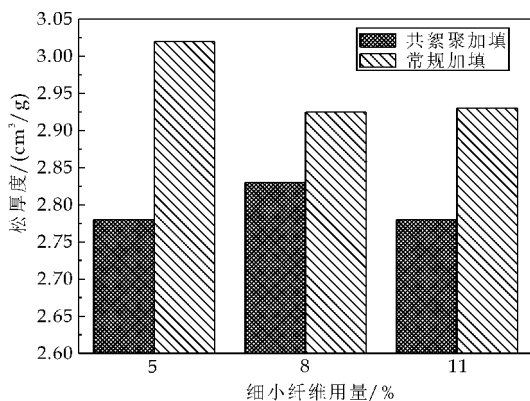


图 1 细小纤维用量对纸张松厚度的影响

前期研究^[14]表明,与增加纤维结合所造成松厚度降低相比,FACS 对纸张松厚度影响更显著.因此,采用共絮聚方法时,细小纤维会主要分布在填料表面,使填料粒子与细小纤维形成更多的复合体,通过减少纸张结构中的孔隙而降低纸张的松厚度.

2.2 共絮聚加填对纸张强度性能的影响

纸张的强度主要来源于纤维氢键的结合,细小纤维比表面积大,表面暴露出大量羟基,有利于增加纤维间氢键结合,有利于提高纸张的抗张强度^[14].与常规方法相比,采用共絮聚加填方法时,根据细小纤维用量不同,其成纸抗张指数可提高 8%~23.5%,如图 2 所示.

当细小纤维含量为 5% 时,两种加填纸张的抗张指数相差最大,这说明细小纤维分布在填料粒子

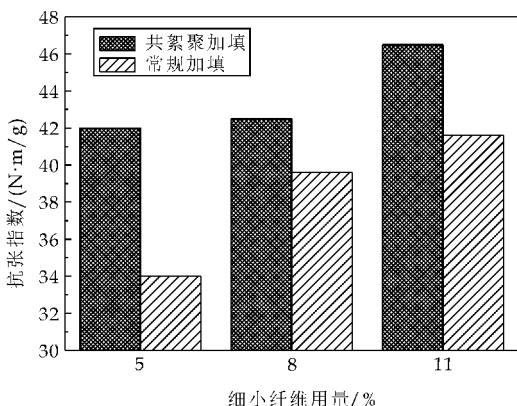


图 2 细小纤维用量纸张抗张指数的影响

上更有利于改善纸张的抗张指数.然而,该用量下两种加填方法所得纸张的内结合强度差别不大,如图 3 所示.

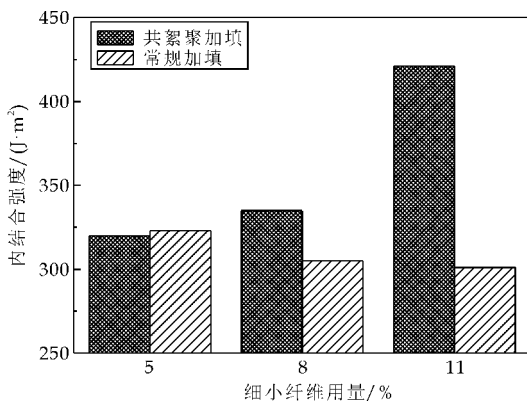


图 3 细小纤维用量加填纸内结合强度的影响

随着细小纤维用量进一步增加,内结合强度均增加,且共絮聚加填纸张的优势逐渐显现.这主要是因为共絮聚有利于提高细小纤维的留着,并且,该方法可使填料颗粒吸附于细小纤维上,或使细小纤维包覆在填料表面而形成复合结构,最终使粗大纤维与填料可通过细小纤维形成氢键连接,提高成纸的抗张指数和内结合强度.

纸张的撕裂指数主要与纤维的长度及纤维的结合性能有关.细小纤维的长度小于纸浆纤维的平均长度,所以增加细小纤维用量意味着抄纸浆料纤维的平均长度降低,故提高细小纤维用量会降低纸张的撕裂强度,如图 4 所示.

在相同的细小纤维用量下,共絮聚加填纸的撕裂指数高于常规加填纸的撕裂指数,主要是因为共絮聚过程一方面使细小纤维以絮聚体形式存在,整体尺寸变大;另一方面,共絮聚方法所形成的填料-细小纤维复合体提高了纤维之间、纤维与填料之间的结合性能,进而改善了加填纸张的撕裂强度.

2.3 共絮聚加填对纸张不透明度的影响

除强度性能外,纸张的光学性能也是重要的质量指标.共絮聚加填方法制备纸张的不透明度略高

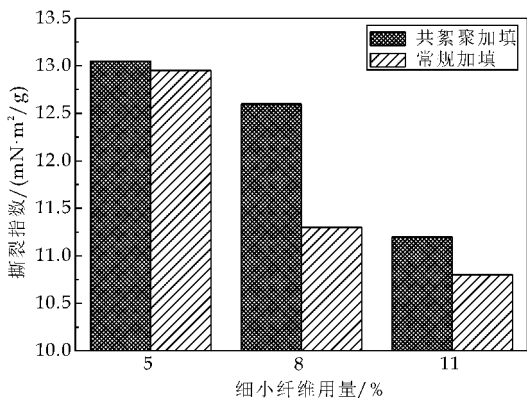


图 4 细小纤维用量撕裂指数的影响

于常规加填纸张,如图 5 所示。随着细小纤维用量增加,加填纸不透明度均降低。这主要是因为细小纤维用量较高时,填料与纤维形成的复合体尺寸大,且填料表面被细小纤维覆盖的面积增大,降低了填料的光散射系数,进而导致光学性能下降。采用常规加填方法时,细小纤维的加入增强了纤维与纤维的结合,增加了纸张中的光学接触面积,最终导致其光学性能低于共絮聚加填纸张。

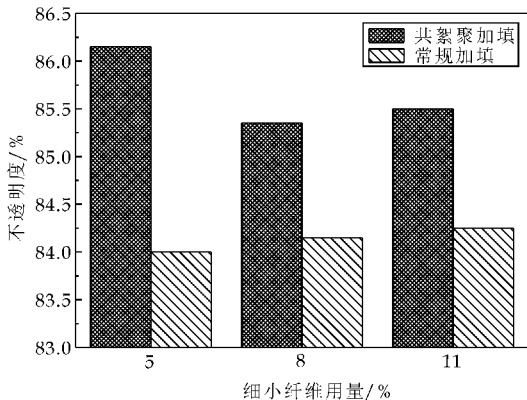


图 5 细小纤维用量加填纸不透明度的影响

由图 1~5 可知,当细小纤维用量为 11% 时,共絮聚加填纸的抗张指数和内结合强度明显高于 5% 和 8% 的细小纤维用量的共絮聚加填纸,但是其纸张松厚度、不透明度和撕裂指数的下降较为明显,综合考虑到成本、纸张的松厚度、强度性能和光学性能,细小纤维用量在 8% 左右为宜。在此条件下,共絮聚加填纸的抗张指数、内结合强度、撕裂指数分别为 $42.5 \text{ N} \cdot \text{m/g}$ 、 $335 \text{ J} \cdot \text{m}^2$ 、 $12.6 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$,相较于常规加填纸的相应指标 ($39.2 \text{ N} \cdot \text{m/g}$ 、 $305 \text{ J} \cdot \text{m}^2$ 、 $11.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$) 分别提高了 8.4%、9.8%、11.5%,且共絮聚加填纸的不透明度由常规加填的 84.1% 提高至 85.3%,提高了 1.2 个百分点。

3 结论

(1)与常规加填方法相比,粉煤灰基硅酸钙-细

小纤维-CPAM 共絮聚加填可有效改善纸张的强度性能和光学性能,但会降低成纸松厚度;

(2)细小纤维用量对纸张的结构性能、强度性能以及光学性能影响显著,这主要是由于细小纤维在纸张各组分中的分布差异性所造成;

(3)综合考虑纸张的松厚度、强度性能和光学性能指标,细小纤维用量为 8% 较适宜,在填料含量为 17% 时,与常规加填方式相比,纸张抗张指数、内结合强度、撕裂指数分别提高了 8.4%、9.8%、11.5%,不透明度则提高了 1.2 个百分点。

参考文献

- [1] 河北海,张美云.造纸原理与工程[M].3 版.北京:中国轻工业出版社,2011:84-86.
- [2] Maximilian Laufmann, Uwe Gisella. Surface filling of wood-free paper with natural ground calcium carbonate [J]. Appita, 2011, 64(4): 403-411.
- [3] 崔丽娟. 纸张层间加填工艺及成纸机理的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [4] Othman R, Zakaria S, Chia C H, et al. Mechanical and optical properties of CaCO_3 lumen loaded paper: Effect of polyethylenimine and alum[J]. Sains Malaysiana, 2010, 39(3): 435-439.
- [5] Dongil Seo, Wan Hee Im, Hey Jung Youn, et al. The effects of process variables for GCC pre-flocculation on floc and handsheet properties[J]. Nordic Pulp and Paper Research, 2012, 27(2): 382-387.
- [6] Gamelas J. A. F., Lourenco A. F., Ferreira P. J. New modified filler obtained by silica formed by sol-gel method on calcium carbonate[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2011, 59(1): 25-31.
- [7] 冯 春,陈 港,柴欣生,等. CaCO_3 -细小纤维复合填料对纸张物理性能的影响[J]. 中国造纸, 2010, 29(2): 15-17.
- [8] Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L. Possible applications for municipal solid waste fly ash[J]. Hazard Mater, 2003, 96(2-3): 201-216.
- [9] Sinha A. S. K. Effects of pulverized coal fly-ash addition as a wet-end filler in papermaking[J]. Tappi J, 2008, 7(9): 3-7.
- [10] 范玉敏,钱学仁. 粉煤灰用作造纸填料的研究[J]. 中国造纸, 2012, 31(4): 22-26.
- [11] Meiyun Zhang, Shunxi Song, Jian Wang, et al. Using a novel fly ash based calcium silicate as a potential paper filler[J]. BioResources, 2013, 8(2): 2 768-2 779.
- [12] 魏晓芬,孙俊民,王成海,等. 新型硅酸钙填料的理化特性及对加填纸张性能的影响[J]. 造纸化学品, 2012, 24(6): 24-30.
- [13] Song S., Zhang M., He Z., et al. Investigation on a novel fly ash based calcium silicate filler: Effect of particle size on paper properties[J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2012, 51(50): 16 377-16 384.
- [14] Sirvi J., Nurminen I. Systematic changes in paper properties caused by fines[J]. Pulp and Paper Canada, 2004, 105(8): 39-42.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0010-05

不同打浆设备对漂白针叶木浆纤维细纤维化程度的影响

徐永建¹, 王家泳¹, 闫 瑛²

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 河南中烟工业公司, 河南 郑州 410100)

摘 要:以漂白针叶木硫酸盐浆作为原料,通过不同的打浆设备进行预处理,对比不同处理方式对纤维各项性能的影响,研究了打浆预处理对漂白针叶木纤维细纤维化程度的影响.结果表明,与槽式打浆处理相比,纤维经 PFI 预处理后保水值增加了 7.8%,内结合强度增加了 31.3%,纤维单点比表面积增加了 12.3%,平均比表面积增加了 12.7%.由此可知,PFI 打浆预处理较槽式打浆方式更有利于纤维细纤维化,并提高了纤维的吸收性.

关键词:打浆预处理; 细纤维化; 比表面积; 保水值

中图分类号:TS752 **文献标志码:**A

Effects of different beating equipment on the degree of bleached softwood kraft pulp fiber's fibrosis

XU Yong-jian¹, WANG Jia-yong¹, YAN Ying²

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. China Tobacco Henan Industrial Corporation, Zhengzhou 410100, China)

Abstract:Bleached softwood kraft pulp was used as raw material to study the influence of varied pretreatment of on fluff pulp fiber,by compareing the different beating equipment on the degree of pluff fiber fibrosis,which was delt with different ways of beating preprocess-ing. It turned out that, water retention value increased by 7.8%,internal bond strength in-creased by 31.3%,fiber single point of specific surface area increased by 12.3%,mean specif-ic surface area increased by 12.7%,when compared with the fiber after groove beater beating pretreatment. PFI beating pretreatment showed a relative clear advantage on the realization of fiber fibrosis,as well as the improvement of fiber absorbent.

Key words:beating pretreatment; fibrillation; specific surface area; water-retention value

* 收稿日期:2015-08-28

基金项目:国家自然科学基金项目(31170559)

作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用、清洁生产及碱回收除硅技术

0 引言

打浆是利用机械作用处理纸浆纤维,使纤维受到剪切力,改变纤维形态,从而满足后期产品对纸浆纤维的性能要求。打浆方法主要分为游离打浆和粘状打浆。通常在打浆的过程中纤维受到外力的机械作用会产生纵向分裂,表面分离出细小纤维,纤维两端帚化起毛,出现细纤维化现象。

在打浆的过程中,纤维除了受到外力机械作用的挤压、剪切等作用,同时纤维也会发生吸水润胀,使得纤维初生壁、次生壁等之间产生位移,而纤维表面也会出现分丝帚化,分离出大量细小纤维,发生细纤维化。

本论文拟将漂白针叶木硫酸盐浆作为原料,研究不同的打浆设备对纤维的作用效果,通过纤维的各项性能变化来研究纤维的细纤维化程度,从而探讨出一种更为合适的预处理方式,来辅助提高纸浆纤维的吸收性能。

1 实验部分

1.1 原料

进口漂白针叶木硫酸盐浆板(智利银星,水分 5%,白度 89.6,打浆度 15 °SR)。

1.2 仪器与设备

纤维质量分析仪, Morfi Compact, 法国 Techpap; 纸样抄取器, ZQJ1-B 型, 西北轻工业学院机械厂; 多媒体显微镜, DMB5-223IPL-5 型, 麦克奥迪实业集团有限公司; 离心机, LD4-2A 型, 最大离心力 2 800 g, 最高离心转数 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; 内结合强度仪, NO. 2085-D 型, 日本; 扫描电子显微镜, SNE-3000M 型; 比表面积分析仪, Gemini VII2390 型。

1.3 实验方法

采用槽式打浆机对纤维进行机械预处理, 处理浓度为 2%, 每隔 10 min 取样测定打浆度, 直至打浆度为 24 °SR, 取样待用。PFI 预处理, 浓度为 30%, 取样测定纸浆打浆度, 选取与槽式打浆方式下同一打浆度水平的浆样待用。

1.4 测试方法

1.4.1 纤维形貌观察

将纤维浸泡 2 h, 使纤维充分的吸水润胀, 而后将纤维制成玻片, 在显微镜下观察纤维的形态, 同时通过显微镜自带的标记及测量软件来测量纤维直径, 并通过公式(1)来计算^[1]纤维的润胀比 γ 。

$$\gamma = \frac{D_{\text{swelling}}}{D_{\text{dried}}} \quad (1)$$

式(1)中: D_{swelling} 、 D_{dried} 分别为润胀前与润胀后纤维(绝干)的直径。

1.4.2 SEM 分析

绝干纤维原料经喷金处理后, 采用 SEM 进行观察, 采用二次电子成像模式, 加速电压为 3.0 kV。

1.4.3 比表面积测定

采用 BET 分别测定不同处理方式下纤维的比表面积。测定条件: 在氮气环境, 150 °C 下吹扫 90 min, 以彻底清洁样品表面; 再在 30 °C 下用氮气吸附, 测定样品的比表面积。

1.4.4 纤维形态分析

称取 0.3 g 绝干纤维, 与 200 mL 去离子水混合置于搅拌器中, 在 1 000 转的转速下疏解 10 min, 然后将纤维悬浮液转入测量容器中并稀释至 1 000 mL, 采用 Morfi Compact 进行分析观测, 测定 5 000 根以上纤维, 从而得出纤维的质均长度、宽度、弯曲指数、扭结指数和细小纤维含量等参数。

1.4.5 其他性能检测

内结合强度检测方法参见文献[2], 保水值(WRV)的测定参照文献[3]所述方法。

2 结果与讨论

在打浆的过程中, 纤维会出现细纤维化现象。已有的研究中^[4]已经发现, 纤维外部细纤维化能够提高纤维间结合力, 内部细纤维化能够改善纤维的吸收性能。本论文通过研究不同的机械设备预处理后, 纤维外部及内部细纤维化程度的变化, 来为优化纸浆生产工艺提供理论基础。

2.1 不同打浆方式对纤维长度的影响

经过不同打浆方式处理之后, 纤维的长度会发生变化, 处理方式不同, 对纤维的切断程度不一样, 且纤维细纤维化程度不同, 细小纤维含量也会发生变化。因此, 研究纤维的长度变化, 长纤维与细小纤维组分的变化, 能够在一定程度上反应纤维的细纤维化程度。

纸浆纤维经不同打浆方式处理后, 纤维长度分布如图 1 所示。由图 1 可以看出, 经过机械处理的纤维长度均发生了变化, 与文献[5]报道一致。从图中可以发现, 未经处理的原浆中, 纤维长度在 0.2 ~ 1.0 mm 之间分布较少, 在 1.0 ~ 2.0 mm 之间分布较多; 原浆经槽式打浆处理后, 浆料中细小纤维含量明显增加, 与原浆相比, 经过槽式打浆处理

后,长度在 0.2~1.0 mm 的纤维含量从 28.5% 增加到 45.3%,1.0~2.0 mm 的纤维数量基本无变化,2.0 mm 以上的纤维数量则减少了 49.5%;经 PFI 磨浆处理后,与原浆相比,纤维长度在 0.2~1.0 mm 的含量从 28.5% 增加到 36.1%,但较槽式打浆处理增幅小,1.0~2.0 mm 纤维数量基本无变化,2.0 mm 以上纤维数量与原浆相比减少 22.3%.

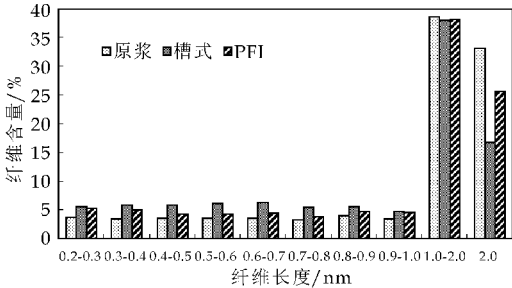


图 1 不同打浆方式处理后纤维长度的变化

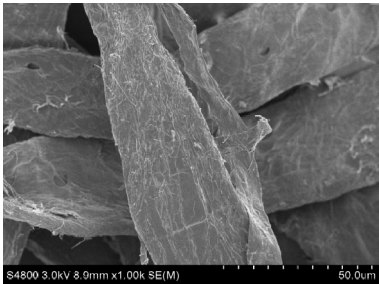
打浆方式主要分为两种,游离状打浆与粘状打浆.槽式打浆处理方式属于游离状打浆,打浆速度快,对纤维的切断作用较强,因此在打浆处理后 2.0 mm 以上的长纤维损失较明显;PFI 处理属于高浓粘状打浆,纤维以润胀、细纤维化作用为主,部分纤维会缠绕成团状^[6],纤维间的摩擦较强,其主要作用是纵向分裂纤维使之产生细纤维化,因此纤维长度损失较小^[7,8].

从图 1 中也可以看出 2.0 mm 以上的纤维较槽式打浆处理后的纤维损失少,其主要作用是纤维的细纤维化;同时,三种浆样的纤维长度在 1.0~2.0 mm 范围内基本一致,这是由于在打浆度较低时,同等的润胀程度下,长纤维的卷曲程度较大,因而机械预处理对 2.0 mm 以上的长纤维作用会比较明显;至于 1.0~2.0 mm 长度范围内的纤维,打浆的时间较短,浆料进入磨区的初期是以松散的纤维团缠绕存在的^[9],故纤维切断作用较小,纤维长度变化不明显.而打浆后产生的二次细小纤维^[10]的变化与相关文献^[5,11]结论一致,经打(磨)浆后,有大量的细小纤维产生,而细小纤维含量原浆纤维<PFI 细小纤维<槽式细小纤维.

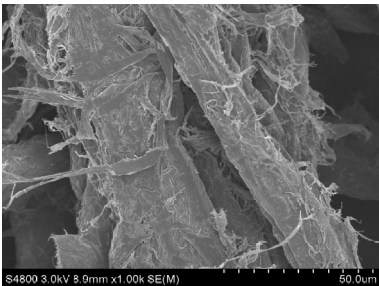
2.2 不同打浆方式下的纤维形貌

有文献^[12]提到,当打浆度为 25 °SR 时,经槽式打浆处理和 PFI 磨浆处理后的纤维表面均会出现起毛、分丝帚化,且有细小纤维产生.这里对三种形态的纤维微观形貌进行了观察.

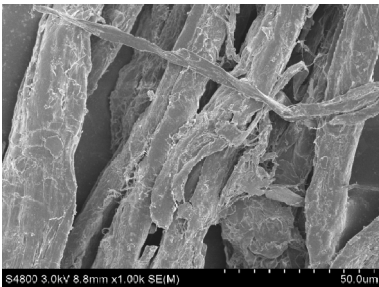
图 2 为不同打浆方式处理后纤维的微观形貌,未经处理的原浆纤维没有受到机械的挤压、摩擦作



(a) 原浆(×1 000)



(b) 槽式(×1 000)



(c) PFI(×1000)

图 2 未处理和 PFI、槽式打浆机处理后纤维的 SEM 图像

用,保留了完好的纤维形态,单根纤维束完整且表面光滑,少量的沟壑纹路均清晰可见;与原浆相比,经过机械处理后,纤维表面均有破裂和起毛现象出现,且有细小纤维产生,表现出了不同程度的细纤维化,这是因为经过打(磨)浆预处理后,在吸水润胀与外力的双重作用下,纤维产生吸水润胀,初生壁、次生壁发生破裂,产生细小纤维碎片,纤维表面发生分丝帚化.

图 2 为 1 000 倍的放大倍数下三种纤维的形貌,经过槽式打浆处理后的纤维与原浆纤维相比,可以看到明显的表面分丝帚化,纤维束破裂,有碎片纤维产生,纤维表面明显起毛;而经过 PFI 磨浆处理后的纤维,并无明显的表面分丝帚化,但可以看到明显的纤维束破裂,纤维表面的初生壁甚至次生壁的破裂,从分离出的纤维上可以看到少量的起毛.

表 1 为纤维的润胀比,未经处理的原浆纤维的润胀程度并不大,而经过机械预处理后的纤维明显

润胀程度较大。槽式打浆纤维,从其 SEM 微细结构可以看出,槽式打浆纤维已经出现了细纤维化,纤维表面有大量羽化纤维出现,被打断或断裂的纤维末端会暴露出了更多的羟基,同时还有随着纤维吸水润胀产生的内部细纤维化所带来的羟基,二者同时作用使得纤维在吸水润胀后直径变得很大;而 PFI 磨浆纤维,我们已经知道该纤维有破裂碎片产生,纤维表面无明显外部细纤维化,但其润胀比远高于原浆纤维,甚至高于槽式打浆纤维,这说明 PFI 磨浆纤维在磨浆初期的纵向分裂作用下产生了较大幅度的内部细纤维化,这才导致了纤维润胀后有较大的直径和润胀比。

表 1 不同纤维的润胀比

	原浆	槽式	PFI
润胀比	1.1~1.2	1.8~2.0	2.1~2.2

2.3 不同打浆处理方式对纤维比表面积的影响

经过不同的打浆预处理后,不论是机械的挤压、切断,还是纤维吸水润胀引起的纤维内部的位移、摩擦作用,都会使纤维发生不同程度的细纤维化。在槽式打浆的过程中,纤维的切断作用比较明显,会有大量的细小纤维和碎片产生,之前也有提到纤维表面有出现剥离,纤维的比表面积必然发生变化;PFI 磨浆主要是利用纤维之间的摩擦力作用,而本论文中采用的是高浓打浆,纤维之间的纵向分裂作用更强烈,挤压、揉搓、扭曲等的作用更大,纤维之间的摩擦震动作用使得纤维内部发生了较大的变化,磨浆会产生的比表面积较大的细小纤维^[13],因此纤维的比表面积也一定有变化。

表 2 中的数据充分说明了经过机械预处理后纤维的比表面积均发生了变化。与原浆纤维相比,经槽式打浆处理后的纤维,单点比表面积增加了 1.28 倍,平均比表面积增加了 1.19 倍;经 PFI 预处理的纤维,单点比表面积增加了 1.56 倍,平均比表面积增加了 1.47 倍;较槽式打浆预处理,PFI 预处理后纤维单点比表面积增加了 12.3%、平均比表面积增加了 12.7%。

表 2 不同打浆方式处理后纤维比表面积的变化

	原浆	槽式	PFI
单点比表面积/(m ² /g)	1.347 3	3.077 1	3.457 3
平均比表面积/(m ² /g)	1.478 9	3.247 0	3.660 7

结合之前对纤维的形貌观察分析,槽式打浆纤维表面已出现明显的分丝帚化,且有碎片纤维产生,再加上纤维的内部细纤维化,三者同时使得纤维的比表面积发生了较大的变化;而对于 PFI 磨浆纤维比表面积的增加,虽然从其 SEM 图中可以

看到,纤维表面出现了破裂,且有少量细小纤维产生,但并不足以使得纤维的比表面积有如此大的变化,因而这一变化就与纤维的内部细纤维化有关系,纤维的吸水润胀作用,会使得纤维之间的内聚力减小,次生壁的层与层之间产生滑动,纤维变得柔软,内部结构松弛,增加了纤维的比表面积,同时暴露出更多的游离羟基,使得纤维内部纤维化程度增加。

2.4 不同打浆方式对纤维各项性能的影响

实验室分别测定了植物纤维原料经槽式打浆及 PFI 磨浆后纤维的强度、吸收性能指标,包括内结合强度、保水值。

从图 3 和 4 中可以看出,经机械预处理后,纤维保水值出现了明显增加,内结合强度也同样发生了改变。与原浆相比,经槽式打浆预处理后的纤维保水值增加了 1.26 倍,内结合强度增加了 0.99 倍;经 PFI 预处理后纤维保水值增加了 1.44 倍,内结合强度增加了 1.62 倍;与槽式打浆预处理方式相比,经 PFI 打浆处理后纤维保水值增加了 7.8%,内结合强度增加 31.3%。

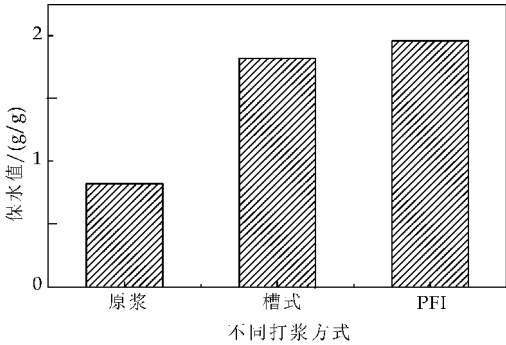


图 3 不同打浆方式对纤维保水值的影响

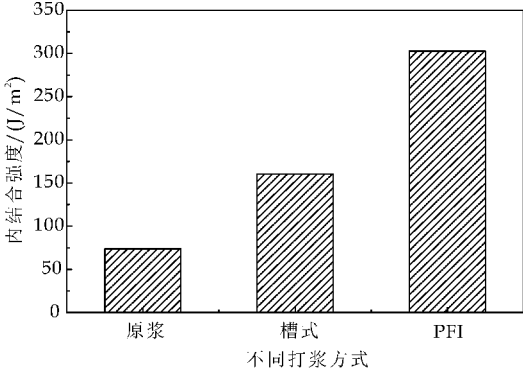


图 4 不同打浆方式对纤维内结合强度的影响

综合之前实验结果,经槽式打浆预处理后的纤维,产生了较多比表面积较大的细小纤维,且纤维的细纤维化较明显,纤维的分丝帚化会使得成纸中纤维间的结合力增大,同时由于比表面积的增加,

也会产生更多的游离羟基,从而使得纤维的保水值增加;而不同于游离状打浆,本论文中的 PFI 高浓粘状打浆,在磨浆的过程中,主要是借助纤维之间的震动传递能量,纤维的纵向分裂作用较大,从而引起纤维的初生壁和次生壁快速破裂、脱落,次生壁的层与层之间产生滑动,有利于纤维内部细纤维化的进行^[14].

而不同处理方式相比,在同等条件下,表面细纤维化程度较低的 PFI 磨浆纤维的保水值高于槽式打浆纤维的保水值,而纤维的保水值主要取决于其内部细纤维化程度,内部细纤维化程度越高,则纤维内部的空隙越大,因而保水值越高^[15],因此 PFI 磨浆纤维内部细纤维化程度高于槽式打浆纤维的内部细纤维化程度;同时 PFI 纤维的内结合强度高于槽式打浆纤维,这可能是由于槽式打浆的过程中,纤维的切断作用较大,使得纤维本身的强度减小了,而 PFI 磨浆的过程中纤维自身强度变化较小,因而内结合强度较大.

综上所述,就纤维的长度变化比较而言,槽式打浆纤维产生了较多细小纤维,说明其纤维表面破坏较严重,外部细纤维化程度较大;而 SEM 图与纤维的润胀比结合,PFI 纤维的外部细纤维化程度较小,但其润胀程度较大,说明了 PFI 纤维的内部细纤维化程度较大;而纤维比表面积的变化与 SEM 结合,也可说明 PFI 磨浆纤维的内部结构变化较大,PFI 磨浆纤维的内部细纤维化程度高于槽式磨浆纤维;同样保水值变化,与纤维的润胀变化结果一致,PFI 磨浆纤维的保水值较大,而保水值主要是由纤维的内部细纤维化决定,因此 PFI 磨浆纤维的内部细纤维化程度较高;综上可得,相比较槽式打浆方式,PFI 预处理能够更好的实现纤维的内部细纤维化,赋予纤维较好的吸收性能,且外部细纤维化程度较小.

3 结论

(1)相对与 PFI 预处理,槽式打浆预处理后的

纤维长度损失较大,产生的细小纤维较多,外部细纤维化程度较高.

(2)相对于槽式打浆预处理,PFI 打浆预处理后的纤维比表面积较大,纤维润胀比较大,内部细纤维化程度较高,纤维的吸收性能较好.

(3)PFI 预处理能够更好的实现纤维的内部细纤维化,赋予纤维较好的吸收性能.

参考文献

- [1] 陈 港,吴严亮. 钢纸生产过程中纤维润胀溶解的机理[J]. 华南理工大学学报,2011,39(11):12-16.
- [2] Anon. Tappi useful test method UM256[M]. Atlanta, USA:Tppi Press,1991:54-56.
- [3] 邵素英,胡开堂. 二次纤维角质化问题[J]. 中国造纸,2002,21(2):57-60.
- [4] 熊 健,叶 君,梁文芷,等. 超声波处理引起纸浆纤维结晶度的变化[J]. 广东造纸,1999,18(2):6-10.
- [5] 方 刚,林 涛. 不同打浆设备对二次细小纤维产生及质量的影响[J]. 中华纸业,2010,31(22):38-42.
- [6] 王 宜,詹怀宇. 造纸用 PPTA 纤维打浆工艺的讨论[J]. 造纸科学与技术,2009,28(2):15-18.
- [7] 卢谦和. 造纸原理与工程[M]. 2 版. 北京:中国轻工业出版社,2008.
- [8] 韩 颖. 针叶木和阔叶木硫酸盐浆 PFI 打浆性能研究[J]. 中国造纸学报,2008,23(1):61-63.
- [9] 宋乃建,沈文浩,杨治国. 针叶木浆磨浆过程中浆料的流动、纤维受力及形变[J]. 中国造纸,2008,27(2):57-64.
- [10] 宋 文. 纤维在机械磨浆过程中的发展特性[J]. 湖南造纸,2001(1):37-42.
- [11] 刘丽莎,戴红旗. 桉木浆细小纤维表面化学特性[J]. 中国造纸学报,2006,21(4):44-47.
- [12] 徐永建,闫 瑛,岳小鹏. 打浆预处理工艺对绒毛浆纤维性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(4):1-4.
- [13] 刘丽莎. 漂白桉木浆细小纤维表面化学特性研究[D]. 南京:南京林业大学,2006.
- [14] 唐爱明. 超声波作用下纤维素纤维形态结构与性质的研究[D]. 广州:华南理工大学,2006.
- [15] 杨 静,万金泉. 干燥和施胶过程对二次纤维性能的影响研究[J]. 造纸科学与技术,2010,29(5):7-11

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0015-04

聚酯纤维与植物纤维协同造纸性能研究

张素风, 蒋莹莹, 李鹏辉

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

摘 要:以聚酯纤维为原料,探讨了聚酯纤维与植物纤维混合抄纸对纸张性能的影响,研究结果表明:添加聚酯纤维可使纸张的抗张指数和撕裂指数分别提高 22.7%和 6%,其最佳添加量一般不超过 15%。为了提高聚酯纤维的亲水性及降低聚酯纤维的软化点,实验中通过表面碱处理方法对其进行改性。结果表明改性后聚酯纤维的亲水性得到明显改善,采用 PET/PET 共混的复合纤维,使得聚酯纤维熔点降至 110 ℃,增强了聚酯纤维与植物纤维之间的结合力,从而提高了纸张的强度。

关键词:植物纤维; 聚酯纤维; 研究; 性能
中图分类号:TS761.2 **文献标志码:** A

Research on performance of polyester fiber and plant fiber together papermaking

ZHANG Su-feng, JIANG Ying-ying, LI Peng-hui

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

Abstract:Based on polyester fiber as raw materials, this paper discusses the polyester fiber and plant fiber mix dipping paper will effect the performance of the paper, the results show that adding polyester fiber can make paper tensile index and tear index increased by 22.7% and 6% respectively, the optimum adding amount is generally not more than 15%. In order to improve the hydrophilicity of polyester fiber and reduce the softening point of polyester fiber, experiment by alkali treatment method on the surface modification, the results show that the hydrophilic modified polyester fiber are improved obviously, the use of PET/PET blend composite fiber, made of polyester fiber melting point 110 ℃, to enhance the bonding force between polyester fiber and plant fiber, thus improve the strength of the paper.

Key words:plant fiber; polyester fiber; research; performance

0 引言

造纸行业一直以来使用天然植物纤维作为主

要原料,但用天然植物纤维抄造的普通纸张强度低,耐热性差,电绝缘性不好,化学性质不稳定,已不能满足现代社会发展对纸张性能的需求^[1]。而化

* 收稿日期:2015-09-25
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程项目(2015KTCQ01-44)
作者简介:张素风(1972—),女,山西洪洞人,教授,博士,研究方向:纤维资源高值化利用及功能纸基材料

学纤维,尤其是聚酯纤维所表现出的优异性能,促使了新纸种的涌现,例如绝缘纸、过滤纸、抗菌纸等^[2],但由于聚酯纤维的透气性和吸湿性差^[3],所以两者协同可以制得高性能纸种。

聚酯的全称是聚对苯二甲酸乙二酯,简称 PET,纤维呈乳白色,表面光滑,分子量在 18 000~25 000 左右,熔点在 255 ℃~264 ℃之间,软化温度为 230 ℃~240 ℃,耐热和耐光性好,抗有机溶剂、氧化剂以及耐腐蚀性好,对弱酸、碱稳定等特点,有良好的电绝缘性^[4]。因此,聚酯纤维的广泛应用得到了迅速的发展,其生产规模和产量一直居于我国合成纤维行业的榜首^[5-7]。

以聚酯纤维等为原料,代替部分植物纤维做耐热绝缘纸,不仅可以提高纸品使用性能,获得超额利润,还可以减少砍伐大片森林,获得良好的社会效益。一方面,在纺丝过程中需要大量的溶剂、凝固剂和各种其它有机试剂以及化学反应的副产物等物质和纤维表面接触,所以在成品纤维表面上有大量有机油剂斑点。这些有机油剂大都是憎水物质,它为纤维与水的浸润设置了障碍,增加了纤维的憎水性。所以,必须除去纤维表面上这些有机油剂。本文采用十二烷基苯磺酸钠对其进行处理。

另一方面,由于聚酯纤维是典型的疏水性纤维,因此对涤纶纤维进行表面处理,改善涤纶纤维的亲水性,使其在抄纸过程中均匀分散是非常重要的^[8,9]。目前,常见的聚酯纤维表面化学改性方法有表面碱处理^[10,11]、生物酶改性^[12]和低熔点共聚酯改性^[13,14]。碱处理后的聚酯纤维结晶度下降,表面亲水性基团增多,纤维保水值增大,亲水性能得到明显改善。传统的碱液水解难以控制纤维的改性程度,易损伤纤维大分子链内部,影响纤维的强度和质量,还会带来环境污染。酯酶对聚酯纤维的催化水解主要从非结晶部分开始,使聚酯纤维表面形成许多裂缝和空隙,同时在酯酶的作用下,聚酯纤维表面的酯键水解生成亲水性的羧基和羟基。低熔点聚酯纤维不仅具有较高的物理强度,并且具有较好的亲水性,抄造过程中能较好的分散,而且由于复合纤维的结构软化点较低,易熔融,从而增强纤维间的结合力,提高纸张物理强度。本文采用表面碱处理的方法和使用 PET/PET 共混的复合纤维。

1 实验部分

1.1 实验原料

针叶木纤维、阔叶木纤维;聚酯纤维(中国仪征石化);PET/PET 共混的复合纤维(韩国);聚氧化

乙烯(PEO),白色粉末(聚合度 400 万,产地日本);十二烷基苯磺酸钠(LAS),白色粉末(分析纯,西安化学试剂厂);氢氧化钠(分析纯,西安化学试剂厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 聚酯纤维改性实验

(1)表面预处理

把 LAS 粉末溶解在 60 ℃的热水中并配制成浓度为 1.2×10^{-3} mol/L 的溶液(CMC $\approx 1.2 \times 10^{-3}$ mol/L,60 ℃),然后浸泡、搅拌洗涤聚酯纤维约 30 min,最后用清水冲洗干净。

(2)表面碱处理

配制浓度为 3%的 NaOH 溶液,在温度为 95 ℃的恒温水浴锅中,浸泡、搅拌聚酯纤维约 1 h,然后用清水冲洗干净。

1.2.2 聚酯纤维的添加纸张的制备

实验中分别取 5%、10%、15%、20%(相对纸张绝干质量)的聚酯纤维与植物纤维配抄定量为 80 g/m² 的纸张。抄纸过程中加入分散剂 PEO,用量为 0.12%(相对原纸质量)。最后采用三辊热压机对纸张进行热压,热压工艺条件为:辊速 2 m·min⁻¹,压力 140 bar,温度 210 ℃,热压次数 3 次。

1.2.3 性能检测

制备的纸张经恒温恒湿处理后,按国家标准检测方法测定纸张抗张强度、撕裂强度、耐折度等性能。

2 结果与讨论

2.1 聚酯纤维的添加对纸张性能的影响

所用的聚酯纤维为经过表面预处理的一般聚酯纤维,本实验探索了含量为 5%~20%的聚酯纤维对纸张性能的影响,实验数据如表 1 所示。

表 1 PET 纤维添加量纸张性能影响

PET 纤维添加量 /%	定量 / (g/m ²)	紧度 / (g/m ³)	抗张指数 / (N·m/g)	撕裂指数 / (mN·m ² /g)	耐折度 / 次
0	81.08	0.54	22.0	36.8	8
5	79.34	0.46	22.7	31.0	9
10	79.34	0.45	27.0	39.0	11
15	77.13	0.42	16.3	33.4	5
20	82.97	0.42	18.4	36.6	5

由图 1 可以看出,当聚酯纤维添加量为 10%时,纸页的抗张指数由 22.0 N·m/g 提高到 27.0 N·m/g,相对增加 22.73%,撕裂指数的变化不大。随着纤维添加量的继续增大,纸张的抗张指数下降,这是因为所用聚酯纤维为普通化学纤维,未经改性处理,亲水性较差,纤维自身间及与植物纤

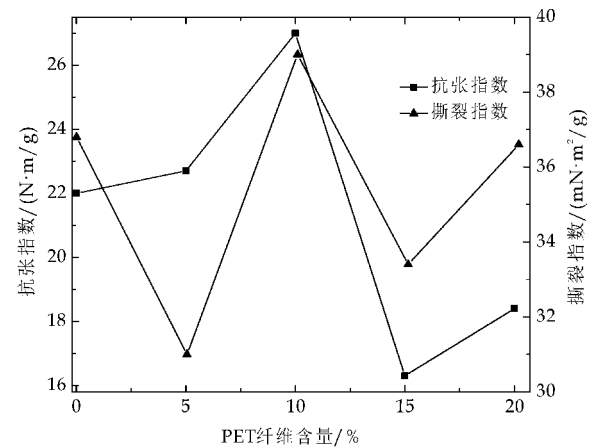


图 1 PET 添加量与纸张抗张指数、撕裂指数的关系

维间结合力较弱,故随着纤维添加量增大,纸张越疏松,厚度增加,紧度和抗张强度下降.由于聚酯纤维密度较小,此时抄纸表现是聚酯纤维聚集在纸张的表面,分散十分不均匀,掉纤维现象越来越严重.

综上所述,聚酯纤维的添加量为 10% 左右比较合适.

2.2 聚酯纤维改性

2.2.1 聚酯纤维表面碱处理

经 NaOH 改性的聚酯纤维与植物纤维配抄纸张的性能如表 2 及图 2、图 3 所示.

表 2 PET 纤维添加量对纸张性能的影响

PET 纤维添加量 / %	定量 / (g/m²)	紧度 / (g/m³)	抗张指数 / (N·m/g)	撕裂指数 / (mN·m²/g)	耐折度 / 次
0	81.08	0.54	22.0	36.8	8
5	79.73	0.49	25.6	34.5	7
10	80.13	0.51	29.7	35.7	10
15	81.50	0.54	31.8	36.6	6
20	78.67	0.47	25.4	37.3	5

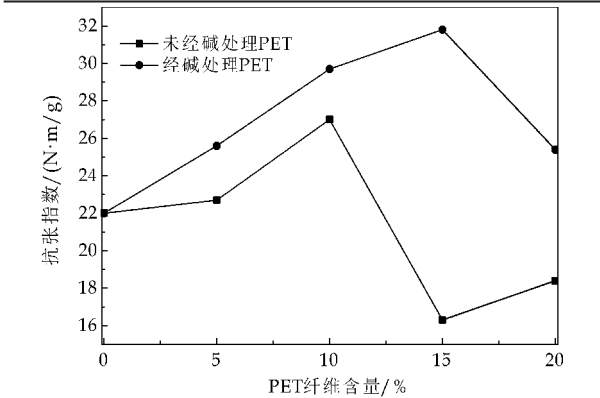


图 2 改性前后 PET 添加量与纸张抗张指数的关系

由图 2 可以看出,经表面碱处理的 PET 纤维配抄的纸张与未经碱处理的 PET 的配抄纸张相比,抗张强度有明显的提高,在 PET 用量达到 15% 时达到最大值,由 22.0 N·m/g 提高到 31.8

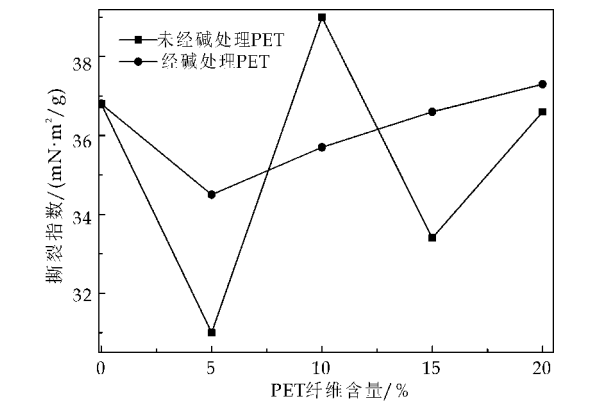


图 3 改性前后 PET 添加量与纸张撕裂指数的关系

N·m/g,相对提高 44.5%.有资料介绍,NaOH 处理后的纤维,光滑表面在碱的凹蚀作用下呈现出不同密度、深浅不一的微孔,表面粗糙并有纵向裂纹.同时,碱处理后的聚酯纤维结晶度下降,表面亲水性基团增多,纤维保水值增大,亲水性能得到明显改善,与植物纤维之间的结合力增强,相应的纸张抗张强度会明显提高.

由图 3 可以看出,经表面碱处理的 PET 纤维配抄的纸张撕裂强度没有明显的增强,这是因为 NaOH 处理在提高纤维的亲水性,增强纸张结合力的同时,也会因为凹蚀作用对聚酯纤维造成一定的损伤,使得纤维本身的强度降低.

由表 1 和表 2 可以看出,经碱处理和未经碱处理的 PET 纤维配抄的纸张的耐折度并没有明显的变化,这是因为耐折度很大程度上取决于纤维长度,而 PET 纤维和植物纤维的长度相近.

由以上分析可知,表面碱处理能明显的提高聚酯纤维的亲水性,抄纸时的分散性较好,纸张抗张强度有大幅度的提高,改性后的聚酯纤维最佳添加量为 15% 左右.但碱处理时要严格控制工艺条件,尽量减小对纤维本身的损伤,保持纤维原有的强度.

2.2.2 PET/PET 共混改性

实验所用的 PET/PET 复合纤维不仅具有良好的亲水性,而且熔点较低(为 110 ℃).其与植物纤维配抄的纸张性能如表 3 所示.

表 3 PET/PET 复合纤维添加量对纸张性能的影响

PET 纤维添加量 / %	紧度 / (g/m³)	抗张指数 / (N·m/g)	撕裂指数 / (mN·m²/g)	透气度 / (μm/Pa·s)	耐折度 / 次
0	0.54	22.0	36.8	18.3	8
5	0.50	26.3	51.8	17.64	16
10	0.50	28.5	59.9	21.05	19
15	0.47	30.5	67.7	26.91	32
20	0.45	29.6	71.5	43.61	47

由表 3 可以看出,随着 PET 复合纤维用量的

增加,纸张的紧度不断下降,透气度和耐折度明显提高.这是因为 PET 复合纤维较粗,平均长度较大,且未经过打浆,所抄纸张组织疏松,空隙率较大,从而使得纸张的紧度下降,透气度和耐折度明显提高.

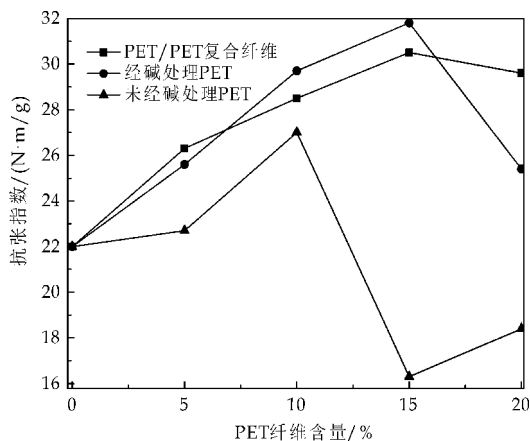


图 4 处理前后 PET 添加量与纸张抗张指数的关系

由图 4 可以看出,PET/PET 共混的复合纤维配抄纸张的抗张强度有明显的提高,在 PET 复合纤维用量达到 15%时达到最大值,由 $22.0 \text{ N} \cdot \text{m/g}$ 提高到 $30.5 \text{ N} \cdot \text{m/g}$,相对提高 38.64%。这是因为 PET/PET 复合纤维是皮芯结构,外面包覆着经特殊加工的 PET 纤维,具有良好的亲水性,与植物纤维结合力大;内芯包覆的聚酯纤维具有很高的自身强度;PET 复合纤维的熔点较低,在干燥温度达到 110°C 时,PET 复合纤维开始软化,纤维之间接触点开始粘结;随着温度的提高,纤维开始熔融,有流动性,纤维之间接触面增加,从而使纸张的强度增加。

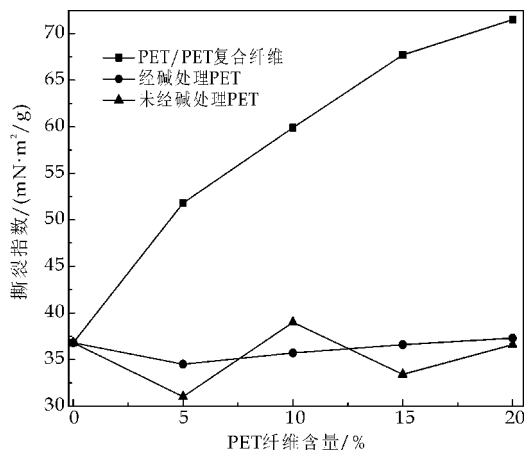


图 5 处理前后 PET 添加量与纸张撕裂指数的关系

由图 5 可以看出,随着 PET/PET 复合纤维含量的增加,纸张的撕裂强度大幅度提高,当含量达到 20%时,撕裂强度相对提高 94.29%。其原因是所用 PET 复合纤维长度较大,所抄纸张的空隙率

高,从而使得纸张的撕裂强度得到明显增强.故可得出以下结论:使用 PET/PET 共混的复合纤维与表面碱处理改性相比,PET/PET 共混的复合纤维的效果更好,不仅能提高纸张的抗张强度,而且能保持聚酯纤维本身的强度,对纤维的损伤较小,能使纸张的抗张强度、撕裂强度和透气度都得到明显提高。

3 结论

(1)添加化学纤维能在一定程度内提高纸张的强度,但对于憎水性的化学纤维,添加量不宜超过 15%,如添加过量纸张的强度和紧度会明显下降。

(2)表面碱处理和使用 PET/PET 共混的复合纤维都能明显提高聚酯纤维的亲水性,纸页强度得到提高.两种改性方法相比较,使用 PET/PET 共混的复合纤维效果更好,既能提高纤维的亲水性,又能保持化学纤维原有的强度,对纤维损伤小。

参考文献

- [1] 余贻骥. 关于林纸一体化工程建设的探讨——重要意义实施难点 前景展望[J]. 中华纸业, 2005, 27(2): 6-11.
- [2] 俞明康, 王鸣义, 倪江宁. 涤纶超短纤维的性能及用途[J]. 产业用纺织品, 2001, 19(12): 35-39.
- [3] 林求德. 合成纤维在改性方面的新进展[J]. 合成纤维, 1986, 17(5): 36-39.
- [4] 倪江宁. 涤纶超短纤维及其在造纸领域中的应用[J]. 上海造纸, 2002, 33(4): 15-19.
- [5] Beg. M. D. H, K. L. Picking. Mechanical performance of kraft fiber reinforced polypropylene composites; Influence of fiber length, fiber beating and hygrothermal ageing[J]. Composites, 2008(39): 1 748-1 755.
- [6] Beg. M. D. H, Picking. K. L. Rceycling and its effects on the physical and mechanical properties of wood fiber reinforce polypropylene[J]. Composites, 2005, 33(1): 47-49.
- [7] 张从容. 聚酯合成纸[J]. 精细石油化工, 2000, 17(3): 47-49.
- [8] 张素凤, 孙召霞. 涤纶超短纤维在造纸中的应用[J]. 天津造纸, 2014, 36(1): 18-21.
- [9] 孙召霞. 合成纤维纸力学性能的提高[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [10] 唐爱民, 张宏伟, 陈 港, 等. 改性涤纶纤维的抄造性能研究[J]. 中国造纸, 2003, 22(8): 16-19.
- [11] 王小涛, 唐爱民, 张宏伟. 涤纶的亲水化及分散性能研究[J]. 合成纤维工业, 2002, 25(5): 4-7.
- [12] 王 宁, 许 因, 陆大年. 涤纶纤维的生物酶改性[J]. 广东化纤, 2003, 32(2-3): 1-4.
- [13] 王鸣义. 涤纶以及新型聚酯纤维在非织造布领域的应用[J]. 产业用纺织品, 2004, 22(5): 1-7.
- [14] 修福晓. 低熔点共聚酯的合成及性能研究[J]. 合成纤维工业, 2006, 29(2): 12-15.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0019-04

纳米氧化石墨烯与铬鞣剂配合物鞣制性能研究

吕生华, 崔亚亚, 周庆芳, 杨文强

(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘要:用氧化石墨烯(GO)与铬鞣剂复配得到 GO 与铬鞣剂配合物. 鞣制试验发现,少量 GO 的参与能够明显地提高铬鞣剂的鞣制效果和吸收率. 在铬鞣剂用量以 Cr_2O_3 计量为 0.5% 且 GO 用量为 0.020% 时,鞣制皮革的收缩温度可以达到 90 ℃ 以上; Cr_2O_3 用量为 1% 且 GO 用量为 0.030% 时,鞣制皮革的收缩温度可以达到 100 ℃ 以上,铬鞣剂的吸收率达到了 98%. 与纯铬鞣相比较,GO 与铬鞣剂配合物鞣剂具有用量少、对环境污染小、鞣制皮革性能好的特点.
关键词:氧化石墨烯; 铬鞣剂; 鞣制性能; 收缩温度
中图分类号:TS529.2 **文献标志码:**A

Study on tanning properties of complex of graphene oxide and chrome tanning agent

LV Sheng-hua, CUI Ya-ya, ZHOU Qing-fang, YANG Wen-qiang

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

Abstract: The complex of graphene oxide (GO)-chrome tanning agent was prepared using GO and chrome tanning agent. The tanned results indicated that mixing a little GO into the complex can significantly improving tanning effects and adsorption rate of chrome tanning agent. When chrome agent dosage is 0.5% and GO is 0.020%, the shrinkage temperature (T_s) of the tanned leather can reach 90 ℃. While chrome tanning agent dosage is 1.0% Cr_2O_3 and the GO is 0.020%, the T_s of the tanned leather can reach over 100 ℃ and adsorption rate of chrome tanning agent can reach 98%. Compared with chrome tanning alone, GO-chrome tanning agent complex has features of less dosage and pollution as well as excellent properties of tanned leather.
Key words: graphene oxide; chrome tanning agent; tannage properties; shrinkage temperature

0 引言

从 1858 年发现三价硫酸铬盐配合物具有鞣性到现在,铬鞣剂依然是主要的皮革鞣剂,目前国内

外皮革产量的 90% 是用铬鞣剂鞣制的,主要原因是铬鞣皮革具有耐湿热、稳定性强、耐贮存、机械强度高、染色性能好、成革丰满、柔软等优良的特性^[1]. 然而,随着人们环保意识的不断提高,铬鞣剂

* 收稿日期:2015-08-23
基金项目:国家自然科学基金项目(21276152); 陕西省科技厅自然科学基金项目(SJ08B06)
作者简介:吕生华(1963—),男,陕西乾县人,教授,博士,研究方向:功能高分子材料结构与性能

的使用受到了很大的限制,主要原因是铬鞣剂的吸收率只有 70% 左右,铬鞣过程会产生大量的含铬污染,尤其是三价铬在一定条件下会转化为具有致癌作用的六价铬^[2]. 因此,寻找无铬或者少铬鞣剂已成为皮革工作者的主要研究目标之一.

近年来,纳米材料在皮革领域的应用已有一些报道,范浩军等^[3]借助聚合物及改性油脂的分散、渗透、扩散作用,将无机纳米 SiO_2 粒子引入蛋白质纤维间隙,发现其具有一定的鞣制作用. 马建中等^[4]发现钠基蒙脱土及有机改性蒙脱土对皮革有一定的鞣制和填充作用,对坯革的收缩温度有所提高. 孙友昌等^[5]研究了碳纳米管与铬鞣剂的配合鞣制效果,结果表明鞣制革的增厚率和革中 Cr_2O_3 的含量、革的崩破高度等较纯铬鞣革样有明显增加. 目前,研究中的这些纳米鞣剂没有达到用量少、鞣制作用效果显著的纳米鞣制效应,主要原因是这些纳米材料上没有亲水性的羟基、羧基等基团,在以水为介质的鞣制过程中容易团聚,在皮纤维中的渗透性差. 因此,继续寻找具有活性基团、亲水性好、容易分散及渗透的纳米鞣剂仍然是人们研究的热点.

目前,氧化石墨烯(GO)已经成为国内外研究的热点材料之一,其特殊的纳米片层结构及超高的比表面积和力学性能,使得 GO 被广泛应用在塑料、橡胶、陶瓷等的增强增韧及超强吸附材料^[6]. 而氧化石墨烯(GO)的出现,为开发新型纳米鞣剂带来了希望. GO 具有二维片层结构,单个片层的厚度只有 0.335 nm,GO 的表面含有环氧基、羟基、羰基和羧基,GO 很容易在水中剥离和分散形成稳定的 GO 纳米分散液,因此,GO 具有作为纳米鞣剂的结构和性能的优势. 本文在前期研究的基础上,研究了 GO 与铬配合物鞣剂的鞣制效果,为少铬鞣剂提供一种新的思路或者途径.

1 实验部分

1.1 实验材料及主要仪器

(1)实验材料:山羊酸皮,河北鸿泰皮革厂提供;石墨(含 C 量 95%),天津市盛森精细化工有限公司;铬鞣剂,四川银河化学股份有限公司, Cr_2O_3 含量 25%;浓硫酸(98%)、高锰酸钾、硝酸钠、30% 双氧水、重铬酸钾,化学纯,汕头市光华化工厂.

(2)主要仪器:HC-2518 型高速离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;DYYB-500 型超声波

破碎仪,上海德洋意邦仪器有限公司;MSW-YD4 型数字式皮革收缩温度测定仪,阳光电子研究所;MH-YDI 型数字皮革厚度测定仪,陕西科技大学阳光电子研究所;TS2000-S 型多功能材料实验机,高铁科技股份有限公司;UV1900 型双光束紫外可见分光光度计,上海佑科仪器仪表有限公司;VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司;FEI Q45 型环境扫描电子显微镜,美国 FEI.

1.2 实验方法

1.2.1 GO 的制备

采用 Hummers 法将 1 g 石墨和 1 g 硝酸钠加入装有 40 mL 浓硫酸的三口烧瓶中,在 5 °C 以下缓慢加入 6 g 高锰酸钾,继续反应 3 h,溶液变为墨绿色,然后升温至 35 °C 搅拌反应 6~7 h,用恒压分液漏斗缓慢加入 130 mL 去离子水,加热至 85 °C 反应 30 min,缓慢加入 100 mL 去离子水,再滴加 8 mL 30% 双氧水,溶液变为亮黄色. 反复离心沉淀、去离子水洗涤,直至洗净其中的酸和盐,调节 pH 至 5.0 左右,500 W 下超声波处理 30 min 后即得 GO 分散液,备用.

1.2.2 GO 与铬鞣剂的复配

基于一般铬鞣剂鞣制皮革时的用量是 2% (Cr_2O_3 按照皮重的用量),本文选择铬鞣剂用量为常规的一半或四分之一与 GO 鞣剂配合使用,即在实验时分别选取用量为皮重 1.0% 和 0.5% Cr_2O_3 铬鞣剂与不同含量的 GO 结合鞣制. 按照设计比例将 GO 分散液在搅拌下加入一定量铬鞣剂,用超声波处理 30 min,调节 pH 为 3.0~3.5,即得 GO 与铬鞣剂配合物.

1.2.3 GO 与铬鞣剂配合物鞣制工艺

样品为山羊浸酸皮(服装革),酸皮称重(增重 100%)作为以下用料依据,其鞣制参考工艺及操作如下:

(1)回水:水(25 °C)200%,氯化钠 4%,转 60 min.

(2)鞣制:水(25 °C)100%,GO 与铬鞣剂配合物,转 180 min,小苏打(1:20 稀释)35 °C 调节, pH 3.5~3.8,转 60 min.

停鼓过夜,第二天早上出鼓,水洗染色及加脂按照常规工艺进行.

1.2.4 性能形貌测定

收缩温度(T_s)用 MSW-YD4 数字式皮革收缩温度测定仪测定,以甘油为介质. 增厚率用 MH-YDI 数字皮革厚度测定仪测定. 增厚率按照式(1)计算.

$$d(\text{增厚率})(\%) = \frac{d_2 - d_1}{d_1} \times 100(\%) \quad (1)$$

式(1)中: d_1 —鞣制前的厚度(mm), d_2 —鞣制后的厚度(mm).

抗张强度、抗撕裂强度、断裂伸长率用多功能材料实验机 TS2000-S 测定. 皮革纤维分散状况用 FEI Q45 型环境扫描电子显微镜观察皮样断面的 SEM 形貌.

采用比色法测定废液中铬含量,再计算出鞣制过程对 Cr_2O_3 的吸收率^[7].

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 紫外光谱分析

图 1 为 GO 和配合物的紫外光谱图,由图 1 中 a 曲线可见,GO 液样品在 230 nm 和 300 nm 附近有两个较宽的吸收峰,这两个吸收峰分别归属于 GO 表面碳六方环上 C—C 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁和边缘羧基的 C=O 键对应的 $n-\pi^*$.

图 1 中 b 曲线是 GO 与铬鞣剂配合物的紫外光谱图,与 a 中 GO 的紫外谱图相比较,可以看出 300 nm 附近宽吸收峰基本消失,可以推测出是铬与 GO 的—COO—形成了配位键,使得 GO 在 230 nm 处的宽峰略有偏移,出现在了 192 nm 附近,说明得到了 GO 与铬鞣剂配合物鞣剂.

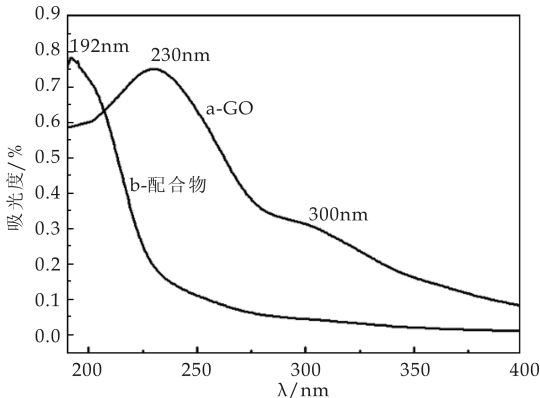


图 1 GO 和配合物的紫外可见扫描光谱图

2.1.2 红外光谱分析

图 2 为 GO 和配合物的红外光谱图. 由图 2 中曲线 a 可知,3 427 cm^{-1} 处为—OH 伸缩振动吸收峰,1 731 cm^{-1} 附近吸收峰归属于—COOH 吸收峰,1 624 cm^{-1} 波长处为 C=O 伸缩振动吸收峰以及 C=C 的伸缩振动吸收峰,1 054 cm^{-1} 波长附近的吸收峰为—O—伸缩振动吸收峰,由此可知,GO 上含有丰富的羟基、羧基、羰基以及环氧基官能团. 据此,可以推知 GO 的结构,结构示意图如图 3 所示,

这与文献[8,9]相吻合.

图 2 中 b 曲线是 GO 与铬鞣剂配合物的红外光谱图. 由 b 曲线可以看出,在约为 872 cm^{-1} 处具有明显的吸收峰,它是 Cr—O 键的吸收峰. GO 上羧基与铬鞣剂进行了配位反应,1 731 cm^{-1} 处的羧基峰已基本消失,1 639 cm^{-1} 处羰基吸收峰强度增加,这也表明形成了 GO 与铬鞣剂配合物鞣剂.

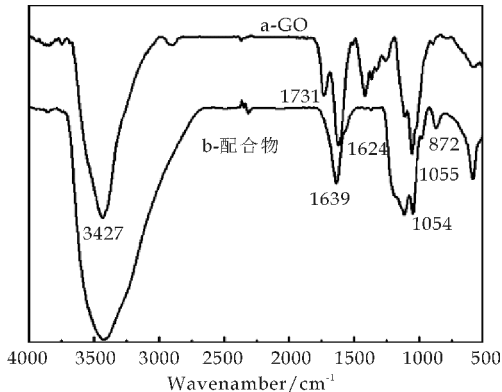


图 2 GO 和配合物的红外光谱图

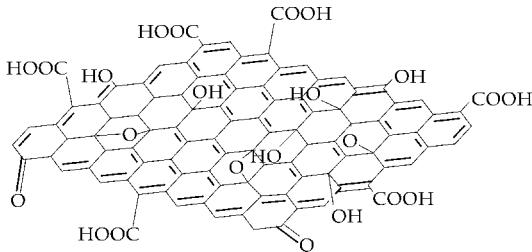


图 3 GO 的结构示意图

2.2 GO 与铬鞣剂配合物鞣制性能

GO 与铬鞣剂结合鞣制结果如表 1 所示. 应用结果表明,当 Cr_2O_3 用量为皮重的 0.5% 时,鞣制皮革的收缩温度、增厚率以及抗张强度、断裂伸长率、撕裂强度等随 GO 含量从 0.02% 到 0.035% 呈现先增加后稍有下降的趋势. 当 GO 用量为 0.025% 时所鞣制皮革的收缩温度和增厚率达到了最大,其收缩温度为 94.8 $^{\circ}\text{C}$,抗张强度、断裂伸长率及撕裂强度分别为 19.92 N/mm^2 、79.12% 和 50.43 N/mm . 这些性能均比铬鞣皮革的要好,说明了 GO 与铬鞣剂配合使用能够增加鞣制效果,减少铬鞣剂的用量. 鞣制性能呈现的先增加后减弱的现象则与 GO 在水性介质中的分散和渗透情况有关系. 当 GO 用量小于 0.025 时,其分散渗透性能较好,容易渗透进入皮革胶原纤维之间,并产生纳米鞣制效果. 当 GO 用量大于 0.025% 时,GO 容易在水性介质中团聚分散,导致其在皮纤维之间渗透困难. 因此当 GO 用量超过 0.025% 时,鞣制皮革的收缩温度及抗张强度等稍有下降. 当铬鞣剂及

GO 用量为 0.5%Cr₂O₃ 和 0.025%GO 时,其鞣制皮革具有较好的收缩温度及力学性能,而且弹性好,手感柔软、丰满。

当 Cr₂O₃ 用量为 1.0%时,鞣制皮革的收缩温度、抗张强度等性能随着 GO 含量的增加出现先增加后略微下降的趋势。当铬鞣剂用量为 1.0%Cr₂O₃ 及 0.20%GO 时,鞣制皮革的收缩温度、抗张强度、断裂伸长率及撕裂强度达到了最大值,分别为 106.6 ℃、22.41 N/mm²、68.20%和 56.53 N/mm。所鞣制皮革具有较好的力学性能。GO 用量的减少是由于 GO 分散液在铬鞣剂浓度较大时更容易团聚凝结。

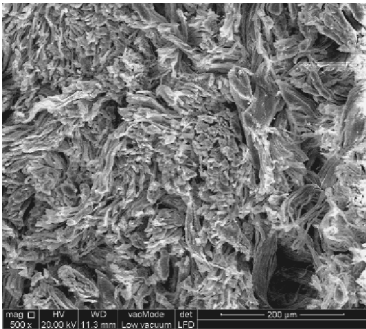
表 1 配合物鞣剂配比、用量与收缩温度和增厚率的关系

Cr ₂ O ₃ : GO (质量比)	Ts/ ℃	d/%	抗张强度 /(N · mm ⁻²)	断裂伸 长率/%	撕裂强度 /(N · mm ⁻¹)
0.5 : 0	84.0	52.4	17.77	55.92	42.33
0.5 : 0.020	94.3	65.9	18.57	79.73	50.35
0.5 : 0.025	94.8	66.6	19.92	79.89	50.82
0.5 : 0.030	93.8	65.9	22.75	79.17	49.22
0.5 : 0.035	93.1	65.5	20.21	79.01	48.31
1.0 : 0	94.1	61.4	19.98	57.23	46.60
1.0 : 0.010	98.5	73.7	20.23	65.02	53.13
1.0 : 0.015	103.9	77.7	21.18	67.98	56.07
1.0 : 0.020	106.6	76.2	22.41	68.20	56.53
1.0 : 0.030	105.1	74.3	21.56	61.52	53.90

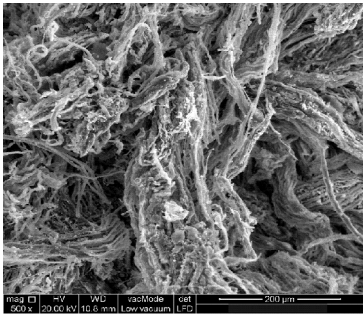
注:酸皮的收缩温度为 50 ℃。

2.3 鞣后皮革的 SEM 图

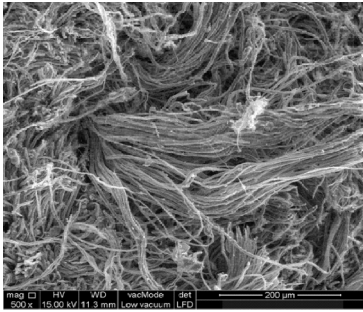
图 4 中 a、b 和 c 分别是铬鞣、0.025%GO 与 0.5%Cr₂O₃、0.02%GO 与 1.0%Cr₂O₃ 结合鞣制皮革的 SEM 微观形貌。由 a 图可见铬鞣后纤维束分散相对均匀,从图 b 和 c 中可以看出,经 GO 与铬鞣剂配合物鞣剂鞣制后胶原纤维束得到了很好的分散。由此可以推出 GO 上的活性官能团可能一方面与铬形成配合物,另一方面与胶原纤维上的活性基团形成化学键,GO 起到形成交联网状结构的桥梁作用,从而达到鞣制的目的,且与纯铬鞣相比,纤维束更细,说明分散明显,体现了纳米配合物鞣剂的纳米鞣制效应。



(a) 铬鞣剂(2.0%Cr₂O₃)鞣制皮革 SEM



(b) 0.025%GO 和铬鞣剂(0.5%Cr₂O₃)鞣制皮革 SEM



(c) 0.020%GO 和铬鞣剂(1.0%Cr₂O₃)鞣制皮革 SEM

图 4 GO 与铬鞣剂配合物鞣制皮革 SEM 形貌

2.4 废液中铬含量的测定

鞣制过程对 Cr₂O₃ 的吸收率如表 2 所示。从表 2 可以看出,随着 GO 量的增加,Cr₂O₃ 的吸收率都得到一定程度的提高,如果将铬液回收循环利用,则铬鞣废液可不需处理而直接排放,这将大大减少铬污染。

表 2 不同配比配合物鞣剂鞣制后 Cr₂O₃ 的吸收率

Cr ₂ O ₃ : GO (质量比)	鞣后 Cr ₂ O ₃ 含量 /(g · L ⁻¹)	Cr ₂ O ₃ 吸收率/%
0.5 : 0.020	0.412	98.3
0.5 : 0.025	0.357	98.6
0.5 : 0.030	0.309	98.2
0.5 : 0.035	0.271	98.8
1.0 : 0.02	0.535	88.4
1.0 : 0.03	0.462	98.6
1.0 : 0.04	0.429	98.2
1.0 : 0.05	0.395	98.9

3 结论

(1)制备了 GO 与铬鞣剂的配合物鞣剂,并用紫外可见光谱及 FTIR 对其结构进行了表征。

(2)使用 GO 与铬鞣剂配合物鞣制皮革可以减少铬鞣剂的用量。当 Cr₂O₃ 和 GO 用量分别为 0.5%和 0.025%时,鞣制皮革的收缩温度最大可以达到 94.8 ℃,其抗张强度、断裂伸长率及撕裂强

(下转第 39 页)

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0023-04

含氟聚丙烯酸酯细乳液的制备及性能

张文博¹, 马建中^{1,2}, 高党鸽^{1,2}, 张 雷¹

(1. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸六氟丁酯(HFA)为原料,通过细乳液聚合法制备出了水性聚丙烯酸酯细乳液. 研究了 HFA 用量对单体转化率、细乳液粒径、成膜吸水率、接触角及涂饰革样卫生性能和干湿擦牢度的影响. 结果表明:随着 HFA 用量的增加,单体转化率保持在 97%左右,细乳液粒径逐渐增大,接触角先增大后保持不变;成膜的吸水率在 HFA 用量为 0.5%时最低,为 6.84%;HFA 的引入在不影响革样卫生性能的同时可使干湿摩擦牢度均提高 1 级.

关键词:含氟聚丙烯酸酯; 细乳液; 涂饰; 耐水性
中图分类号:TS529.5 **文献标志码:**A

Synthesis and properties of fluorine-containing polyacrylate miniemulsion

ZHANG Wen-bo¹, MA Jian-zhong^{1,2}, GAO Dang-ge^{1,2}, ZHANG Lei¹

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

Abstract: A waterborne polyacrylate miniemulsion was synthesized by miniemulsion polymerization with methyl methacrylate, butyl acrylate, hexafluorobutyl acrylate (HFA). The effect of HFA content on monomer conversion rate, particle size, water absorption, contact angle, sanitation properties and rubbing fastness of coated leather were studied and the results indicate that the properties of polyacrylate miniemulsion were improved by HFA. As the HFA content increased, monomer conversion rate remained at around 97%, latex particle size increased, contact angle increased and then kept constant. The film water absorption reached the minimum 6.84% when the HFA content was 0.5%. The dry and wet fastnesses of the coated leather were improved by 1 degree without compromising the sanitation properties.
Key words: fluorine-containing polyacrylate; miniemulsion; leather finishing; water resistance

* 收稿日期:2015-09-21
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTCL01-11); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2015JM2061)
作者简介:张文博(1988—),男,山西平遥人,在读博士研究生,研究方向:化工助剂制备及应用

0 引言

聚丙烯酸酯乳液是一类常用的皮革涂饰剂,具有成膜性好、成膜柔韧有弹性、耐光和成本低廉等优点,但其存在着耐水性差等缺点,严重地影响了其使用性能^[1]. 常用的提高聚丙烯酸酯涂饰剂耐水性的方法有聚氨酯改性^[2]、纳米材料改性^[3,4]、有机硅改性^[5]、无皂乳液聚合^[6,7]、有机氟改性^[8,9]等. 其中,有机氟化合物是较为常用的疏水性物质,可以显著地改善聚丙烯酸酯的耐水性,但其价格较高,故在满足使用性能要求的前提下,应尽量减少其用量.

以亚微米(50~500 nm)液滴构成的稳定的液/液分散体系称为细乳液,相应的液滴成核聚合称为细乳液聚合^[10]. 细乳液聚合除了具有常规乳液聚合的高聚合速率、高数均分子量等优点外,特别适用于一些水溶性较差或高疏水性单体(如含氟丙烯酸酯类单体)的乳液聚合,有利于将含氟单体引入聚丙烯酸酯乳液体系中^[11]. 同时,该聚合过程中乳化剂的量亦可显著降低,有利于聚丙烯酸酯耐水性的进一步提高.

在本课题组前期研究的基础上^[12],本文以丙烯酸六氟丁酯(HFA)为功能单体,通过细乳液聚合法制备出了一种水性聚丙烯酸酯细乳液,并探讨了 HFA 用量对单体转化率、细乳液粒径、成膜吸水率、接触角及涂饰革样性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、过硫酸铵(APS)、氨水,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;聚乙二醇 400(PEG-400),化学纯,上海山浦化工有限公司;丙烯酸六氟丁酯(HFA),分析纯,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;十六醇(CA),工业级,南京甲冠化工有限公司.

1.2 实验仪器

视频光学接触角,OCA20 型,德国 Dataphysics 公司;动态激光光散射仪,Nano-ZS 型,英国 Malvern 公司;皮革透气性测定仪、皮革透水汽性测定仪,自制皮革专用仪器;皮革颜色摩擦牢度测定仪,GJ9E1 型,浙江余姚轻工机械厂;高剪切混合乳化机,ESB-500 型,上海易勒机电设备有限公司.

1.3 细乳液合成

将 80 g 的去离子水、18 g 的 MMA、40 g 的

BA、0.36 g 的乳化剂(mSDS : mPEG-400 : mCA = 1 : 1 : 1)和一定量的 HFA 加入烧杯中,溶解充分后用高剪切乳化机分散均匀形成预乳液. HFA 占总单体质量的 0%、0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0%. 用 0.6 g 的 APS 和 60 g 水配制成引发剂溶液.

取预乳液总质量的 20% 和引发剂溶液的 20% 加入带有回流装置的三口烧瓶中,升温至 80 °C,待回流稳定后均匀滴加剩余的预乳液和引发剂溶液,2 h 加完;升温至 85 °C 保温 2 h 后,降至室温,用氨水调节 pH 至 7~8,过滤出料.

1.4 细乳液单体转化率的检测

称量瓶在 105 °C 下恒重,称量其质量为 m_0 . 在称量瓶中称取约 1~2 g 细乳液,记录其质量为 m_1 ,加入 2 滴质量分数为 2% 的对苯二酚溶液,摇匀,在 105 °C 下烘干,恒重,称其质量为 m_2 . 乳液的固含量为 s ,单体转化率为:

$$\text{单体转化率} = (m_2 - m_0) / (m_1 \times s) \times 100\%$$

1.5 细乳液粒径的检测

将细乳液稀释到固含量为 0.5% 左右后,用 Nano-ZS 动态激光光散射仪检测粒径的大小及粒径分布.

1.6 成膜吸水率的检测

取 20 g 细乳液倒入培养皿内,40 °C 下干燥成膜,成膜厚度约 1 mm. 将成膜裁剪成 1 cm×1 cm 的样品,称重为 M_1 ,室温下在去离子水中浸泡 24 h 后,取出用滤纸擦干,称重为 M_2 ,则成膜的吸水率为:

$$\text{成膜吸水率} = (M_2 - M_1) / M_1 \times 100\%$$

1.7 接触角的检测

将细乳液均匀地涂覆于洁净的载玻片上,室温干燥,使用 OCA20 型接触角测定仪测定乳胶膜表面与水的静态接触角. 在每个样品的不同位置上测试至少 5 个点,取平均值.

1.8 卫生性能及干湿擦牢度的检测

将性能较优的含氟聚丙烯酸酯细乳液喷涂至皮革表面,干燥后按照 QB/T 2799-2006、QB/T 1811-1993 和 QB/T 2537-2001 检测革样的透气性、透水汽性和干湿擦牢度;同时,检测不含氟聚丙烯酸酯乳液涂饰革样的性能作为对比.

2 结果与讨论

2.1 HFA 用量对单体转化率的影响

图 1 所示为 HFA 用量对细乳液单体转化率的影响.从图 1 可以看出,随着 HFA 用量的增加,细乳液的单体转化率呈现下降趋势.当不加 HFA 时,细乳液的单体转化率为 99.16%;当 HFA 用量为 0.5%、1.0%和 1.5%时,其转化率基本保持在 97.5%左右;当用量为 2.0%时达到最低,为 96.42%.

HFA 是一类疏水性疏油性较好的含氟单体.陈萍等^[13]研究了 MMA、BA 和 HFA 的竞聚率,其结果表明 MMA 与 BA 的共聚倾向大于自聚,且 HFA 的相对活性较小.这意味着 HFA 相比于一般的丙烯酸类单体,其参与聚合的难度较高,这使得单体转化率有一定程度地降低.

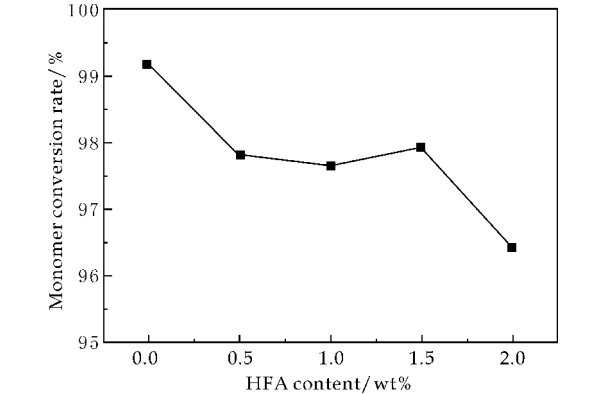


图 1 HFA 用量对单体转化率的影响

2.2 HFA 用量对细乳液粒径的影响

表 1 所示为 HFA 用量对细乳液粒径及其分布的影响.从表 1 可以看出,当 HFA 用量在 0~2.0%时,其粒径分别为 370.2 nm、499.0 nm、510.1 nm、522.1 nm 和 557.3 nm. HFA 的加入使得乳胶粒的粒径有显著地增加,这是因为在细乳液中,液滴的油水界面能降低,HFA 可以进入乳胶粒内部并聚合,导致了粒径的增大.

此外,不同 HFA 用量下细乳液的粒径分布有所差异,但变化不大.已有研究表明稳定的或者变化不大的粒径分布有利于乳液的稳定^[14-16].这是因为在细乳液体系中,液滴之间的迁移以及单体向液滴的迁移是比较困难的,HFA 引入后会与体系中其它单体形成较为均一液滴后即可保持较为稳定.

表 1 HFA 用量对细乳液粒径及其分布的影响

HFA 用量/%	平均粒径/nm	PDI
0	370.2	0.148
0.5	499.0	0.112
1.0	510.1	0.154
1.5	522.1	0.157
2.0	557.3	0.190

2.3 HFA 用量对成膜吸水率的影响

成膜吸水率是直接表示聚丙烯酸酯耐水性性能的参数.图 2 所示为 HFA 用量对成膜的吸水率的影响.从图 2 可以看出,乳液成膜的吸水率随着 HFA 用量的增加先降低后增加.当 HFA 用量为 0.5%时,其吸水率达到最小,为 6.84%.

HFA 由于其疏水疏油的性质导致其在聚丙烯酸酯乳液体系中的聚合能力受到限制.在液滴成核机理及液滴中的 HFA 在用量较小的条件下,可较为充分地 与 MMA、BA 反应;当用量增加的时候,HFA 的自聚趋势增大,共聚到聚丙烯酸酯分子链上的量随之减少,其拒水的性能也就不能很好地在聚丙烯酸酯上体现,最终导致其吸水率增加.

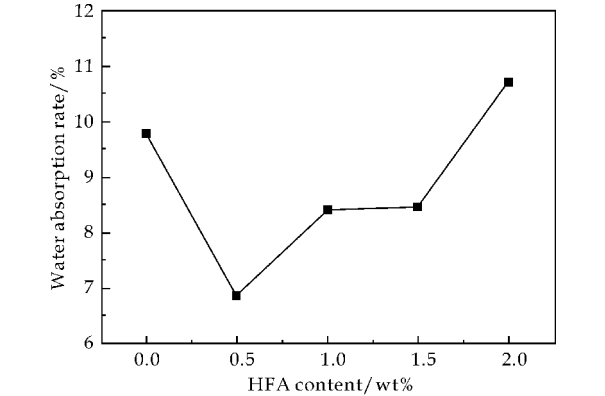


图 2 HFA 用量对成膜吸水率的影响

2.4 HFA 用量对成膜接触角的影响

如图 3 所示,当细乳液中不加入含氟单体 HFA 时,其成膜的接触角较小,为 50.4°. HFA 的加入使得成膜的接触角增大至 71.3°. HFA 中的含氟基团的极性较强,作为一种拒水性的功能性单体引入到聚丙烯酸酯树脂基体中时,成膜的表面能可以显著地降低,从而使接触角增大.随着 HFA 用量的增大,接触角基本保持在 70°左右.

结合吸水率检测结果,随着 HFA 用量的增加,含氟链段可能并未全部地进入聚丙烯酸酯树脂的分子链中,因此其对聚合物接触角的影响也未表现出随着量的增加而增加的趋势.除此之外,HFA 的氟碳链较短,在聚丙烯酸酯主链和支链的缠绕作用下,可能暴露在成膜表面的几率会下降^[17].

2.5 涂饰革样的性能

选择 HFA 用量为 0.5%的样品对皮革进行涂饰,并以未加 HFA 乳液涂饰的革样作为对比样,考察其效果.从表 2 可以看出,不含氟涂饰的革样的透气性和透水气性分别是 30.00 mL·cm⁻²·h⁻¹和 727.51 mg·10cm⁻²·24h⁻¹,对应的含氟

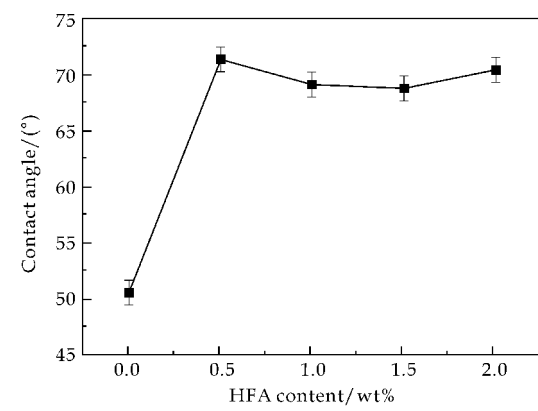


图 3 HFA 用量对成膜接触角的影响

聚丙烯酸酯细乳液涂饰革样的透气性和透水气性分别是 $28.69\text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $743.32\text{ mg}\cdot10\text{cm}^{-2}\cdot24\text{h}^{-1}$ 。这表明 HFA 的引入并未对革样的卫生性能,即透气性和透水汽性造成较大的变化,但是干湿擦牢度均有一个等级的提升。含氟聚丙烯酸酯细乳液在皮革表面成膜后,氟碳链在革样表面形成了一层低表面能的保护层,从而有利于干湿擦牢度的提高。

表 2 涂饰革样的各项性能

性能	聚丙烯酸酯细乳液涂饰革样	含氟聚丙烯酸酯细乳液涂饰革样
透气性 /($\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	30.00	28.69
透水汽性 /($\text{mg}\cdot10\text{cm}^{-2}\cdot24\text{h}^{-1}$)	727.51	743.32
干擦牢度/级	2~3	3~4
湿擦牢度/级	1	2

3 结论

通过细乳液聚合法制备出了含氟聚丙烯酸酯细乳液,考察了含氟单体用量对细乳液及其成膜的影响,并将其用于皮革涂饰。结果表明:在保证较高的单体转化率和稳定性的前提下,含氟单体 HFA 的引入可以降低细乳液成膜的吸水率,提高成膜的接触角;还可以提高革样的干湿擦牢度,同时对革样的卫生性能无显著影响。

参考文献

[1] 裴世红,陶 洋,王丽丽,等. 丙烯酸酯乳液的改性研究与发展状况[J]. 化工新型材料,2011,39(7):8-10.
[2] Xiaohui Li, Yunhui Zhao, Hui Li, et al. Preparation and icephobic properties of polymethyltrifluoropropylsiloxane-polyacrylate block copolymers[J]. Applied Surface Science,2014,316:222-231.

[3] Jing Hu,Jianzhong Ma,Weijun Deng. Properties of acrylic resin/nano-SiO₂ leather finishing agent prepared via emulsifier-free emulsion polymerization[J]. Material Letter, 2008,62(17-18):2 931-2 934.
[4] 李小培,艾照全,肖 宇,等. 油酸改性纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯复合乳液的制备及表征[J]. 粘接,2015(4):50-53.
[5] Kunquan Li,Xingrong Zeng,Hongqiang Li,et al. Fabrication and characterization of stable superhydrophobic fluorinated-polyacrylate/silica hybrid coating[J]. Applied Surface Science,2014,298:214-220.
[6] 邵 谦,徐小琳,葛圣松,等. 反应性乳化剂存在下无皂纳米 TiO₂ 苯丙复合乳液的合成及表征[J]. 高分子材料科学与工,2009,25(12):9-12.
[7] 薛 强,强西怀,张 辉. 烯丙基聚乙二醇存在下阳离子聚丙烯酸酯无皂乳液的制备工艺研究[J]. 涂料工业,2014,44(1):28-33.
[8] Chen Lijun,Wu Fengqin. Colloidal and polymer properties difference of fluorinated acrylate latex prepared with different fluorinated monomers[J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,125(1):376-381.
[9] 王花花,姜春阳,费贵强,等. 胍单体对聚氨酯-聚丙烯酸酯橡胶膜力学性能及热降解性的影响[J]. 高分子材料科学与工,2014,30(10):72-77.
[10] Y. J. Chou, M. S. El Aasser, J. W. Vanderhoff. Mechanism of emulsification of styrene using hexadecyltrimethylammonium bromide-cetyl alcohol mixtures[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 1980,1(2): 129-150.
[11] 曹同玉,刘庆普,胡金生. 聚合物乳液合成原理性能及应用[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2000.
[12] 张晓艳,鲍 艳,马建中,等. 含氟聚丙烯酸酯乳液的合成及其疏水性研究[J]. 中国皮革,2014,43(19):29-32.
[13] 陈 萍,黄毅萍,汝 玲,等. 含氟丙烯酸酯三元共聚体系竞聚率的测定[J]. 安徽大学学报(自然科学版),2008,32(3):77-81.
[14] 张慧婷,刘艳萍,李晓娟,等. 超浓反相聚合物乳液的粒径双峰分布特征及其与稳定性的关系[J]. 高分子学报, 2011(8):832-837.
[15] 傅 亮,田利春. 大米饮料乳化体系中油脂粒径分布与乳液液稳定性关系的研究[J]. 饮料工业,2005,8(5):10-12.
[16] 程建斌,王大红,潘思轶. 亚微米 β -胡萝卜素乳液粒径分布及其稳定性研究[J]. 食品科学,2006,27(11):57-59.
[17] 辛 华. 含氟丙烯酸酯共聚物橡胶膜性能的研究[J]. 化工新型材料,2008,36(1):59-61.



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0027-06

聚氨酯泡沫固定化菌脱色偶氮染料废水的研究

师 奇¹, 朱 超², 杨 冰²

(1. 西安工程大学 国际合作与交流处, 陕西 西安 710048; 2. 陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以水、甲基硅油、二月桂酸二丁基锡、三乙醇胺联合聚酯多元醇等制备的聚氨酯泡沫为微生物固定化载体,考察了异质孔径聚氨酯泡沫载体固定的偶氮染料高效脱色菌对金橙 I 的脱色性能.实验结果表明,经过一个运行周期,大、小孔径聚氨酯泡沫所构建的微生物固定化系统对金橙 I 的最优脱色率分别为 96.2%和 94.8%;向小孔径聚氨酯泡沫固定化系统中添加碳源后,其脱色率最终达到了 97.4%.两个系统在运行过程中 COD 均有不同程度升高,pH 均有不同程度降低.该固定化系统在连续式和序批式运行模式下对高浓度金橙 I 染料的脱色率分别为 93.8%和 88.9%.

关键词:聚氨酯泡沫;孔径;固定化载体;偶氮染料脱色

中图分类号:X505

文献标志码:A

Decolorization of azo dyes by polyurethane foam immobilized bacteria

SHI Qi¹, ZHU Chao², YANG Bing²

(1. International Office, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. College of Resources and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In this study, polyurethane poam, a new microbial immobilization carrier, was prepared with water, dibutyl tin dilaurate (DBTI) and triethanolamine. The decoloration rate and efficiency to golden orange I by the bacterial stains immobilized on polyurethane foam with different pore sizes was tested. Results showed that, after a running period, the decoloration rates of mixed azodyes containing wastewater were 96.2% and 94.8% with large and small pore size polyurethane foam respectively. When having added carbon source to the microbial immobilization system with small pore size polyurethane foam, the decoloration rate was 97.4%. The COD of two systems both increased while pH decreased. The decoloration rates of high concentration of golden orange I were 93.8% and 88.9% with continuous and batch sequencing modes respectively.

Key words:polyurethane foam; aperture; immobilized carrier; decolorization of azo dyes

* 收稿日期:2015-08-05

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(2013JK072)

作者简介:师 奇(1982—),男,陕西西安人,讲师,硕士,研究方向:纺织废水处理

0 引言

偶氮染料由于合成简单、结构多变、色谱齐全,已广泛地应用于制革、印染、食品等领域,是现阶段应用最广泛的合成染料,其产量已达到染料总产量的 50% 以上^[1]. 偶氮染料分子通常具备良好的化学稳定性,故其一旦进入环境系统极易造成持久性污染. 在有氧条件下,偶氮染料很难降解矿化,而在厌氧条件下,偶氮染料在还原作用下会生成具有致畸、致癌、致突变的“三致”作用的芳香胺^[2-5],对生态平衡以及人类的生存与发展构成了极大的潜在威胁.

生物法是目前应用最广泛的污水处理方法^[6-9],它不仅克服了传统物理法不能对偶氮染料进行根本去除,只对其进行简单的富集或转移,而且避免了化学法的高成本和二次污染问题,在偶氮染料废水处理中具有广阔的应用前景^[10,11]. 然而,在实际操作中,传统生物法却很难满足偶氮染料废水有机物含量高、色度大、水质变化大、pH 变化大等特点^[12]的需求.

微生物固定化技术是一种新型的生物技术,于 20 世纪 70 年代开始应用于污水处理领域. 该技术是利用微生物与固定化载体之间的作用(如范德华力、氢键、库仑力等)使微生物吸附在载体表面,从而对微生物进行固定化^[13,14]. 微生物固定化技术在废水处理中增强了优势脱色细菌在染料和废水系统中的竞争性,运行系统具有微生物浓度和活性高、污泥产量低、微生物抗毒性能力强、污泥呈颗粒态等优点^[15-17].

近年来,微生物固定化技术研究非常活跃,并且在偶氮染料废水处理工程中得到了初步的应用. 海藻酸钙由于成本低,活性高,是目前应用最广泛的固定化载体. 然而,经其固定化的微生物脱色效果较低,且在含有多价阴离子(磷酸盐、柠檬酸盐、乳酸盐等)以及高浓度电解质(K^+ , Na^+)溶液中不稳定; Ca^{2+} 易脱落、变软、甚至溶解,限制了它的应用.

本研究分别以不同孔径聚氨酯泡沫为固定化载体,以偶氮染料高效脱色菌为被固定化微生物构建微生物固定化系统对模拟偶氮染料废水(金橙 I 溶液)进行脱色处理,并对相关水质指标进行考察,以开发验证适合偶氮染料废水处理的固定化系统.

1 实验部分

1.1 仪器与药品

(1)主要仪器:Optima XPN 低温超速离心机(美国库尔特贝克曼公司);JOYN-3000A 低温超

声波萃取仪(上海乔跃电子有限公司);SHZ-B 水浴恒温振荡器(上海博讯实业有限公司);LWY848 型控温式远红外消煮炉(四平电子技术研究所);WFJ7200 可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司);YSI professional plus 水质速测仪(美国 YSI).

(2)主要药品:本试验中制备聚氨酯泡沫载体所使用药品如表 1 所示. 试验中所使用的菌株为课题组前期工作中采用西安市第五污水处理厂脱水污泥作为脱色偶氮染料的菌群分离源,通过序批式驯化,最终筛选得到的具有脱色偶氮染料的功能菌 T-8. 使用金橙 I 染料溶液模拟偶氮染料废水.

表 1 制备聚氨酯泡沫载体所用药品

名称	作用	剂量/mL
聚酯多元醇		40
三乙醇胺	催化剂	0.8
水	发泡剂	0.8
甲基硅油	稳定剂	0.8
二月桂酸二丁基锡	交联剂	0.3
MDI		50

1.2 实验方法

1.2.1 异质孔径聚氨酯泡沫载体的制备

按照表 1 中各药品剂量,将聚酯多元醇、三乙醇胺、水、甲基硅油、二月桂酸二丁基锡以及碾碎后的石墨毡粉末(每次 3 片 $3\times 3\text{ cm}$)一起超声分散 5~10 s 后搅拌均匀;加入二苯基甲烷二异氰酸酯 MDI,搅拌 3~5 s 至发白,迅速转移进行自然发泡 24 h,制得第一类孔径聚氨酯泡沫. 参照上述,制备过程中去除石墨毡粉末即可得到第二类孔径聚氨酯泡沫. 将制作好的两类聚氨酯泡沫切成 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$ 的长方体,对其孔径进行统计和测量,第一类聚氨酯泡沫的孔径范围为 $2.74\pm 0.56\text{ mm}$ (记为大孔径),第二类聚氨酯泡沫的孔径范围为 $1.18\pm 0.33\text{ mm}$ (记为小孔径).

1.2.2 聚氨酯泡沫固定化微生物

将聚氨酯泡沫用蒸馏水清洗数次,并使其完全干燥. 配制 LB 培养基,将聚氨酯泡沫和培养基一同灭菌(100 mL 培养基中添加 12 个长方体块),冷却至室温后接种需要固定化的菌株 T-8^[18], $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 130 rpm 振荡培养 3 d. 将固定化后的聚氨酯泡沫用灭菌去离子水清洗数次待用.

1.3 实验装置

本研究中所采用的实验装置为直径 5 cm,长 100 cm 的有机玻璃柱. 在聚氨酯泡沫固定化系统应用试验中,通过调节蠕动泵流速来控制系统运行模式,实验装置如图 1 所示.

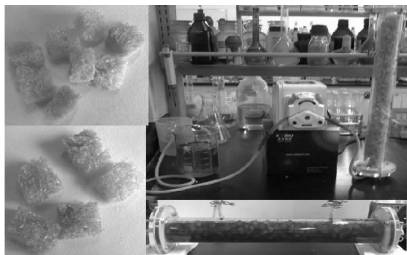


图 1 聚氨酯泡沫样品和固定化微生物的脱色装置

1.4 数据测定和分析方法

将制得的两类孔径的聚氨酯泡沫分别用灭菌去蒸馏水清洗数次,并使其完全干燥,对其质量、密度等物理量进行测定;对每个立方体块固定的菌数进行测定;并使用扫面电镜对制得聚氨酯泡沫表面进行表征。

脱色实验方法为,将固定有高效脱色菌^[15]的大孔径聚氨酯泡沫装入柱中,然后加入金橙 I 染料溶液(50 mg/L)至聚氨酯泡沫全部被浸没,如图 1 所示静置放置。以 72 h 为一个考察周期,当第一周期脱色完毕后,将反应装置中的溶液倒出,加入新的染料溶液进行第二周期的反应,所有操作均在室温下进行。参照上述,对由小孔径聚氨酯泡沫载体搭建的固定化系统进行考察,但周期时间根据实际脱色情况进行调整,在第三周期时,向反应器中添加混合营养物质(C : N : P=100 : 5 : 1),其他操作保持不变。对各个反应周期的初始 COD、pH、吸光度,以及脱色完毕后的 COD、pH、吸光度进行测定,并记录数据。其中,COD 的测定采用快速消解法,pH 通过 pH 计测定,吸光度采用 WFJ7200 可见分光光度计进行全波长扫描测定,偶氮染料脱色率根据以下公式计算:

$$w = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\%$$

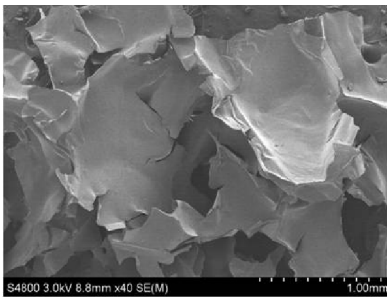
式中: c_0 —偶氮染料液体初始吸光度; c —偶氮染料液体经固定化系统处理后吸光度。

2 结果与讨论

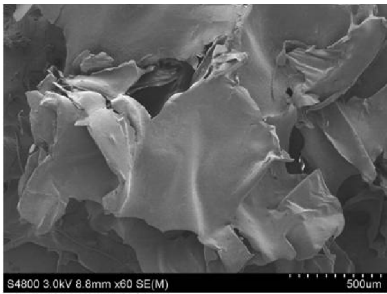
2.1 聚氨酯泡沫载体的表征

不同孔径的聚氨酯泡沫用灭菌蒸馏水清洗,完全干燥后,称得所用大孔径聚氨酯泡沫重量为 45.984 2 g,每个小块平均质量为 0.16 g,则每个小块的平均密度为 0.32 g/cm³,另取 3 个立方体块小心破碎,进行稀释涂布平板,测得每个立方体块固定菌数平均为 3.8×10⁶ 个;测得所用小孔径聚氨酯泡沫重量为 44.405 5 g,每个小块平均质量

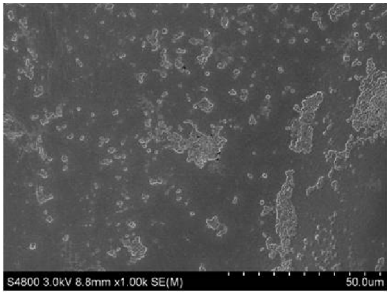
为 0.12 g,则小块的平均密度为 0.24 g/cm³,测得每个立方体固定的菌数平均为 3.2×10⁷ 个。



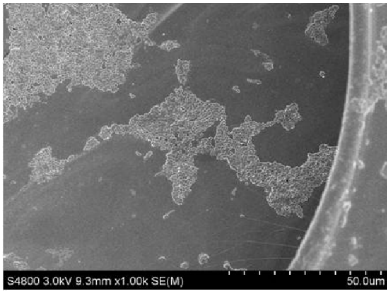
(a)放大 40 倍下聚氨酯泡沫结构图



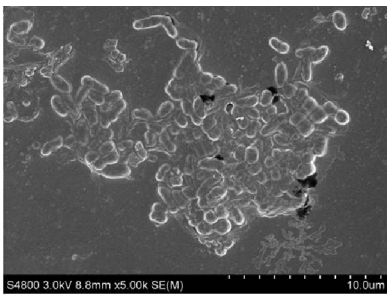
(b)放大 60 倍下的聚氨酯泡沫结构图



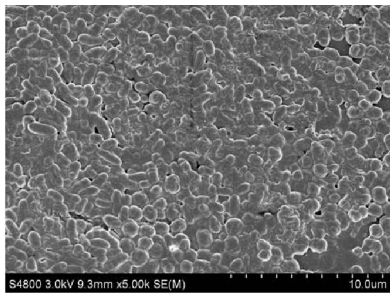
(c)放大 1 000 倍下聚氨酯泡沫上菌株定植初期图



(d)放大 1 000 倍下聚氨酯泡沫上菌株定植后期图



(e)放大 5 000 倍下聚氨酯泡沫上菌株定植初期图



(f)放大 5 000 倍下聚氨酯泡沫上菌株定植后期图

图 2 聚氨酯泡沫结构和菌落定植情况扫面电镜图

图 2 是聚氨酯泡沫表面的扫面电镜图,其中图(a)和图(b)分别表征的是放大倍数 40 倍和 60 倍的情况下聚氨酯泡沫表面的片层结构,可以得到聚氨酯泡沫内部的片层结构完整,且形成空间分割,对水流起到微型折流板的作用,客观上起到增加水力停留时间的作用;图(c)、(d)和图(e)、(f)分别表示放大倍数为 1 000 倍和 5 000 倍的情况下聚氨酯泡沫片层上菌株的分布情况和菌株密集程度的分布情况,可以得到构建的微生物固定化系统中,起初附着在聚氨酯泡沫片层上的数量较稀疏(见图 2(c)、(e)所示),但是形态饱满均一,表明菌株生长代谢状况良好,应该处于微生物生长的对数期向静止期过度的时期,经过一段时间运行后,聚氨酯泡沫片层上着生的菌体数量明显增多(见图 2(d)、(f)所示),呈现密集排列,表明系统趋于稳定。

2.2 异质孔径聚氨酯泡沫固定化微生物脱色偶氮染料

2.2.1 COD 测定结果与分析

表 2 和表 3 表明,在每个反应周期内,随着反应时间的增加,经两个固定化系统分别作用下的偶氮染料废水的吸光度均有显著下降,说明固定化微生物对偶氮染料发生了脱色作用,并且小孔径聚氨酯泡沫的脱色周期仅为大孔径的三分之一;另外,随着反应时间的增加,偶氮染料废水的 COD 值有所上升,这是由于微生物在降解偶氮染料时,一般先发生脱色作用,后发生矿化作用,脱色作用的发生使得一些难溶大分子发生化学变化,逐渐溶解,而在测定 COD 时常以脱色结束为标准,此时系统中绝大部分发生了脱色作用的偶氮染料分子还未来得及发生矿化作用生成物及物质,仍然以有机态溶解于水中,因此,测得 COD 随时间增加反而增高。

表 2 大孔径聚氨酯泡沫固定化系统中 COD 变化

周期	时间/h	吸光度	COD/(mg/L)
一	0	1.247	254.3
	72	0.441	385.4
二	0	1.318	298.7
	72	0.543	335.7

小孔径固定化系统在第三周期时添加了葡萄糖(表 3),用以测试外加碳源对脱色的影响,故此周期初始 COD 较高,周期末 COD 的降低是外加碳源消耗的结果。

表 3 小孔径聚氨酯泡沫固定化系统中 COD 变化

周期	时间/h	吸光度	COD/(mg/L)
一	0	0.915	432.8
	24	0.123	452.9
二	0	1.03	442.7
	24	0.186	455.5
三	0	0.899	545.3
	24	0.244	410.1

2.2.2 pH 测定结果及分析

通过表 4 和表 5 可以得出,经过一个反应周期,两个固定化系统的 pH 均有所下降.这是由于偶氮染料具备一定固有的酸碱度,当系统 pH 发生改变时,表明原偶氮染料结构可能遭到了破坏,造成系统 pH 变化的二级产物,可以推断偶氮染料发生生物降解.此外,适当的弱酸性有利于高效脱色菌的生长,并且对偶氮染料的脱色也具有一定的促进作用,加之小孔径聚氨酯泡沫对细菌的富集能力远高于大孔径聚氨酯泡沫,因此,本研究中所构建的两个微生物固定化系统中小孔径聚氨酯泡沫固定化系统对偶氮染料的生物降解性能优于大孔径聚氨酯泡沫固定化系统。

表 4 大孔径聚氨酯泡沫固定化系统中 pH 变化

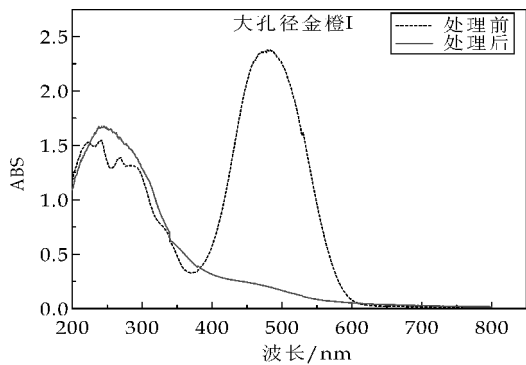
周期	时间/h	pH
一	0	7.67
	72	7.05
二	0	7.46
	72	6.96

表 5 小孔径聚氨酯泡沫固定化系统中 pH 变化

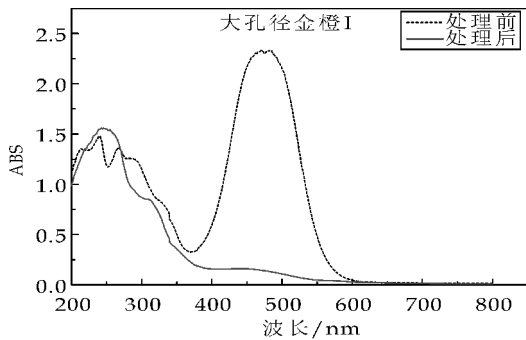
周期	时间/h	pH
一	0	8.37
	24	8.01
二	0	8.01
	24	7.32
三(加碳源)	0	6.81
	24	5.65

2.2.3 脱色率的考察

为了考察本固定化系统的实际应用潜力,我们使用连续周期的方式分别使用大小孔径聚氨酯泡沫固定化系统对金橙 I 废水进行脱色处理,每个周期均为三天(见图 3 和 4 所示)。



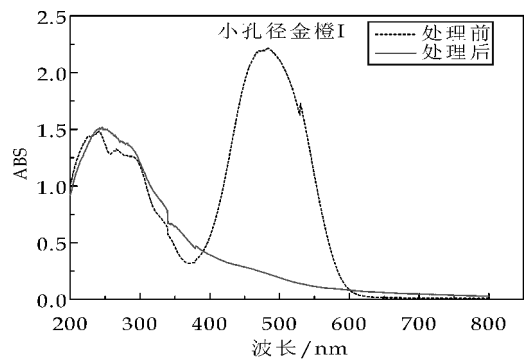
(a)第一周期



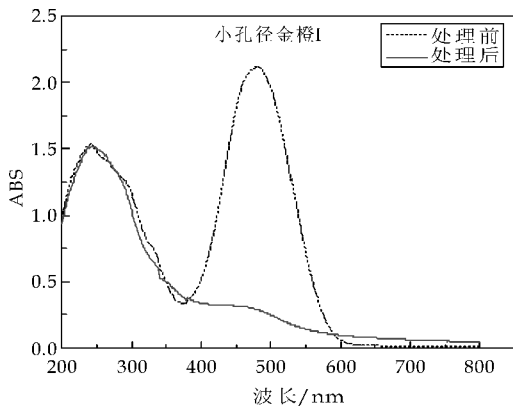
(b)第二周期

图 3 大孔径聚氨酯固定化微生物对金橙 I 的脱色

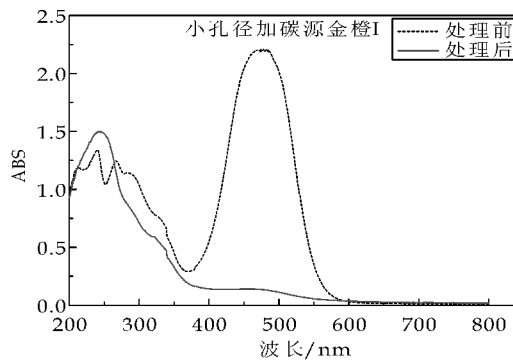
对比所有运行周期初始和结束时的扫描图谱可知,处理前溶液中金橙 I 在波长 473~486 nm 区域内的特征峰,在出水中均消失,说明金橙 I 分子发生降解,同时证实本研究条件下孔径大小对于聚氨酯泡沫固定化系统的脱色效果基本没有影响。在不添加碳源的情况下,大孔径聚氨酯泡沫固定化系统对金橙 I 染料的最大脱色率为 96.2%,小孔径聚氨酯泡沫固定化系统对金橙 I 染料的最大脱色率为 94.8%。但是,向在小孔径聚氨酯泡沫固定化系统中添加碳源后,其脱色率可达 97.4%。在实际生产废水中,诸如有机污染物等的外源碳源的出现是不可避免的,说明本固定化系统具有实际应用价值。



(a)第一周期



(b)第二周期



(c)第三周期

图 4 小孔径聚氨酯固定化微生物对金橙 I 的脱色

2.3 聚氨酯泡沫固定化系统在偶氮染料脱色中的应用

2.3.1 聚氨酯泡沫载体对微生物脱色的促进作用

比较聚氨酯泡沫固定化脱色菌和未固定化脱色菌针对高浓度金橙 I 染料(100 mg/L)溶液的处理效果,结果表明(如图 5 所示)培养 20 h 后,经聚氨酯泡沫固定化的菌株较之未固定化菌株对高浓度金橙 I 有显著的脱色效果,脱色率可达 98.39%,说明以聚氨酯泡沫作为固定化载体,促进了定植菌株通过成膜效应增强对高浓度偶氮染料的耐受性,保证了降解偶氮染料的正常代谢功能;而未固定化的菌株由于在生长初期没有载体系统的保护,生长受高浓度偶氮染料的抑制,降解偶氮染料的代谢功能显著弱化,导致菌体数量和脱色率均显著降低。

2.3.2 不同运行模式下聚氨酯泡沫固定化系统对偶氮染料的脱色

图 6 为以小孔径聚氨酯泡沫为固定化载体,通过调节图 1 反应装置中蠕动泵流量,在不同运行方式下固定化系统对偶氮染料脱吸光度。结果表明,两个系统运行 24 h 后,连续式运行的固定化系统对偶氮染料的脱色率可达到 93.8%,序批式运行的固定化系统对偶氮染料的脱色率为 88.9%。

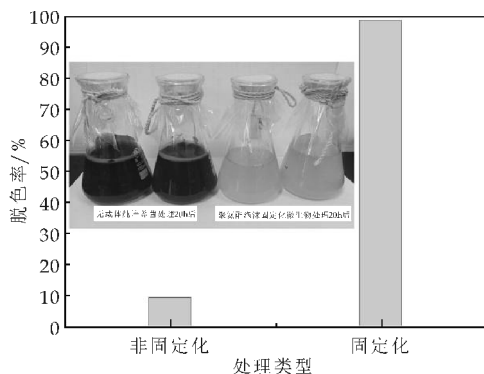


图 5 聚氨酯泡沫固定化菌株与未固定化菌株对高浓度偶氮染料的脱色

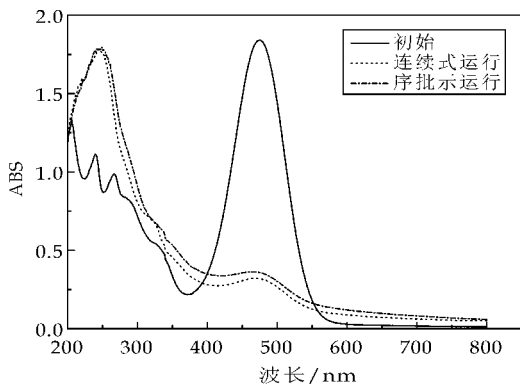


图 6 不同运行方式下偶氮染料脱吸光度

3 结论

本研究以水为发泡剂、甲基硅油为稳定剂、二月桂酸二丁基锡为交联剂、三乙醇胺为催化剂联合聚酯多元醇等制备的聚氨酯泡沫是一种生物毒性小、化学性质稳定、不容易被生物降解以及价格低廉的新型微生物固定化载体。

通过对不同孔径聚氨酯泡沫所构建的固定化系统对偶氮染料废水脱色性能的考察可知,经过一个运行周期,大、小孔径聚氨酯泡沫所构建的微生物固定化系统对偶氮染料废水的最优脱色率分别为 96.2% 和 94.8%;向小孔径聚氨酯泡沫固定化系统中添加碳源后,其脱色率最终达到了 97.4%;两系统在运行过程中 COD 均有不同程度升高,pH 均有不同程度降低。该固定化系统在连续式和序批式运行模式下对高浓度金橙 I 染料的脱色率分别为 93.8% 和 88.9%,具有工业应用的价值。

参考文献

[1] 武海霞,徐炎华,方志,等. 高压电弧放电处理偶氮染料废水[J]. 环境工程学报,2012,33(12):4 327-4 332.
[2] 柳广飞,周集体. 细菌对偶氮染料的降解及偶氮还原酶的研究进展[J]. 环境科学与技术,2006,29(4):112-114.

[3] 钟金汤. 偶氮染料及其代谢产物的化学结构与毒性关系的回顾与前瞻[J]. 环境与职业医学,2004,21(1):58-62.
[4] Papic,Sanja,Peternel,et al. Advanced oxidation of an azo dye and its synthesis intermediates in aqueous solution: Effect of Fenton treatment on mineralization, biodegradability and toxicity[J]. Environmental Engineering and Management Journal,2014,13(10):2 561-2 571.
[5] Umbuzeiro,G. D. A.,Freeman,H. S.,Warren,S. H.,et al. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the cristais river[J]. Chemosphere,2005,60(1):55-64.
[6] Dos Santos,A. B.,Cervantes,F.,Van Lier,J. B.. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters;Perspectives for anaerobic biotechnology[J]. Bioresource Technol.,2007,98(3):2 369-2 385.
[7] Robinson T.,McMullan G.,Marchant R.,et al. Remediation of dyes in textile effluent:A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative[J]. Bioresource Technol.,2001,77(3):247-255.
[8] Bafana A.,Devi S S,Chakrabarti T. Azo dyes;Past,present and the future[J]. Environmental Reviews,2011,19(1):350-371.
[9] 陈 哈,龚 明. 水解-接触氧化工艺处理印染废水[J]. 水处理技术,2006,32(12):87-89.
[10] Vander Zee F P,Villaverde S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies[J]. Water Research,2005,39(8):1 425-1 440.
[11] Pandey,A.,Singh,P.,Iyengar,L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes[J]. Biodeterior. Biodegrad.,2007,59(2):73-84.
[12] Jun Fan,Haibo Li,Chendong Shuang. Dissolved organic matter removal using magnetic anion exchange resin treatment on biological effluent of textile dyeing wastewater[J]. Journal of Environment Sciences,2014,26(8):1 567-1 574.
[13] 李亚峰,姚静博,郝 滢,等. 投加聚氨酯泡沫微生物固定化载体的 SBBR 脱单处理实验研究[J]. 环境工程学报,2011,32(1):38-42.
[14] Moreno Gcarrido, Ignacio. Microalgae immobilization: Current techniques and uses[J]. Bioresource Technology,2008,99(10):3 949-3 964.
[15] 王焕英. 微生物固定化的发展及在生活污水处理中的应用[J]. 污染防治技术,2012,25(1):32-36.
[16] Sun Xiaoran, Shan Zhongjian. Removal of Di-n-butyl phthalate using immobilized microbial cells[J]. Chin. J. Chem. Eng.,2007,15(2):167-171.
[17] Li, W. Y., Xu, Y., Feng, J. Treatment of coking wastewater by using immobilized-microbial-cell anaerobic-aerobic system[J]. Energy Sources Part A: Recovery Utilization & Environmental Effects,2009,31:1 397-1 405.
[18] 解井坤,朱 超,花 莉. 脱水污泥中脱色偶氮染料功能菌群的驯化分离[J]. 微生物学通报,2014,41(12):2 432-2 441.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0033-07

热处理对铝基可降解合金微观组织及腐蚀行为的影响

朱建锋¹, 姜 涛¹, 胡相君², 赵渊博¹, 潘博炜¹,
杨 波¹, 呼 丹¹, 鹿 萧¹

(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 710000)

摘 要:以铝-镓-镁合金为原料,采用铸造法制备了一种可降解的铝合金材料,并进行了热处理.通过 XRD 和 SEM 分析了热处理对该铝合金的组成、微观组织和腐蚀行为的影响.结果表明:该铝合金主要由铝基体和含镁合金相组成,经热处理后,合金相分解,形状由骨骼状变成哑铃状或圆形,体积逐渐减小;经 500 ℃ 固溶 3 h 后,样品较铸态更易遇水激活,但腐蚀在其表面扩展速度变慢;点蚀在合金相与基体的界面处形成,并沿表面扩展.

关键词:铝合金; 热处理; 微观结构; 点蚀

中图分类号:TG146. 2;TG166. 3 **文献标志码:** A

Influence of heat treatment on microstructure and corrosion behavior of aluminum degradable alloy

ZHU Jian-feng¹, JIANG Tao¹, HU Xiang-jun², ZHAO Yuan-bo¹,
PAN Bo-wei¹, YANG Bo¹, HU Dan¹, LU Xiao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, X'an 710021, China; 2. Oil and Gas Technology Institute, Changqing Oilfield Branch Company, 710000, China)

Abstract: A degradable Al alloy was fabricated successfully using Ga, In, Sn and Al-Mg master alloy as raw materials through casting, and heat treatment subsequently. The influences on compositions, microstructure and corrosion behavior of heat treatment were investigated by XRD and SEM in the study. The results indicated that the prepared Al alloy mainly consisted of Al matrix and Mg₂Sn. The alloy phase dissolved, and the shape of which become from skeleton to dumbbell-like or roundness, the volume decreased gradually by heat treatment. The sample of solution heat treated at 500 ℃ for 3 h possessed a superior activation, but a sluggish expansion of corrosion compared to as-cast. The pit corrosion produced at the interface of alloy phase and matrix, and then expanded along the matrix. .

Key words: aluminum alloy; heat treatment; microstructure; pits

* 收稿日期:2015-10-03
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

金属铝由于密度小、强度及比模量高、来源广泛、储量丰富、价格低廉等优点而在结构和功能材料方面具有非常广泛的应用,例如汽车、电子、航空航天等领域.在过去的几十年中,铝-水反应主要用于能源方面来制备氢气^[1].但由于铝活性高、遇水极易氧化的特点,严重限制了其在这些方面的应用.

目前,主要通过合金化及热处理手段来改善铝合金的易自钝化和组织不均匀等缺点^[2,3].通过向纯铝中添加低熔点合金元素如 Ga、Sn、In、Hg 等可有效破坏铝表面形成的致密氧化膜并提高其活性,从而促进铝与水的反应^[4-9].在铝-水反应过程中,铝被消耗,同时产生疏松的反应产物.利用该机理制造的零部件,在能源及油气的钻探、试验和开采施工过程中,对提高产量、生产效率和总体经济效益,以及改善气田开发等具有重要的实际意义.因此,通过合金化及金属热处理制备在一定环境下可控且连续降解的铝基合金材料具有十分广泛的应用前景.

Wen J. B 等^[10]研究了硅元素对 Al-Zn-In-Mg-Ti 合金腐蚀的影响.其结果表明:该合金中主要沉淀相为 Mg₂Si,其减弱了电化学腐蚀,Mg₂Si 颗粒均匀分布的区域所形成的等轴晶和晶界提高了腐蚀的均匀性,Si 的加入改善了该合金的微观组织、电化学性和腐蚀均匀性;Saidman S. B 等^[11]研究了 Al-Zn-In 合金在氯化物介质中的腐蚀行为.其结果表明:在 Al-Zn-In 合金表面,腐蚀最先开始出现在 In-Zn 富集区,分别位于晶界区域,In 和 Al、Zn 共同促进了氯离子在电极上的吸附,Zn 的添加有利于 In 元素通过取代反应在表面沉积;Wen W. B 等^[12]研究了 Al-Zn-In 系列合金在 NaCl 溶液中溶解的物理模型和电化学噪声,并通过威布尔概率图表示了合金腐蚀的三个阶段,即点腐蚀,溶解-再沉积和均匀腐蚀.

一般情况下,金属铝的微观组织和第二相形貌在铝-水反应的激活及整个反应过程中具有十分重要的作用.祁洪飞等^[13]研究了均匀化退火对铝合金阳极活化性能的影响.其结果表明:退火温度低于 400 ℃时,晶体缺陷的大量减少是导致铝合金阳极活性变化的主要原因,其活性随热处理退火温度的提高而降低.当退火温度高于 400 ℃时,此时析出相大量固溶成为铝合金阳极性能变化的主要因

素,当退火温度为 550 ℃时,合金元素已基本完全溶解于铝基体中,且弥散分布均匀;张林森等^[14]研究了固溶处理和回火处理对铝合金阳极在 3.5% NaCl 溶液中的电化学性能.其结果表明:固溶处理后,铝合金阳极的电化学活性显著提高,但自腐蚀速率同时显著加快.当经过 500 ℃固溶处理 6 h 后,再经 150 ℃回火 8 h 的该铝合金阳极不仅电化学性能提高,且自腐蚀速率亦明显降低.

本文通过铸造合金化法制备了一种可与水连续反应的铝合金材料.重点研究了热处理对其相组成、微观组织及腐蚀行为的影响,并在此基础上结合铝-水反应生成的腐蚀产物对其反应机理进行了探讨分析.

1 实验部分

1.1 铝合金样品的制备

本实验选用 Al 锭、Mg 锭、Sn 锭及金属 Ga (4N)为主要原料,在 760 ℃浇铸成形,并加工成 φ25 mm×350 mm 的合金棒.

将制备的铝合金棒进行切割(φ25 mm×10 mm),在电阻炉内依次分别进行固溶和时效热处理(升温速率为 5 ℃/min),以研究分析固溶时间及不同时效处理对铝合金样品的微观组织结构及腐蚀的影响.其样品编号及对应的热处理步骤如表 1 所示.

表 1 样品的编号及相应热处理

样品标号	步骤 1	步骤 2	步骤 3
R	—	—	—
HS1	500 ℃-3 h	水淬	—
HS2	500 ℃-3 h	水淬	170 ℃-10 h
HS3	500 ℃-3 h	水淬	170 ℃-30 h
HS4	500 ℃-6 h	水淬	—

1.2 铝合金相组成及微观结构

为观察热处理对所制备样品的组成及微观组织形貌的影响,在试样表面经打磨、抛光后,采用日本理学 D/max-2200PC 型 X-射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)进行物相及反应产物组成分析;采用 HITACH FE-SEM S4800 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)进行不同热处理样品微观组织及腐蚀表面微观区域分析;采用配套的能谱仪(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)分析所制备铝合金的相组成.

1.3 腐蚀行为分析

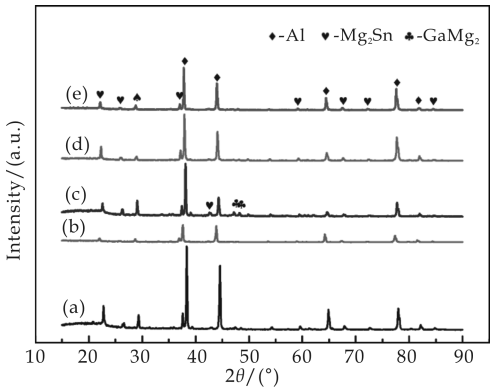
本实验采用扫描电镜及 XRD 测试分别分析

了该合金的微观腐蚀形貌及生成的反应产物,并结合两者分析了其腐蚀行为。

2 结果与讨论

2.1 铝合金的物相组成

图 1 是所制备样品铸态及不同热处理条件下的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,样品中均包含有基体铝和含 Mg 合金相;经热处理后,XRD 图谱中铝对应的峰向小角度偏移,其中以 500 ℃ 固溶 3 h 样品的偏移量最大;所加合金元素中,镓易固溶于铝与铝形成固溶体,经热处理会增大合金元素在铝中的固溶量,除了金属镓外还有少量铜和锡存在于铝晶粒内^[15];由于镓原子半径比铝大,根据布拉格方程,当镓固溶到铝中将导致铝的晶格常数变大,即其相对应的衍射峰相应左偏;此外,经 500 ℃ 固溶 3 h+170 ℃ 时效 10 h 处理后产生了新的合金相 GaMg₂,由此说明在低温下保温有利于 GaMg₂ 的形成。



a: 铸态; b: 500 ℃ 固溶 3 h; c: 500 ℃ 固溶 3 h+170 ℃ 时效 10 h; d: 500 ℃ 固溶 3 h+170 ℃ 时效 30 h; e: 500 ℃ 固溶 6 h

图 1 铸态及经不同热处理铝合金的 XRD 图谱

2.2 铝合金的显微组织形貌

图 2 是所制备样品铸态及不同热处理条件下的微观组织 SEM 图。从图 2 可以看出,由于在高温下原子扩散加剧,热处理后合金的微观组织发生了明显的变化,其中合金相形貌变化较大。

图 2(a)为所制备铝合金铸态的 SEM 图,可以看出,亮白色的合金相均匀分布在基体中,其形状为细棒状或骨骼状,在晶粒较细小区域合金相分布较为密集,深灰色为铝基体。

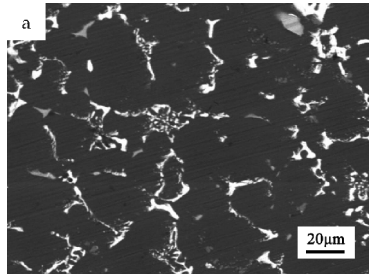
图 2(b)为 500 ℃ 固溶 3 h 的 SEM 图,可以看出,在该条件下,由于合金元素在铝基体中的固溶量加大,合金相有一定程度的分解,外形呈现出尖

角和哑铃状,此外,由于原子扩散的加剧,合金相长大,其单个体积变大。

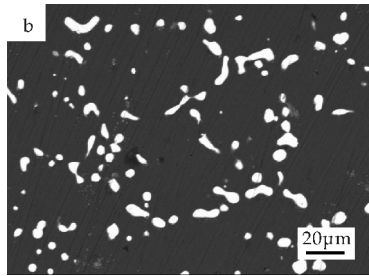
图 2(c)为 500 ℃ 固溶 3 h+170 ℃ 时效 10 h 的 SEM 图,可以看出,相比较于图 2(b),由于合金元素的扩散,尖角消失,合金相体积变大。经时效后,因合金元素从基体中析出重新形核长大,从图中可看出有颗粒状合金相。

图 2(d)为 500 ℃ 固溶 3 h+170 ℃ 时效 30 h 的 SEM 图,相较于图 2(c)可以看出,随着固溶时间延长,析出的合金相逐渐增多,且分布更加均匀。

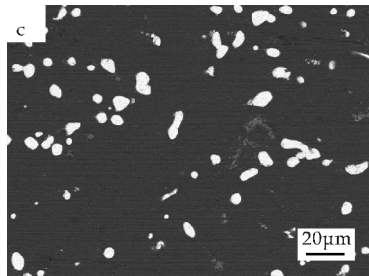
图 2(e)为 500 ℃ 固溶 6 h 的 SEM 图,相较于图 2(b),因保温时间加长,原子扩散更加充分,合金相体积减少,且趋于球形。此时合金相并没有完全消失,由于所加入合金元素在铝中为有限固溶,根据 Mg-Al 及 Al-Sn 合金相图可知,其铝中固溶量在室温下时较高温下时大量减少,所以经热处理后在铝基体中仍有较多合金相存在。结合 Tan J 等^[16]的研究可知,当 Sn 加入量为 500 ppm,经 300 ℃ 固溶 1 h 时,其微观组织中仍有大量 Sn 颗粒存在。



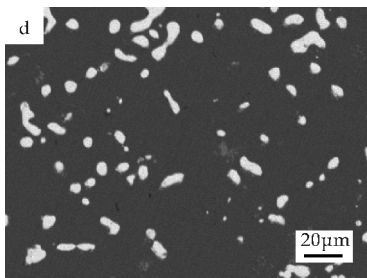
(a) 铸态



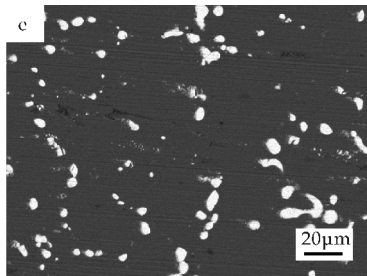
(b) 500 ℃ 固溶 3 h



(c) 500 ℃ 固溶 3 h+170 ℃ 时效 10 h



(d)500 °C 固溶 3 h+170 °C 时效 30 h



(e)500 °C 固溶 6 h

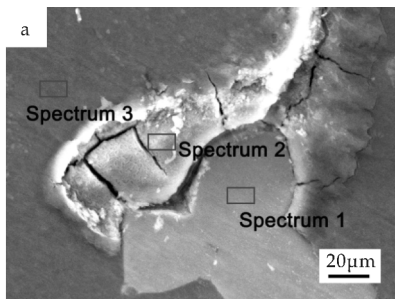
图 2 铸态及经不同热处理铝合金的 SEM 图

图 3 为所制备铝合金样品在 500 °C 固溶 3 h 且在自来水中腐蚀 10 sec 后,未去除反应产物的 SEM 图及其能谱图。

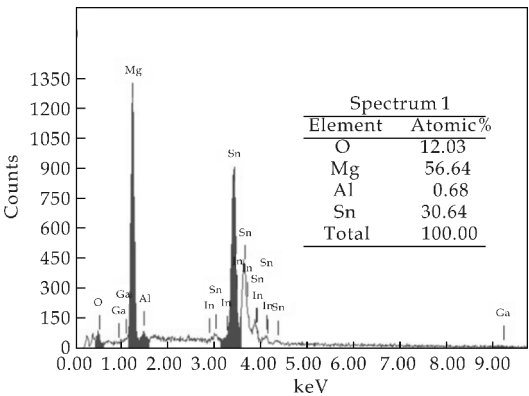
图 3(a)为该样品与水反应初始阶段的微观腐蚀形貌,可以看出,铝与水的反应最初起始于与合金相直接接触的基体,随后沿着基体表面扩展,直至覆盖整个基体表面.此外,还可以看出,铝与水反应生成的反应产物呈疏松状态,在基体表面形成凸起。

从图 3(b)能谱可知,该合金相为 Mg 和 Sn 形成的化合物,结合 XRD 图谱可以推断其为 Mg_2Sn 金属间化合物,其中的氧元素是因为其活性较大,部分被氧化所致。

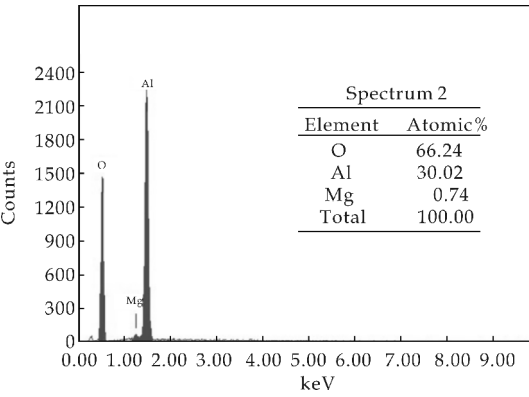
图 3(c)为铝-水反应产物区域的 EDS 图谱,可以看出,铝和氧的原子比近似于 1 : 2,结合产物的 XRD 图谱,可推断其为 $AlOOH$ 及 $AlO(OH)$ 。



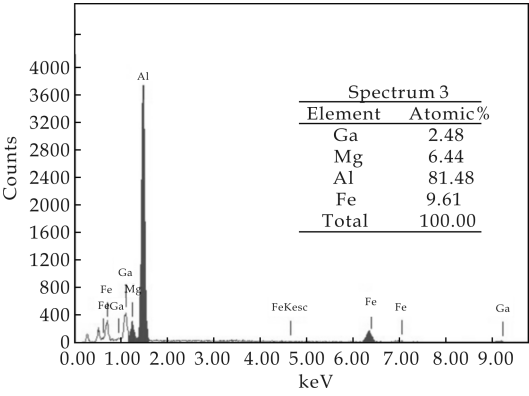
(a)合金表面被腐蚀区域的 SEM 图



(b)基体表面合金相的 EDS 图谱



(c)腐蚀产物的 EDS 图谱



(d)合金基体的 EDS 图谱

图 3 经 500 °C 固溶 3 h 的铝合金样品腐蚀区域的 SEM 图及能谱图

图 3(d)为铝基体的 EDS 能谱,可以看出,由于经过固溶处理,使得镓元素在铝基体中的固溶量较大,基体主要由 Al、Mg 和 Ga 元素组成,其中 Fe 为杂质元素。

2.3 腐蚀行为分析

图 4 为热处理前后所制备铝合金与水反应的 SEM 图,热处理样品为 500 °C 固溶 3 h. 图 4(a)为所制备铸态铝合金样品于室温条件下在自来水中与水反应 10 sec 后,不去除反应产物的合金表面 SEM 图,可以看出,合金表面分布着骨骼状亮白色

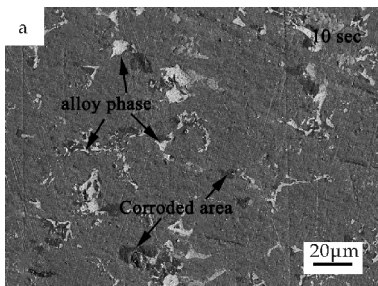
合金相,少量合金相发生聚集,深灰色区域为被水腐蚀区域,与水反应 10 sec 后,合金表面仅有少量的区域被激活与水反应,如图中箭头所指.这是因为反应时间较短,且反应所处的温度较低而不足以产生更多的激活点.

图 4(b)为反应 30 sec 后合金表面的 SEM 图,可以看出,随着反应时间的延长,反应区域逐渐沿着合金基体表面扩展,其中以合金相富集区域铝-水反应较为剧烈,腐蚀面积较大,同时有更多激活点产生.

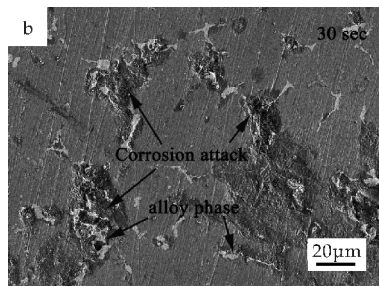
图 4(c)为经 500 °C 固溶 3 h 样品与水在室温下反应 10 sec 后,去除反应产物的 SEM 图,可以看出,该合金与水的反应优先起源于与合金相接触的基体,并且在此条件下体积较大的合金相更易于充当铝-水反应的激活点,较小的合金相并未引起铝-水的腐蚀反应.还可以看出,此时金属铝与水腐蚀反应总是伴随着合金相而产生.

图 4(d)为经 500 °C 固溶 3 h 样品与水反应 30 sec 后合金表面的 SEM 图,可以看出,随着反应时间的延长,更多的合金相充当激活点引起铝-水腐蚀反应,并且之前形成的腐蚀区域逐渐沿着合金基体扩展.

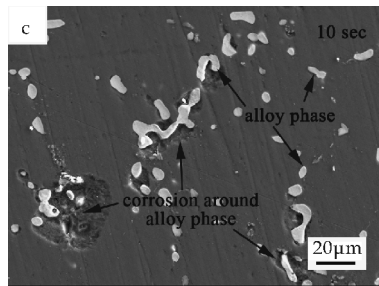
对比图 4(a)和图 4(c)可看出,热处理前后引起该合金与水反应的激活方式变化不大,激活点较容易在合金相富集的区域形成,主要是在这些区域合金相与基体接触面积较大的缘故;对比图 4(b)和图 4(d)可看出,未经过热处理的样品在该阶段腐蚀区域沿其基体扩展面积更大,且扩展与合金相形状有较大关系,相比之下,经 500 °C 固溶 3 h 的样品,其腐蚀区域沿基体平面扩展较小,在基体与合金相之间形成了较深腐蚀坑,且有的合金相已经脱落仅留下腐蚀坑.此即当在一定温度下与水连续反应时,经 500 °C 固溶 3 h 样品在开始阶段反应较为缓慢的原因.



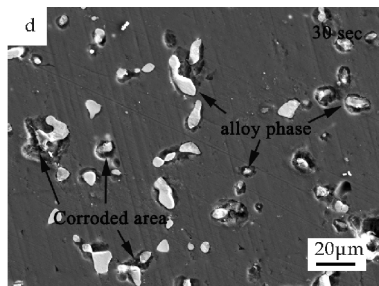
(a) 铸态样品与水反应 10 sec 的 SEM 图



(b) 铸态样品与水反应 30 sec 的 SEM 图



(c) 经 500 °C 固溶 3 h 样品与水反应 10 sec 的 SEM 图



(d) 经 500 °C 固溶 3 h 样品与水反应 30 sec 的 SEM 图

图 4 热处理前后腐蚀在基体扩展的 SEM 图

2.4 铝-水反应的腐蚀机理分析

图 5 为经 500 °C 固溶 6 h 样品与水在不同温度下反应产物的 XRD 图谱. 由图 5 可以看出,反应温度对铝-水反应的反应产物组成没有影响. 反应产物主要包括 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $AlO(OH)$ 和 $AlOOH$, 这和前人的研究结果^[17-19] 相似. 此外,还有少量的铝被检测到,即在该条件下样品中的铝并没有被完全消耗. 在 Ilyukhina A. V 等^[19] 的研究中,当镓添加量为 10 wt% 时,反应产物中没有检测到镓存在;同样,在 Hu X. Y 等^[20] 的研究中,反应体系和产物中没有发现锡及其化合物,故认为只有铝参加该合金与水的反应,锡作为催化剂. 本文实验中铜添加量相对较少.

金属铝因在其表面易生成致密的氧化膜而被钝化. 一旦该氧化膜被去除,铝与水的反应又可连续进行. 合金元素分布及合金相组成、形貌在该合金与水反应的激活及整个过程中具有十分重要的作用. 热处理可以有效改变晶粒大小、合金元素的

分布以及合金相组成、形状和大小等,且通过间接改变基体与合金相的接触面积而影响铝在水中的腐蚀。Wang W 等^[15]提高淬火温度减少了铜和锡在铝晶粒内含量,其研究表明 Al-Ga-In-Sn 在 500 °C 固溶 1 h 延长了其与水反应的起止时间,在 350 °C 固溶 1 h 提高了其与水反应速率。合金相的形状和数量是其与水反应速率的重要影响因素,基于其提出的反应机理,更少的铝被合金相覆盖是铝-水反应减小的原因;Villars P 等^[21]通过快速冷却减少了合金元素在晶界的分布,细化了铝晶粒,减缓了铝-水反应。

在纯铝中加入合金元素可以显著提高金属铝与水的反应活性^[22-25]。合金元素及相互间形成的化合物与铝基体间有较高的电位差,其在铝基体中形成的大量微电池加速了铝的电化学腐蚀从而促进了金属铝的降解。合金元素镓、铜的激活作用为破坏铝表面的保护性氧化膜促使反应持续进行^[4,19]。此外,液态的 Ga-In-Sn 可以防止铝被氧化,使其连续与水反应^[26]。锡与铝为二元共晶合金,结晶过程中形成片层结构,成为反应的起点,且易于形成不连续的氧化铝膜,有助于反应进行^[20]。

金属镓在铝中具有较大的固溶量。经固溶处理后,其在铝基体中固溶量增大,据报道镓在金属铝中具有类汞的作用^[23,24,27],镓呈现为液态从而覆盖在铝的表面,使铝不易被氧化。这样就使得钝化的铝比较容易且连续与水反应。另据研究,被液态镓共晶如 Ga-In、Ga-In-Sn-Zn 等包覆的铝在与水反应时,比纯镓具有更高的活性^[24,27]。结合生成产物,由此推断发生了下列两个方程^[28]:



反应最初在合金相与基体接触的区域发生,随后沿着基体表面扩展。

3 结论

通过铸造合金化法制备出了在较高温度下可以与水连续反应的可降解铝合金材料。

(1)所制备铝合金样品主要由铝基体和 Mg_2Sn 合金相组成,经 500 °C 固溶 3 h+170 °C 时效 10 h 处理后,产生了新的合金相 GaMg_2 。

(2)经热处理后,合金相形状由骨骼状变成棒状或哑铃状,最后呈圆形或椭圆形。由于在热处理过程中,原子扩散加快,合金相发生分解、固溶,合金相体积逐渐减少。

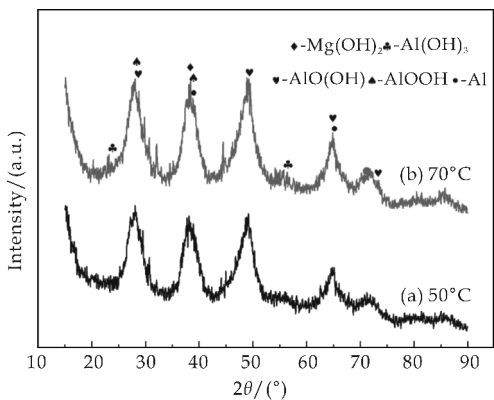


图 5 经 500 °C 固溶 6 h 样品在不同温度下 (50 °C、70 °C) 与水反应产物的 XRD 图谱

(3)由于热处理过程中合金元素重新分布,经 500 °C 固溶 3 h 样品较铸态样品更易激活与水反应,但其腐蚀在其表面扩展较慢。

(4)所制备样品与水反应降解时,首先在合金相与基体的界面处形成点蚀,随后逐步扩展。

参考文献

- [1] Wang H. Z., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., et al. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys[J]. *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2009, 13(4): 845-853.
- [2] 陈 勇, 王海龙. Cr_{12} 钢真空热处理工艺研究[J]. *热加工工艺*, 2008, 37(4): 77-81.
- [3] Huang C. C., Song T. L. Rough set approach to case-based reasoning application[J]. *Expert Systems*, 2004, 26(3): 370-380.
- [4] Wang W., Chen D. M., Yang K. Investigation on microstructure and hydrogen generation performance of Al-rich alloys[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35(21): 12 011-12 119.
- [5] Fan M. Q., Sun L. X., Xu F. Study of the controllable reactivity of aluminum alloys and their promising application for hydrogen generation[J]. *Energy Convers Manage*, 2010, 51(3): 594-599.
- [6] Fan M. Q., Xu F., Sun L. X. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32(14): 2809-2 815.
- [7] Flamini D. O., Saidman S. B., Bessone J. B. Aluminium activation produced by gallium[J]. *Corros Sci*, 2006, 48(6): 1 413-1 425.
- [8] Parmuzina A. V., Kravchenko O. V., Bulychev B. M., et al. Oxidation of activated aluminum with water as a method for hydrogen generation[J]. *Russ Chem Bull*, 2009, 58(3): 493-498.
- [9] Parmuzina A. V., Kravchenko O. V. Activation of aluminum metal to evolve hydrogen from water[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33(12): 3 073-3 076.
- [10] Wen J. B., He J. G., Lu X. W. Influence of silicon on the corrosion behavior of Al-Zn-In-Mg-Ti sacrificial anode

[J]. Corros Sci, 2011, 53(11): 3 861-3 865.

[11] Saidman S. B, Bessone J. B. Corrosion of an Al-Zn-In alloy in chloride media[J]. Corros Sci, 2002, 44(10): 2 171-2 182.

[12] Wen W. B, Ma J. L. Analysis of electrochemical noise and physical model of corrosion process of Al-Zn-In series alloys in NaCl solutions[J]. Mater Sci Tech-lond, 2012, 28(7): 804-807.

[13] 祁洪飞, 梁广川, 李国禄, 等. 均匀化退火对铝合金阳极活化性能的影响[J]. 材料工程, 2005(10): 27-30.

[14] 张林森, 王双元, 王 为, 等. 热处理对铝合金电极性能的影响[J]. 电源技术研究与设计, 2006, 30(12): 1 000-1 002.

[15] Wang W, Zhao X. M, Chen D. M, et al. Insight into the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloy with water[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(3): 2 187-2 194.

[16] Tan J, Walmsley J. C, Nordmark H. D, et al. Surface segregation of tin by heat treatment of dilute aluminium-tin alloys[J]. Corros Sci, 2013, 68: 204-213.

[17] Dupiano P, Stamatis D, Dreizin L. E. Hydrogen production by reacting water with mechanically milled composite aluminum-metal oxide powders[J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(8): 4 781-4 791.

[18] Czech E, Troczynski T. Hydrogen generation through massive corrosion of deformed aluminum in water[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(3): 1 029-1 037.

[19] Ilyukhina A. V, Kravchenko O. V, Bulychev B. M, et al. Mechano-chemical activation of aluminum with gallams for hydrogen evolution from water[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(5): 1 905-1 910.

[20] Hu X. Y, Zhu G. Z, Zhang Y. J, et al. Hydrogen generation through rolling using Al-Sn alloy[J]. Int J Hydrogen Energy 2012, 37(15): 11 012-11 020.

[21] Villars P, Prince A, Okamoto H. Al-In-Sn phase diagram. in: Handbook of ternary alloy phase diagrams [M]. Materials Park, OH: ASM International, 1995.

[22] Kozin L. F, Sarmurzina R. G. Studies on water reaction rate and microstructure of aluminum-gallium alloys[J]. Russ J Appl Chem, 1981, 54(3): 2 176-2 182.

[23] Kravchenko O. V, Semenenko K. N, Bulychev B. M, et al. Activation of aluminum metal and its reaction with water[J]. J Alloys Compd, 2005, 397(1-2): 58-62.

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

[25] Trenikhin M. V, Kozlov A. G, Nizovskii A. I, et al. Activated aluminum: Features of production and application in the synthesis of catalysts for petrochemistry and oil processing[J]. Russ J Gen Chem, 2007, 77(12): 2 320-2 327.

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

[27] Ilyukhina A. V, Ilyukhin A. S, Shkolnikov E. I. Hydrogen generation from water by means of activated aluminum[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(21): 16 382-16 387.

[28] Huang X. N, Lv C. J, Wang Y, et al. Hydrogen generation from hydrolysis of aluminum/graphite composites with a core-shell structure[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(9): 7 457-7463.

(上接第 22 页)

度等可以满足服装革的要求,而且鞣制皮革的弹性、丰满性好。当 Cr_2O_3 和 GO 用量分别为 1.0% 和 0.020% 时,皮革收缩温度最大可达到 106.6℃,鞣制皮革的抗张强度、撕裂强度等力学性能与铬鞣革相当。

(3) 研究表明,在 GO 作用下, Cr_2O_3 的吸收率均超过了 98%。GO 与铬鞣剂配合使用,可提高所制皮革的收缩温度及力学性能,可显著减少铬鞣剂的用量,提高铬鞣剂的吸收率,减少铬鞣剂的污染。

参考文献

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

[2] 马春彦, 金 勇, 曹志峰. 铬污染治理技术的研究进展[J]. 西部皮革, 2011, 33(14): 52-56.

[3] 范浩军, 何 强. 纳米 SiO_2 鞣革方法和鞣性的研究[J]. 中国皮革, 2004, 33(21): 37-42.

[4] 马建中, 陈新江. 蒙脱土纳米复合材料的制备及应用研究[J]. 中国皮革, 2002, 31(21): 14-19.

[5] 孙友昌, 马建中, 鲍 艳, 等. 碳纳米管改性铬鞣剂鞣革性能的研究[J]. 中国皮革, 2010, 39(21): 18-29.

[6] 黄 婕, 李 超, 杨俊和. 纳滤膜处理含铬废水溶液的研究[J]. 化学工程, 2013, 41(5): 64-68.

[7] Singh V, Joung D, Zhai L, et al. Graphene based materials: Past, present and future[J]. Progress in Materials Science, 2011, 56: 1 178-1 271.

[8] He H, Klinowski J, Forster M, et al. A new structural model for graphite oxide[J]. Chemical Physics Letters, 1998, 287: 53-56.

[9] Lerf A, He H, Forster M, et al. Structure of graphite oxide revisited[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(23): 4 477-4 482.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0040-04

六方氮化硼纳米片的制备

李军奇, 周 健, 郝红娟, 崔明明

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用两种方法制备了具有一定层数、比表面积较大的氮化硼纳米片. 其中,一种是以硼酸(H_3BO_3)和尿素(H_2NCONH_2)为主要原料通过高温反应而制备;另一种是以氮化硼(BN)粉末为原料通过化学剥离法而制备. 采用 XRD、Raman、SEM、TEM 测试对产物的结晶度、形貌及尺寸做了分析. 结果表明:高温反应制备的氮化硼纳米片结晶性较差,直径大小约 $2\text{ }\mu\text{m}$,厚度约 2 nm ;化学剥离法得到的氮化硼纳米片结晶性较好,直径约 80 nm ,厚度 $4\sim 5\text{ nm}$.

关键词:六方氮化硼; 高温反应; 化学剥离法

中图分类号:O64

文献标志码: A

Preparation of hexagonal boron nitride nanosheet

LI Jun-qi, Zhou Jian, HAO Hong-juan, CUI Ming-ming

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

Abstract: A certain layer, specific surface area and large pieces of boron nitride nanosheets were successfully fabricated through two simple methods. The first one is fabricated through pyroreaction by using H_3BO_3 as the source of the boron and H_2NCONH_2 as the source of the nitrid, the second method was successfully fabricated through chemical exfoliation by using the boron nitride powder. The crystallinity, morphology and size of the sample were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), Raman, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The results showed that the crystalline of boron nitride nanosheets is poor, the diameter is about $2\text{ }\mu\text{m}$ and the thickness is about 2 nm , which was fabricated by pyroreaction. The boron nitride nanosheets has been successfully fabricated by chemical exfoliation which has high crystalline, the diameter is 80 nm , the thickness is about $4\sim 5\text{ nm}$.

Key words: hexagonal boron nitride; pyroreaction; chemical exfoliation

0 引言

氮化硼为 III-V 族化合物. 由于硼原子和氮原子结合成键的不同杂化方式,会形成多种异构氮化硼晶体,主要有四种不同的异构结构:六角氮化硼

(h-BN)、菱形结构氮化硼(r-BN)、立方氮化硼(c-BN)和纤锌矿结构氮化硼(w-BN)^[1]. 氮化硼中较常见的结构为 h-BN 和 c-BN.

其中, h-BN 具有类似石墨的层状结构,其颜色呈象牙白色,故有“白石墨”之称, h-BN 在常压环境

* 收稿日期:2015-10-10

基金项目:陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201202)

作者简介:李军奇(1978—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:环境催化材料

是稳定相。每一层由 B 原子、N 原子交替排列成环状六角形,这些六角形原子层沿 C 轴方向按 AB-ABAB 方式排列。层内原子之间以很强的共价键结合起来,层间则以范德华力结合,结合力比较弱,使层与层之间容易滑动。

随着二维单原子层平面结构石墨片(Graphene)的成功制备^[2],改变了人们关于单层或基层二维晶体是不存在的认识^[3-10]。六方氮化硼与石墨的结构和成键属性有类似性,在石墨烯被制备之后不久的 2005 年,人们采用微机械剥离法成功地制备出了单层六方氮化硼纳米片^[11]。随后,通过其它方法亦成功地制备出了六方氮化硼纳米片。

h-BN 是优良的宽带隙半导体,具有很多优异性能,类似石墨结构^[12-14]的层间弱相互作用使其在固态润滑剂方面有着很好的应用;耐高温、良好的绝缘性和化学稳定性使其在严苛环境下的应用前景非常广阔。因此,在陶瓷、催化、电工、储能、润滑剂等领域具有潜在的应用价值。

氮化硼纳米片的制备方法有很多:机械剥离法、通过激光蚀刻开多层氮化硼纳米管法、超声法、固相反应合成法、化学气相沉积法、离子液热法和化学溶剂剥离法。但上述方法具有很多局限性,不利于氮化硼纳米片大规模地制备和应用。比如,产率较低、氮化硼纳米片尺寸较小、反应条件苛刻,以及实验成本昂贵等。因此,为提高产率及得到更薄的纳米片,本文以硼酸和尿素为原料通过高温反应和以氮化硼粉末为原料利用化学剥离法等两种方法,分别制备了氮化硼纳米片。并研究了两种方法制备氮化硼纳米片的晶体结构、形貌、直径大小及厚度。

1 实验部分

1.1 实验药品

硼酸(H_3BO_3 , $\geq 99.5\%$,天津市天力化学试剂有限公司);尿素(H_2NCONH_2 , $\geq 99.0\%$,天津市福晨化学试剂厂);稀盐酸(10%);无水乙醇(EtOH , 99.7%,天津市河东区红岩试剂厂);实验中所用水均为去离子水;六方氮化硼(h-BN, 纯度 99.5%,天津阿法埃莎化学有限公司);其它药品包括高锰酸钾(KMnO_4)、双氧水(H_2O_2)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、硫酸(H_2SO_4)均购自国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯。

1.2 高温反应制备氮化硼纳米片

称取 0.3 g 硼酸放入烧杯,向烧杯中加入 50 mL 去离子水,搅拌均匀得到透明溶液。将烧杯放入到设定温度的水浴锅中搅拌,称取 6.9 g 尿素加

入到上述溶液中,持续搅拌至均匀,将烧杯放入设定温度为 60 °C 的烘箱干燥 12 h 得到白色粉末,再将白色粉末转移到坩埚中,在氮气气氛的气氛炉中 900 °C 保温 5 h,得到热解产物。将得到的热解产物用稀盐酸和无水乙醇交替离心洗涤 6 次,将洗涤好的样品在 60 °C 下干燥 12 h,得到白色粉末即为六方氮化硼纳米片样品。

1.3 化学剥离法制备氮化硼纳米片

称取 1 g 氮化硼粉末放入 500 mL 烧杯中,再量取 25 mL 浓硫酸与氮化硼粉末混合搅拌。将烧杯放入冰水浴中,称取 0.5 g 高锰酸钾缓慢地加入到氮化硼和浓硫酸的混合体系中反应 12 h,反应过程中持续搅拌;随后,向反应体系中滴加 10 mL 双氧水,将反应后所得悬浮液在 3 000 rpm 条件下离心 10 min,去除大块未被剥离的氮化硼粉末。将上层液体用微孔抽滤,再用去离子水洗涤,直到滤液 pH 值成中性;最后,把滤纸上所得产品放入真空干燥箱,在 60 °C 条件下干燥 24 h 即得到氮化硼纳米片。

1.4 样品的分析与表征

使用日本 Rigaku 公司的 D/Max-2200 PC 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)对样品的物相和结晶度等进行分析。Cu K α 辐射, $\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$,管压 40 kV,管流 40 mA,狭缝 DS、RS 和 SS 分别为 1 °、0.3 mm 和 1 °。

使用英国-Renishaw-显微共焦激光拉曼光谱仪(Raman, 光谱分辨率:全谱段 $\leq 2\ \text{cm}^{-1}$)对样品的结晶度和物相进一步确认。

采用 S-4800 型日立扫描电子显微镜(Scanning Electronic Microscopy, SEM)和 JEM-3010A 型透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)观察产物的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 高温反应制备氮化硼纳米片

采用高温反应制备出了氮化硼纳米片,其反应原理如下:



分别利用硼酸(HBO_3)为硼源和尿素($\text{HN}_2\text{CON}_2\text{H}$)为氮源,在高温反应中制备氮化硼纳米片;当气氛炉温度达到 160 °C 时,体系中的尿素发生分解产生 NH_3 (见反应(1)所示);温度继续升高到 180 °C 时,体系中硼酸发生分解生成 B_2O_3 (见反应(2)所示);当温度继续升高时, NH_3 和

B₂O₃ 发生反应生成氮化硼纳米片(见反应(3)所示).

2.1.1 高温反应制备氮化硼纳米片的 XRD 分析

图 1 为六方氮化硼纳米片的 XRD 衍射图谱. 图 1 中六方氮化硼纳米片所有的衍射峰与标准卡片相对应, 样品在衍射角 $2\theta=25.2^\circ$ 、 42.1° 、 44.5° 分别对应氮化硼的(002)、(100)、(101)晶面. 这说明实验得到的是氮化硼. 从制得的氮化硼纳米片的 XRD 图中可看到半高宽较大, 可推断是由于制得的样品结晶度比较差. 而结晶度较差的原因可能是制备样品过程中的保温温度(900°C)较低.

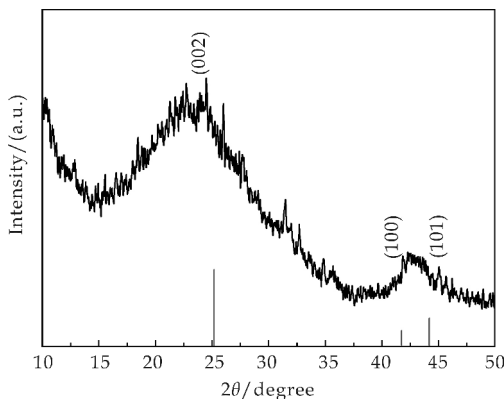


图 1 氮化硼纳米片的 XRD 图

2.1.2 高温反应制备氮化硼样品的 Raman 分析

图 2 是制备的氮化硼样品的拉曼光谱. 从图 2 可以看出, 氮化硼样品的特征峰集中在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处, 这是六方氮化硼的高频 E_{2g} 振动模型, 说明制得的样品是六方相氮化硼纳米片, 它与文献[15]报道的块状氮化硼的 E_{2g} 振动模型相比发生了红移. 其原因可能是制备的六方氮化硼纳米片的晶粒尺寸较小且结晶度较差. 半高宽比较大以及 E_{2g} 振动模型发生红移, 说明制备的氮化硼纳米片片层较薄, 且可以推断出制得的六方氮化硼样品的晶粒尺寸较小而且结晶度较差, 与 XRD 测试结果相符.

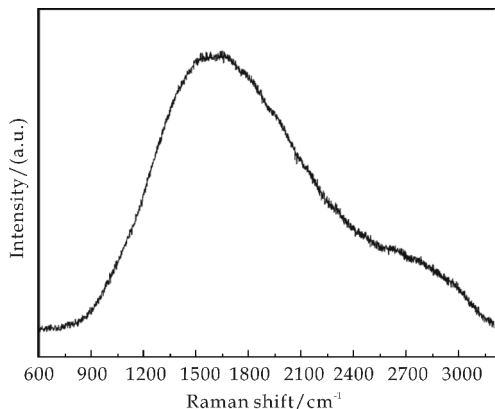
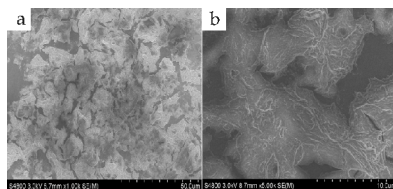


图 2 六方氮化硼纳米片的 Raman 图

2.1.3 高温反应制备氮化硼纳米片的 SEM 分析

图 3 是实验制得的六方氮化硼纳米片的 SEM 图. 从图 3 可以看出, 制得的氮化硼是层片状结构, 具有光滑的表面, 发生了团聚. 在片层的边缘具有明显的褶皱, 这可能是在制备氮化硼纳米片的过程中形成了氮化硼纳米管的中间体.

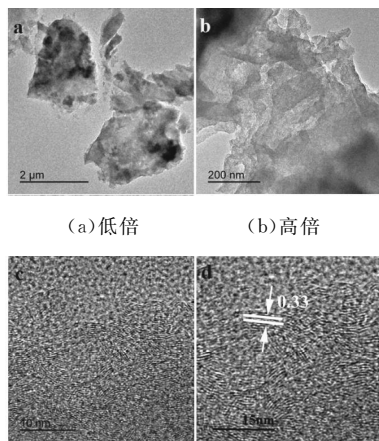


(a) 低倍 (b) 高倍

图 3 h-BN 纳米片的 SEM 图

2.1.4 高温反应制备氮化硼纳米片的 TEM 分析

图 4 是六方氮化硼纳米片样品的 TEM 图. 从图 4 可以看出, 制得的六方氮化硼纳米片为层片状, 表面光滑, 边缘发生了一定的卷曲, 与 SEM 图相符. 由图 4(a)可看出, 氮化硼纳米片的形状不规则, 发生了一定的团聚, 直径约为 $2\text{ }\mu\text{m}$; 由图 4(b)可看出, 氮化硼纳米片较薄, 厚度约为 2 nm ; 由图 4(c)可以清楚地看到氮化硼纳米片的晶格条纹, 厚度有 6~8 个硼、氮二维单原子层; 由图 4(d)中测得的晶格条纹间距为 0.33 nm , 对应六方氮化硼的(002)晶面, 这说明制得的六方氮化硼(002)面暴露较多, 反映在 XRD 上是其衍射峰在(002)晶面比其它要强一些, 这和前述的 XRD 分析结果一致.

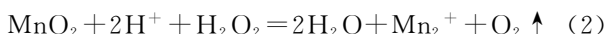


(c)、(d)对应的 HRTEM 图.

图 4 六方氮化硼纳米片的 TEM 图谱

2.2 化学剥离法制备氮化硼纳米片

采用化学剥离法制备氮化硼纳米片, 其机理如下:

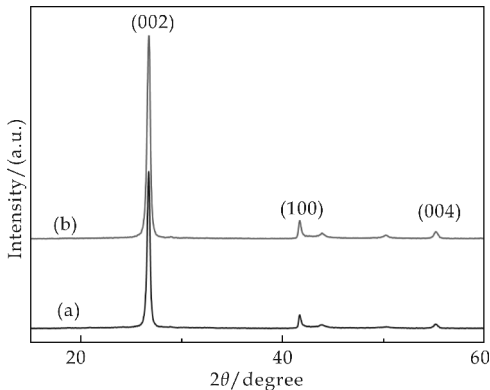


利用 H₂SO₄、K₂MnO₄ 和 H₂O₂ 可以成功地

把六方氮化硼粉末剥离成纳米片,其剥离机理主要包括以下步骤:首先,氮化硼与浓 H_2SO_4 混合后 H^+ 进入到氮化硼层间,之后加入 K_2MnO_4 在体系中会生成 MnO_2 粒子(见反应(1)所示); MnO_2 也会进入氮化硼层间,使得层间距增大,另外 MnO_2 粒子还会阻止氮化硼纳米片的团聚,有利于氮化硼纳米片的形成;最后,加入 H_2O_2 除去 MnO_2 粒子并有 O_2 释放出来(见反应(2)所示),释放出来的氧气对剥离起到促进作用,有助于氮化硼纳米片分离,从而最终得到氮化硼纳米片。

2.2.1 化学剥离法制备氮化硼纳米片的 XRD 分析

从图 5 可以看出,氮化硼纳米片和氮化硼粉末的 XRD 图与标准卡片的(002)、(100)和(004)晶面相符。得到的氮化硼纳米片结晶度良好,没有破坏原本的六方晶型,也没有其它杂质产生。与氮化硼粉末相比,氮化硼纳米片的(002)晶面衍射峰强度有所增强,说明氮化硼纳米片的(002)晶面剥离较明显。



a:氮化硼纳米片;b:氮化硼粉末

图 5 氮化硼纳米片和氮化硼粉末的 XRD 图

2.2.2 化学剥离法制备氮化硼纳米片的 SEM 分析

图 6 是化学剥离法制备的六方氮化硼纳米片的 SEM 图。从图 6 可以看出,制备的氮化硼为片层状,发生了团聚,表面光滑,纳米片的直径约为 80 nm,厚度为 4~5 nm。

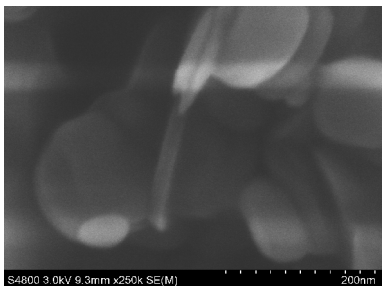


图 6 氮化硼纳米片的 SEM 图

3 结论

以硼酸为硼源和以尿素为氮源,在 900 $^{\circ}\text{C}$ 、 N_2 气氛下采用高温反应成功制备出了六方氮化硼纳米片,其制得的六方氮化硼纳米片结晶度较差,表面光滑,部分区域有褶皱,纳米片的直径约为 1~2 μm ,厚度为 2 nm;通过化学剥离法将氮化硼粉末剥离,制备出了结晶度较好、直径约为 80 nm、厚度为 4~5 nm 的氮化硼纳米片。

参考文献

[1] P J Gielise, S Mitra, J N Plerd. Lattice infrared spectra of boron nitride and boron morphology sphide[J]. Chem. Rev, 2012, 22(3): 856-861.

[2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 13(6): 666-669.

[3] R Z Ma, Y Ban, H W Zhu, et al. Hydrogen uptake in boron nitride nanotubes at room temperature[J]. J. Am. Chem. Soc, 2002, 124(12): 7 672-7 673.

[4] Y Chen, J Fitz Gerald, J S Williams, et al. Synthesis of boron nitride nanotubes at low temperatures using reactive ball milling[J]. Chem. Phys. Lett, 2009, 299(9): 260-264.

[5] G. L. Wood, J. F. Janik, M. Z. Visi, et al. New borate precursors for boron nitride powder synthesis[J]. Chem. Mater, 2005, 2(23): 55-59.

[6] 李松林, 刘 赓, 崔建民, 等. 高容量储氢材料的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(4): 67-70.

[7] A L David, F J Jerzy, K D Abhaya, et al. Boron nitride fibers processed from poly solutions[J]. Chem. Mater, 1992, 4(1): 17-19.

[8] T P Robert, K N Chaitanya. Synthetic routes to boron nitride[J]. Chem. Rev, 1990, 90(3): 73-91.

[9] 赵 波, 韩文峰, 霍 超, 等. 作为催化剂载体的活性炭[J]. 化学通报, 2004, 67(2): 19-23.

[10] A L Chih, C S Wu, J W Pan, et al. Characterization of boron nitrid supported Pt catalysts for the deep oxidation of benzene[J]. Journal of Catalysis, 2002, 210(4): 39-45.

[11] R. T. Baker. Factors controlling the mode by which a catalyst operates in the graphite-oxygen reaction[J]. Carbon, 1986, 24(23): 715-717.

[12] N Rajan, J Gottlieb, K D Abhaya, et al. Structural properties of hexagonal boron nitride[J]. Model and Simulation in Materials Science and Engineering, 2006, 14(5): 80-92.

[13] N Qin, L Lindsley, T P Robert, et al. Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18(97): 12-15.

[14] C Zhi, C Tang, M Mitome. Deformation-driven electrical transport of individual boron nitride nanotubes[J]. Nano Letter, 2007, 7(3): 632-637.

[15] J. Yu, L. Qin, Y. Hao, et al. Thermal conductivity of a polymer composite[J]. ACS Nano, 2010, 4(2): 414-422.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0044-04

高岭土改性聚乳酸基复合材料的制备及性能

樊国栋, 刘钰维, 管园园, 王丽娜

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以丙交酯为原料、以丁二酸酐为亲水改性剂,共聚合成了较低分子量的端羧基聚乳酸 P(LA/SA)预聚体;再以二甲亚砆复合改性的高岭土为层状主体、以 P(LA/SA)为插入客体、以二噁唑啉(1,3-PBO)为扩链剂,采用原位聚合法合成了高岭土改性聚乳酸基复合材料.使用 GPC、FT-IR、DSC、SEM 等测试手段对改性聚乳酸和复合改性材料的性能及结构进行了表征. FT-IR 数据表明 1,3-PBO 对端羧基聚乳酸成功扩链生成了目标产物 PLEA;SEM 形貌表征结果表明 PLEA 与高岭土形成了插层复合材料.最终确定当 $m(\text{P(LA/SA)}) : m(\text{高岭土/二甲亚砆})$ 为 1.2、聚合温度为 160 ℃、反应时间为 12 h 时,其合成的高岭土/PLEA 复合材料的性能得到了明显提升,经过高岭土改性的高岭土/PLEA 复合材料的耐热性亦得到了提高.

关键词:高岭土; 纳米复合材料; 聚酰胺酯; 聚乳酸

中图分类号:TQ326.9 **文献标志码:**A

Preparation and properties of polylactide composite modified by kaolin

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

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

Abstract: Firstly, the low molecular weight polylactic acid P(LA/SA) was synthesized via lactide as the raw material and succinic anhydride as the hydrophilic modification. Then, the kaolin modified polylactic acid based composite material was prepared by 2-oxazoline (1,3-PBO) as a chain extender with dimethyl sulfoxide composite modified kaolin as the main body in the stratified and P(LA/SA) as the object of insert by using in situ polymerization. The structure were characterized by FT-IR and the properties were investigated by GPC, DSC, SEM. The FT-IR result show that 1,3-PBO successful chain terminal carboxyl group of polylactic acid to generate the target product PLEA. The SEM result show that PLEA with kaolin intercalated composite material. Finally confirmed that when the ratio of the $m(\text{P(LA/SA)}) : m(\text{Kaolin/dimethyl sulfoxide})$ is 1.2, the polymerization temperature is 160 ℃, the reaction time is 12 h, the kaolin/PLEA composites performance is improved obviously, after the kaolin modified kaolin/PLEA complex heat resistance was improved, enhanced toughness.

Key words: kaolin; nanocomposites; polyesteramide; polylactide

* 收稿日期:2015-09-04

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

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

0 引言

纳米复合材料的制备方法主要有溶胶-凝胶法、复合醇盐法、微乳液法、沉积法与等离子体法、分子及离子插层法^[1-3]。近年来,插层法制备纳米复合材料已成为研究热点之一。插层作用是指某些物质(原子、分子或离子)进入层状固体层间缝隙的可逆插入反应,通常称层状固体为主体,被插入的物质为客体,由此形成的化合物称为插层复合物^[4-6]。

高岭土和蒙脱土都属于层状硅酸盐,两者都是层状结构,是可用插层复合法制备聚合物/层状硅酸盐(简称 PLS)纳米复合材料的理想矿物^[7]。然而,高岭土与蒙脱土虽然都是层状粘土矿物^[8],但对其研究的程度却存在着很大差异^[9]。闵明华等^[10]以双官能团有机化改性纳米蒙脱土为改性添加剂,采用熔融纺丝工艺制备出了渔用改性聚乳酸(PLA)纤维;唐冬秀等^[11]研究了用钛酸酯偶联剂改性高岭土对橡胶的补强作用;黄国强等^[12]采用高温煅烧和硅烷偶联剂改性方法获得了活性高岭土,并将改性高岭土与 NBR、PVC 和氯化聚乙烯(CPE)进行共混试验。其结果表明,适量的活性高岭土不仅具有填充性能,而且能与 NBR 复合增韧增强 PVC/CPE 体系,从而改善其加工性能。以蒙脱土为无机相的纳米复合材料已经部分实现了工业化生产,对其结构与性能的关系也进行了深入研究探索。相比起来,以高岭土为无机相的纳米复合材料的报道却至今仍较少^[13]。

在过去的几十年里,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料已成为一个研究的热门领域。不同于传统复合材料,这种复合材料通常为纳米尺度,在其内部各组分的协同作用下会产生一些母体所不具备的特殊性能^[14]。这种纳米复合材料的制备是探索高性能复合材料的一条重要途径,是材料科学领域研究的一个热点,已经引起了人们的广泛关注。

国内外高岭土/有机插层复合材料研究的重点主要集中在插层剂、缩短插层时间、改进插层方法、插层复合物的结构和性能等方面^[15]。国外文献对插层方法、插层制备工艺没有介绍,而国内研究又较少,依然处于试验和探索阶段^[16]。我国是高岭土出产大国,要打破低价出口优质高岭土的局面,就必须进行深加工和功能材料的应用开发。聚乳酸/层状硅酸盐纳米复合材料很有希望在光学、电子学、机械、包装材料等领域取得广泛的应用^[17]。

在挠曲性聚合物(或其单体)中溶解刚直棒状聚合物分子单体,然后就地聚合生成的刚棒聚合物

分子均匀地分散在分子基体中而形成原位分子复合材料的这种方法,被称为原位聚合法。本实验采用原位聚合法制备了高岭土/PLEA(聚酰胺酯)纳米复合材料^[18-20]。首先,以丙交酯为原料、以丁二酸酐为亲水改性剂,共聚合成了较小分子量的端羧基聚乳酸 P(LA/SA)预聚体;再以二甲亚砜复合改性的高岭土为层状主体、以二噁唑啉(1,3-PBO)为扩链剂,原位扩链 P(LA/SA)形成 PLEA 插入改性后的高岭土片层之间,从而合成了高岭土改性聚乳酸基复合材料。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

D,L-丙交酯,分析纯,东京化成工业株式会社;2,2-(1,3-亚苯基)-二噁唑啉(1,3-PBO),分析纯,武汉远成集团;辛酸亚锡,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丁二酸酐,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;高岭土,山西金洋煅烧高岭土有限公司。

1.2 仪器与设备

凝胶渗透色谱,TDA302 型,Malvern 公司;傅立叶红外光谱仪,VECTOR-22 型,德国 Bruker 公司;示差扫描量热分析仪,DSC-204 型,德国 Netzsch 公司;扫描电子显微镜(SEM),S-4800 型,日本 Hitachi 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 端羧基聚乳酸 P(LA/SA)的制备

称取 3 g 丙交酯置于 100 mL 的三口烧瓶中,油浴加热,待丙交酯熔化后,加入 5% 的辛酸亚锡,在 0.096 MPa 压力条件下搅拌 1 h 后,按 $n(\text{丁二酸酐}):n(\text{丙交酯})=1:9.5$ 的摩尔比加入丁二酸酐,逐步升温法将温度升高到 160 ℃,反应 8 h,得到较低分子量的端羧基聚乳酸 P(LA/SA)。

1.3.2 高岭土/二甲亚砜插层复合物的制备

称取 20 g 高岭土置于 100 mL 的二甲亚砜和 20 mL 水的混合液中,室温下搅拌 12 h,抽滤,将所得到的复合物在 60 ℃ 的烘箱中烘干 24 h,得到改性的高岭土/二甲亚砜复合物。

1.3.3 PLEA/高岭土复合材料的制备

按 $n(\text{P(LA/SA)}):n(1,3\text{-PBO})=1:2.4$ 的摩尔比称取一定量的两者混合物于 100 mL 三口烧瓶中,然后加入一定量的高岭土/二甲亚砜复合物,在 0.098 MPa 条件下,一定温度减压原位扩链聚合 45 min,最后将样品完全干燥后保存。

按照上述方法不加高岭土/二甲亚砷复合物合成 PLEA 作为对比样品.

1.4 测试与表征

(1)P(LA/SA)、PLEA/高岭土相对分子质量以及分布的测定.

室温下,采用 Malvern 公司生产的 GPC(凝胶渗透色谱),以四氢呋喃作为溶剂和流动相、以聚苯乙烯为标样,进样量为 20 mg/mL,在流速 1 mL/min 下进行测定.

(2)FT-IR 分析

室温下,在玛瑙研钵中样品与溴化钾(KBr)粉末充分混合后压成薄片,在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内以扫描速率 200 cm⁻¹扫描测定.

(3)SEM 分析

样品喷金处理后,在加速电压 15 kV 下,观察分析颗粒形貌.

(4)DSC 分析

称取 8 mg 样品,在氮气保护下以 10 °C/min 的速率升温,在升温范围-20 °C~200 °C内测定.

2 结果与讨论

2.1 P(LA/SA)与高岭土/二甲亚砷复合物的质量比对 PLEA/高岭土复合材料 Mn、Mw 的影响

称取高岭土/二甲亚砷复合物四份,每份 2 g,分别放入四个 100 mL 的三口烧瓶中,按不同的质量比加入 P(LA/SA),按照前面所述的制备方法制备样品.制备的样品用 GPC 检测,其结果如表 1 所示.

从表 1 可以看出:随着 P(LA/SA)与高岭土/二甲亚砷复合物质量比的增大,复合材料的 Mn、Mw 均增加;当 P(LA/SA)与高岭土/二甲亚砷复合物质量比为 1.2 时,其分子量最大;继续增加两者质量比,则复合材料的 Mn、Mw 基本不变,这说明 P(LA/SA)的原位聚合度已经达到最大,继续增加两者比例已无明显效果.因此,合适的质量比为 m(P(LA/SA)):m(高岭土/二甲亚砷)=1.2.

表 1 P(LA/SA)与高岭土/二甲亚砷复合物的质量比对 PLEA/高岭土复合材料 Mn、Mw 的影响

$\frac{m(\text{P(LA/SA)})}{m(\text{高岭土/二甲亚砷})}$	M_n	M_w
0.8	52 100	76 520
1.0	61 750	87 900
1.2	69 200	92 100
1.4	69 210	92 090

2.2 原位聚合温度对 PLEA/高岭土复合材料 Mn、Mw 的影响

称取高岭土/二甲亚砷复合物四份,每份 2 g,分别放入四个 100 mL 的三口烧瓶中,按 P(LA/SA)与高岭土/二甲亚砷复合物质量比 1.2 加入 P(LA/SA),按照前面所述的制备方法采用不同的聚合温度制备样品.制备的样品用 GPC 检测,其反应温度对分子量的影响如表 2 所示.

从表 2 可以看出:温度变化对 Mn、Mw 有着显著的影响.当反应温度为 160 °C 时,PLEA/高岭土复合材料的分子量最大.温度低会导致反应不充分,聚酰胺酯分子不能均匀地插入到高岭土中;而温度高则会导致交联分散不均匀.

表 2 原位聚合温度对 PLEA/高岭土复合材料 Mn、Mw 的影响

聚合温度/°C	M_n	M_w
120	50 220	75 300
140	59 300	83 290
160	68 150	93 000
180	63 900	89 750

2.3 原位聚合时间对 PLEA/高岭土复合材料 Mn、Mw 的影响

称取高岭土/二甲亚砷复合物四份,每份 2 g,分别放入四个 100 mL 的三口烧瓶中,按 P(LA/SA)与高岭土/二甲亚砷复合物质量比 1.2 加入 P(LA/SA),于 160 °C 下按照前面所述的制备方法制备样品.选择不同的反应时间,制备的样品用 GPC 检测.其聚合时间对分子量的影响如表 3 所示.

从表 3 可以看出:聚合时间的变化对 Mn、Mw 有着显著的影响,当反应时间为 12 h 时分子量最大.反应时间短会导致反应不充分,分散不均匀;当反应时间长时,PLEA/高岭土复合材料会发生降解导致分散不均匀.

表 3 原位聚合时间对 PLEA/高岭土复合材料 Mn、Mw 的影响

聚合时间/h	M_n	M_w
8	55 200	75 200
10	60 300	82 500
12	72 000	89 850
14	67 550	85 300

2.4 FT-IR 分析

图 1 是高岭土与 PLEA/高岭土复合材料的红外图谱.红外光谱能够准确记录高岭土中各类基团振动带的位置和强度.在高岭土中,存在着两类羟基.它们所处的环境不同,一类羟基位于高岭土层状结构单元的内部(称为内羟基),受层间环境变化的影响较小.无论高岭土层间是否插入有机物质,其振动峰的位置(位于 3 728 cm⁻¹位置处)均不发

生变化,其振动强度也不会发生变化;另一类羟基位于高岭土层间表面,在红外光谱图上有三个峰,其伸缩振动吸收峰分别为 $3\,795\text{ cm}^{-1}$ 、 $3\,712\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,665\text{ cm}^{-1}$. 由于层表面羟基直接暴露于层间,容易受到层间环境变化的影响. 当 PLEA 分子插入高岭土层间后,就会对层表面羟基产生影响,使高岭土层表面羟基的振动峰的位置或强度发生一定程度的变化. 层表面 $3\,795\text{ cm}^{-1}$ 处的羟基由于受到 PLEA 大分子的影响,其振动强度发生较大变化,而 $3\,712\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,665\text{ cm}^{-1}$ 处的两个峰消失,在复合改性之后变为了 $3\,666\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,640\text{ cm}^{-1}$ 两个峰. 这些变化都说明高岭土层间受到了 PLEA 分子的影响,发生了化学作用.

对照高岭土与高岭土/PLEA 插层复合物的红外光谱图 1,可以发现:在后者的图谱中出现了 $1\,755\text{ cm}^{-1}$ 聚乳酸分子链中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰; $1\,230\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,185\text{ cm}^{-1}$ 两处均为 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰;这三个峰为聚乳酸的特征峰,说明聚乳酸与高岭土插层复合改性成功.

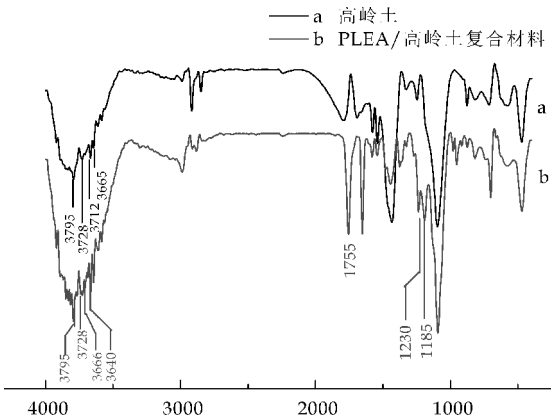


图 1 高岭土与 PLEA/高岭土复合材料的红外图谱

2.5 玻璃化转变温度分析

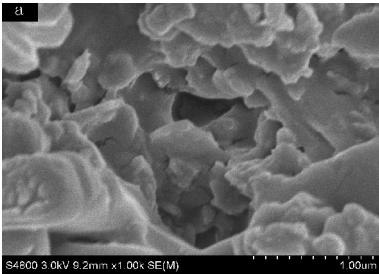
表 4 是聚合物玻璃化转变温度的分析表. 从表 4 可以看出:当加入一定量的高岭土后,原位扩链改性后的 PLEA 的玻璃化转变温度 T_g 由原来的 $\text{P}(\text{LA}/\text{SA})$ 的 $60.50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升高到 $78.30\text{ }^{\circ}\text{C}$,即所得 PLEA/高岭土插层复合物的 T_g 增大. 原因是扩链剂扩链 $\text{P}(\text{LA}/\text{SA})$ 后引入了苯环和酰胺基,再加上引入的改性高岭土,因而提高了复合材料的耐热性.

表 4 聚合物的玻璃化转变温度和结晶度

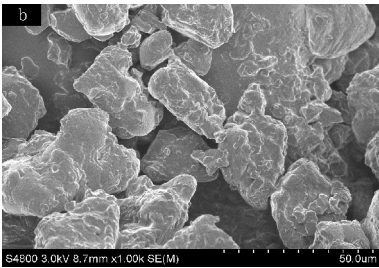
复合材料	结晶度/%	$T_g/^{\circ}\text{C}$
$\text{P}(\text{LA}/\text{SA})$	45.78	60.50
PLEA/高岭土	37.68	78.30

2.6 SEM 分析

图 2 分别是 PLEA/高岭土复合材料与聚酰胺酯的扫描电镜图. 从图 2(b)可以看出,PLEA 颗粒表面光滑,紧密有序地排列在一起;从图 2(a)可以看出,聚酰胺酯经过高岭土复合改性后出现层状结构,并且有颗粒状物质附着在上面,说明 PLEA 成功插入高岭土层间,形成了插层复合物.



(a) PLEA/高岭土复合材料



(b) PLEA

图 2 PLEA/高岭土复合材料与 PLEA 的 SEM 图

3 结论

以丙交酯为原料合成了端羧基聚乳酸,并将其插层到改性的高岭土中,经过 1,3-PBO 扩链合成了高岭土改性聚乳酸基复合材料. 并确定当 $m(\text{P}(\text{LA}/\text{SA})) : m(\text{高岭土}/\text{二甲亚砜}) = 1 : 1.2$ 、聚合温度为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 12 h 时,其合成的高岭土/PLEA 复合材料性能得到了明显提升,经过高岭土改性的高岭土/PLEA 复合物的耐热性亦得到了提高.

参考文献

[1] 邵鑫,田军,薛群基,等. 有机-无机纳米复合材料的合成、性质及应用前景[J]. 材料导报,2001,15(1):50-52.
[2] 李筠信,黄伯云. 聚合物/无机纳米复合材料研究现状[J]. 材料导报,2002,16(5):55-56.
[3] 任杰,刘艳,唐小真. 聚合物基有机-无机纳米复合材料研究及应用前景[J]. 材料导报,2003,17(2):58-60.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0048-05

氧化石墨烯改性磁性微粒及其纸张性能研究

郭宏伟¹, 莫祖学¹, 沈一丁², 殷海荣¹, 王宇飞¹, 池龙兴¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 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:磁性纸是一种具有信息存储量大、隐蔽性强、抗菌杀菌等功能特性的纸张,已被广泛应用于磁性防伪、磁疗器械、农业保鲜等领域. 先通过氧化石墨烯对无机磁性微粒进行表面改性,再利用细胞填充法将其与阔叶木浆抄造制备磁性纸张. 通过超导量子干涉仪(SQUID)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)等对样品的磁性能、力学性能及显微结构进行表征. 结果表明:当氧化石墨烯溶液的浓度为 1.5 mg/mL 时,所抄造的纸张抗张指数、撕裂指数有明显的提高,此时纸张的白度为 67.7%. 分析表明,氧化石墨烯通过与磁性微粒表面的偶联剂以及植物纤维表面羟基形成氢键,增强了相互间的结合力和纸张的力学性能.

关键词:功能纸; 氧化石墨烯; 表面处理
中图分类号:TS721 **文献标志码:** A

Properties of paper with magnetic particles modified by graphene oxide

GUO Hong-wei¹, MO Zu-xue¹, SHEN Yi-ding²,
YIN Hai-rong¹, WANG Yu-fei¹, CHI Long-xing¹

(1. School of Materials Science and 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: Magnetic paper is widely used in magnetic anti-counterfeiting, agricultural retaining freshness and magnetic therapy apparatus for its outstanding performances such as large information storage, good concealment, antibacterial and sterilization. In this paper magnetic paper has been successfully produced by adding inorganic magnetic particles modified by graphene oxide. The samples were characterized by Superconducting Quantum Interferometer Device (SQUID), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Scanning Electron Microscope (SEM). The results shown that when the concentration of graphene oxide reached 1.5 mg/mL, tensile and tearing index of paper had an obvious improvement and the whiteness of paper was 67.7%. Hydrogen bond were formed by the interaction among graphene oxide and coupling agent, hydroxyl of plant fiber. Thereby the mechanical properties of

* 收稿日期:2015-09-30
基金项目:国家自然科学基金项目(51472151); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2015JM5162)
作者简介:郭宏伟(1979—),男,陕西周至人,讲师,博士,研究方向:功能材料

paper was improved.

Key words: functional paper; grapheneoxide; surface treatment

0 引言

磁性纸又称磁性记录纸,其特征在于内部含有磁性物质或表面涂布有磁性材料涂层,是一种具有信息存储量大、隐蔽性强、抗菌杀菌等功能特性的纸张,已被广泛应用于磁性防伪、磁疗器械、农业保鲜等领域^[1]。磁性纸的制备方法主要有胞腔内填充法、原位合成法和涂布法。细胞腔填充法制备出的磁性纸张拥有较高的磁特性和物理性能,可以直接使用。目前该方法面临的主要问题在于如何提高磁性粒子在植物纤维中的填充度。

S. Zakaria 等^[2]添加聚乙烯亚胺(PEI)作为助留剂,提高了磁性微粒在纸张中的填充量。Wu 等^[3]在疏解过程中采用真空方法使得磁性微粒进入植物纤维内部,增大了磁性纸的磁性能,同时纸张的力学性能出现了明显的下降。目前,对磁性材料进行表面改性以提高磁性微粒在纸张中的填充量和力学性能的研究报道较少。

氧化石墨烯(GO)是由单层碳原子构成的二维空间无限延伸的、基面上连有 C=O、-OH、-COOH 等含氧官能团的新型碳材料。其表面含氧官能团可与复合材料基体中的羧基、氨基、羟基等官能团形成氢键或发生反应形成化学键,提高界面结合性,目前 GO 已广泛应用于复合材料性能的改善^[4-9]。研究者发现玻璃纤维表面吸附的石墨烯(RGO)、GO 对复合材料结晶性能^[8]、层间剪切强度、断裂强度等^[9]均有显著的提高作用。纸张中植物纤维表面含有大量的羟基,可以与 GO 表面的羟基、羧基等形成氢键。

本文采用 GO 对磁性颗粒进行表面改性,然后再抄造成磁性纸张,研究 GO 溶液的浓度对纸张物理性能的影响,并对 GO 与磁性微粒结合机理、改性磁性微粒与植物纤维的结合机理进行了表征与分析。

1 实验部分

1.1 磁性微粒的改性

称取一定质量的氧化石墨烯(苏州恒球科技,99%),加入去离子水中配制成浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0 mg/mL 的 GO 溶液,待用;配制体积分数

为 0.5% 的 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)水溶液,在 80 ℃下水解 30 min,获得水解的溶液;采用熔融法制备组成为 25Tb₂O₃-15Dy₂O₃-20B₂O₃-10Al₂O₃-15SiO₂-15GeO₂-10Ga₂O₃ 的无机磁性材料,具体制备工艺参照课题组前期^[10]制备无机磁性材料的工艺,其中 B₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、Dy₂O₃、Tb₂O₃、GeO₂、Ga₂O₃ 分别由分析纯的 H₃BO₃、Al(OH)₃、SiO₂、Dy₂O₃、Tb₄O₇、GeO₂ 和 Ga₂O₃ 引入。将所制备的磁性微粒经破碎、湿磨 48 h,过 400 目筛、干燥,获得磁性微粒;将干燥的磁性微粒加入 KH550 溶液中处理 30 min,过滤并干燥,随后将磁性颗粒加入到 50 mL 的 GO 溶液中搅拌 30 min,过滤、干燥获得改性磁性微粒,分别命名为 0GO-M、0.5GO-M、1.0GO-M、1.5GO-M、2.0GO-M。

1.2 复合纸张的制备

将阔叶木浆和 GO 改性的磁性颗粒,加入疏解器中疏解 30 min,将料浆移至抄片机上,进行抄片,在 6 MPa 的压力下压榨 10 min,干燥冷却即得磁性纸张,分别命名为 P1、P2、P3、P4。其中,阔叶木浆的打浆度为 50 °SR,纸张定量为 160 g/m²,即每张纸张质量为 5.023 g,外加磁性微粒质量为纸张质量的 10 wt%,即 0.502 g。

1.3 改性微粒及复合纸张的表征

采用超量子干涉仪(Quantum DesignMPMS-XL-7)测试样品的磁性能;采用傅里叶变换红外光谱仪(Bruker Vertex70)对试样的结构进行测试,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹;采用扫描电子显微镜(HitachiS-4800)型观察样品的形貌;使用白度测定仪(YQ-Z-48A)、抗张强度测试仪(Sweden L&M TH-1)、爱利门道夫式撕裂度仪对纸张的白度、抗张性能、撕裂度进行测试,纸张物理性能测试均按照国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 纸张物理性能分析

本文采用超量子干涉仪对改性前后磁性微粒的磁性能进行测试,测试结果如表 1 所示。由表中可以看出,改性前磁性微粒的剩余磁化强度为 3.72×10⁻³ emu/g,矫顽力为 41.72 Oe,改性后磁性微粒的剩余磁化强度、矫顽力与改性前的磁性能

相比变化较小,表明 GO 溶液的浓度对于磁性微粒的磁学性能的影响甚微.

表 1 磁性微粒的磁性能

磁性微粒	剩余磁化强度 Mr/($\times 10^{-3}$ emu/g)	矫顽力 H/Oe
0GO-M	3.72	41.72
0.5GO-M	3.69	41.76
1.0GO-M	3.70	41.73
1.5GO-M	3.71	41.70
2.0GO-M	3.68	41.74

图 1 为 GO 溶液的浓度与纸张白度的关系图,由图可知,GO 溶液的浓度为 1.5 mg/mL,纸张的白度降至 67.7%,下降了 14.09%,当 GO 溶液的浓度为 2.0 mg/mL,纸张白度为 67.4%,下降 14.47%,与 P3 样品相比,仅增加 0.44%. 当 GO 溶液的浓度从 0.5 mg/mL 增加至 1.5 mg/mL 时,在静电吸附的作用下,磁性微粒表面吸附的 GO 含量逐渐增多,磁性微粒的颜色就由浅黄色逐渐变成黑色,所抄造的纸张的白度降低,并且变化速率逐渐增大,如图 1 所示;当 GO 溶液的浓度由 1.5 mg/mL 增至 2.0 mg/mL 时,磁性微粒表面吸附的 GO 含量接近饱和,因此纸张与 P3 样品相比,纸张白度变化较小. 由此表明:GO 溶液的浓度对纸张的白度影响较大.

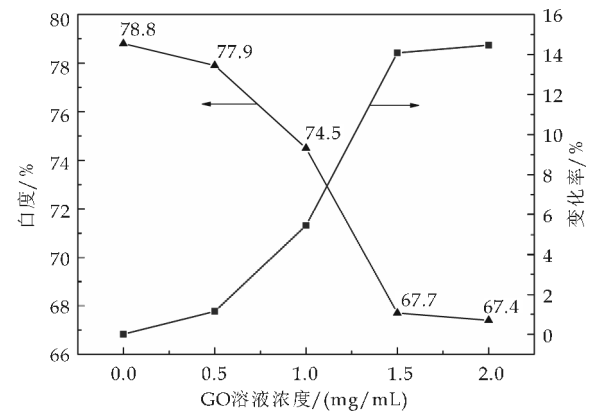


图 1 GO 溶液的浓度与纸张白度的关系

图 2 为 GO 溶液的浓度与纸张力学性能关系图,由图 2 我们可以看出,当 GO 溶液的浓度为 1.5 mg/mL 时,纸张的力学性能达到最大,其抗张指数为 21.896 N · m/g,增加 55.45%,撕裂指数为 11.131 mN · m²/g,增加 86.45%,而当 GO 溶液的浓度超过 1.5 mg/mL 时,磁性微粒的增强效果变差,纸张力学性能下降. 在 GO 改性玻璃纤维增强聚合物材料中,也发现复合材料力学性能出现先增加后减小的趋势^[9]. 其原因主要在于:当磁性微粒表面吸附 GO,GO 表面的 -COOH、-OH 与植

物纤维形成氢键,使得复合纸张的力学性能增大;而当 GO 溶液的浓度超过一定值时,GO 增强效果减弱,纸张的力学性能下降.

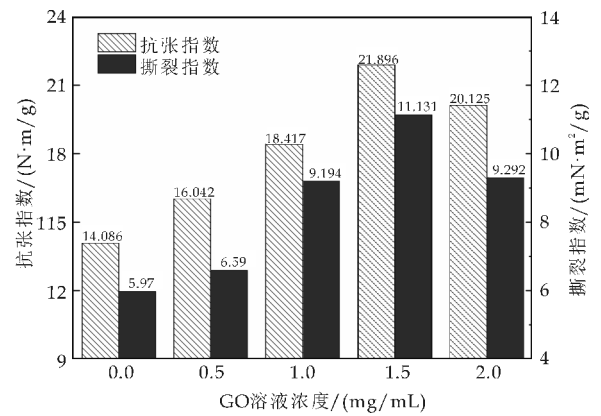


图 2 GO 溶液的浓度与纸张力学性能的关系

2.2 改性微粒与植物纤维的结合机理

2.2.1 改性微粒的傅里叶红外光谱图

图 3 为 GO 及改性磁性微粒的 FT-IR 图谱. 其主要在 1 053 cm⁻¹、1 225 cm⁻¹、1 400 cm⁻¹、1 624 cm⁻¹、1 730 cm⁻¹ 处有吸收峰,其中 1 053 cm⁻¹、1 225 cm⁻¹ 对应着氧化石墨烯 C—O—C 中 C—O 伸缩振动,1 400 cm⁻¹ 对应着氧化石墨烯—OH 伸缩振动峰,1 624 cm⁻¹ 为氧化石墨烯碳骨架的 C=C 伸缩振动峰、1 730 cm⁻¹ 为—COOH 中 C=O 的伸缩振动峰^[9, 11-13],表明 GO 上含氧官能团为羰基、羟基、环氧基.

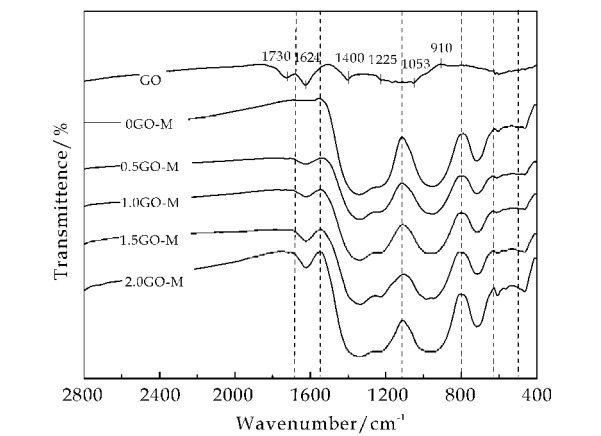


图 3 GO 改性磁性微粒的 FT-IR 图谱

对于改性的磁性微粒,在 1 116~1 547 cm⁻¹, 800~1 116 cm⁻¹, 630~800 cm⁻¹ 及 465 cm⁻¹ 五个范围内有较大的吸收峰. 1 116~1 547 cm⁻¹ 范围内的吸收峰为[BO₃]单元中 O—B—O 键的反对称伸缩振动吸收^[14],其吸收峰的强度最大,说明所制备的磁性微粒的结构以[BO₃]为主. 800~1 116

cm^{-1} 范围内包含 $[\text{BO}_4]$ 中的 $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 键的反对称伸缩振动^[15] 和 $\text{Si}-\text{O}$ 键的伸缩振动^[16], 说明该范围的吸收峰是 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 振动叠加的特征吸收^[17]. 此外, 由 $1\,116\sim1\,547\,\text{cm}^{-1}$ 范围的振动峰强度大于 $800\sim1\,116\,\text{cm}^{-1}$ 范围的振动峰强度, 说明所制备的磁性微粒中的 $[\text{BO}_3]$ 浓度大于 $[\text{BO}_4]$, 也进一步表明磁性微粒以 $[\text{BO}_3]$ 为主. $630\sim800\,\text{cm}^{-1}$ 范围内的振动峰为 $[\text{BO}_3]$ 基团中 $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ 的弯曲振动. $465\,\text{cm}^{-1}$ 为附近的吸收峰是 $[\text{AlO}_6]$ 中 $\text{Al}-\text{O}$ 键的弯曲振动和 $[\text{SiO}_4]$ 中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的弯曲振动引起的, 进一步表明磁性材料中存在 $[\text{SiO}_4]$. 由此表明所制备的磁性材料是以 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_6]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 构成的混合网络结构.

由图 3 可知, 随着 GO 溶液浓度的增加, 位于 $1\,624\,\text{cm}^{-1}$ 归属于 GO 碳骨架的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰的吸收强度增大, 即 GO 在 $1\,622\,\text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰增强, 同时 $1\,116\sim1\,547\,\text{cm}^{-1}$ 范围内吸收强度的增加, 是由 GO 特征吸收峰在此处进行叠加所导致的, 结果表明, 随着 GO 溶液浓度的增加, 吸附于磁性微粒表面的 GO 含量逐渐增加.

2.2.2 复合纸张结合机理

图 4 为磁性微粒 (1.5GO-M) 与阔叶木浆抄造的复合纸张的 SEM 图, 从图 4 可看出, 阔叶木细胞腔平均大小约为 $3\times2\,\mu\text{m}$, 并且磁性微粒填充于植物纤维的细胞腔中.

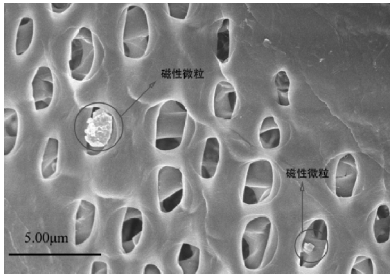


图 4 复合纸张 SEM 图

图 5 为该复合纸张中磁性微粒的 EDS 能谱图, EDS 能谱图中出现了碳峰, 进一步表明在静电吸附作用下, GO 附着于磁性微粒的表面上, 并且在疏解的过程中依然能够稳定的附着在磁性微粒的表面.

当磁性微粒的粒径与植物纤维细胞腔大小接近时, 在高速疏解搅拌的作用下, 外界会对阔叶木纤维产生作用力使得纤维发生弯曲、扭曲变形等, 变形产生的泵吸力将改性磁性微粒“吸”入纤维的内部, 磁性微粒进入纤维内部的路径为植物的细胞腔、植物纤维的两端. 另一方面, 磁性微粒与 GO 之

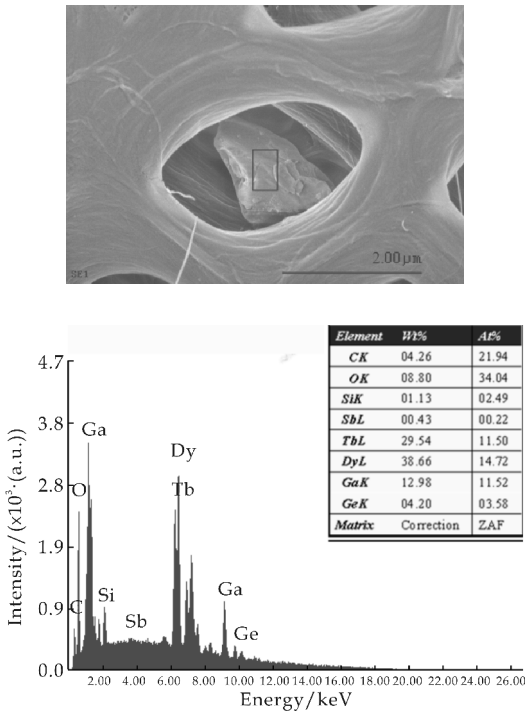


图 5 EDS 能谱图

间可能存在以下两种连接方式, GO 表面的一 COOH 、 $-\text{OH}$ 与偶联剂之间形成氢键, 其结合示意图如图 6 所示; GO 上的羧基也可能与 KH550 上的氨基发生反应生成酰胺键. 其相互作用产生的化学键使得 GO 紧密的吸附于磁性微粒表面, 导致其表面带有一定数量的电荷, 静电吸附的作用下从植物细胞腔、纤维两端进入至纤维的内部, 从而形成磁性纤维.

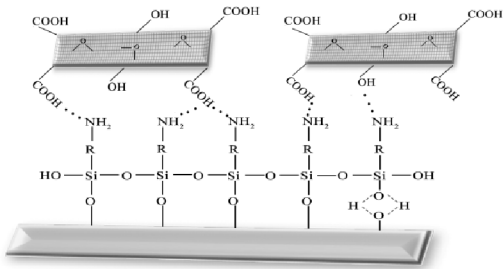


图 6 改性磁性微粒表面示意图

对于粒径大于细胞腔的磁性微粒, 在纸张形成过程中, 填充于植物纤维搭构形成纤维网络空隙中. 处在网络空隙中的磁性微粒表面的羧基、羟基与纤维素、半纤维素表面的羟基形成氢键, 使得构成网络的植物纤维之间的交织力增强. 对于植物纤维构成的网络, 存在着四种化学键: 纤维之间的氢键结合力、纤维分子链上纤维素、半纤维素的化学键力、分子之间的范德华吸引力和表面交织力. 氢键作为主要的化学键, 并且纸张约 80% 的强度由氢键结合产生. 纸张的氢键越多, 纸张中纤维结合

力就越大。

因此,当 GO 的浓度增加时,磁性微粒表面附着的 GO 的含量逐渐增多,表面能够与纤维素、半纤维素上的一 OH 形成氢键的羧基、羟基增多,即纸张中形成的氢键增多,磁性微粒增强纸张性能的效果逐渐增大,纸张的力学性能随着其浓度的增加而增大;而当 GO 溶液的浓度超过一定值时,磁性微粒表面则附着过多的 GO,植物纤维在外力的作用下易发生滑移、抽出等现象,最终导致 GO 增强效果减弱,纸张力学性能下降。

3 结论

本文先通过氧化石墨烯对无机磁性微粒进行表面改性,再利用细胞填充法将其与阔叶木浆抄造制备磁性纸张,通过超导量子干涉仪、傅里叶红外光谱仪、扫描电子显微镜等对样品的磁性能、力学性能及显微结构进行表征,得出了以下结论:

(1)纸张物理性能测试结果表明,当氧化石墨烯的浓度为 1.5 mg/mL 时,所抄造的纸张抗张指数、撕裂指数具有明显的提高,此时纸张的白度为 67.7%;

(2)在静电吸附的作用下,GO 附着在磁性微粒的表面,并且与磁性微粒表面的偶联剂、植物纤维表面羟基形成氢键,增加两者间的结合力,提高了纸张的力学性能。

参考文献

- [1] 李志健,高档妮,龚煜轩,等. 磁特性功能纸张的研究新进展[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2012,30(3):1-7.
- [2] S. Zakaria, B. H. Ong, S. H. Ahmad, et al. Preparation of lumen-loaded kenaf pulp with magnetite (Fe_3O_4) [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89(2-3): 216-220.
- [3] Wu Weibing, Jing Yi, Gong Murong, et al. Preparation and proprtities of magnetic cellulose fiber composites [J]. BioResourecs, 2011, 6(3): 3 396-3 409.
- [4] X. Huang, X. Qi, F. Boey, et al. Graphene-based composites[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 666-686.
- [5] J. C. Wang, P. Chen, L. Chen, et al. Preparation and prop-

erties of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites blended with graphene oxide coated silica hybrids[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(4): 299-307.

- [6] Y. B. Luo, G. T. Zhu, X. S. Li, et al. Facile fabrication of reduced graphene oxide-encapsulated silica: A sorbent for solid-phase extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1 299(14): 10-17.
- [7] Ma Pengcheng, Liu Jianwen, Gao Shanglin, et al. Development of functional glass fibres with nanocomposite coating: A comparative study[J]. Applied Science and Manufacturing, 2013, 44(1): 16-22.
- [8] Ning Nanying, Zhang Wei, Yan Jiajie, et al. Largely enhanced crystallization of semi-crystalline polymer on the surface of glass fiber by using graphene oxide as a modifier[J]. Polymer, 2013, 54(1): 303-309.
- [9] Chen Juan, Zhao Dan, Jin Xin, et al. Modifying glass fibers with graphene oxide: Towards high-performance polymer composites [J]. Composites Science and Technology, 2014, 97: 41-45.
- [10] Gao Dangni, Ma Jianzhong, Li Zhijian, et al. Preparation and characterization of a new white magnetic paper[J]. Materials Letters, 2014, 137: 487-490.
- [11] Chen W F, Yan L F. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure [J]. Nanoscale, 2010, 2(4): 559-563.
- [12] Wan Yanjun, Gong Lixiu, Tang Longcheng, et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide[J]. Applied Science and Manufacturing, 2014, 64(21): 79-89.
- [13] T. Hooshmand, J. P. Matinlinna, A. Keshvad, et al. Bond strength of a dental leucite-based glass ceramic to a resin cement using different silane coupling agents[J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2013, 17(1): 327-332.
- [14] Fan Huiyan, Wang Guonian, Hu Lili. Raman and XPS spectroscopic studies of Bi_2O_3 - B_2O_3 - Ga_2O_3 glasses[J]. Solid State Sciences, 2009, 11(12): 2 065-2 070.
- [15] 刘晓娜, 敦健, 王志强, 等. Bi_2O_3 - B_2O_3 体系玻璃的形成结构与性能研究[J]. 大连轻工业学院学报, 2006, 25(3): 204-207.
- [16] 李建军, 刘晓伟, 王岳, 等. 不同结晶程度 SiO_2 的红外光谱特征及其意义[J]. 红外, 2010, 31(12): 31-35.
- [17] 石鹏途, 舒万良, 于健, 等. $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Sm}_2\text{O}_3$ 玻璃的合成及 Sm^{3+} 发光性质研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(4): 425-428.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0053-04

工艺参数对熔盐法制备 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的影响

江红涛, 邬金芳

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:利用熔盐法制备了纯相 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体,研究了工艺参数(如煅烧温度和盐含量)对熔盐法制备 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的影响.通过 XRD 测试分析及后续实验简单化,得出最佳的煅烧温度和盐含量为 850 ℃和 40 wt%.同时借助于紫外可见光谱,测试最佳工艺条件下制得样品的吸光度,从而计算出禁带宽度为 2.44 ev.通过荧光光谱分析可知,所得 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的最大激发波长和最大发射波长分别位于 270 nm 和 462 nm,相对于 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 单晶,激发光谱和发射光谱都发生了蓝移.同时分析了 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的形貌与 Bi_2O_3 和 SiO_2 粉体的形貌相似性,从而推断出合成机理为溶解-沉淀机理.

关键词: $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体; 熔盐法; 工艺参数

中图分类号:TB34 **文献标志码:** A

Effects of process parameters on $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ powders synthesized by molten salt method

JIANG Hong-tao, WU Jin-fang

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

Abstract: The pure phase $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ powders were prepared by molten salt method. This paper studied effects of process parameters on $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ powders synthesized by molten salt method. Through XRD analysis and simplification of subsequent experiments, it is concluded that the optimal sintering temperature and salt content are 850 ℃ and 40 wt%. At the same time, by UV-Vis spectra the absorbance of sample obtained optimum technological conditions was tested and the width of band gap is calculated as 2.44 ev. By means of fluorescence spectrum analysis, maximum excitation wavelength and emission wavelength for $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ powders separately lie at 270 nm and 462 nm. Relative to the $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ single crystal, excitation spectrum and emission spectrum appeared blue shift. Simultaneously similarity of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ powders morphology and the morphology of Bi_2O_3 and SiO_2 powders are analyzed, and synthesis mechanism of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ powders it is confirmed as dissolving precipitation mechanism.

Key words: $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ powders; molten salt method; process parameters

* 收稿日期:2015-10-19

基金项目:国家自然科学基金项目(51272149); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-11)

作者简介:江红涛(1978—),女,甘肃环县人,讲师,博士,研究方向:功能陶瓷与器件

0 引言

$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体主要具有闪烁功能,它在可见光和近红外区域是透明的,其响应速度比目前广泛应用的闪烁体 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 快 3 倍,在 662 keV (137 Cs) 处的半宽度 (FWHM) 能量分辨率是 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 32%,在发射峰 460 nm 处抗 60Co γ 射线辐射的性能大于 105 rad,辐射硬度比 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 高一个数量级^[1]. 高度的机械和化学稳定性、优良的发光特性以及低成本优势使得 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体成为有发展前途的闪烁体之一. $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶体的生长一直为科学家所关注^[2-5].

目前, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的制备方法有固相合成法^[6-8]、溶胶凝胶法^[9,10]、水热法^[11]等. 利用熔盐法制备 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体^[12] 研究的较少,本文研究了工艺参数对熔盐法制备 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的影响,并测试了其闪烁性能及通过紫外可见光谱计算出禁带宽度. 同时,探讨了熔盐法制备 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的合成机理.

1 实验部分

1.1 实验原料

本课题采用的原料有: Bi_2O_3 (化学纯, 上海惠兴试剂有限公司)、 SiO_2 (分析纯, 上海市奉贤奉诚试剂厂)、 NaCl (分析纯, 西安化学试剂厂) 和 Na_2SO_4 (分析纯, 天津市化学试剂六厂).

1.2 实验过程

按 Bi_2O_3 与 SiO_2 的摩尔比为 2 : 3 称料混合, 分析 NaCl - Na_2SO_4 的相图, 根据其最低共熔点的摩尔比 0. 533 : 0. 467 混合配制出 NaCl - Na_2SO_4 熔盐, 将两者用球料: 介质比为 1 : 1 : 1. 5, 球磨介质为无水乙醇的条件下分别球磨 4 h, 烘干制成原料. 按不同 NaCl - Na_2SO_4 盐含量加入到 Bi_2O_3 - SiO_2 混合物中, 并用研钵混合研磨. 设定升温速率为 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 升温至一定的烧成温度后, 保温 3 h. 将得到的样品加入适量蒸馏水后, 放入超声清洗器内分散清洗, 然后再加入适量无水乙醇超声分散清洗, 自然沉淀, 倒出上清液后烘干, 得到最终的粉体备用.

利用 XRD 测试仪 (D/max 2200PC, 日本理学公司) 测试其晶型, 通过场发射扫描电镜 (S-4800, 日本日立公司) 观察其形貌, 通过紫外可见分光光度计 (Lambda 950, 美国布鲁克公司) 得到紫外可见光谱, 计算出禁带宽度, 借助于荧光光谱仪 (F-4600, 日本日立公司) 测试其闪烁性能.

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度的影响

图 1 为不同烧成温度样品 XRD 图. 当烧成温度为 750 $^\circ\text{C}$ 时主晶相为 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 出现的杂相主要是 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 和 SiO_2 . 当烧成温度为 800 $^\circ\text{C}$ 时主晶相为 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 最高峰对应晶面为 (321), 有少量 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 和 SiO_2 存在. 当烧成温度为 850 $^\circ\text{C}$ 时主晶相为 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 最高峰对应晶面为 (321). 当烧成温度为 900 $^\circ\text{C}$ 时主晶相为 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 最高峰对应晶面为 (321). 从主晶相衍射峰相对强度来看, 这四个烧成温度中以 850 $^\circ\text{C}$ 时最大. 四个不同温度下的 XRD 衍射峰有明显的偏移, 在 750 $^\circ\text{C}$ 和 800 $^\circ\text{C}$ 时, 可能是因为粉体中有杂相, 导致粉体里的晶格常数发生畸变, 从而发生偏移. 在 900 $^\circ\text{C}$ 时, 粉体主要是由于析晶得出, 因而晶格常数也发生相应的变化, 衍射峰发生偏移.

综合以上分析可知, 在一定的温度范围内, 随着反应温度的升高, 稳定相 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 纯度越高, 杂相越少, 在反应温度为 800 $^\circ\text{C}$ 时, 有少量 SiO_2 剩余, 可能是由于部分 Bi_2O_3 挥发, 则会有反应未完全的 SiO_2 . 在 900 $^\circ\text{C}$ 时, 虽然制得纯相 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体, 但实验发现样品是液体析晶出来的粉体, 有玻璃化的趋势. 因而本次实验选取 850 $^\circ\text{C}$ 为最佳的煅烧温度.

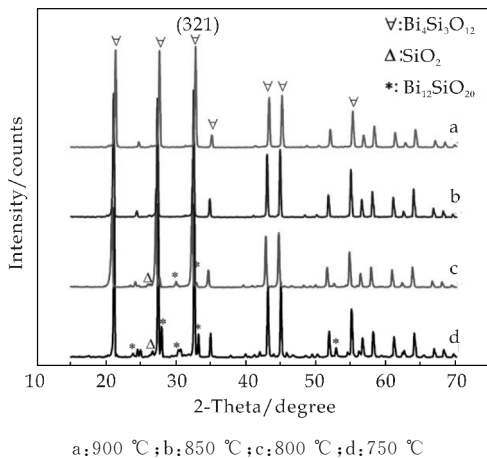


图 1 不同烧成温度样品 XRD 图

2.2 盐含量的影响

不同盐含量样品的 XRD 图谱如图 2 所示. 当盐含量为 20 wt% 时, 最高峰在 (310) 晶面. 当盐含量为 40 wt% 时, 最高峰在 (321) 晶面. 当盐含量为 60 wt% 时, 最高峰在 (211) 晶面. 随着盐含量的增多, 衍射峰越来越高. 三个样品中杂相都很少, 可能是因为温度很高, 使得反应完全, 或者是因为 NaCl - Na_2SO_4 盐系统在 20 wt% 时的液化就足以

使粒子扩散充分,促进 Bi_2O_3 和 SiO_2 反应完全. 要得到符合要求的晶粒,需要采用合适的盐含量. 盐含量过少,则失去了盐作为熔剂和反应介质的意义,不能起到熔盐的作用;而盐含量过多,又相对减少了反应物的含量,而且给后面的清洗过程带来了不便,盐与原料的质量比会影响整个反应过程和最终产物. 因此,本实验选择 40 wt% 盐含量.

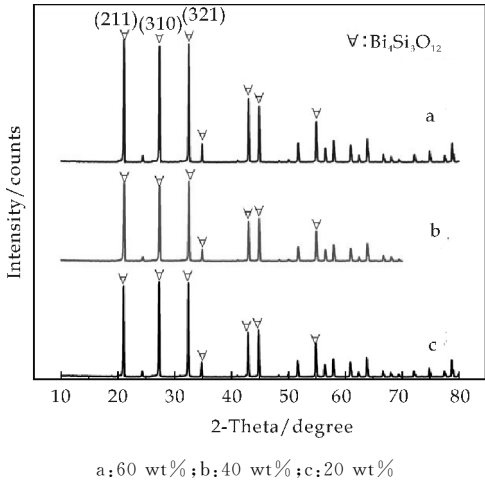


图 2 不同盐含量样品的 XRD 图

2.3 紫外可见光谱分析

以氧化铋和二氧化硅为原料,以氯化钠和硫酸钠为熔盐(盐含量为 40%),烧成温度为 850 °C 保温 3 h,洗涤后获得纯相 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体,对其进行了紫外可见光谱测试,如图 3 所示. 从图 3 可以看出,样品在 300 nm 附近存在明显的吸收峰,吸收极限波长 $\lambda=509$ nm,由公式 $E_g=1\,240/\lambda$ 计算出 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的禁带宽度为 2.44 eV.

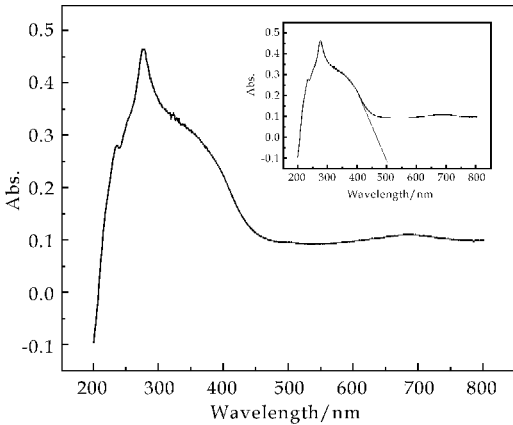


图 3 样品的紫外可见光吸收光谱

2.4 荧光光谱分析

图 4 和图 5 分别为 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的激发光谱和发射光谱. 从图 4 和图 5 中可以看出,所得 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的最大激发波长为 270 nm,样品的发射谱是一个宽带谱,最大发射波长为 462 nm. 由

垂直 Bridgman 方法生长的 BSO 晶体的激发光谱和发射光谱的峰值分别位于 285 nm 和 480 nm^[13]. 实验所得 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体相对于 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 单晶,激发光谱和发射光谱都发生了蓝移,这可能与粉体中物相的结构、颗粒尺寸及形貌的影响有关. $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 属于本征型闪烁材料,其发光中心为晶格中的 Bi^{3+} , Bi^{3+} 的发光是由 $6p \rightarrow 6s$ 跃迁引起的, Bi^{3+} 周围的 $6s^2$ 基态的电子结构排列构成了 1S_0 能级, $6s6p$ 轨道上的激发态结构组成了 3P_0 , 3P_1 , 3P_2 和 1P_1 能级. 位于 270 nm 处激发光谱峰可能与 Bi^{3+} 离子 $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ 的跃迁有关,放射光谱的最高峰在 462 nm 处,且它有一个宽频带,体现了 Bi^{3+} 离子在 $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ 的辐射跃迁. 在 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 材料中存在俘获和复合等过程的本征特征.

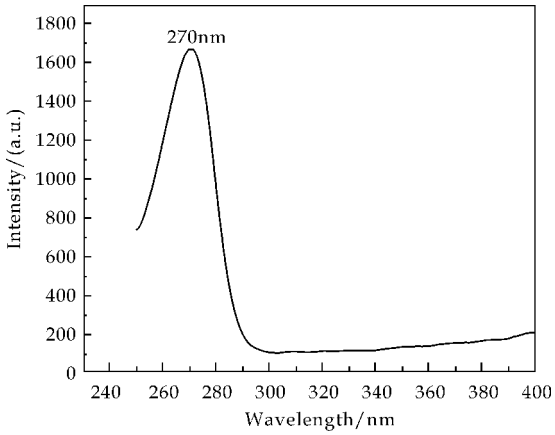


图 4 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的激发光谱

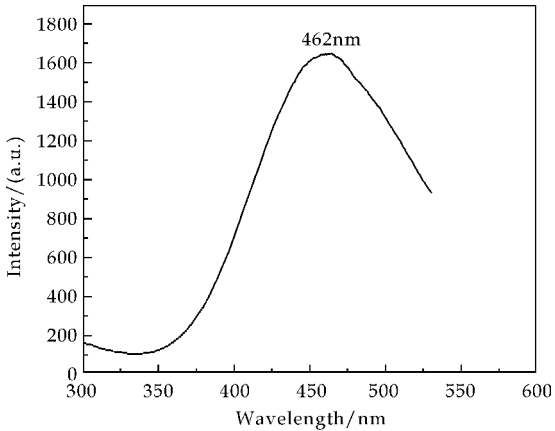
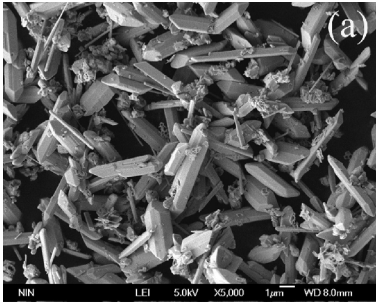


图 5 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的发射光谱

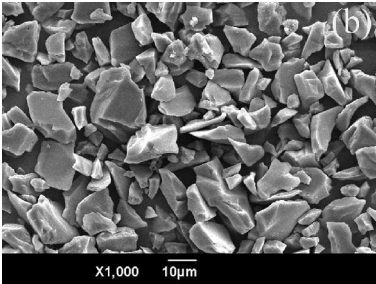
2.5 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的合成机理

图 6(a)和(b)分别为反应物 Bi_2O_3 和 SiO_2 粉体的 SEM 照片. 由图 2-62 中 e, d, f 图可知,颗粒呈多面体状. 由图 6(a)可知, Bi_2O_3 粉体的显微结构呈现为棱柱状结构. 由图 6(b)可知, SiO_2 粉体的显微结构呈现为无规则的块体. 制备的

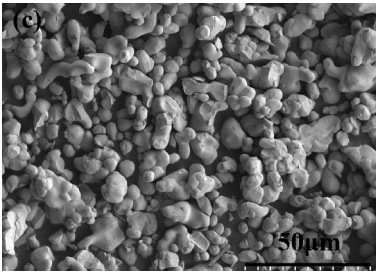
$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体颗粒的形貌既不与反应物 Bi_2O_3 粉体类似,也不类似于反应物 SiO_2 粉体的形貌. 由此可得,以 $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ 为熔盐合成 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体时, $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体颗粒的生长过程主要受溶解-析出机制^[14]控制.



(a) Bi_2O_3 粉体



(b) SiO_2 粉体



(c) $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体

图 6 原料和样品的 SEM 图

因此,可以推测出 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的形成机理(如图 7 所示): (Ⅰ) Bi_2O_3 和 SiO_2 在 $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ 熔盐中溶解, (Ⅱ) Bi_2O_3 和 SiO_2 在熔盐中扩散反应,析出 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶核, (Ⅲ) $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶粒长大.

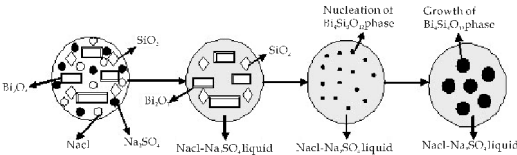


图 7 熔盐法合成 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的形成机理

3 结论

本文主要研究了工艺参数对熔盐法制备

$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的影响. 通过物相分析及实际操作影响可知,最佳的煅烧温度和盐含量为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 40% . 同时借助于紫外可见光谱,计算出禁带宽度为 2.44 eV . 通过荧光光谱分析可知,所得 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的最大激发波长为 270 nm ,样品的发射谱是一个宽带谱,最大发射波长为 462 nm ,相对于 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 单晶,激发光谱和发射光谱都发生了蓝移. 分析其原料与所得粉体的形貌,得出 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体的合成机理为溶解沉淀机理.

参考文献

[1] Fei Y T, Fan S J, Sun R Y, et al. Study on phase diagram of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system for bridgman growth of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ single crystal[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2000, 40(1-4): 183-188.

[2] Philipsborn H V. Croissance deulytine $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ et des composés substitués $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ par la méthode czochralski[J]. Journal of Crystal Growth, 1971, 11(3): 348-350.

[3] Kobayashi M, Harada K, Hirose Y, et al. Large-size bismuth silicate ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) scintillating crystals of good quality[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 1997, 400(2-3): 392-400.

[4] Ishii M, Harada K, Senguttuvan N, et al. Crystal growth of BSO($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) by vertical bridgman method[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 205(122): 191-195.

[5] Xu J Y, Wang H, He Q B, et al. Bridgman growth of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ scintillation crystals[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(2): 295-298.

[6] Tian Q Q, Wang X F, Yu Ch L, et al. Domain structure and defects of highly ordered $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ micro-crystals[J]. Science in China Series E, 2009, 52(8): 2 295-2 301.

[7] 张争光, 王秀峰, 田清泉, 等. $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 晶列结构中的晶粒变化趋势和相关性分析[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(3): 454-458.

[8] 王 燕, 王秀峰, 于成龙, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统固相反应研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(2): 378-381.

[9] 柏朝晖, 巴学巍, 贾 茹, 等. 硅酸铋(BSO)纳米粉体的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(7): 1 327-1 329.

[10] Y. Dimitriev, M. Krupchanska, Y. Ivanova, et al. Sol-gel synthesis of materials in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [J]. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2010, 45(1): 39-42.

[11] 贾彩霞, 江元汝, 谢会东, 等. 水热法制备 $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 粉体[J]. 应用化工, 2011, 40(8): 1 357-1 359.

[12] Hongtao Jiang, Xiufeng Wang, Gang Hao, et al. Molten salt synthesis and luminescence properties of $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ powders[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2013, 24: 814-818.

[13] Ishii M., Harada K., Hirose Y., et al. Development of BSO ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) crystal for radiation detector[J]. Optical Materials, 2002, 19(1): 201-212.

[14] 柯昌明, 甘 霖. KCl-LiCl-KF 系熔盐介质中 MgAl_2O_4 粉体的合成制备[J]. 耐火材料, 2010, 44(5): 329-333.



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0057-04

不同碳源复合钨酸铋光催化剂的制备与性能

刘丁菡, 黄剑锋*, 曹丽云, 陶兴旺, 张博烨

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用不同生物质碳源(淀粉、棉花、葡萄糖、油脂、竹炭)与硝酸铋、钨酸钠在一步微波水热条件下合成了 $C-Bi_2WO_6$ 复合光催化材料. 分别使用 XRD、SEM、FT-IR 和紫外可见分光光度计(UV-2600)对产物的结构、微观形貌以及光催化性能进行了表征测试. 结果表明:棉花、葡萄糖分别与钨酸铋复合所得产物的光催化活性较好,在可见光照射 240 min 后,对 RhB 的降解效率分别达到了 92% 和 90.8%. 这可能是由于此条件下所得产物的形貌为薄片状且相互堆叠形成了三维层状结构,这种结构增大了光催化剂与有机污染物的接触面积,有利于光催化活性的提高;同时,由红外分析结果可知,碳化棉花与钨酸铋界面之间的协同作用亦有利于光催化活性的提高.

关键词:复合材料; 光催化活性; 微波水热; 层状结构

中图分类号: TB321

文献标志码: A

Preparation and properties of different biomass carbon composite with Bi_2WO_6

LIU Ding-han, HUANG Jian-feng*, CAO Li-yun, TAO Xing-wang, ZHANG Bo-ye

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

Abstract: The $C-Bi_2WO_6$ composite photo-catalytic materials were synthesized by one-step microwave hydrothermal using different biomass carbon source (starch, cotton, glucose, oil, bamboo). The samples of structure, microstructure, morphology and photo-catalytic properties were characterized by XRD, SEM, FT-IR and UV-Vis spectrophotometer (UV-2600). Results show that when the cotton and glucose composite with Bi_2WO_6 , the photo-catalytic activity of the sample is the best under visible light irradiation in 240 min, the degradation efficiency of RhB reached 92% and 90.8%, respectively. This may be attributed to the morphology of the lamellar sheets stack on each other and form a hierarchical structure, the contact area of the photo-catalyst and organic pollutants was increased. That is in favor of increase of photo-catalytic activity. Meanwhile, FT-IR analysis results indicate the interface synergistic effect between cotton and Bi_2WO_6 is benefit for photo-catalytic activity.

Key words: composite materials; photo-catalytic activity; microwave hydrothermal; the layered structure

* 收稿日期: 2015-09-24

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2013BAF09B02); 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); 陕西科技大学科研创新团队计划项目 (TD12-05)

作者简介: 刘丁菡 (1984—), 女, 陕西西安人, 在读博士研究生, 研究方向: 纳米功能薄膜与涂层材料

通讯作者: 黄剑锋 (1970—), 男, 重庆人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纳米功能薄膜与涂层材料, huangjif@sust.edu.cn

0 引言

近年来,因有机污染物和致病微生物带来的环境污染问题日益严重.光催化氧化技术能够将低密度的太阳能转化为化学能和电能,因此在治理环境污染、光解水制氢等领域具有广泛的应用前景^[1-3].但是,光催化技术仍处在理论研究和实验探索的阶段.其中,对可见光利用不充分和光生载流子的传输效率低成为了制约光催化技术发展的重要因素^[4-7].因此,拓展光催化剂的光响应范围和提高催化剂的量子效率成为发展光催化技术的当务之急.

Bi_2WO_6 是一种 n 型半导体材料,在多种领域已有应用,因其具有可见光催化性能而被人们广泛关注^[8,9].然而,单一 Bi_2WO_6 的光催化性能仍然不够理想.提高半导体光催化活性的主要途径有:掺杂、贵金属沉积和半导体复合^[10-12].其中, Bi_2WO_6 与生物质碳的复合鲜见报道.由于生物质碳源具有原材料多样丰富,对水中污染物具有物理吸附和净化作用,同时碳的导电性较好、化学性质稳定^[13,14]等,如果与钨酸铋结合,能够拓展其太阳光谱的响应范围,提高光生载流子的传输,抑制光生电子-空穴对的重新复合,从而提高其可见光催化活性.

本实验采用不同碳源(淀粉、棉花、葡萄糖、油脂、竹炭)与硝酸铋、钨酸钠在一步微波水热条件下合成了 C- Bi_2WO_6 复合光催化材料.产物的光催化活性以及形貌结构分别由紫外可见分光光度计(UV-2600)、SEM、XRD 和 FT-IR 进行表征测试.同时,还对棉花/钨酸铋产物的光催化活性的提高机制进行了研究.

1 实验部分

1.1 样品的制备

分别采用淀粉、棉花、葡萄糖、油脂、竹炭作为不同碳源与钨酸铋复合.将这些碳源置于通入 Ar 气的真空管式炉中进行煅烧得到 C,设置煅烧条件为 300 °C、加热 1 h.

采用一步微波水热法合成 C- Bi_2WO_6 复合材料,原材料均为分析纯.将 5.8 g 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、1.9 g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.5 g 热处理后的生物质碳(淀粉、棉花、葡萄糖、油脂、竹炭)分别溶于 5 个盛有 40 mL 去离子水的烧杯中得到棕黑色溶液,在磁力搅拌作用下使其充分溶解,使用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值至 7,继续搅拌 10 min 后将上述反应前驱液装入聚四氟乙烯内衬中,密封反应水热釜,放入磁力搅拌式微波反应仪 MDS-10 中,控制反应填充比为 40%,在 200 °C 条件下反应 120 min,反应完成后待自然冷却至室温,取出样品用去离子水和无水乙醇分别离心洗涤

数次,于 60 °C 下真空干燥 3 h.完成后收集这五组产物进行相关的表征测试.

1.2 测试与表征

(1)采用日本理学 D/max2200PC 型自动 X-射线衍射仪对所制备样品进行物相定性测定.选用石墨单色器,使用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管压设定为 40 kV,管流设定为 40 mA,扫描范围为 15 °~70 °,扫描速度为 8 °/min.

(2)样品的显微结构采用日本日立公司 S4800 型扫描电镜(FE-SEM, Hitachi S-4800, Acceleration voltage: 3 kV)进行检测.

(3)采用德国布鲁克 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪对样品在 500~4 000 nm 波长范围的吸收光谱进行表征,从而能够分析碳与钨酸铋之间的界面结合.

(4)在光催化降解实验中,采用紫外可见分光光度计(UV-2600 型)对残留染料水溶液的吸光度进行测试,从而计算残留目标污染物的浓度.

(5)使用以上所得五组产物作为催化剂(浓度为 1 g · L⁻¹),以 10 mg · L⁻¹ 的有机染料罗丹明 B (RhB)作为目标降解物,在 1 000 W 氙灯照射下放于 BL-GHX-V 光催化反应仪(西安比朗仪器有限公司)中进行光催化降解反应.

先进行暗反应,将装有催化剂和有机染料的石英管置于暗处搅拌,60 min,待染料和催化剂之间达到吸附脱附平衡后开启氙灯进行光催化反应.每隔 30 min 取一次样,经高速离心后利用(Unico UV-2600 型)紫外分光光度计检测所分离出的上清液在 552 nm 处的吸光度.

不同时刻染料的催化降解效率可由公式(1)进行计算,其中,De 代表降解效率(%), C_0 代表光照前达到吸附平衡时溶液中 RhB 的浓度, C_t 为光照 t 时间后溶液中 RhB 的浓度.

$$De(\%) = (1 - C_t/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

图 1 为不同碳源与钨酸铋复合的 XRD 图谱.从图(1)可以看出:位于 28.3 °、32.7 °、32.9 °、47 °、47.1 °、55.8 °、56 °处的衍射峰分别对应于正交晶系 Bi_2WO_6 的(113)、(200)、(020)、(026)、(220)、(313)、(208)的晶面衍射峰.所有产物都具有光滑尖锐的衍射峰,说明样品的结晶性良好;所有的衍射峰都和正交晶系 Bi_2WO_6 标准卡片(JCPDS No. 73-1126)的衍射峰能很好地对应且没有任何杂峰的出现,说明引入生物质碳源并没有改变 Bi_2WO_6 的晶格结构.其中,五组产物的衍射峰强度均在(113)晶面表现为最强,表明产物有可能在(113)晶面出现了取向生长.

图 2 为不同碳源与钨酸铋复合的 SEM 扫描

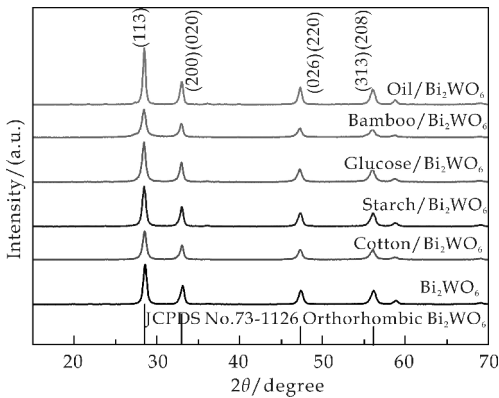
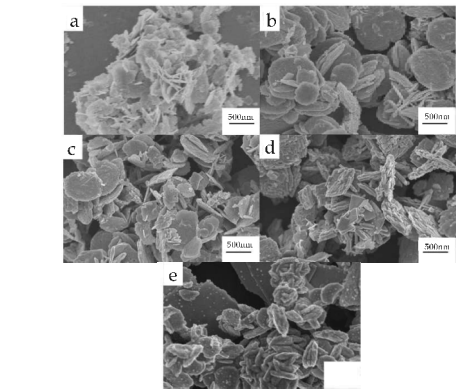


图 1 不同碳源复合钨酸铋的 XRD 图谱

照片。从图 2 可以看出,不同生物质碳与钨酸铋复合所产生的形貌各不相同。其中,图 2(a)的淀粉/钨酸铋的形貌为不规则的薄片团聚在一起;图 2(b)的棉花/钨酸铋与图 2(c)的葡萄糖/钨酸铋的形貌均为圆片相互堆叠形成的三维层状结构,形貌较为均一,直径约为 500 nm,厚度为 30 nm 左右;图 2(d)的油脂/钨酸铋为方片状形貌自组装并相互堆叠成三维结构;图 2(e)的竹炭/钨酸铋为梭形与块状并存形貌。



(a) 淀粉/钨酸铋 (b) 棉花/钨酸铋 (c) 葡萄糖/钨酸铋
(d) 油脂/钨酸铋 (e) 竹炭/钨酸铋

图 2 不同碳源复合钨酸铋的 SEM 扫描照片

图 3 为棉花/钨酸铋产物的红外光谱图。挑选其中光催化性能最好的棉花/钨酸铋,测试了其红外光谱。纯钨酸铋与碳化棉花之间的界面结合作用可由红外光谱图得到进一步说明。从图 3 可以明显看出,钨酸铋与碳化棉花两者的主要特征峰均出现在了棉花/钨酸铋复合产物中。在碳化棉花的谱图中,吸收峰位于 2861 cm^{-1} 和 1377 cm^{-1} 处,分别对应于纤维素中来源于碳化棉花的 C—H 伸缩振动和 C—H 面内弯曲振动。而对应于棉花/钨酸铋复合产物中,所有的衍射峰相比碳化棉花样品均往低波数处偏移,这个结果说明碳化棉花中的内部固有结合体系在减弱,同时在棉花/钨酸铋之间的界面协同作用在增强^[15]。这种碳与钨酸铋之间的界面协同作用有利于光催化活性的提高。

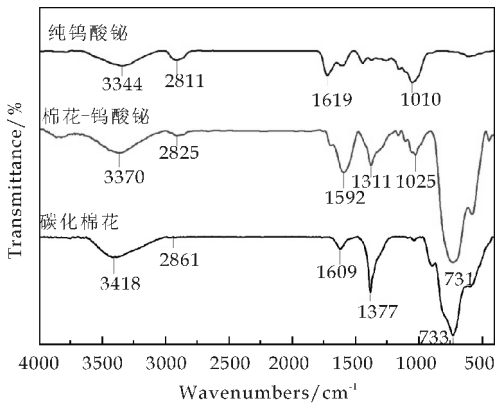


图 3 棉花/钨酸铋的红外光谱图

图 4 为不同碳源与钨酸铋复合的紫外-可见吸收光谱。从图 4 可以看出,所得复合产物的紫外-可见吸收光谱均在可见光区有均匀的吸收特性。说明钨酸铋与不同碳源的复合能够扩大光谱的响应范围,对可见光的吸收有一定的增强作用。另外,棉花与钨酸铋复合所测得的吸收光谱的强度最低,这与光催化的结果不一致,说明光吸收特性可能不是其光催化性能提高的主要因素。

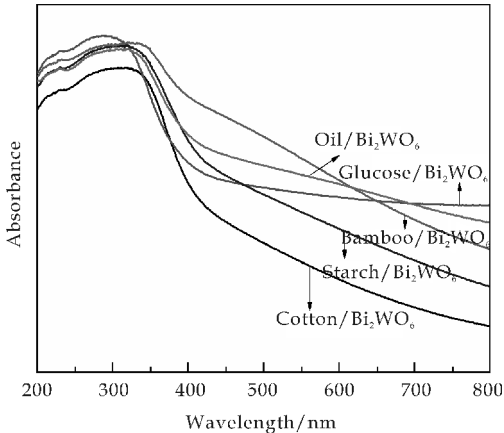


图 4 不同碳源复合钨酸铋的紫外吸收光谱

图 5 为不同碳源与钨酸铋复合的光催化降解残留率曲线。用 1 000 W 氙灯模拟可见光照射,以有机染料 10 mg/L 的罗丹明 B(RhB)的水溶液模拟有机污染物,对所制备产物的光催化活性进行了评估。从图 5 可以看出,随着光照时间的延长,没有添加任何光催化剂的 RhB 的水溶液,其降解率仍然是水平的直线,说明罗丹明 B 的水溶液在 1 000 W 氙灯的照射下非常稳定。当棉花、葡萄糖、淀粉作为碳源与钨酸铋复合所得产物作为光催化剂时,在可见光下降解 RhB,其降解效率分别达到了 92%、90.8%、45.5%。分析光催化结果可知,当棉花和葡萄糖与钨酸铋复合时所制备产物的光催化性能最好。这可能与产物的形貌均一,且均为薄片堆叠形成的三维层状结构有关,这样的形貌能够增大其与水中有机污染物的接触面积,有利于光生电子-空穴的传输与分离,从而有利于光催化活性的提高。

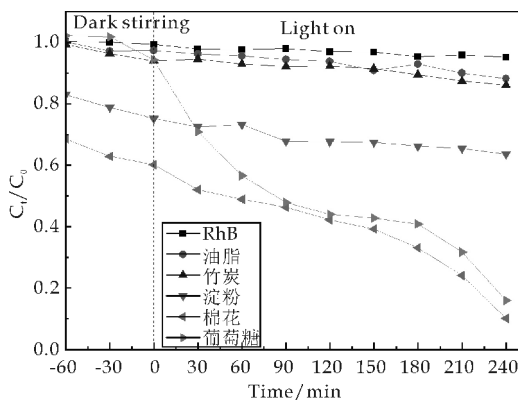


图 5 不同碳源复合钨酸铋的光催化降解残留率曲线

图 6 为不同碳源复合钨酸铋样品的时间-电流曲线图。当光催化剂受到可见光照射时,其表面会产生电子迁移,从而会形成瞬态光电流,因此,光电流的大小可反映催化剂光生电子的迁移率。从图 6 可以看出,复合产物棉花/钨酸铋产生的光电流最大,而油脂/钨酸铋在可见光辐射下产生的光电流最小。这与光降解罗丹明 B 的结果相一致。因此,结合以上分析可知,有效的光生电子的迁移率和光生电子-空穴的分离可能促进了光照下光催化剂催化活性的提高。

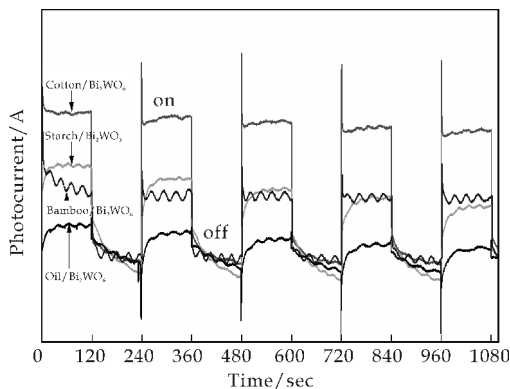


图 6 不同碳源复合钨酸铋的光电流曲线图

3 结论

(1)采用不同生物质碳源(淀粉、棉花、葡萄糖、油脂、竹炭),与硝酸铋、钨酸钠通过一步微波水热法成功制备了 C-Bi₂WO₆ 复合光催化材料。

(2)使用棉花、葡萄糖作为碳源,所制备的 C-Bi₂WO₆ 产物形貌较为均一,为薄片堆叠成的三维层状结构,且均表现出了较好的光催化活性,在可见光照射 240 min 后,对 RhB 的降解效率分别达到了 92% 和 90.8%。

参考文献

- [1] Seul Yi Lee, Soo Jin Park. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19(6): 1 761-1 769.
- [2] Zhijie Zhang, Wenzhong Wang, Dong Jiang, et al. Synthesis of dumbbell-like Bi₂WO₆@CaWO₄ composite photocatalyst and application in water treatment[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 948-953.
- [3] Y. Shavisi, S. Sharifnia, M. Zendejaban, et al. Application of solar light for degradation of ammonia in petrochemical wastewater by a floating TiO₂/LECA photocatalyst[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 2 806-2 813.
- [4] Lexuan Zhong, Fariborz Haghighat. Photocatalytic air cleaners and materials technologies-abilities and limitations[J]. Building and Environment, 2015, 91: 191-203.
- [5] Meng Nan Chong, Yew Jeng Cho, Phaik Eong Poh, et al. Evaluation of titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive black 5 dye in synthetic and real greywater effluents[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 89: 196-202.
- [6] Meng Nan Chong, Bo Jin, Christopher W. K. Chow, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review[J]. Water Research, 2010, 44(10): 2 997-3 027.
- [7] Mohammad Mehrjouei, Siegfried Müller, Detlev Möller. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263: 209-219.
- [8] Surassa Sriwichai, Hataikarn Ranwongsa, Khatcharin Wetchakun, et al. Effect of iron loading on the photocatalytic performance of Bi₂WO₆ photocatalyst[J]. Superlattices and Microstructures, 2014, 76: 362-375.
- [9] Wen Ting Li, Wan Zhen Huang, Huan Zhou, et al. Synthesis and photoactivity enhancement of Ba doped Bi₂WO₆ photocatalyst[J]. Materials Research Bulletin, 2015, 64: 432-437.
- [10] Lisha Zhang, Kin Hang Wong, Zhigang Chen, et al. Ag-Br-Ag-Bi₂WO₆ nanojunction system: A novel and efficient photocatalyst with double visible-light active components[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 363(1-2): 221-229.
- [11] Fang Duan, Yan Zheng, Ming Qing Chen. Flowerlike PtCl₄/Bi₂WO₆ composite photocatalyst with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(6): 1 972-1 978.
- [12] Xiang Zhang, Lei Zhang, Jin Song Hu, et al. Facile hydrothermal synthesis of novel Bi₁₂TiO₂₀-Bi₂WO₆ heterostructure photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2015, 346: 33-40.
- [13] Stanislav V. Vassilev, Christina G. Vassileva, Vassil S. Vassilev. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview[J]. Fuel, 2015, 158: 330-350.
- [14] Seong Yool Ahn, Seong Yong Eom, Young Hoon Rhie, et al. Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell (DCFC) system[J]. Applied Energy, 2013, 105: 207-216.
- [15] Yajun Wang, Xiaojuan Bai, Chengsi Pan, et al. Enhancement of photocatalytic activity of Bi₂WO₆ hybridized with graphite-like C₃N₄[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 11 568-11 573.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0061-06

采用干法造粒工艺制备轻质陶瓷砖的研究

张博烨¹, 黄剑锋^{1*}, 陶晓文², 费杰¹, 汪庆刚¹, 李转²

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 咸阳陶瓷研究设计院, 陕西 咸阳 712000)

摘要:以抛光废渣为主要原料, 结合其他陶瓷原料, 采用干法造粒工艺, 经辊道窑快速烧成, 制备了轻质陶瓷砖. 通过正交试验结合综合性能指数量化得出最佳配方, 研究了不同原料影响, 结果表明: 发泡性能影响由大到小依次为: 黑滑石>高铝泥>力鸿砂>恒峰砂. 黑滑石提高发泡性能, 高铝泥作用与其相反. 最佳配方为抛光废渣 52.1%、高铝泥 10.4%、恒峰砂 20.8%、力鸿砂 12.5%、黑滑石 4.2%. 制备的轻质陶瓷砖抗折强度为 3.19 MPa, 吸水率 2.31%, 显气孔率 1.72%, 容重 0.74 g/cm³.

关键词:干法造粒; 抛光废渣; 轻质陶瓷砖
中图分类号:TB321 **文献标志码:**A

Research on preparation of lightweight foamed ceramic tile by dry granulation process

ZHANG Bo-ye¹, HUANG Jian-feng^{1*}, TAO Xiao-wen²,
FEI Jie¹, WANG Qing-gang¹, LI Zhuan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xianyang Research & Design Institute of Ceramic, Xianyang 712000, China)

Abstract: Lightweight foamed ceramic tile was sintered by roller kiln in ceramics enterprise with granulation process using polishing tile waste combined other ceramic raw materials, the optimized formula was acquired by orthogonal experiment with comprehensive evaluation index. The foaming degree were descending sorted as black talc>high alumina clay>Lihong quartz sands>Hengfeng quartz sands. Black talc increased foaming properties and reduced bending strength of specimen while high alumina clay had opposite effect. The optimized lightweight ceramic tile was prepared by polishing tile waste 52.1%, high alumina clay 10.4%, Hengfeng quartz sands 20.8%, and Lihong quartz sands 12.5% and black talc 4.2%. The properties were as follows: bending strength 3.19 MPa, water absorption 2.31%, apparent porosity 1.72%, bulk density 0.74 g/cm³.

Key words: dry granulation; polishing tile waste; lightweight ceramic tile

* 收稿日期: 2015-10-11
基金项目: 国家科技支撑计划项目(2013BAF09B02); 陕西省科技厅科研创新团队计划项目(2013KCT-06)
作者简介: 张博烨(1991—), 男, 陕西渭南人, 实验员, 硕士, 研究方向: 绿色陶瓷制造
通讯作者: 黄剑锋(1970—), 男, 重庆人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 绿色陶瓷制造, huangjf@sust.edu.cn

0 引言

我国陶瓷产业飞速发展,总产量位居世界第一,但同时也对环境造成了污染.据《2014 年全国瓷砖产能报告》统计,2014 年全国陶瓷砖日产能 4 503.6 万平方米,若以 310 天计,年产能可达 139.6 亿平方米,其中抛光砖产能占 27.9%,是最主要的瓷砖产品^[1].在抛光砖的生产中,通常会从砖坯表面切掉 0.5~0.7 mm 厚的表面层.生产 1 平方米的抛光砖,将产生 1.5 kg 的砖屑,刀具和抛光磨具产生 0.6 kg 的碎屑损耗,共计产生 2.1 kg 的抛光废渣.以浆状废料含水率为 35% 计,2014 年产生的陶瓷抛光废渣超过 2 300 万吨.由于陶瓷抛光废渣通常含有 1.0 wt%~4.0 wt% 左右的 SiC (来源于抛光磨料)以及 2.0 wt%~6.0 wt% 左右的 MgO、MgCl₂ (源于氯氧镁水泥粘接剂)等杂质,这些陶瓷抛光废料在烧成中会引起陶瓷坯体发泡,难以循环利用,是陶瓷产业绿色生产的障碍之一^[2-5].

在 20 世纪 70 年代,陶瓷工业引入喷雾干燥技术用于陶瓷砖粉造粒,喷雾干燥制粉工艺必须把陶瓷泥浆中 35%~45% 左右的水分干燥至 6%~8%,该过程消耗大量能源,并排放大量的 SO₂、CO₂ 及烟尘废气,导致巨大的能源、资源浪费及环境污染,是建筑陶瓷行业高能耗、高污染的主要原因之一.而干法造粒只需将含水量 10%~12% 的陶瓷粉料干燥成含水量 6%~8% 的陶瓷粉料,相对于传统喷雾造粒湿法工艺具有节约水资源、能耗低、污染小的优点,虽然从工艺及装备方面还需进一步完善,但从能源节省和投资费用等方面看,是未来的发展方向^[6].

目前,对于抛光废渣回收利用主要集中在作为部分掺杂料或添加剂进行利用,主要在如下方面:(1)生产固体废弃物混凝土材料;(2)生产建筑吸声板;(3)生产陶粒;(4)生产抛光砖;(5)制备多孔过滤材料等^[7-12].通过以上方法可以部分利用抛光废渣,但无法将抛光废渣作为主要原料大量消耗.利用抛光废渣的高温发泡性能,制备轻质陶瓷砖,具有隔热、保温、A 级防火的特点,可作为轻质建筑板材或者建筑保温材料应用,同时消耗大量抛光废渣.

本文以抛光废渣作为主要原料,结合干法造粒工艺,通过正交试验,探讨制备轻质陶瓷砖最佳性能的配方,并研究了不同陶瓷原料的影响.

1 实验部分

1.1 轻质陶瓷砖的制备

考虑抛光废渣的发泡特性,以抛光废渣为主要原料,加入高铝泥作为塑性料提高烧成强度,加入恒峰砂、力鸿砂提高烧成稳定性,加入黑滑石提高试样发泡性能.结合前期探究基础,通过正交分析法研究抛光废渣为主要原料添加高铝泥、恒峰砂、力鸿砂、黑滑石的最佳配比.对于抛光废渣的用量要尽可能多,但比例过大会导致的烧成试样变形严重,不宜进行控制.固定抛光废渣相对量不变,对高铝泥、恒峰砂、力鸿砂、黑滑石的添加量进行 4 因素 3 水平的正交试验 L₉(3⁴).正交试验因素水平如表 1 所示.除了 4 种陶瓷原料外,抛光废渣按 50 份固定.

水平	因素			
	高铝泥	恒峰砂	力鸿砂	黑滑石
1	10	16	8	0
2	15	18	10	2
3	20	20	12	4

正交试验方案如表 2 所示.除了上述 4 种陶瓷原料外,抛光废渣按 50 份固定.根据不同方案配方,按比例称取相应的陶瓷原料和抛光废渣,共计称取 500 g 原料,将原料按照硬质料和软质料分开,采用自制干法造粒机进行造粒^[13,14],造粒完毕后陈腐 12 h,在 12 MPa 下压制成型,坯体尺寸为 81 mm×120 mm×7.8 mm,放入烘箱 110 ℃ 烘干 3 h 后在辊道窑中烧成,烧成制度如图 1 所示.每个水平做 5 组平行试验,测量数据舍去最大值和最小值,求得余下平均值以减少误差影响.

编号	因素			
	高铝泥	恒峰砂	力鸿砂	黑滑石
1#	10	16	8	0
2#	10	18	10	2
3#	10	20	12	4
4#	15	16	10	4
5#	15	18	12	0
6#	15	20	8	2
7#	20	16	12	2
8#	20	18	8	4
9#	20	20	10	0

将干燥好的试样在辊道窑中快速烧成,最高温度为 1 200 ℃,烧成时间约 73 min,辊道窑烧成制度如图 1 所示.对烧成后试样进行各项性能测试.

参考表面气孔、烧成试样平整度、变形度大小,是否有鼓包,开裂、断面气孔均匀性等,引入形貌分数 M 分数作为表征试样性能的一个指标.形貌分数按照 1~5 分给出,其中 1 分代表形貌最差的试

样,比如发生分层、鼓泡情况严重;5 分代表形貌最好的试样表面平整、无翘角、气孔分布均匀. 每个试样分别由不同的三个人给出评分,求出的平均值为该试样形貌分数. 为综合考虑试样的性能,引入综合评价指标参数 $S=E(\text{吸水率})\times 4+\rho(\text{容重})-R(\text{抗折强度})/15-M(\text{形貌分数})/8$,试样的得分越低,表明综合性能最佳.

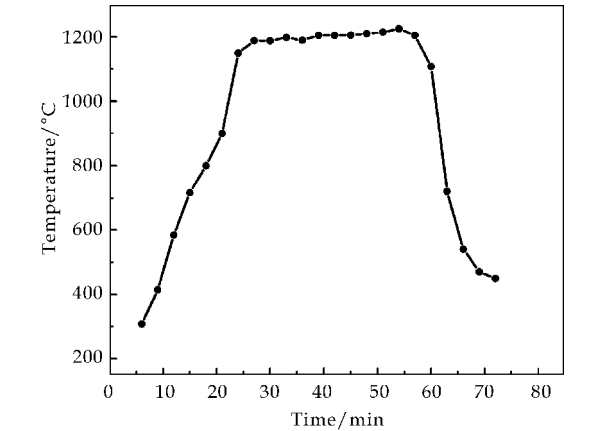


图 1 轻质陶瓷砖的烧成曲线图

1.2 测试与表征

本实验采用 GKF-IV 型硅酸盐成分快速测定仪,测定抛光废渣及陶瓷原料的化学成分. 使用台湾安鹏科技股份有限公司生产的 AM-412 光学显微镜,对烧成试样的断面气孔形貌和结构进行观

察. 采用日本 Rigaku 自动 X-射线衍射仪对抛光废渣进行物相分析,型号为 D/max 2200 PC.

测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$, $2\theta=15^{\circ}\sim 70^{\circ}$. 根据国标 GB/T3810.1-16-2006《陶瓷砖试验方法》中提供的方法,测定烧成试样的线性膨胀率、吸水率、显气孔率、容重^[15]及抗折强度.

2 结果与讨论

制备轻质陶瓷砖所用陶瓷原料的化学成分分析如表 3 所示. 废渣 1、2 分别为陶瓷企业不同时期堆积的抛光废渣. 试验中采取将废渣 1、2 混合后取样的方法,消除不同时期抛光废渣发泡性能差异对结果的影响.

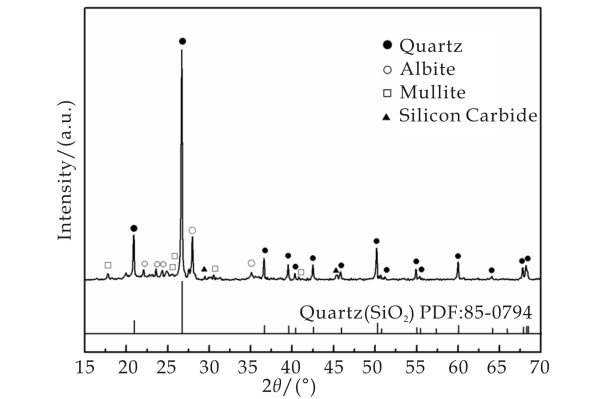


图 2 抛光废渣的 XRD 图谱

表 3 轻质陶瓷砖制备所用陶瓷原料

化学全分析	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	I. L.	Tot.
废渣 1/%	66.84	18.72	0.62	0.1	1.94	2.52	2.49	2.85	3.76	99.84
废渣 2/%	68.02	18.78	0.58	0.13	1.83	1.87	2.51	3.16	3.16	100.4
高铝泥/%	54.08	30.68	1.62	0.2	—	—	2.68	0.11	10.11	99.48
恒峰砂/%	67.72	19.69	1.09	0.19	0.56	0.12	5.8	0.62	4.08	99.87
力鸿砂/%	70.63	18.46	0.62	0.11	0.32	0.08	3.58	3.81	2.34	99.95
黑滑石/%	54.95	1.25	0.1	—	2.99	28.96	—	—	11.63	99.88

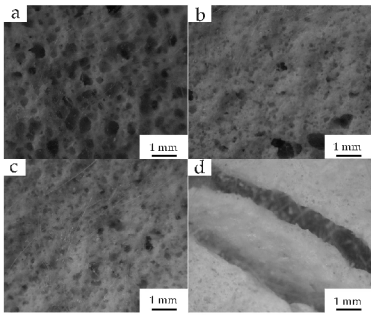
表 4 正交试验结果

试验编号	抗折强度 R /Pa	吸水率 E /%	显气孔率 P /%	线性膨胀率 l /%	容重 ρ /(g/cm ³)	形貌分数 M
1#	5.76	8.78	8.20	13.88	0.93	2.5
2#	4.08	3.35	2.67	19.04	0.80	2.5
3#	3.19	2.31	1.72	21.43	0.74	4.3
4#	4.23	4.98	3.93	19.55	0.79	3.8
5#	7.79	9.18	10.30	7.85	1.12	3
6#	4.22	6.23	5.43	16.03	0.87	3.8
7#	8.70	10.09	11.31	8.83	1.12	5
8#	4.70	6.39	5.58	16.53	0.87	3
9#	11.01	10.12	12.28	5.27	1.21	1

图 2 为不同时期废渣混匀后样品的 XRD 图谱.从图 2 中可以看出,石英相衍射峰非常尖锐,且衍射峰强度较高说明经过烧成后的抛光砖,石英结晶性能较好.废渣中石英占绝大部分,钠长石相($\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$)也占有一定的比例.此外还出现了莫来石和 SiC 的衍射峰,但衍射峰微弱,是 SiC 在抛光废渣中所占比例很少导致的.对不同原料配方所制备的轻质陶瓷砖试样进行性能测试,正交试验结果如表 4 所示.由正交试验结果可以看出,所有试样线性膨胀率 l 均为正值,表明所有试样均产生不同程度的发泡.形貌分数为试样的表观形貌的量化数值,其中 7 号、3 号试样表观形貌较好.

图 3 为部分配方的轻质陶瓷砖断面形貌显微照片,其中 3 号试样气孔分布较均匀,实验观察其气孔相对其试样较大,表面较为平整,气孔孔径约为 1.5~2 mm.5 号试样气孔明显较小,由于配方中没有黑滑石,且添加了高铝泥和恒峰砂以及力鸿砂,提高了烧成温度,使高温中的液相变少,粘度也相对增大,产生的气孔较小,局部较大的气孔也

是由于较少的液相没有充分润湿坯体骨料导致的.7 号试样气孔均匀,烧成试样表面平整,其表面形貌分数为最高分 5 分.其配方中加入的黑滑石降低了试样液相的产生温度,试样在较低的温度下产生均匀的液相,包裹陶瓷颗粒,由于高铝泥的加入,液相的粘度较大,使得试样的气孔被维持在较小的水平,最终形成气孔小而均匀.9 号试样出现了明显分层现象,几乎没有发泡,配方中引入了大量的高铝泥和瘠性料,导致产生液相的温度太高,试样烧成不均匀,热应力集中导致分层.



(a)3 号 (b)5 号 (c)7 号 (d)9 号

图 3 不同配方烧成试样的显微照片

表 5 正交试验直观分析表

指标		A(高铝泥)	B(恒峰砂)	C(力鸿砂)	D(黑滑石)
抗折强度 R /MPa	K1	4.344	6.234	4.893	8.188
	K2	5.415	5.523	6.440	5.668
	K3	8.136	6.139	6.563	4.040
	R (极差)	3.792	0.711	1.669	4.148
	对比	$D>A>C>B$			
吸水率 $E/\%$	K1	4.817	7.950	7.134	9.359
	K2	6.794	6.308	6.149	6.559
	K3	8.867	6.219	7.195	4.560
	R (极差)	4.049	1.731	1.047	4.799
	对比	$D>A>B>C$			
容重 ρ /(g/cm ³)	K1	0.824	0.948	0.893	1.090
	K2	0.928	0.931	0.933	0.930
	K3	1.069	0.943	0.995	0.802
	R (极差)	0.245	0.017	0.102	0.288
	对比	$D>A>C>B$			
线性膨胀率 l /%	K1	18.116	14.087	15.478	9.000
	K2	14.475	14.469	14.619	14.630
	K3	10.208	14.242	12.702	19.169
	R (极差)	7.908	0.382	2.776	10.169
	对比	$D>A>C>B$			

根据试验结果,建立正交试验直观分析表,如表 5 所示.从表 5 中可以看出,不同陶瓷原料对于试样各项指标的影响,黑滑石的影响最大,对抗折强度、吸水率、容重和线性膨胀率均影响最大.其次是高铝泥,但黑滑石和高铝泥两者的作用效果相反.力鸿砂和恒峰砂的影响并不显著.这与陶瓷原

料的化学组成具有密切的关系.

根据正交直观分析表,得出不同原料含量变化对试样性能的影响.高铝泥对轻质陶瓷砖烧成性能的影响如图 4 所示.随着高铝泥添加量的增加,试样的线性膨胀率逐渐减少,容重、吸水率和抗折强度均有明显的提升,且整体变化较为明显.结合化

学成分分析,高铝泥是一种 SiO_2 、 Al_2O_3 含量较高的粘土类矿物,在坯体中充当骨架的作用.随着高铝泥添加量的增加,坯体在高温时烧成时的液相减少,也相应的提高了玻璃相的粘度和表面张力, SiC 氧化产生的气体更易直接排出,降低了发泡程度,线性膨胀率相应降低.表面的液相量减少,表面的气孔无法愈合,导致吸水率增加.总体来说高铝泥提高了试样的烧成温度,但对抗折强度有贡献,所以适量引入^[16-19].

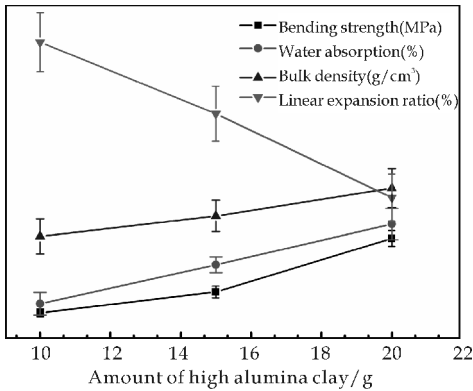


图 4 高铝泥含量对试样性能的影响

原料中黑滑石对轻质陶瓷砖烧成性能的影响如图 5 所示.随着黑滑石添加量的增加,试样的各项性能变化非常明显.其中线性膨胀率随着滑石的添加量的增加成线性递增趋势,而吸水率和容重以及抗折强度则明显降低.这是由于加入少量的黑滑石可以降低液相形成温度.同样烧成温度下,黑滑石含量越多,被液相包裹的气体越多,试样的发泡性能越大.相应的单位体积内陶瓷骨架减小,导致烧成试样的强度和容重随着黑滑石添加量增加而降低.同样由于表面的液相量的增多,形成的玻璃相愈合表面的气孔,导致吸水率降低^[20,21].总体来说黑滑石促进试样发泡,适宜少量引入.

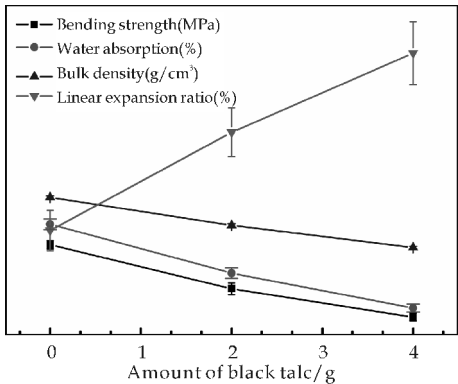


图 5 黑滑石含量对试样性能的影响

恒峰砂和力鸿砂两者对轻质陶瓷砖烧成性能的影响并不显著,趋势图在此省略,两者均在坯体

中起到骨架的作用,化学组成类似.作为瘠性料成为轻质陶瓷砖的原料,两种原料化学组成相互补充,加入有助于降低坯体干燥收缩和变形.

作为轻质保温材料使用,必须考虑到其容重和气孔率以及吸水率的综合性能影响,根据综合性能指标公式,得出各个编号试样的综合得分,如表 6 所示. S 数值越小代表综合性能越好,2 #、3 # 综合性能较好.其中 3 # 综合性能最佳,适宜作为最佳配方制备轻质陶瓷砖,其抗折强度为 3.19 MPa,吸水率为 2.31%,显气孔率为 1.72%,容重为 0.74 g/cm³.

表 6 轻质陶瓷砖综合指标比较

试样编号	综合性能指标 S
1 #	35.3
2 #	13.6
3 #	9.2
4 #	19.9
5 #	36.9
6 #	25.0
7 #	40.3
8 #	25.7
9 #	40.8

3 结论

(1)以陶瓷企业抛光废渣为主要原料,制备轻质陶瓷砖的最佳配方按质量分数计:抛光废渣 52.1%、高铝泥 10.4%,恒峰砂 20.8%、力鸿砂 12.5 %、黑滑石 4.2%,在辊道窑中烧成,最高温度为 1 200 ℃,烧成时间 73 min.制备的轻质陶瓷砖抗折强度为 3.19 MPa,吸水率为 2.31%,显气孔率为 1.72%,容重为 0.74 g/cm³.

(2)实验表明试样发泡性能的影响由大到小依次为:黑滑石>高铝泥>力鸿砂>恒峰砂.其中黑滑石和高铝泥对试样发泡性能影响较为显著.黑滑石提高试样发泡性能,使试样的容重和抗折强度降低;高铝泥使试样发泡程度减小,抗折强度和容重提高;力鸿砂和恒峰砂影响并不显著.

参考文献

[1] 尹虹.读《2014 全国瓷砖产能报告》[N].陶瓷信息, 2015-01-31(2).
[2] 黄惠宁,柯善军,张国涛,等.抛光废渣在陶瓷砖中的应用及现状[J].佛山陶瓷,2012,22(7):1-8.
[3] 曾权,邝志均,王业豪.抛光废渣回收利用于抛光砖生产的研究[J].佛山陶瓷,2012,22(8):23-26.
[4] 奚修安.抛光砖废料的烧成发泡机理及应用研究[D].广州:华南理工大学,2011.
[5] 侯来广,曾令可,王慧,等.利用抛光砖废料制备包裹型

- 免烧陶粒的研究[J]. 新型建筑材料, 2006, 33(8): 72-75.
- [6] 陶晓文. 新型干法短流程生产陶瓷砖压形粉料的工艺技术[J]. 陶瓷, 2012, 39(2): 46-48.
- [7] 乔木, 王欣丹, 王艳, 等. 抛光砖抛光废料的回收利用途径分析[J]. 中国陶瓷, 2010, 47(1): 25-28.
- [8] 郑文. 利用陶瓷抛光废料制备抛光砖的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [9] 罗浩乐. 利用抛光砖废渣生产轻质外墙砖[D]. 景德镇: 景德镇陶瓷学院, 2009.
- [10] 曾令可, 金雪莉, 刘艳春. 陶瓷废料回收利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 1-6.
- [11] 万冬梅, 彭刚. 利用陶瓷废渣开发固体混凝土材料的研究[J]. 佛山陶瓷, 2001, 11(10): 4-6.
- [12] 吕海涛. 利用抛光砖废料制备建筑吸声板材的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [13] 黄剑锋, 张博烨, 汪庆刚, 等. 一种建筑陶瓷坯料干法造粒装置及其方法[P]. 中国专利: 201310489068. 6, 2014-02-12.
- [14] 黄剑锋, 张博烨, 汪庆刚, 等. 一种多功能轻质泡沫陶瓷板及其制备方法[P]. 中国专利: 201310488663. 8, 2014-02-12.
- [15] 朱海玲, 陈沙鸥, 李达, 等. 测定陶瓷材料密度及其气孔率的方法[J]. 理化检验(物理分册), 2006, 42(6): 289-291.
- [16] Shui A. Z., Xi X. A., Wang Y. M., et al. Effect of silicon carbide additive on microstructure and properties of porcelain ceramics[J]. Ceramics International, 2011, 37: 1 557-1 562.
- [17] Shruti T. W., Balasubramaniam R., Gupta M.. Corrosion behavior of SiC reinforced magnesium composites[J]. Corrosion Science, 2007, 49: 711-725.
- [18] Yang W. B., Zhang L. T., Cheng L. F., et al. Oxidation behavior of C/SiC composite with CVD SiC-B₄C coating in a wet oxygen environment[J]. Apply Composites Materials, 2009, 16(2): 83-92.
- [19] 陆腾, 奚修安, 税安泽. 氧化铝含量对环保型轻质材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 970-972.
- [20] 罗民华. 多孔陶瓷实用技术[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2006: 1-16.
- [21] 刘维良, 喻佑华. 先进陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 542-545.

(上接第 47 页)

- [4] Okada A., Kawasumi M., Kurauchi T., et al. Synthesis and characterization of a nylon6-clay hybrid[J]. Polymer Prepr, 1987, 28(4): 447-448.
- [5] Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., et al. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for α -amino acids by ϵ -caprolactam[J]. J. Mater. Res., 1993, 8(5): 1 174-1 178.
- [6] Tyan H., Liu Y., Wei K. Thermally and mechanically enhanced clay/polyimide nanocomposite via reactive organo-clay[J]. Chem. Mater., 1999, 11(5): 1 942-1 947.
- [7] 曾清华, 王栋知, 王淀佐. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料[J]. 化工进展, 1998, 17(2): 1-15.
- [8] Alexandre M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. Mater Sci Eng, 2000, 28(2): 1-63.
- [9] 袁昌来, 董发勤. 粘土/有机纳米复合粉体材料[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, 18(4): 14-17.
- [10] 闵明华, 陈晓蕾, 余雯雯, 等. 渔用纳米蒙脱土改性聚乳酸纤维制备及性能[J]. 海洋渔业, 2014, 36(6): 557-564.
- [11] 唐冬秀, 李晓湘. 高岭土作橡胶填料的研究[J]. 湘潭矿业学院学报, 1998, 13(4): 36-40.
- [12] 黄国强, 李凌, 姜军, 等. 活性高岭土和 NBR 复合增韧 PVC/CPE 体系的性能研究[J]. 中国塑料, 2001, 15(10): 51-53.
- [13] 王立新, 张楷亮, 任丽, 等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 5-9.
- [14] Yoshiyuki Sugahara, Shigeo Satokawa, Kazuyuki Kuroda, et al. Evidence for the formation of interlayer polyacrylonitrile in kaolinite[J]. Clays and Clay Minerals, 1988, 36(4): 343-348.
- [15] Shigenobu Hayashi. NMR study of dynamic of dimethyl sulfoxide molecules in kaolinite/dimethyl sulfoxide intercalation compound[J]. Phys. Chem., 1995, 99(18): 7 120-7 129.
- [16] 赵顺平, 夏华, 张生辉. 高岭土/有机插层复合材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(4): 620-624.
- [17] Y. Sugahara, S. Satokawa, K. Yoshioka, et al. Kaolinite-pyridine intercalation compound derived from hydrated kaolinite[J]. Clays and Clay Minerals, 1989, 37(4): 143-150.
- [18] 乔放, 李强, 漆宗能, 等. 聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备、结构表征及性能研究[J]. 高分子通报, 1997, 15(3): 135-143.
- [19] 李伟东, 黄建国, 许承晃. 高岭土-二甲亚砷夹层复合物的形成机理[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1994, 15(1): 48-52.
- [20] 刘岚, 罗远芳, 贾德民. 聚合物/高岭土嵌入纳米复合材料研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(3): 190-193



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0067-05

R 基团搜索技术用于 2-氨基-6-磺酰苯甲腈衍生物的分子设计

全建波^{1,2}, 白 敏¹, 赵 翔¹, 常 佳¹

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

摘 要: 艾滋病对人类的健康构成了很大的威胁, 因此, 抗艾滋病药物的研究设计成为了当今社会的重要任务之一. 本文采用基于 R 基团搜索技术的 Topomer CoMFA 方法, 对 60 个 2-氨基-6-磺酰苯甲腈衍生物分子进行了三维定量构效关系分析. 所得优化模型的拟合、交互验证及外部验证的复相关系数分别为 0.851、0.601 和 0.671; 并采用 Topomer Search 技术对 ZINC 数据库进行 R 基团的虚拟筛选, 最终得到 5 个 Ra 基团和 2 个 Rb 基团, 并设计出了 10 个新化合物. 研究表明: 所建立的 Topomer CoMFA 模型具有良好的稳定性和预测能力; 基于 R 基团的 Topomer Search 技术可以有效地筛选并设计出新的化合物, 这为抗艾滋病新药设计提供了依据.

关键词: Topomer CoMFA; 2-氨基-6-磺酰苯甲腈衍生物; 定量构效关系; Topomer Search; 新药设计

中图分类号: O641

文献标志码: A

Application of an R-group search technology into molecular design of 2-amino-6-arylsulfonylbenzonitrile derivatives

TONG Jian-bo^{1,2}, BAI Min¹, ZHAO Xiang¹, CHANG Jia¹

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

Abstract: Acquired Immunodeficiency Syndrome (AIDS) has been threatening human health, the study of anti-HIV drug design has become one of the important tasks of today's society. In this paper, a three-dimensional quantitative structure-activity relationship (3D-QSAR) study for 60 2-amino-6-arylsulfonylbenzonitrile derivatives was established using Topomer CoMFA. The multiple correlation coefficient of fitting, cross validation and external validation were 0.851, 0.601 and 0.671, respectively. Topomer Search was used to search R groups from ZINC database. As the result, 5 Ra groups and 2 Rb groups were selected. Finally, we

* 收稿日期: 2015-10-11

基金项目: 陕西省科技厅科技计划项目(2011K07-13); 陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0629, 11JK0602); 榆林市科技计划项目; 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介: 全建波(1975—), 男, 山西怀仁人, 副教授, 博士, 研究方向: 药物化学、食品化学、能源化工

续表 1

序号	R(取代基)	实验活性值	预测活性值
26	2-CN	2.409	1.897
27	3-CN	1.848	2.167
28	3-CF ₃	1.398	1.649
29	3,5-(CH ₃) ₂	3.469	3.785
30 ^a	2-Cl,5-Cl	2.007	2.653
31	3-Cl,5-CH ₃	3.495	3.739
32	3-OCH ₃ ,5-CF ₃	2.684	2.556
33	H	2.699	2.501
34 ^a	2-OCH ₃	3.222	2.983
35 ^a	3-OCH ₃	3.046	2.788
36 ^a	2-CH ₃	2.638	2.513
37	4-CH ₃	2.022	2.025
38	2-Cl	2.387	2.444
39 ^a	3-Cl	3.229	3.248
40 ^a	4-Cl	2.523	2.252
41	2-Br	2.301	2.453
42 ^a	3-Br	3.268	3.348
43	4-Br	1.699	2.287
44	2-F	2.253	2.571
45 ^a	3-F	2.523	2.825
46	2-CN	2.268	2.671
47	3-CN	2.620	2.940
48	4-CN	1.097	1.068
49	3-CF ₃	2.456	2.328
50	2-Cl,5-Cl	3.523	3.273
51 ^a	3-Cl,5-Cl	4.155	4.074
52	3-CH ₃ ,5-CH ₃	5.000	4.558
53	3-Br,5-CH ₃	4.699	4.459
54	3-Cl,5-CH ₃	4.523	4.341
55	3-OCH ₃ ,5-CH ₃	4.301	4.073
56 ^a	3-OCH ₃ ,5-CF ₃	4.046	3.190
57 ^a	3-OH,5-CH ₃	3.367	3.888
58 ^a	3-OCH ₂ CH ₃ , 5-CH ₃	4.222	3.950
59	3-O(CH ₂) ₂ -CH ₃ , 5-CH ₃	4.222	3.773
60	3-O(CH ₂) ₃ -CH ₃ , 5-CH ₃	3.222	3.473

注:a 为测试集

1.2 Topomer CoMFA 模型建立

采用 Tripos 公司 Sybyl 2.0-X 软件包中的 Sketch Molecule 模块绘制出化合物的结构;对所有的化合物分子进行优化,优化过程采用 Powell 能量梯度法、Tripos 力场等,能量收敛设定为0.05 kcal/mol,优化次数设定为 1 000 次,分子荷载电荷为 Gasteiger-Huckel 电荷,其余参数以 Sybyl 2.0-X 默认值为准。

对 42 个训练集化合物的结构进行切割,以活

性最高的 52 号分子为模板完成分子的切割,切割方式如图 1 所示.选择以 S 为中心进行切割生成 Ra 和 Rb 基团,接着软件会对其余的分子结构自动识别并进行切割,最后对 Ra 和 Rb 基团周围的立体场和静电场进行计算.以立体场和静电场作为自变量,以化合物的活性作为因变量,采用偏小二乘回归分析法建模生成 3D-QSAR 模型.采用留一法交互验证评价模型的内部预测能力.并利用建立的 Topomer CoMFA 模型对 18 个测试集化合物的活性进行预测,以此评价模型的外部预测能力。

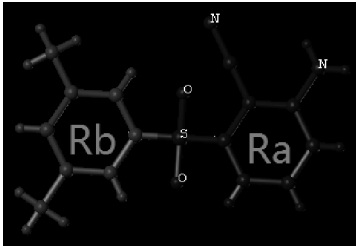


图 1 52 号分子的切割方式

1.3 Topomer Search 技术

采用 Topomer Search 技术可以从大量的化合物数据库中筛选出 R 基团(R-groups).其原理是:数据库中的分子被分割成片段,这些片段与训练集中的 R-groups 比较其 Topomer 相似性,通过阈值的 R-groups 进一步打分,用模型预测其对活性的贡献。

本文利用建立的 Topomer CoMFA 模型对 ZINC(2012)数据库中的 Drug-like 类(包含 130 000个分子)进行筛选,以得到具有高活性贡献的 Ra 和 Rb 基团.其中,Topomer 距离值设置为 185,其它参数以 Sybyl 2.0-X 默认值为准。

2 结果与讨论

2.1 Topomer CoMFA 建模结果与评价

由 42 个训练集化合物建立的 Topomer CoMFA 模型,其统计学参数见表 2 所示.由表 2 可知,拟合复相关系数 r^2 、交互验证复相关系数 q^2 分别为0.851、0.601.因此,本文所建立的 Topomer CoMFA 模型比较理想。

模型对 18 个测试集化合物预测的复相关系数 q_{pred}^2 为 0.671.模型对 42 个训练集化合物和 18 个测试集化合物的预测活性值见表 1 所示.图 2 为训练集和测试集化合物活性实验值与预测值的线性回归图.从图 2 可以看出,该模型具有良好的拟合及预测能力。

表 2 建模参数统计结果

统计学参数 ^a	建模结果
<i>N</i>	4
<i>r</i> ²	0.851
<i>q</i> ²	0.601
<i>q</i> _{pred} ²	0.671
<i>SEE</i>	0.407
<i>SD</i>	0.41
<i>SD</i> _{cv}	0.67
<i>F</i>	52.952

注：^a*N*：主成分数；*r*²：拟合复相关系数；*q*²：交互验证复相关系数；*q*_{pred}²：外部验证复相关系数；*SEE*：标准估计偏差；*SD*：拟合标准偏差；*SD*_{cv}：交互验证标准偏差；*F*：F 值。

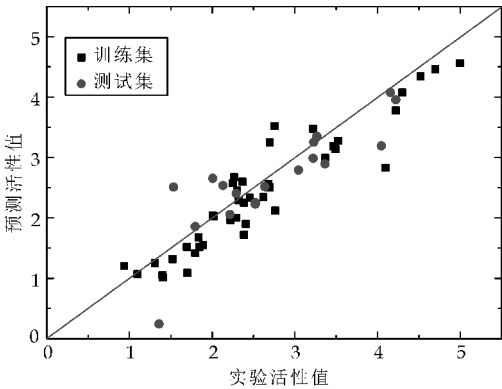


图 2 60 个化合物分子生物活性的实验值与预测值的线性回归图

2.2 Topomer CoMFA 等势图分析

以 52 号分子为模板，Topomer CoMFA 三维等势图见图 3 所示。图 3(a)和 3(c)分别表示 Ra 和 Rb 基团的立体场等势图，绿色区域表示引入体积较大的取代基有利于活性的提高，黄色区域表示不宜引入体积较大的取代基；图 3(b)与 3(d)分别表示 Ra 和 Rb 基团的静电场等势图，红色区域表示引入负电性取代基有利于活性的提高，蓝色区域表示引入正电性取代基有利于活性的提高。

在图 3(a)中，苯环的 2 位、4 位附近有大片绿色区域，苯环的 1 位、3 位附近有小片黄色区域；图 3(b)中苯环的 1、2、3 位附近有蓝色区域，5、6 位附近有大片红色区域；图 3(c)中苯环的 3 位点和 5 位点处有大片绿色区域，4 位点处有大块黄色区域；图 3(d)中苯环的 3 位点、4 位点和 5 位点处有大块蓝色区域。

综上所述，Ra 基团中苯环的 2 位、4 位引入体积大的基团有利于化合物活性的提高，1 位和 3 位处适宜引入体积较小的取代基，并且在苯环的 1、2、3 位处引入带正电的基团有利于活性的提高，而在其 5 位、6 位处引入带负电的基团有助于活性的提高。本文所引用的化合物体系都在苯环的 1 位、2 位引入了带正电的氰基和氨基，而在其 6 位处则引

入了带负电的硫基、亚磺酰基和磺酰基。

Rb 基团中苯环的 3 位和 5 位点处适宜引入体积较大并带正电的基团，4 位点处适宜引入体积较小并带正电的基团。例如 51 号分子与 52 号分子，51 号分子在苯环的 3 位和 5 位处引入体积小并带负电的氯基，而 52 号分子引入体积比氯基大并带正电的甲基，因此 52 号分子的活性大于 51 号分子；又比如 12 号分子与 14 号分子，以带正电的氰基取代 14 号分子 3 位带负电的三氟甲基得到 12 号分子后活性明显增大。而 6 号分子的活性之所以比较低是因为分子的 4 位处引入了体积较大的甲基。

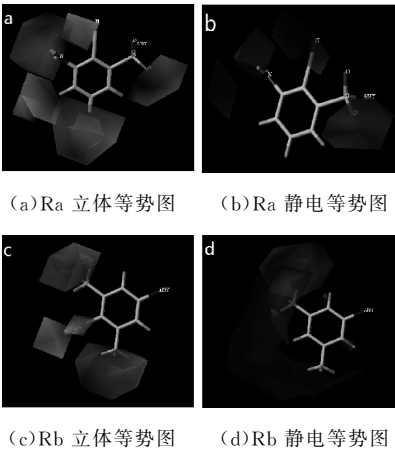


图 3 模型三维等势图

2.3 Topomer Search 结果分析

Topomer Search 的结果中主要包含两项：Topomer 距离和 R 基团的活性贡献值。Topomer 距离用来评价化合物结构的相似性程度；而 R 基团的活性贡献则是基于 Topomer CoMFA 模型对 R 基团活性值的预测打分。一般情况下，在设定的结构相似性程度范围内都会优先考虑贡献值的大小，以用于基于配体的分子优化设计以及虚拟筛选。

基于 Topomer CoMFA 模型，采用 Topomer Search 技术对 ZINC(2012)数据库进行筛选，得到了 5 000 个 Ra 基团和 5 000 个 Rb 基团。以活性最高的 52 号分子为模板进行过滤，挑选出 R 基团活性贡献明显高于 52 号分子中的 Ra 和 Rb 活性贡献值的 R 基团，其中 52 号分子 Ra 贡献值为 1.57，Rb 贡献值为 2.07。最终得到 5 个 Ra 基团和 2 个 Rb 基团。

2.4 分子设计

用最终筛选得到的 Ra 和 Rb 基团分别替换 52 号分子的 Ra 和 Rb 基团，得到了 10 个新化合物分子的结构。对新分子进行优化，优化方法同 60 个样

本分子,利用建立的 Topomer CoMFA 模型对新化合物进行活性预测,10 个新化合物的结构及其预测活性值见表 3 所示.由表 3 可知,有 8 个新设计的化合物预测活性值高于 52 号分子.

可以发现,新设计的分子 Ra 环基的 6 位都引入了带负电的磺酰基,因此活性有所增大.并且 Rb 环基的 3 位和 5 位引入了体积较大的基团,从而也提高了化合物的活性.例如,3 号分子在此处引入体积较大的氨基和三氟甲基,所以它的活性较样本分子有所增大;而 2 号与 7 号分子的活性之所以比样本分子低,则是因为在 Ra 环的 1 位和 3 位处引入了体积较大的氨基和羰基,还有可能存在以下原因:一是,虽然单独考虑筛选出来的 Rb 基团贡献程度较大,但它与筛选出的 Ra 基团不匹配,所以导致活性偏低;二是,由于组合后的分子内部存在不利的相互作用而影响了活性的增大.以上解释都符合 Topomer CoMFA 模型等势图的分析.

表 3 新设计分子的结构及预测活性值

序号	结构	预测活性值
1		5.070
2		4.765
3		5.206
4		5.019
5		5.130

续表 3

序号	结构	预测活性值
6		6.046
7		4.944
8		5.956
9		5.956
10		5.950

3 结论

本文采用 Topomer CoMFA 方法对 42 个训练集 2-氨基-6-磺酰苯甲腈衍生物分子进行了三维定量构效关系的研究,并利用所建立的模型对 18 个测试集化合物进行了活性预测.采用 Topomer Search 技术对 ZINC 数据库进行了 R 基团的虚拟筛选,并设计出了 10 个新的化合物,其中 8 个具有比样本分子更高的活性.

结果表明,利用 Topomer CoMFA 方法能够建立有效的 3D-QSAR 模型,可以对未知化合物的生物活性进行预测,利用 Topomer Search 技术可以有效地从数据库中筛选出有高贡献的 R 基团,进一步设计出新的药物分子,从而为抗艾滋病新药设计提供新的候选物.新设计的抑制剂对 HIV-1 病毒的抑制效果如何,尚需要进一步的实验验证.

(下转第 81 页)



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0072-05

纳米 SiO_2 改性含氟聚氨酯-聚丙烯酸酯分散液的制备及性能

李小瑞, 陈洪伟, 李培枝, 秋列维, 董斌, 王钊

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

摘要:采用原位无皂乳液聚合工艺,以丙烯酸酯为溶剂,以纳米 SiO_2 (nano- SiO_2) 为功能单体,合成纳米 SiO_2 改性含氟聚氨酯-聚丙烯酸酯 (WSFPUA) 分散液. 通过傅立叶红外光谱 (FT-IR)、动态激光散射仪 (DLS)、透射电镜 (TEM) 和原子力显微镜 (AFM) 对 WSFPUA 进行了结构表征. 利用光学接触角测量仪、万能材料试验机和热重分析仪分别对 WSFPUA 乳胶膜的防水性、机械强度和热稳定性进行了分析. 结果表明,纳米 SiO_2 含量为 6% (占总固含量的质量百分数) 时,乳胶膜接触角达到 122.5° 、吸水率下降到 8.5%,抗拉强度提高了 15%,热分解温度提高了 20°C .

关键词:纳米二氧化硅; 聚氨酯-聚丙烯酸酯; 疏水

中图分类号:TQ630.7

文献标志码:A

Preparation and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate by nano- SiO_2

LI Xiao-rui, CHEN Hong-wei, LI Pei-zhi, QIU Lie-wei,
DONG Bin, WANG Zhao

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

Abstract: The nano- SiO_2 /Fluorinated Polyurethane-acrylate (WSFPUA) were synthesized by in-situ surfactant-free emulsion polymerization with acrylic monomers as solvent and nano- SiO_2 as functional monomer. The structure of WSFPUA was investigated by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), dynamic laser light scattering (DLS), transmission electron microscope (TEM) and atomic force microscope (AFM). Meanwhile, the application performance of waterproof, mechanical strength and thermal stability were characterized by contact angle test, universal testing machine and TGA. The results showed that, when the nano- SiO_2 content was 6%, the water contact angle of film was 122.5° and water absorption was also reduced to 8.5%, the tensile stress increased by 15%, and the decomposition temperature increased 20°C , respectively.

Key words: nano- SiO_2 ; polyurethane-acrylate; hydrophobic

* 收稿日期:2015-09-08

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JQ2004, 2012JQ2005); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-10)

作者简介:李小瑞(1963—),女,河南洛阳人,教授,博士,研究方向:有机及高分子轻化工助剂的制备及应用

0 引言

目前,水性聚氨酯改性聚丙烯酸酯(PUA)乳液具有污染小,机械性能优良,热稳定性高,成膜性能好,价格低廉等优点.由于聚氨酯-聚丙烯酸酯大分子上含有氨基($-\text{NH}_2$)和羧基($-\text{COO}-$)亲水基团,致使涂膜的耐水性能一直不如人意^[1,2].研究表明,在聚合物大分子中引入疏水小分子可以有效提高涂膜的耐水性^[3,4].本文采用疏水纳米 SiO₂ 改性含氟聚氨酯-聚丙烯酸酯乳液,疏水改性纳米 SiO₂ 具有 $\text{C}=\text{C}$,能够与丙烯酸单体发生化学键合进行共聚反应,最终接枝到有机物大分子中,引入键长较长、键角较大的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$,降低表面能,赋予其改性聚合物涂膜优异的耐水性、耐油性、耐候性及耐高温性^[5,6].

本实验采用原位无皂乳液聚合法,将纳米 SiO₂ 引入到含氟聚氨酯-聚丙烯酸酯体系中,合成了纳米 SiO₂ 改性含氟聚氨酯/聚丙烯酸酯分散液.

1 实验部分

1.1 主要原料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业品,进口分装;聚己内酯二醇(PCL1000):工业品,广东盛方化工有限公司;二羟甲基丁酸(DMBA):化学纯,浙江湖州长胜化工有限公司;丙烯酸丁酯(BA):分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;三乙胺(TEA):分析纯,天津致远化学试剂有限公司;全氟烷基丙烯酸酯(FA):化学纯,哈尔滨氟硅化工有限公司;过硫酸钾(KPS):分析纯,天津化学试剂六厂;三羟甲基丙烷(TMP):分析纯,天津市光复精细化工研究所;二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;纳米二氧化硅(SiO₂):分析纯,进口分装;丙烯酸羟乙酯(HEA):化学纯,天津市化学试剂六厂.

1.2 氟硅双改性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备

将一定量的 IPDI、部分 DMBA、丙烯酸酯类单体放入带搅拌器和冷凝器的干燥三口烧瓶中,加入抽真空脱水后的 PCL1000.在搅拌作用下混合均匀,加入引发剂 DBTDL,体系温度为 80 ℃,反应 2 h.然后加入剩余 DMBA 反应 1 h 后,加入内交联剂 TMP,体系持续反应 1 h,再向三口瓶中加入 HEA,之后加入纳米 SiO₂ 继续反应 0.5 h.最后加入 TEA 中和,待冷却后,高速分散水乳化,向体系

中缓慢滴加引发剂 KPS,连续反应 3 h,最终制得固含量为 30%,乳白色泛蓝光的 WSFPUA 复合乳液.在 WFPUA 乳液合成时,不加纳米 SiO₂,其他反应条件均与 WSFPUA 的相同.乳液聚合原理如图 1 所示.

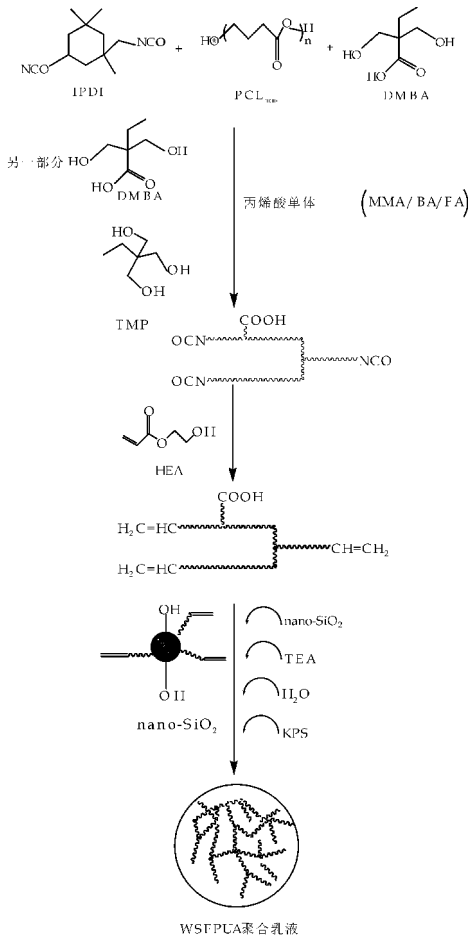


图 1 乳液聚合原理图

1.3 WSFPUA 涂膜的制备

按照 GB/T 1727-92 标准制备涂膜.称质量 20 g 分散液于聚四氟乙烯模板中,室温条件下干燥成膜,再将涂膜置于 45 ℃ 的真空烘箱内恒温干燥约 4 h,最后制得厚度约 1 mm 厚的乳胶膜,用干燥的自封袋放好备用.

1.4 结构与性能测试

1.4.1 乳液粒径及黏度

采用 BF200SM 型动态激光散射仪(DLLS)测量 WSFPUA 分散液的粒径及粒径分布,测定温度为 25 ℃,测定角 90°.乳液的黏度采用数显 DV-3 + pro 黏度仪,在 25 ℃,100 r/s 条件下测定.

1.4.2 透射电镜

配制质量分数为 1‰ 的 WSFPUA 乳液分散液,将乳液分散到铜网中,用质量分数为 1% 磷钨

酸染色,然后用 H-600A-2 型透射电子显微镜观测、拍照.

1.4.3 红外光谱

采用 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司),用溴化钾压片测量.

1.4.4 原子力显微镜

取 10 mm×10 mm WPUA 和 WSFPUA 涂膜,用 5400(AFM)型原子力显微镜.在室温、大气环境下观察乳胶膜表面形态和表面粗糙程度.

1.4.5 接触角和吸水率

(1)接触角:采用 OCA20 型接触角仪用去离子水在乳胶膜上测试涂膜的接触角,测量的温度为(25±2)℃,相对湿度为(65%±2%).

(2)吸水率:将乳胶膜裁成 25 mm×25 mm 的正方形试样,准确称量每个试样质量(m_1)后浸泡在去离子水中,24 h 后取出,用滤纸迅速擦干表面的残留液体,准确称量胶膜的质量(m_2),胶膜的吸水率公式为: $W/\%=(m_2-m_1)/m_1\times 100$.

1.4.6 力学性能

胶膜的拉伸强度和断裂伸长率的测定:将乳胶膜裁成 95 mm×10 mm 哑铃状,使用 WHT-210A 型台式测厚仪测量涂膜的平均厚度,用 TS2000-S 型多功能材料试验机进行拉伸测试.在室温下测试,拉伸速率 30 mm/min.

1.4.7 热重分析

采用美国 TA 公司的 TGA500 型热重分析仪进行测试,温度范围 25℃~600℃,气氛为氮气,加热速率为 10℃/min.

2 结果与讨论

2.1 乳液性能

表 1 表示不同含量的纳米 SiO₂ 对乳液外观、粘度、机械稳定性的影响.由表 1 可知,控制体系的固含量为 30%,R 值为 1.05 时,随着纳米 SiO₂ 含量的增加,WSFPUA 分散液外观由泛蓝光透明变为乳白色不透明,乳液稳定性下降.根本原因是,一方面由于纳米 SiO₂ 本身的扩链作用,生成的聚合物分子链变长,相互缠结导致粒径增大,稳定性降低.另一方面由于纳米 SiO₂ 的疏水性,使大分子链疏水性增加,亲水性减弱,形成核壳结构大分子,粘度随之增加,稳定性变差.当纳米 SiO₂ 质量分数为固含量的 6%时,乳液外观呈泛蓝光半透明,黏度适宜,机械稳定性最好^[7,8].

表 1 乳液外观、粘度和稳定性表

纳米 SiO ₂ 质量百分数/%	乳液外观	稳定性	粘度/(mpa·s)
2	泛蓝光透明	无沉降	25
4	蓝光半透明	无沉降	32
6	蓝光半透明	无沉降	43
8	乳白半透明	无沉降	45
10	乳白不透明	沉降	60

图 2 为 WSPUA 分散液的 TEM 图.由图 2 可以看出 WSPUA 杂化乳胶粒子呈规则的圆球形,大小较均一.由于聚氨酯大分子比聚丙烯酸酯电子云密度大,亲水性也较聚丙烯酸酯好,可以断定图 2 中较亮的核层为 PA 组分,组分较暗的壳层为 PU 聚集区^[9].说明本研究成功制得了具有核壳的 WSPUA 复合乳液.

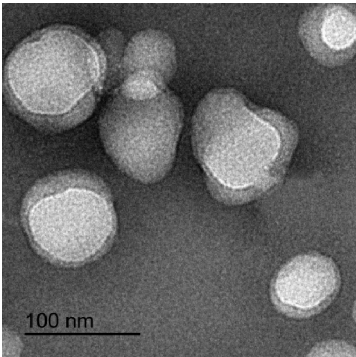


图 2 WSPUA 乳液粒子 TEM 图

图 3 为乳液粒径分布图.由图 3 乳液粒径分布结果可见,WFPUA 乳液粒径相对较小,平均粒径在 93 nm.而 WSPUA 乳液由于纳米二氧化硅单体的加入平均粒径增加至 113 nm,分布较 WFPUA 变宽.这是因为改性纳米 SiO₂ 的本身粒径为 50 nm,在与聚氨酯-聚丙烯酸酯大分子聚合时会增大分子的粒径.但分散还是较均匀,稳定性良好,可以保存 6 个月以上.

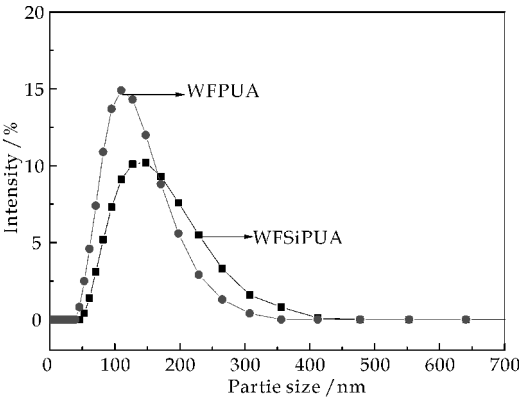
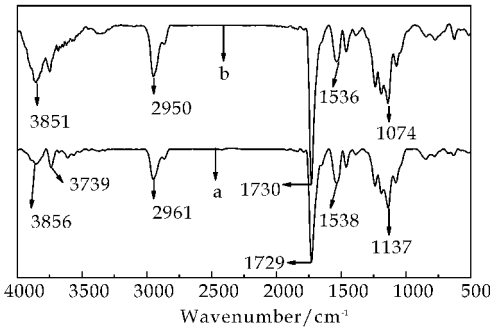


图 3 乳液粒径分布

2.2 红外光谱

图 4 中曲线 a、b 分别为 WFPUA 和 WSF-

PUA 乳液涂膜的红外光谱图。从曲线 a、b 可以看出, 2 270 cm⁻¹ 处 -NCO 基团消失, 证明 -NCO 已经反应完全。1 538 cm⁻¹ 与 2 950 cm⁻¹ 处分别为氨基甲酸酯中的 N-H 键的弯曲振动与伸缩振动吸收峰, 1 730 cm⁻¹ 处为 C=O 的伸缩振动峰, 这说明体系中的 -NCO 与 -OH 反应生成氨基酯基, 2 950 cm⁻¹ 处为甲基的伸缩振动峰^[10]; 曲线 a、b 均在 690 cm⁻¹、620 cm⁻¹ 处出现了 C-F 伸缩振动峰, 表明 FA 参与了聚合反应。而曲线 b 中 1 060 cm⁻¹ 和 990 cm⁻¹ 处为 Si-O 的吸收峰, 曲线 b 在 804 cm⁻¹ 处为 Si-CH₃ 中 Si-C 伸缩振动吸收峰, 在曲线 b 中 1 110 cm⁻¹ 处为 C-O-C 的特征峰, 比较曲线 a、b 可知, b 中峰面积变大, 可以断定 Si-O-Si 的伸缩振动吸收峰与 C-O-C 吸收峰叠加重合, 表明纳米 SiO₂ 成功连接到聚合物分子中^[11,12], 从而证明合成了氟硅双改性聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液。



a: WFPUA; b: WSFPUA

图 4 WFPUA 和 WSFPUA 的 IR 图

2.3 含 SiO₂ 量对乳胶膜表面粗糙度的影响

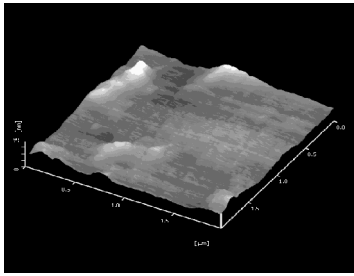
图 5 为乳胶膜的 AFM 照片, 表 2 为图 5 中乳胶膜的粗糙度参数。由图 5 和表 2 可以看出, WSFPUA 涂膜表面呈现出明显的凹凸结构, 相对于 WFPUA, WSFPUA 涂膜的粗糙度 Ra 由 1.49 nm 增加到了 3.47 nm。根本原因是纳米 SiO₂ 本身粒径较大, 部分纳米 SiO₂ 在与聚丙烯酸酯大分子接枝的过程中充当载体, 聚氨酯-聚丙烯酸酯大分子在纳米 SiO₂ 表面上发生反应, 最终在成膜的过程中形成的纳米级凹凸结构。

表 2 乳胶膜的粗糙度参数

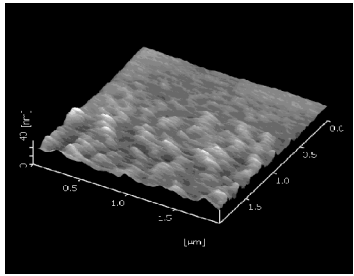
样品	Ra/nm	RMS/nm	Rz/nm	P-V/nm
WFPUA	1.49	2.04	10.26	19.02
WSFPUA	3.47	4.62	33.6	56.69

2.4 接触角和吸水率

图 6 为乳胶膜的接触角与吸水率图。从图 6 中可以看出, 随着纳米 SiO₂ 用量增大, 涂膜对去离子水的吸水率降低, 接触角增大。当 SiO₂ 加入量为



(a) WFPUA



(b) WSFPUA

图 5 乳胶膜的 AFM 图

6%, 涂膜的吸水率降至 8.5%, 接触角升至 122.5°, 当加入量继续增加, 涂膜对去离子水的接触角反而减小, 吸水率升高。一方面是因为本实验纳米 SiO₂ 为疏水型, Si-O-Si 键也具有较强的疏水作用, 使涂膜表面对去离子水的接触角增大; 另一方面是 WSFPUA 涂膜在成膜的过程中形成的纳米级凹凸结构, 类似于荷叶的超疏水、低表面能, 使涂膜表面吸附着气体分子, 阻隔了水与涂膜的接触, 增大了接触角。

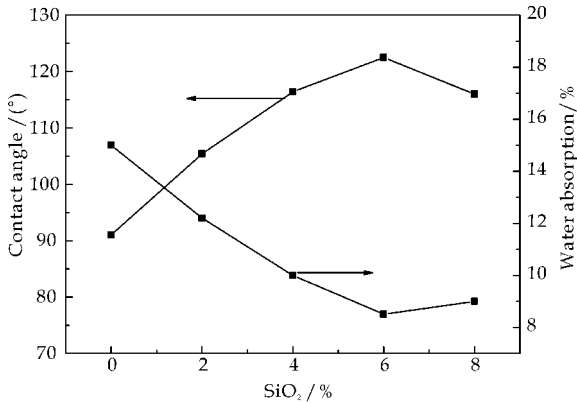


图 6 乳胶膜的接触角和吸水率

2.5 乳胶膜力学性能

图 7 为乳胶膜的应力应变曲线。从图 7 可以看出, 当体系中引入纳米 SiO₂ 后, 乳胶膜的力学性能提高。材料的拉伸强度从 43.08 MPa 提高到 49.56 MPa。这主要是因为纳米 SiO₂ 粒子与丙烯酸单体有较好的相容性, 并且纳米 SiO₂ 的比界面大, 分散均匀, 易与丙烯酸单体发生共聚; 另外, SiO₂ 纳米粒子属于刚性物质, 分子多呈网状、三维链状或三

维硅石结构,这样的无机 Si—O 网络与聚合物网络相互交叉、贯穿,增强了涂膜的交联密度,这对聚合物的力学性能同样有增强效应。

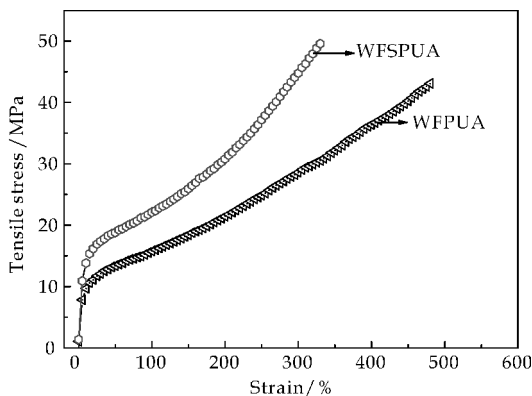


图 7 应力应变曲线

2.6 热重分析

图 8 为纳米 SiO₂ 含量为 6% 的 WSFPUA 和 WFPUA 乳胶膜的热重曲线图。由图 8 可知,当失重百分比为 10% 时,WSFPUA 乳胶膜分解温度为 260 °C,比 WFPUA 高出 20 °C,当失重百分比为 50% 时,WSFPUA 乳胶膜分解温度为 340 °C,比 WFPUA 高出 20 °C,说明硅氟聚氨酯-聚丙烯酸酯乳胶膜的热稳定性增加。其根本原因是引入了键能较大的 Si—O—Si 键,在 Si—O—Si 键与 C—F 键的协同作用下,WSFPUA 乳胶膜的热稳定性有了很大提高。

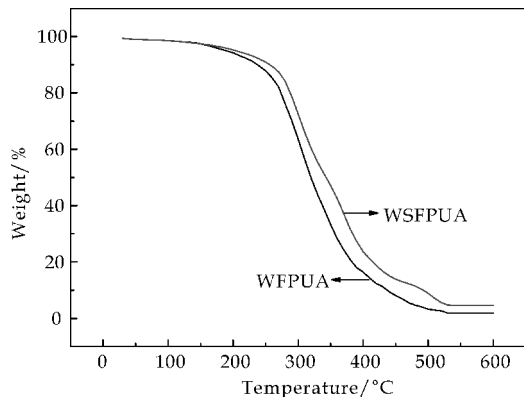


图 8 热重曲线图

3 结论

采用原位无皂乳液聚合工艺,合成了硅氟双改性 WSFPUA 分散液。当纳米 SiO₂ 加入量为 6% 时,透射电镜和激光粒度分析表明 WSFPUA 的乳

液颗粒形态呈球形,呈现单分散,平均粒径为 113 nm,乳胶膜的静态接触角为 122.5°,吸水率降低至 8.5%,拉伸强度由原来 43.08 MPa 增长到 49.56 MPa,热分解温度同比 WFPUA 提高了 20 °C。最终确定当纳米 SiO₂ 加入量为 6% 时(占总固含量的质量百分数),乳液稳定性、乳胶膜抗拉强度、热稳定性、涂膜疏水性达到最佳。

参考文献

- [1] John Mackenzie D, Chung Y J, Hu Y. Organically modified silicates by the Sol-gel method[J]. Journal of Non-Crystal, 1992, 147(5): 271-278.
- [2] Udagama R, Degrandi Contraires E, Creton C. Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications[J]. Macromolecules, 2011, 44(8): 1 632-1 642.
- [3] Wang C, Li X R, Du B. Effect of cationic monomer on properties of cationic fluorocarbon emulsifier-free emulsion[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(3): 1-9.
- [4] 王雪平,王振强,王哲嵘.制备聚氨酯-聚丙烯酸酯复合乳液最佳工艺条件的研究[J].甘肃科技,2007,23(5):37-39.
- [5] Son S J, Kim K B, Lee Y H, et al. Effect of acrylic monomer content on the properties of waterborne poly(urethane-urea)/acrylic hybrid materials[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(6): 5 113-5 121.
- [6] 杨建军,王小君,吴庆云,等.含氟单体对聚氨酯/氟化丙烯酸酯复合乳液性能的影响[J].安徽大学学报,2010,34(2):83-87.
- [7] 王文娟,胡静,孙道兴,等.有机氟改性水性聚氨酯性能研究[J].电镀与涂饰,2014(6):230-233.
- [8] Luo Qiaoli, Shen Yiding, Li Peizhi. Synthesis and characterization of crosslinking waterborne fluorinated polyurethane-acrylate with core-shell structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(21): 1-8.
- [9] 鲍利红,李英.有机硅改性聚氨酯合成革涂饰剂的合成及性能[J].精细化工,2009,26(7):697-701.
- [10] 叶来斌,潘刚,陈新,等.有机硅改性水性聚氨酯在合成革中的应用研究[J].广州化工,2014,42(9):103-105.
- [11] Bemet M K, Zisman W A. Wetting properties of acrylic and methacrylic and methacrylic polymers containing fluorinated side chain[J]. Phys Chem, 1962, 66(6): 1 207-1 208.
- [12] Delpech M C, Coutinho F M B. Waterborne anionic polyurethanes and poly[urethane-urea]s: Influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties[J]. Polymer Testing, 2000, 8(19): 939-952.



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0077-05

一种阴-非离子型聚氨酯表面活性剂的制备及性能

强西怀¹, 孙哲², 陈渭¹, 陈苗苗¹, 黄启恒¹, 许伟¹

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

摘要:以氢化苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI)和聚乙二醇(PEG-600)为主要原料、实验室自制的二羧基二元醇(D-PMA)为亲水扩链剂、合成了一种主链嵌入聚环氧乙烷链段、侧链含有大量羧基的阴-非离子型高分子聚氨酯表面活性剂(I-NPU),采用红外光谱对扩链剂和产物的结构进行了分析,证明扩链剂引入到了聚氨酯主链上.并对产物的粒径分布、表面张力(γ_{cmc})、临界胶束浓度(cmc)及电解质对其性能的影响进行了研究.结果表明:该表面活性剂的粒径分布较窄,表面性能优异,其 cmc 为 84.37 mg/L, γ_{cmc} 为 42.32 mN/m;且电解质能够明显提高该表面活性剂的表面活性,增大乳液的平均粒径.

关键词:阴-非离子;聚氨酯;表面活性剂;电解质

中图分类号:O633.22

文献标志码:A

Preparation and properties of anionic-nonionic polyurethane surfactant

QIANG Xi-huai¹, SUN Zhe², CHEN Wei¹, CHEN Miao-miao¹,
HUANG Qi-heng¹, XU Wei¹

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

Abstract: A kind of anionic-nonionic polyurethane surfactant (I-NPU) with the structure of polyether (EO) embedded in main chain, as well as a large number of carboxyl suspended in side chain was synthesized, which was mainly based on dicyclohexylmethyldimethane-4,4'-diisocyanate (HMDI), polyethylene glycol 600 (PEG-600) and di-carboxyl glycol (D-PMA) as hydrophilic chain extender. The structure of I-NPU and D-PMA was characterized by means of Fourier Transmission Spectroscopy (FTIR), which indicated that the chain extender was introduced into the main chain of polyurethane. The distribution of particle size, the surface properties (γ_{cmc}), the critical micelle concentration (cmc), as well as the influence of electrolyte on these properties was measured, which indicated that I-NPU had excellent surface properties, whose cmc was 84.37 mg/L and γ_{cmc} could be as low as 42.32 mN/m. The surface

* 收稿日期:2015-09-03

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2012JM6013)

作者简介:强西怀(1963—),男,陕西眉县人,教授,研究方向:轻纺助剂开发

activity of I-NPU was improved after adding electrolyte solution of NaCl, but the average particle size of it became larger.

Key words: anionic-nonionic; polyurethane; surfactant; electrolyte

0 引言

表面活性剂是一类同时含有亲水基和疏水基的特殊化学物质,它能够显著的降低物质的表(界)面张力,具有润湿、渗透、乳化、分散、增溶、洗涤和起泡等一系列优异性能。随着科学研究和工业生产的不断发展,相对分子质量为 $10^3 \sim 10^6$ 的高分子表面活性剂凸显出独特的优势,其中聚氨酯类的高分子表面活性剂已成为目前的研究热点之一^[1-3]。

高分子聚氨酯表面活性剂不仅具有较高的表面活性^[4-6],而且有许多其它的优异性能,如耐寒性、耐有机溶剂性、弹性、高光泽以及分子结构可调控性,因而备受青睐^[7,8]。目前, Yang Dong 等^[9]以甲苯二异氰酸酯和聚醚为主要原料,分别合成了带有双键的两嵌段和三嵌段可聚合非离子型聚氨酯高分子表面活性剂,它们的最低表面张力分别为 33.7 mN/m (25 °C) 和 35.6 mN/m (25 °C); 林东恩等^[10]以自制的新型磺酸盐二胺、甲苯二异氰酸酯(TDI)以及不同分子量的聚乙二醇(PEG)为原料合成了一系列磺酸盐型的聚氨酯高分子表面活性剂,结果表明,当以嵌段聚醚为合成底物时,其表面张力最低可达 32 mN/m,但发泡能力较差;赵艳娜等^[11]以自制的 N,N-二羟乙基甘氨酸(Bicine)为亲水扩链剂,制备了两性聚氨酯微乳液,乳液粒径分布单一,为规则的球形,且乳液在浓度为 3 g/L 时可将水溶液的表面张力降低到 47 mN/m。

目前对聚氨酯表面活性剂的研究主要集中在非离子和阴离子型上^[9,10,12],但对阴-非离子型^[13]聚氨酯表面活性剂的研究较少,而与离子型相比,阴-非离子型聚氨酯表面活性剂不仅能使水溶液的 cmc 和 γ_{cmc} 降低,而且具有较好的粒径分布^[14]。因此,本文以实验室自制的 D-PMA 为亲水扩链剂,以 HMDI 和聚乙二醇(PEG-600)为主要原料,合成了一种主链嵌入环氧乙烷、侧链含有大量羧基的阴-非离子型高分子聚氨酯表面活性剂。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

(1)主要原料: 氢化苯基甲烷二异氰酸酯(HMDI),分析纯,阿拉丁试剂;聚乙二醇(PEG-600),分析纯,阿拉丁试剂;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,阿拉丁试剂;均苯四甲酸酐(PMDA),分析

纯,阿拉丁试剂;丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司(使用前在孔径约为 0.4 nm 的分子筛中干燥 24 h);三乙胺(TEA),分析纯,阿拉丁试剂;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,阿拉丁试剂;对甲苯磺酸,分析纯,阿拉丁试剂;二正丁胺,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

(2)主要仪器:Nexus-870 型 FTIR 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器公司);GPCMax-TDA-UV2600 型绝对分子量测定仪(英国 Malvern 仪器公司);XJZ-200 型全自动表(界)面张力仪(承德市金建检测仪器有限公司);Nano-zs 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司)。

1.2 D-PMA 扩链剂的合成

在氮气保护下向装有回流冷凝管、机械搅拌棒、温度计和氮气入口的 250 mL 的四口烧瓶中加入计量的均苯四甲酸酐和 1,4-丁二醇,升温至 100 °C(油浴)时,加入定量的催化剂对甲苯磺酸。保温搅拌反应直至体系中的酸值接近理论值即得扩链剂 D-PMA。

1.3 产物 I-NPU 的合成

在氮气保护下向装有回流冷凝管、机械搅拌棒、温度计和氮气入口的 250 mL 的四口烧瓶中加入计量的 HMDI 和 PEG-600,同时滴加有机锡催化剂(反应物总质量的 0.03%)并升温至 80 °C,保温搅拌反应直到体系中 NCO 含量接近理论值得预聚体;然后将预聚体缓慢滴加(滴加速度:0.05 mL/s)到 1.2 中合成扩链剂 D-PMA 的四口烧瓶中进行扩链反应,并在反应过程中加入一定量的丙酮降低体系黏度以使反应温和进行,直到反应体系的 NCO 含量接近理论值。将反应温度降至 50 °C 左右再向体系中滴加过量的三乙胺中和,待体系冷却至室温后,在高速搅拌下($>2\,000$ r/min)将反应液加入定量的去离子水中进行分散乳化 10~15 min,脱除丙酮并调节其固含量,得到阴-非离子型聚氨酯水性分散液。

1.4 分析与检测方法

异氰酸酯基含量测定:异氰酸酯基(NCO)含量测定参照标准《聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测定》(HG/T2409-1992)来进行。

(1)酸值的测定:按照国标 GB/T 2895-2008 进行测定。

(2)红外光谱测定:将原料 PMDA 和反应单体 HMDI 以及产物 I-NPU 通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 进行表征,其中:测试的波数范围为 4000~400 cm⁻¹,采样点数为 32,分辨率为 2 cm⁻¹。

(3)绝对分子质量 (*M_n*) 的测定:绝对分子量测定仪测定样品的绝对分子量,其中标准样为聚苯乙烯,流动相是四氢呋喃。

(4)表面张力测定:配制一定质量浓度的 I-NPU 乳液,在 25±1 °C 下使用全自动表(界)面张力仪对合成样品进行测试,并以质量浓度与表面张力相关性作图,曲线的拐点处对应的浓度即为临界胶束浓度。

(5)粒径测定:室温下采用 Nano-zs 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪测量 I-NPU 的粒径及其分布。

2 结果与讨论

2.1 扩链剂 D-PMA 及产物 I-NPU 的合成原理

图 1 为扩链剂 D-PMA 的制备反应方程式以及 I-NPU 的合成示意图。

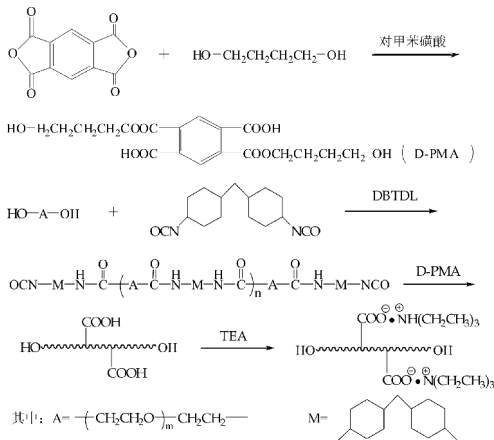


图 1 扩链剂及产物的合成示意图

2.2 红外光谱分析

图 2 为原料 HMDI、扩链剂 D-PMA 及产物 I-NPU 的 FTIR 图谱。由 D-PMA 的红外光谱图可知,3 645 cm⁻¹ 为游离 -OH 的伸缩振动峰,3 216 cm⁻¹ 为不饱和 C-H 伸缩振动峰,而 1 725 cm⁻¹ 为酯和羧基中 C=O 的伸缩振动峰,由此可以证明合成的扩链剂 D-PMA 与预期设计的结构一致;由 I-NPU 的 FTIR 图可知, HMDI 的 -N=C=O 基团在 2 273 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰和在 650~590 cm⁻¹ 处的弯曲振动峰消失,且出现了在 1 680~1 650 cm⁻¹ 处的 -CONH- 中羰基的特征吸收峰,与此同时,在 3 448 cm⁻¹ 处出现了峰形较宽的 -OH 与 -NH 的缔合峰,这说明 -N=C=O 基团已反应完全生成了羟基封端的 I-NPU, I-NPU 的 FTIR 图谱中还出现了 1 118 cm⁻¹ 处的聚乙二醇

中 -CH₂CH₂O-CH₂CH₂- 的特征吸收峰。因此可以断定,合成的产物与预先设计的目标产物一致。

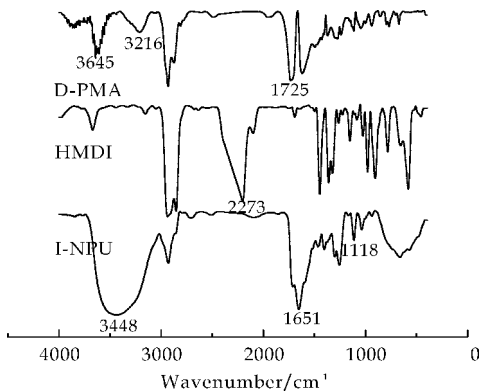


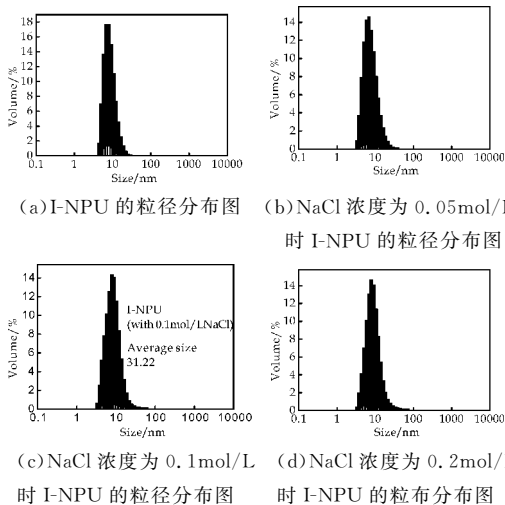
图 2 原料、扩链剂及产物的红外光谱图

2.3 电解质对 I-NPU 的粒径及其分布的影响

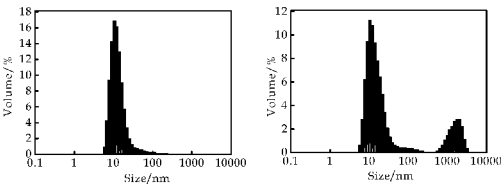
图 3 为 I-NPU 及不同浓度 NaCl 下的粒径分布图。由图 3 可知:

(1)合成的 I-NPU 乳液粒径分布很窄,且平均粒径较小,为 14.76 nm。这说明当均苯四甲酸酐引入到非离子型聚氨酯链上后,因引入较多的羧基而使预聚体的亲水性增加,从而有助于形成细小的分散体胶粒^[15]。

(2)当 I-NPU 乳液中 NaCl 浓度为 0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.2 mol/L、0.3 mol/L 和 0.4 mol/L 时,其平均粒径分别为 21.67 nm、31.22 nm、32.34 nm、46.16 nm、108.5 nm,这说明乳液平均粒径随着 NaCl 浓度的增大而逐渐增大,并且当 NaCl 的浓度为 0.4 mol/L 时,乳液粒径呈现较宽的双峰分布。这是因为无机盐的加入不仅能明显地促进离子型表面活性剂的聚集,而且能使非离子型表面活性剂的浊点降低,从而达到盐析,而盐析作用能使非离子型表面活性剂聚集成更大的胶束^[16,17],故其平均粒径变大。



(a) I-NPU 的粒径分布图 (b) NaCl 浓度为 0.05 mol/L 时 I-NPU 的粒径分布图
(c) NaCl 浓度为 0.1 mol/L 时 I-NPU 的粒径分布图 (d) NaCl 浓度为 0.2 mol/L 时 I-NPU 的粒径分布图



(e)NaCl 浓度为 0.3mol/L 时 I-NPU 的粒径分布图 (f)NaCl 浓度为 0.4mol/L 时 I-NPU 的粒径分布图

图 3 I-NPU 的乳液粒径分布图

2.4 I-NPU 的表面活性研究

表 1 为样品的绝对分子量及不同浓度 NaCl 对其表面活性影响的相关数据.图 4 为样品的表面张力-质量浓度曲线.由此可知:I-NPU 乳液的表面张力随着其质量浓度的增加而降低,至一定浓度(cmc)后趋于稳定;而电解质 NaCl 的浓度对其 γ_{cmc} 和 cmc 也有一定影响.当 NaCl 的浓度为 0.2 mol/L 时,其 cmc 由 84.37 mg/L 降低至 47.90 mg/L, γ_{cmc} 由 42.32 mN/m 降低至 40.40 mN/m.当 NaCl 的浓度为 0.3 mol/L 时,其 cmc 降低至 27.05 mg/L, γ_{cmc} 降低至 38.34 mN/m.当 NaCl 的浓度为 0.4 mol/L 时,其 γ_{cmc} 为 38.45 mN/m,与样品 3 相差不大,但其 cmc 明显变高.据此可以推测得出:(1)该阴-非离子型表面活性剂的表面活性较好;(2)向该表面活性剂溶液中加入一定浓度的电解质 NaCl 后,其表面活性明显提高;(3)在一定的 NaCl 浓度范围内,其表面活性随着 NaCl 浓度的增大而增大,但超过一定的浓度后,其 γ_{cmc} 降低缓慢,cmc 反而升高.这是因为无机盐对阴-非离子型表面活性剂体系的表面活性有明显的影响,它的加入可以压缩表面及胶团周围的扩散双电层,因而减弱吸附层和胶团中表面活性离子之间的斥力,使之排列得较为紧密,表现为 γ_{cmc} 和 cmc 均有所降低^[16,18].但当无机盐的浓度达到一定程度时,由于盐析作用可使非离子表面活性剂溶液聚集成更大的胶束而发生相变导致其临界胶束浓度升高^[13,16].

表 1 不同浓度的 NaCl 对样品表面活性的影响

NaCl 浓度 /(mol/L)	M_n	M_n / M_w	cmc /(mg/L)	γ_{cmc} /(mN/m)
0	14 541	1.33	84.37	42.32
0.2	—	—	47.90	40.40
0.3	—	—	27.05	38.34
0.4	—	—	73.95	38.45

3 结论

(1)以 HMDI 和聚乙二醇(PEG-600)为主要原料、实验室自制的 D-PMA 为亲水扩链剂,合成

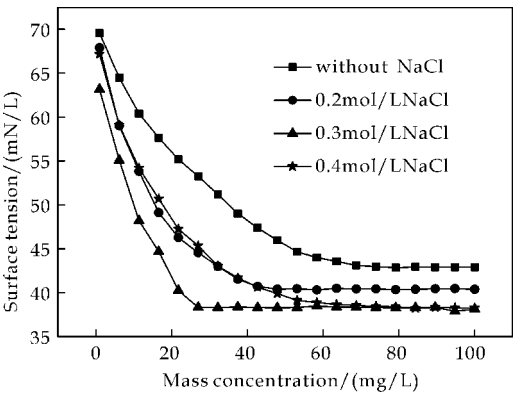


图 4 I-NPU 的表面张力-质量浓度曲线

了一种主链嵌入聚环氧乙烷链段、侧链含有大量羧基,且分子量 M_n 为 14 541 的阴-非离子型高分子聚氨酯表面活性剂 I-NPU.

(2)I-NPU 乳液的平均粒径为 14.76 nm,分布较窄,且电解质 NaCl 对 I-NPU 的乳液粒径有一定影响,其粒径随着 NaCl 溶液浓度的增大而逐渐增大,但当 NaCl 溶液的浓度为 0.4 mol/L 时,乳液粒径呈现较宽的双峰分布.

(3)该阴-非离子型表面活性剂的表面活性较好,cmc 为 84.37 mg/L, γ_{cmc} 为 42.32 mN/m.且电解质 NaCl 在一定的浓度范围内(≤ 0.3 mol/L)能够明显提高其表面活性,但超过一定的浓度后,其 γ_{cmc} 变化缓慢,cmc 却有所升高.

参考文献

[1] Kim B K, Lee J C. Waterborne polyurethanes and their properties[J]. Polym Sci Part A: Polymer Chemistry, 1996,34:1 095-1 104.

[2] Ismail, Eid A. Preparation of water-soluble polyurethane surfactants[J]. Applied Polymer Science, 1998,68:1 531-1 536.

[3] Tsou C H, Lee H T, Tsai H A. Synthesis and properties of biodegradable polycaprolactone/polyurethanes by using 2, 6-pyridinedimethanol as a chain extender [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013,98(2):643-650.

[4] Shi Y C, Wu Y S, Zhu Z Q. Synthesis and properties of silicone-based polyurethane surfactants[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2003,24:173-178.

[5] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[6] Jiang M, Zhao X L, Ding X B, et al. A novel approach to fluorinated polyurethane by macromonomer copolymerization [J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 1 798-1 803.

[7] 司瑞玉,周晓东. 丙烯酸酯-聚氨酯复合乳液的研究[J]. 中国涂料, 2005,20(5):22-24,54.

[8] Bobin M F, Michel V, Martini M C. Study of formulation

- and stability of emulsions with polymeric emulsifiers[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 152(1-2): 53-58.
- [9] Dong Y, Jin Y, Wei D Q. Surface activity and solubilization of a novel series of functional polyurethane surfactants [J]. Polymer International, 2007, 56: 14-21.
- [10] 林东恩, 胡守印. 新型磺酸盐聚氨酯表面活性剂的制备及性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2011, 55(3): 32-36.
- [11] 赵艳娜, 杨文富. 一种两性聚氨酯的制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(4): 55-58.
- [12] Hamid J N, Rouhollah A, Mohammad I. Synthesis and properties of polyvinyl acetate emulsion copolymers by three novel non-ionic functional polyurethane surfactants [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31: 1 281-1 287.
- [13] Hou L J, Ding Y T. 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: 46-56.
- [14] Kim B K, Lee Y M. Aqueous dispersion of polyurethanes containing ionic and nonionic hydrophilic segments[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54: 1 809-1 815.
- [15] 王 磊, 赵新智, 赖小娟, 等. 基于羧酸-磺酸盐的聚氨酯乳液的制备及性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(3): 9-12.
- [16] 金 谷. 表面活性剂化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008.
- [17] 王培义, 徐宝财, 王 军. 表面活性剂——合成·性能·应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [18] 曾小君, 郁燕萍. 新型非离子水性聚氨酯表面活性剂的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3): 129-132.

(上接第 71 页)

参考文献

- [1] Kunal Roy, J. Thomas Leonard. QSAR modeling of HIV-1 reverse transcriptase inhibitor 2-amino-6-arylsulfonylbenzonitriles and congeners using molecular connectivity and E-state parameters [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2004, 12(4): 745-754.
- [2] 姜大娥. 探讨 ELISA 和化学发光法对血清中 HIV-1/HIV-2 抗体、梅毒抗体和丙肝抗体的检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(3): 543-548.
- [3] 于国龙, 刁丽梅, 李 杰, 等. HIV-1 与 HIV-2 交叉反应毒株的基因亚型分析[J]. 中国皮肤性病杂志, 2008, 22(4): 198-200.
- [4] Ge Meng, Yang Liu, Aqun Zheng, et al. Design and synthesis of a new series of modified CH-diarylpyrimidines as drug-resistant HIV non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2014, 82: 600-611.
- [5] 徐永芳, 林新勤, 农全兴. 艾滋病治疗研究现状[J]. 中国热带医学, 2009, 9(11): 2 185-2 187.
- [6] 龙亚秋. 艾滋病治疗药物的研究进展[J]. 药学服务与研究, 2007, 7(6): 401-407.
- [7] Richard D. Cramer. Topomer CoMFA: A design methodology for rapid lead optimization[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2003, 46(3): 374-388.
- [8] Richard D. Cramer, Phillip Cruz, Gunther Stahl, et al. Virtual screening for R-groups, including predicted pIC50 contributions, within large structural databases, using Topomer CoMFA[J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2008, 48(11): 2 180-2 195.
- [9] H. Van De Waterbeemd. Chemometric methods in drug design[M]. VCH: Weinheim, 1995.
- [10] Richard D. Cramer, David E. Patterson, Jeffrey D. Bunce J. Comparative molecular field analysis (CoMFA): Effect of shape on binding of steroids to carrier proteins[J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(18): 5 959-5 967.
- [11] 许 禄. 化学计量学方法[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [12] 苗 霞. 以 Tau 蛋白为靶标治疗阿尔兹海默病的分子设计[D]. 重庆: 重庆大学, 2013.
- [13] Richard D. Cramer, Farhad Soltanshahi, Robert Jilek, et al. All chem: Generating and searching 1020 synthetically accessible structures[J]. Journal of Computer-Aided Molecular Design, 2007, 21(6): 341-350.
- [14] 刘永香, 施海枫. 基于 Topomer CoMFA 方法的姜黄素类化合物的三维定量构效关系研究[J]. 化工技术与开发, 2014, 43(2): 36-38.
- [15] Utpal Chandra De, Sudhan Debnath, Debanjan Sen. Studies on structural insight of 2-amino-6-arylsulfonylbenzonitrile derivatives as anti HIV agents[J]. International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry, 2014, 4(3): 528-539.
- [16] Rongjing Hu, Florent Barbault, Michel Delamar, et al. Receptor and ligand-based 3D-QSAR study for a series of non-nucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2009, 17(6): 2 400-2 409.
- [17] Rongjing Hu, Jean Pierre Doucet, Michel Delamar, et al. QSAR models for 2-amino-6-arylsulfonylbenzonitriles and congeners HIV-1 reverse transcriptase inhibitors based on linear and nonlinear regression methods[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2009, 44(5): 2 158-2 171.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0082-06

聚偏氟乙烯/端羟基多壁碳 纳米管共混体系的结晶

王海军^{1,2}, 李金祥^{1,2}, 王学川^{1,2}

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

摘 要:采用偏光显微镜(POM)、扫描电子显微镜(SEM)和广角 X 射线衍射仪(WAXD)等分析手段,研究了聚偏氟乙烯/端羟基多壁碳纳米管(PVDF/MWCNTs-OH)共混体系在不同配比和结晶温度下的结晶形貌及晶体结构变化,并探索了端羟基多壁碳纳米管对聚偏氟乙烯晶相间相转变行为影响的规律.结果表明:纯 PVDF 在低温下形成尺寸较大的 α 相球晶,高温时 γ 相球晶的含量和尺寸同时增大;在相同的温度下向 PVDF 中加入 MWCNTs-OH 后,PVDF 的成核密度明显增大并导致球晶尺寸减小,表明 MWCNTs-OH 对 PVDF 具有强烈的异相成核作用.添加 MWCNTs-OH 前后 PVDF 折叠链片晶的扭转方式发生了根本性改变,促进了 PVDF 的 α 相球晶到 β 相晶体结构的转变,其中 MWCNTs-OH 加入后 PVDF 的 α 相球晶含量有减少趋势, β 相含量增加明显.

关键词:聚偏氟乙烯;端羟基多壁碳纳米管;结晶;片晶形貌

中图分类号:O793 文献标志码:A

Crystalline morphology and phase transformation behavior of poly(vinylidene fluoride)/hydroxy-multi-walled carbon nanotubes blends

WANG Hai-jun^{1,2}, LI Jin-xiang^{1,2}, WANG Xue-chuan^{1,2}

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

Abstract:In this article,study poly(vinylidene fluoride)/hydroxy-multi-walled carbon nanotubes (PVDF/MWCNTs-OH) blends of crystalline morphology and crystal structure at different temperature and different mass ratio by means of polarizing optical microscope (POM) and scanning electron microscope (SEM). And also explores the hydroxyl-terminated multi-walled carbon nanotubes on the PVDF crystalline phase transition behavior influence.

* 收稿日期:2015-08-23

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

作者简介:王海军(1978—),男,山东东平人,副教授,博士,研究方向:高分子材料结构与性能

The results showed that: at low temperature, the large α -phase PVDF spherulites are formed, but at high temperature γ phase content and size of the spherulites is increased. At the same temperature, MWCNTs-OH is added to the PVDF, case nucleation density was significantly increased but spherulite size decreased, so MWCNTs-OH on PVDF had a strong heterogeneous nucleation effect; PVDF lamellae folded chain has undergone a fundamental change after adding MWCNTs-OH, it promotes the transformation of crystal structure of α -phase to β -phase of PVDF, and content of α -phase has a decreasing trend however β -phase increased significantly.

Key words: poly(vinylidene fluoride); hydroxy-terminated multi-walled carbon nanotubes; crystallization; lamellar morphology

0 引言

聚偏氟乙烯 Poly(Vinylidene Fluoride), 简称 PVDF, 是一种半结晶、线型的聚合物。根据制备条件的不同, PVDF 可拥有 α 、 β 、 γ 、 δ 及 ϵ 5 种晶型^[1], 其中以 α 和 β 晶型较为常见, α 晶型的 PVDF 力学性能优异, β 晶型是 PVDF 重要的结晶形式, 由于其拥有良好的压电性、介电性和热释电性等特殊性能, 广泛应用于光电、热敏、压敏等换能器传感器件, 在材料科学领域引起人们的特别关注^[2,3]。因而如何制备 β 相晶型的 PVDF 薄膜成了国内外学者研究的重点。 β 相可以通过特殊的方式制得, 高压电场极化、比如机械拉伸^[4,5], 加入纳米粒子^[6]或者溶液结晶都能^[7]促进 β 相 PVDF 的生成。

多壁碳纳米管(MWCNTs)由于其较大的长径比和比表面积, 使其成为极具吸引力的纳米填料, 可促使聚合物复合材料拥有非凡的机械强度和良好的加工性能^[8]。研究发现将单壁碳纳米管均匀分散在 PVDF 及其共聚物中, 随单壁碳纳米管含量的增加, PVDF 结晶形态发生由 α 相向 β 相转变, 因此复合材料的压电、热电性能都有所改善^[6]。多壁碳纳米管对于结晶性聚合物是一种有效的成核剂。另外多壁碳纳米管不仅可以加快聚合物的结晶, 也因为成核作用而促使形成小尺寸球晶的生成。然而当多壁碳纳米管的含量相对较高时, 由于聚合物与碳纳米管以及纳米管和纳米管之间很强的相互作用, 极大地限制了聚合物的运动, 不利于晶体的生长^[9,10]。这对制备 β 相含量占优的压电薄膜具有重要的实践指导意义。

本文拟采用流延成膜熔融重结晶的方法制备聚偏氟乙烯/端羟基多壁碳纳米管复合薄膜, 并对复合薄膜的结晶形貌和晶体结构进行研究。

1 实验部分

1.1 实验仪器及原料

主要实验仪器及试剂分别如表 1 和表 2 所示。

表 1 实验仪器

仪器名称	型号	产地
微量分析天平	ME235S	德国赛多利斯公司
加热磁力搅拌器	C-MAGHS4	德国 ika 集团
超声波清洗机	BL3-120A	西安比朗生物科技有限公司
偏光显微镜	Olympus BX51	重庆奥特光学仪器有限公司
照相系统	Panasonic 230CCD	福州图森图像技术有限公司
电子显微镜	S-4800	日本日立公司
广角 X 射线衍射仪	DPMA2200PC	日本理学株式会社

表 2 实验试剂

试剂名称	规格	产地
聚偏氟乙烯	Mn~107000	Sigma-Aldrich
N,N-二甲基甲酰胺	分析纯	天津飞船化学试剂科技有限公司
无水乙醇	常规化料 AR	天津红岩试剂厂
端羟基多壁碳纳米管	纳米材料	北京博宇高科新材料公司

1.2 样品制备

本实验制备 PVDF/MWCNTs-OH 共混复合薄膜材料, 以 DMF 为共溶剂。首先将 MWCNTs-OH 原料真空干燥 3 天后取出, 按照不同配比称取 MWCNTs-OH 样品若干克于不同的容量瓶中, 以 DMF 为分散介质, 超声分散 1 h 后得到 MWCNTs-OH 的 DMF 溶液; 再将溶解好的 PVDF/DMF 溶液与经超声分散后的 MWCNTs-OH/DMF 溶液在 100 mL 的锥形瓶中混合, 磁力搅拌 30 min, 继续超声分散 2 h 使共混溶液中的碳纳米管均匀分散于 PVDF 的 DMF 溶液中; 再使用一次性的塑料滴管分别吸取不同配比(0.2%、0.4%、0.6%)的 PVDF/MWCNTs-OH 共混溶液, 在载

玻片上滴取小滴溶液,在 60 ℃ 恒温热台上加热 10 min,溶剂挥发成膜;再将薄膜转至 200 ℃ 的恒温热台,熔融 10 min,消除热历史;取出熔融后的薄膜,快速置入 155 ℃ 和 160 ℃ 的恒温热台中培养结晶足够的时间,使其完全结晶. 制备好样品薄膜后通过偏光显微镜(POM)、场发射扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(WAXD)等表征手段对薄膜的晶型形貌和片晶结构进行表征.

1.3 测试方法

共混体系的结晶形貌使用 Olympus BX51 型偏光显微镜观察,照相系统为 Panasonic230CCD. 片晶形貌使用日立 S-4800 型扫描电子显微镜观察,加速电压为 0~30 V,分辨率为 3.0 nm. WAXD 测试采用 DPMA2200PC(日本理学株式会社),电压为 40 KV,电流为 40 mA,铜靶 $K\alpha$,扫描速率为 2°/min,扫描范围为 5°到 50°,步长为 0.02°.

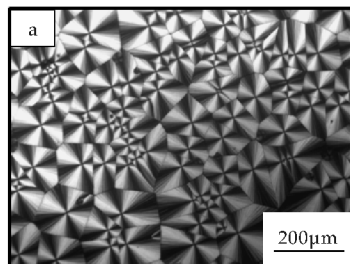
2 结果与讨论

2.1 结晶温度对 PVDF/MWCNTs-OH 结晶形貌的影响

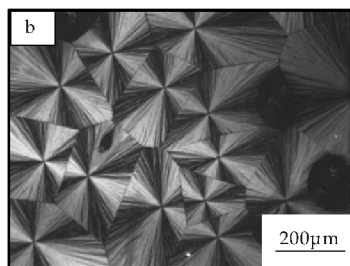
首先,研究了结晶温度对 PVDF/MWCNTs-OH 共混体系球晶形貌和晶体结构的影响. 图 1 为在 155 ℃ 和 160 ℃ 下 PVDF/MWCNTs-OH 共混薄膜的结晶形貌图. 图 1(a)、(b)分别为纯的 PVDF 在 155 ℃ 和 160 ℃ 时的结晶形貌. 当结晶温度较低如 155 ℃ 时,球晶的成核密度高,最终形成的球晶尺寸较小,该温度下所形成的是具有很强双折射现象的 α 晶型球晶. 当结晶温度为 160 ℃,随着结晶温度的升高,PVDF 的球晶成核密度降低,球晶尺寸增大,这是因为结晶温度越高,分子链的活动能力越强,结晶成核变得困难. 图 1(c)、(d)所示,MWCNTs-OH 的含量分别为 0.4% 时 PVDF/MWCNTs-OH 在 155 ℃ 和 160 ℃ 下的结晶形貌. 由图可以看出,当加入 MWCNTs-OH 后其起到了成核剂的作用,成核点增多,球晶尺寸减小,但是球晶尺寸的大小主要是受结晶温度的影响. 与纯的 PVDF 受温度影响规律相似,结晶温度较低时球晶的成核密度很高,主要形成的是 α 晶型,当结晶温度提高到 160 ℃ 时球晶的尺寸变大,晶核密度减少.

因此从图 1 可知,在 155 ℃ 和 160 ℃ 下 PVDF/MWCNTs-OH 的结晶形貌除了受温度的影响外,MWCNTs-OH 的含量在一定程度上也影响着其结晶形貌,可以明显看出其球晶尺寸受成核

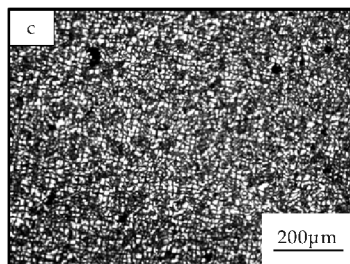
密度的影响. 上述结果充分说明,结晶温度对 PVDF/MWCNTs-OH 共混体系的晶型形貌有着重要影响,除了增大 MWCNTs-OH 组分比例之外,还应适当提高结晶温度;但是过高的结晶温度又会极大程度上降低 PVDF 的球晶生长速率. 接下来,我们将继续深入研究 MWCNTs-OH 组分含量对 PVDF/MWCNTs-OH 共混体系的晶型形貌影响.



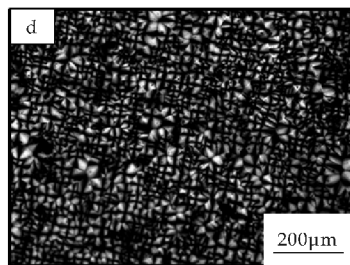
(a)PVDF(155 ℃)



(b)PVDF(160 ℃)



(c)PVDF/MWCNTs-OH(155 ℃、0.4%)



(d)PVDF/MWCNTs-OH(160 ℃、0.4%)

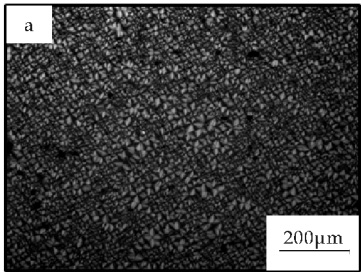
图 1 PVDF/MWCNTs-OH 在不同温度结晶下的偏光形貌图

2.2 共混对比对共混体系结晶形貌的影响

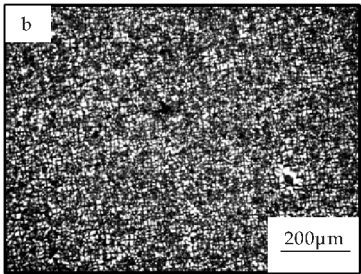
本实验研究了在 155 ℃ 结晶时不同配比的 PVDF/MWCNTs 共混物球晶形貌和晶型结构. 图

2 为不同配比的 PVDF/MWCNTs-OH 共混体系在 155 ℃ 下结晶的 POM 图. 由图 2 可以看出在加入改性后得到的 MWCNTs-OH 在共混体系中对 PVDF 的成核及晶体生长具有较强的影响作用.

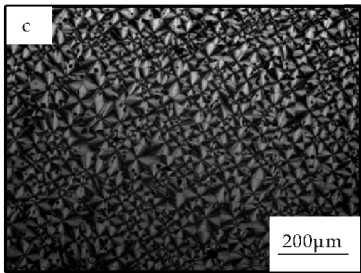
图 2(a)所示为 MWCNTs-OH 含量是 0.2% 时的球晶形貌,随着 MWCNTs-OH 的加入, PVDF 球晶成核密度明显增大,球晶尺寸减小,球晶完善程度降低,且随着 MWCNTs-OH 含量的增加,这种变化趋势越来越明显. 图 2(b)所示,当共混体系内 MWCNTs-OH 的含量由 0.2% 提高到 0.4% 时,成核密度明显增大,共混体系中的 PVDF 的球晶尺寸明显减小,球晶已经不完整,成为碎晶,球晶边界难以分辨,主要原因在于 MWCNTs-OH 在 PVDF 结晶过程起到异相成核作用,含量增加时异相成核点也增多,使得晶体在生长的过程中相



(a)PVDF/MWCNTs-OH(155 ℃、0.2%)



(b)PVDF/MWCNTs-OH(155 ℃、0.4%)



(c)PVDF/MWCNTs-OH(155 ℃、0.6%)

图 2 PVDF/ MWCNTs-OH 不同
共混百分比在 155℃ 下结晶的
偏光形貌图

互限制,从而球晶尺寸减小,晶体不完善. 当 MWCNTs-OH 的含量继续增加到 0.6% 时,如图

2(c) 所示样品颜色变得较黑,球晶尺寸增大, MWCNTs-OH 覆盖了部分晶体,光线通过较少, 偏光照片中看到球晶较稀疏. 这是因为 MWCNTs-OH 易于团聚,在其含量达到一定值后,含量已经趋近于饱和,使得其不能很好的超声分散于 PVDF 的 DMF 溶液中导致碳纳米管重新团聚,不能有效起到成核点作用,从而减弱了异相成核作用,并且覆盖于晶体上方导致颜色较暗.

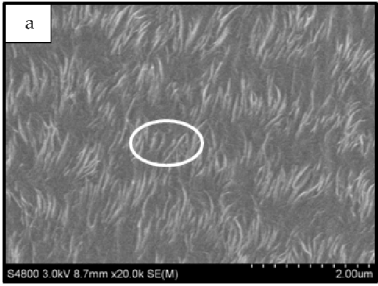
总的来说 MWCNTs-OH 的异相成核作用显著,它的存在及含量对 PVDF 基体的球晶形态产生巨大影响,这也将对 PVDF/MWCNTs-OH 复合材料的其他性能产生深远影响.

2.3 PVDF/MWCNTs-OH 共混体系结晶形貌的 SEM 分析

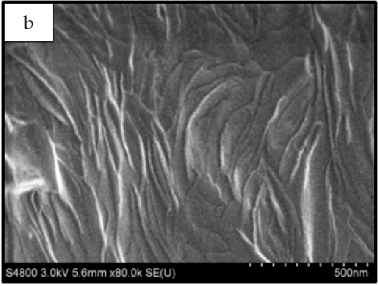
图 3(a)为纯的 PVDF 球晶的片晶形貌,图 3(b)为图 3(a)中白圈区域放大图. 图 3(c)为在加入 MWCNTs-OH 后 PVDF/MWCNTs-OH 球晶的片晶扭转形貌图,图 3(d)是图 3(c)白色圆圈区域的放大图. 由图 3(a)和(b)可以明显看到,纯的 PVDF 出现协同扭转的环带状结构,是 PVDF 的 α 型球晶的形貌.

由图 3(b)可知 α 型球晶是由尺寸更小的片晶组成的. 在 α 型球晶内部,从偏光形貌图中看到的明暗相间的环带结构是由片晶的周期性扭转造成的. 可以看出,片晶在生长过程中,发生从“竖立”到“平躺”的扭转,并且这种扭转是协同性的. 正是这种协同和周期性的扭转,导致它们对光的折射率也发生周期性变化,从而出现了 POM 视野中明显的环带结构. 由图 3(c)PVDF/MWCNTs-OH 共混物片晶结晶形态可以看出,加入 MWCNTs-OH 后其片晶形貌发生了明显变化,这说明引入 MWCNTs-OH 后改变了 PVDF 的 α 相晶体的生长方式,使其发生其他形式的片晶扭转. 从图 3(d)可以看到 MWCNTs-OH 均匀地分散在基体 PVDF 中,其中部分 MWCNTs-OH 镶嵌在基体中,极少量的 MWCNTs-OH 从基体中拔出,表明 MWCNTs-OH 与基体 PVDF 之间存在着很好的界面黏结作用. 这与 POM 的观察得到结果一致.

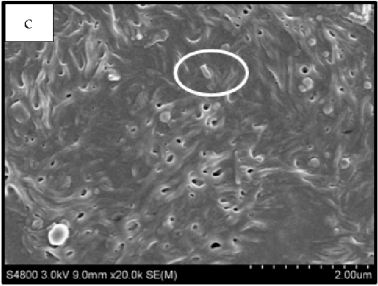
MWCNTs-OH 分布于 PVDF 片晶之间,促使了片晶的三维扭转,这样的扭转在一定程度上是受制于 MWCNTs-OH 的加入,是在 PVDF 结晶过程中 MWCNTs-OH 的前驱阻力诱导造成的. PVDF 包覆于碳纳米管的周围,形成了竖立扭转的晶体形



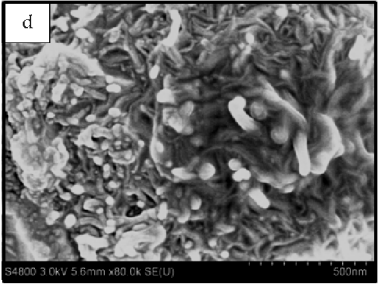
(a)PVDF(倍数 200K)



(b)PVDF(倍数 80K)



(c)PVDF/MWCNTs-OH(0.4%)(倍数 20K)



(d)PVDF/MWCNTs-OH(0.4%)(倍数 80K)

图 3 PVDF 和 PVDF/MWCNTs-OH 的扫描电镜图

貌,这导致 PVDF 的晶相发生了转变,有可能是 β 晶相,也有可能是 γ 晶相.在后续研究中将通过 X 射线扫描(WXRD)深入分析在加入 MWCNTs-OH 后其诱导形成的“竖立”三维状的扭转片晶是何种晶型.

经过改性后的端羟基碳纳米管(MWCNTs-OH),在其多层纳米管壁上有丰富的羟基($-OH$)基团.如图 4 所示,当 MWCNTs-OH 加入到 PVDF 中后,经过超声分散,熔融重结晶, $-OH$ 与

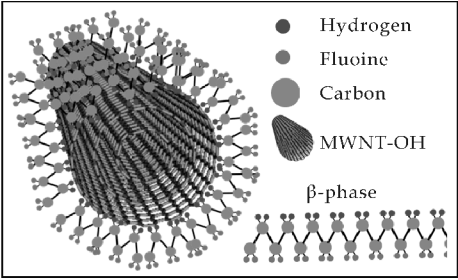


图 4 PVDF/MWCNTs-OH (0.4%) 成核机理图

PVDF 分子链 $-(CH_2-CF_2)-$ 上的一H 之间形成微弱氢键作用造成 $-(CH_2-CF_2)-$ 分子链的扭转从 TGTG 构象诱导形成 TTT 构象的 β 相片晶^[11].从电镜扫描图也可以明显看出,MWCNTs-OH 被 PVDF 包覆并且对其形貌上产生诱导作用.

2.4 PVDF/MWCNTs-OH 共混体系结晶形貌的 WAXD 分析

图 5 为 PVDF/MWCNTs-OH 结晶的 WAXD 图谱.由图 5 可以看出,根据对比可以发现,PVDF/MWCNTs-OH 共混体系的曲线在 $2\theta = 20.7^\circ$ 处出现了 β 晶型(200)晶面的衍射峰,然而纯的 PVDF 在 $2\theta = 18.2^\circ$ 和 $2\theta = 20.3^\circ$ 出现了 α 晶型(020)晶面的较强衍射峰^[12,13],在 $2\theta = 20.7^\circ$ 并未出现新的衍射峰,这充分说明 PVDF/MWCNTs-OH 共混体系出现的 β 晶型(200)晶面的衍射峰正是引入的 MWCNTs-OH 诱导产生的.这也从侧面反映了从 SEM 图中看到的不同于 α 片晶的扭转片晶构象在很大程度上是 β 晶型构象. PVDF/MWCNTs-OH 共混体系在 $2\theta = 18.2^\circ$ 和 $2\theta = 20.3^\circ$ 处没有出现 α 晶型(020)晶面的衍射,表明在共混体系中一部分 α 晶型受到抑制含量减少, β 相晶型增多,主要是由于 MWCNTs-OH 的引入,提供了更多的异相成核点和诱导成核基底,TGTG 构象的 α 片晶在生长过程中分子链受到限制和阻碍的作用力,这样的力促进了 TGTG 构象的 α 片晶扭转相变形成 TTT 构象的 β 相片晶.

由以上分析得知,将 PVDF/MWCNTs-OH 与 PVDF 共混,PVDF/MWCNTs-OH 的异相成核作用明显,随着 PVDF/MWCNTs-OH 含量的增加 PVDF 球晶尺寸减小.共混后的 PVDF 球晶形貌受结晶温度和共混配比的影响,在加入 MWCNTs-OH 后纳米粒子促进了 PVDF 球晶的 α 相晶体向 β 相晶体的转变.

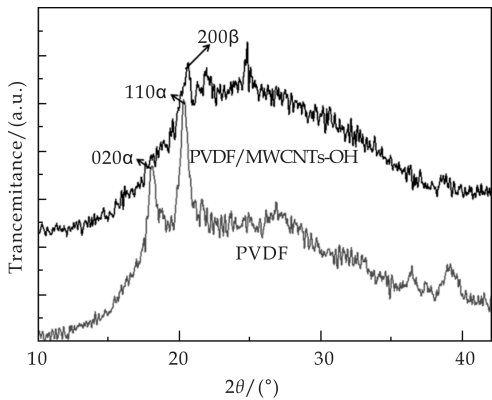


图 5 PVDF 和 PVDF/MWCNTs-OH (0.4%) 的 WAXD 图

3 结论

(1) 结晶温度和共混配比决定 PVDF/MWCNTs-OH 共混复合薄膜中 PVDF 球晶的尺寸以及晶体类型,其中 MWCNTs-OH 的含量对晶体形貌和球晶尺寸有较大的影响,MWCNTs-OH 有明显异相成核作用,且随着 MWCNTs-OH 含量的增多 PVDF 的球晶尺寸减小,当含量提高到一定程度后,球晶尺寸反而增大,不利于晶体的生长.

(2)在加入 MWCNTs-OH 后纳米粒子促进了 PVDF 球晶的 α 相晶体向 β 相晶体的转变. 通过 SEM 可以观察到在此情况下折叠连片晶发生了区别于纯的 PVDF 的 α 相晶型的新的构象扭转,通过 WXR D 可知这种新的扭转构象是 β 相片晶.

参考文献

[1] Andrew J. Lovinger. Crystalline transformations in spherulites of poly(vinylidene fluoride)[J]. Polymer, 1980, 21 (11):1 317-1 322.

[2] Park J M, Kong J W, Kim D S, et al. Nondestructive damage detection and interfacial evaluation of single-fibers/epoxy composites using PZT, PVDF and P(VDF-TrFE) copolymer sensors[J]. Composites Sci. and Tech., 2005, 65 (2):241-256.

[3] Kim D, Sun Y, Yun S, et al. Investigating chorion softening of zebrafish embryos with a microrobotic force sensing system[J]. J. Biomechanics, 2005, 38(6):1 359-1 363.

[4] Davis G T, Mckinney J E, Broadhurst M G, et al. Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride)[J]. J. Appl. Phys, 1978, 49(10):4 998-5 002.

[5] Salimi A, Youse A A. Analysis method: FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films [J]. Polym. Test., 2003, 22(6):699-704.

[6] Levi N, Czewr R, Xing S Y, et al. Properties of poly(vinylidene fluoride)-carbon nanotube blends[J]. Nano Lett, 2004, 4(7):1 267-1 271.

[7] Sencadas V, Filho R G, Lanceros Mendez S. Processing and characterization of a novel nonporous poly(vinylidene fluoride) films in the β phase[J]. J. Non-Cryst Solids, 2006, 352(21-22):2 226-2 229.

[8] Frackowiak E, Jurewicz K, Szostak K, et al. Nanotubular materials as electrodes for supercapacitors[J]. Fuel Proc Techn, 2002, 77(78):213-219.

[9] Li Y L, Wang Y, Liu L, et al. Crystallization improvement of poly(L-lactide) induced by functionalized multiwalled carbon nanotubes[J]. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys, 2009, 47(3):326-339.

[10] Li L Y, Li C Y, Ni C Y, et al. Structure and crystallization behavior of Nylon 66/multi-walled carbon nanotube nanocomposites at low carbon nanotube contents[J]. Polymer, 2007, 48(12):3 452-3 460.

[11] Martins P, Costa C M, Benelmekki M, et al. On the origin of the electroactive poly(vinylidene fluoride) β -phase nucleation by ferrite nanoparticles via surface electrostatic interactions[J]. Cryst Eng Comm, 2012, 14:2 807-2 811.

[12] Datta J, Nandi A K. Cocrystallization of poly(vinylidene fluoride) and vinylidene fluoride-tetrafluoro-ethylene copolymer blends: 3. Structural study[J]. Polymer, 1997, 38(11):2 719-2 724.

[13] Guerra G, Karasz F E, Macknight W J. On blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinyl fluoride)[J]. Macromolecules, 1986, 19(7):1 935-1 938.



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0088-06

三重氢键作用力构筑的 4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯甲酸超分子聚合物的合成与晶体结构

张亚男, 党蓓君, 李运涛, 黄文欢, 关琳, 郝文强, 殷海菊

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为构造新型配位聚合物选择良好配体,以便合成新型超分子聚合物,本文以 4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯甲酸为基元,在水热持续升温 170 °C 并加入适量 DMF 的溶剂体系条件下,得到了无色透明棒状超分子聚合物 $[C_{10}H_9N_3O_2]_n$,并通过 X 射线单晶衍射、元素分析、红外分析、X 射线粉末衍射和荧光等对其结构与性能进行了表征。X 射线单晶衍射结构表明:聚合物是由三重氢键(一个强 $N-H\cdots O$ 和两个弱 $C-H\cdots O$)构筑的三维网络状结构;聚合物为单斜晶系, $P2_1$ 空间群,晶胞参数为 $a=4.319\ 6(10)\text{Å}$ 、 $b=19.101(5)\text{Å}$ 、 $c=5.830\ 8(13)\text{Å}$ 、 $V=479.55(19)\text{Å}^3$ 、 $D_c=1.407\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $Z=2$ 。

关键词:4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯甲酸; 聚合物; 配体; 氢键

中图分类号:TQ311

文献标志码:A

Syntheses and crystal structures of polymers 4-(1,2,4-triazol-yl) methyl-benzoic acid based on triple hydrogen bonds interactions

ZHANG Ya-nan, DANG Bei-jun, LI Yun-tao, HUANG Wen-huan,
GUAN Lin, HAO Wen-qiang, YIN Hai-ju

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

Abstract:In order to choose appropriated ligand constructed newly coordination polymer and synthesize novel structure of supramolecular polymers, $[C_{10}H_9N_3O_2]_n$, a colorless rod-like crystal supramolecular polymers based on 4-(1,2,4-triazol-yl) methyl-benzoic acid units, which was under the condition of persistent overheating to 170 °C hydrothermal with the system of appropriate DMF had been synthesized and characterized by X-ray single crystal diffraction, elemental analysis, IR spectra, X-ray powder diffraction and phosphorescent emissions. X-ray single crystal analysis of polymers shows a 3D supermolecular network by triple hydrogen bonds which was one strong $N-H\cdots O$ hydrogen bond and two kinds $C-H\cdots O$ hydrogen bonds. The structure parameters were analyzed as follows: monoclinic, $P2_1$, $a=4.319\ 6(10)\text{Å}$, $b=19.101(5)\text{Å}$, $c=5.830\ 8(13)\text{Å}$, $V=479.55(19)\text{Å}^3$, $D_c=1.407\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=2$.

Key words:4-(1,2,4-triazol-yl) methyl-benzoic acid; polymers; ligands, hydrogen bond

* 收稿日期:2015-07-30

基金项目:国家自然科学基金青年项目(21401121); 陕西省科技厅科学技术发展研究计划项目(2014JQ2061); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1109); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-22)

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

0 引言

超分子化学与建筑在共价键基础上的分子化学差别较大. 超分子化学不是简单的分子聚集, 故其结构特性不是其组分分子性质特征的集合, 而是受分子间相互作用的影响产生了许多新的特性. 通过这种分子间的弱相互作用力进行分子识别和分子自组装而形成了结构有序的超分子, 已在化学、物理、生物、材料等高度跨学科的领域中得到了迅速发展. 因其突破了传统共价键的结合, 故引起了广泛的科学关注^[1-4]. 在超分子化学中, 分子间非共价键的可逆性及方向性相互作用组成了重复单元并达到一定的聚合度. 这类通过非共价键相互作用而形成的聚合物被称为超分子聚合物.

氢键作为一种非共价键, 其形成可定性地理解为 A、H 和 D 之间、三中心的以静电力为主的一种相互作用力. 经典的氢键中的 A、D 通常是电负性大、半径小的 F、O、N 等原子^[5,6]. 随着人们对氢键本质的不断探索, 氢键概念已不再定义为具有较大电负性的 F、O 或 N 原子与 H 原子之间的相互作用. 在某些化合物的晶体结构中, 不仅存在着 N—H \cdots O 和 O—H \cdots O 等强氢键作用, 而且还受到弱的 C—H \cdots O 氢键的影响^[7-9]. 此外, 氢键型超分子聚合物已作为功能材料而被广泛应用, 并通过多重氢键阵列, 形成与其它非共价键相互作用的超分子聚合物, 或与过渡金属、稀土金属、主族金属等进行配位, 形成结构新颖、功能多样的金属有机框架(MOFs)材料.

金属有机配位聚合物由于其丰富的空间结构及在光、磁、电、催化等领域的广泛应用前景, 而成为了配位化学和材料化学领域的研究热点之一. 在过去的几十年里, 大量的具有不同维数和连接模式的 MOFs 被成功地设计并合成出来. 而在配位聚合物的合成过程中, 配体对调控体系结构维度方面的作用不可小觑. 因此, 对配位聚合物配体的研究亦成为近年来广泛关注的热点^[10-14].

众所周知, 五元的含氮杂环(吡唑、咪唑、三氮唑和四氮唑等)是一类在分子识别领域具有重要意义的最简单的有机配体^[15,16]. 4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基)为既含有羧酸又含有三氮唑基团的半刚性化合物, 比三氮唑本身更适合作为桥连配体用来建构新型结构的配位聚合物.

基于以上原因, 本实验以 4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯甲酸为基元, 研究了其在水热 170 °C 条件下通过两种强弱不同的氢键作用(N—H \cdots O、C—

H \cdots O)形成的二维层状超分子聚合物[TMBA]_n. 二维层与层之间在 C—H \cdots O 弱作用下形成三维网络结构. 并利用 X 射线单晶衍射仪对聚合物的结构进行了表征, 此外, 还利用元素分析、红外光谱、X 射线粉末衍射和荧光等对所得聚合物进行了性质表征.

在本实验中, 氢键从分子到合成子, 再到超分子聚合物的自组装过程见图 1^[17]所示.

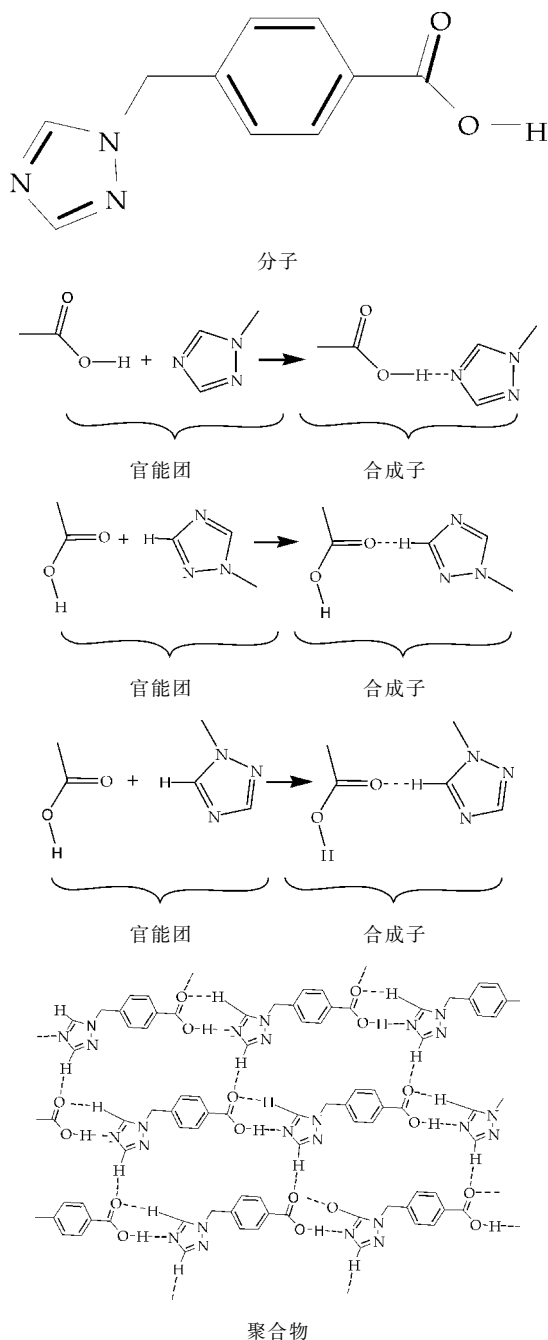


图 1 聚合物的自组装过程

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验所用的主要试剂和仪器分别如表 1 和表 2 所示.

表 1 试剂列表

试剂名称	级别	生产公司
4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基) 苯甲酸(TMBA)	化学纯	济南恒化科技有限公司
N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)	化学纯	天津富宇化工有限公司
蒸馏水	分析纯	自制

表 2 仪器列表

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

1.2 聚合物[TMBA]_n 的合成

在室温下,将 TMBA(0.05 mmol,0.010 2 g)溶于 9 mL 水中,在加热条件下不断搅拌,待其完全溶解后转入 25 mL 聚四氟乙烯内胆瓶中,并加入 0.05 mL 的 DMF 盖紧瓶盖摇匀使其充分混合,待容器中溶液变澄清,盖紧瓶盖放入反应釜中,运用程序升温烘箱,将其以 5 ℃/h 的速度升温至 170 ℃,持续恒温加热 72 h,再以 5 ℃/h 的速度降至常温,得到无色透明块状晶体,晶体过滤后,经过 DMF/H₂O(混合比 1∶1)溶液进行洗涤三次,室温晾干,获得产物,产率为 62%.

分子式[C₁₀H₉N₃O₂]_n, 元素分析(%)如下:理论计算值:C 59.10, H 4.46, N 20.68;实验值:C 59.06, H 4.43, N 20.74.

1.3 聚合物晶体结构的测定

选取上述合成的尺寸大小合适、形状规则的晶体样品,在室温下置于 Bruker SMART-APEXII CCD X-射线衍射仪上,用经过石墨单色器单色纯化的 Mo-Kα 射线(λ=0.071 073 nm),以 ω 扫描方式进行扫描,收集衍射数据,全部强度数据经 Lp 校正和吸收校正;晶体结构用直接法通过 SHELXTL 软件解得^[18].全部非氢原子坐标、各向异性温度因子和氢原子坐标、各向同性温度因子经全矩阵最小二乘法 F2 精修修正至收敛.所有计算均用 SHELXTL-97 程序包完成^[19].

聚合物的晶体学数据列于表 3 中;聚合物氢键的键长与键角数据列于表 4 中;聚合物的主要键长

和键角数据列于表 5 中.

表 3 聚合物的晶体学数据

[TMBA] _n	晶体学数据
实验式	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₂
分子量	203.20
晶系	单斜
空间群	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	4.319 6(10)
<i>b</i> /Å	19.101(5)
<i>c</i> /Å	5.830 8(13)
α/(°)	90.00
β/(°)	94.587(7)
γ/(°)	90.00
<i>V</i> /Å ³	479.55(19)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{calcd.} /(g·cm ⁻³)	1.407
μ/mm ⁻¹	0.102
<i>F</i> [000]	212.0
θ/(°)	0.978~0.980
衍射点	1 684
<i>S</i> 值	1.031
残差因子	<i>R</i> ₁ =0.030 1 <i>wR</i> ₂ =0.064 4

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$
$$wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

表 4 聚合物氢键的数据

D—H⋯A	d(D—H)/Å	d(H⋯A)/Å
O(1)—H(1)⋯N(3) _a	0.82	1.88
C(9)—H(9A)⋯O(2) _b	0.93	2.54
C(10)—H(10A)⋯O(2) _c	0.93	2.33
D—H⋯A	d(D⋯A)/Å	<(DHA)/(°)
O(1)—H(1)⋯N(3) _a	2.698(2)	174
C(9)—H(9A)⋯O(2) _b	3.297(2)	138
C(10)—H(10A)⋯O(2) _c	3.237(2)	164

等价原子的对称性变换: a: −*x*+1,1/2+*y*,−*z*+2; b: −*x*+2, *y*−1/2,−*z*+2; c: 1−*x*,*y*−1/2,3−*z*

表 5 聚合物的主要键长数据

和键角数据			
主要键长数据/Å			
O(1)—C(1)	1.312(2)	C(5)—C(8)	1.503(2)
O(2)—C(1)	1.203(2)	C(6)—C(7)	1.381(2)
C(1)—C(2)	1.491(2)	C(8)—N(1)	1.462(2)
C(2)—C(3)	1.380(2)	C(9)—N(3)	1.309(2)
C(2)—C(7)	1.384(2)	C(9)—N(1)	1.318(2)
C(3)—C(4)	1.381(2)	C(10)—N(2)	1.308(2)
C(4)—C(5)	1.382(2)	C(10)—N(3)	1.341(2)
C(5)—C(6)	1.378(3)	N(1)—N(2)	1.353 0(19)
主要键角数据/(°)			
O(2)—C(1)—O(1)	123.66(16)		
O(2)—C(1)—C(2)	123.25(16)		
O(1)—C(1)—C(2)	113.09(14)		
C(3)—C(2)—C(7)	119.28(14)		
C(3)—C(2)—C(1)	119.25(14)		
C(7)—C(2)—C(1)	121.45(14)		
C(2)—C(3)—C(4)	120.25(15)		
C(3)—C(4)—C(5)	120.68(15)		
C(6)—C(5)—C(4)	118.84(15)		

续表 5

C(6)－C(5)－C(8)	120.71(16)
C(4)－C(5)－C(8)	120.44(16)
C(5)－C(6)－C(7)	120.86(15)
C(6)－C(7)－C(2)	120.09(16)
N(1)－C(8)－C(5)	112.28(13)
N(3)－C(9)－N(1)	110.66(16)
N(2)－C(10)－N(3)	114.74(16)
C(9)－N(1)－N(2)	109.43(13)
C(9)－N(1)－C(8)	129.58(15)

2 结果与讨论

2.1 聚合物的晶体结构

聚合物基元 4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯甲酸 (TMBA) 的结构如图 2 所示. 其中包含一个苯环, 其对位分别被一个羧基和 1,2,4-三氮唑-亚甲基占据. X-射线单晶衍射结果表明, 聚合物中存在着 N－H···O 和 C－H···O 两种氢键, 基元 TMBA 上－COOH 的 O(1) 和 O(2) 与三氮唑基团上的 N(3)、C(9)、C(10) 等五者都参与了氢键的构筑, 分别形成了 N(3)－H···O(1)、C(9)－H···O(2)、C(10)－H···O(2) 三重氢键. 查阅相关文献得知, 聚合物氢键的键长键角(如表 5 所示)与所报道的数据相互匹配^[20,21].

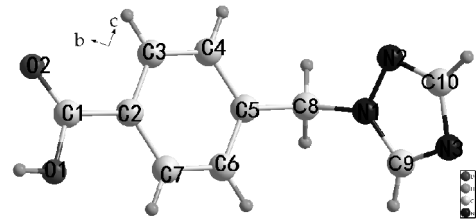


图 2 基元 4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基) 苯甲酸(TMBA)的结构图

如图 3(a)所示,基元上的 N(3)通过 N－H···O 氢键与相邻未脱质子的羧基 O(1)连接成 Z 字形无限链;图 3(b)和图 3(c)分别显示了基元上的羰基氧 O(2),同其临近的基元三氮唑基团上的 C(C(9)、C(10))分别形成了 C(9)－H···O(2)、C(10)－H···O(2)氢键,呈沿 a 轴方向伸展的 Z 字链和反 Z 字链. 它们之间通过同一基元连接成带有孔道的类梯子型结构,如图 3(d)所示,其中所形成的孔道大小为 9.459 × 5.312Å² (尺寸包含原子的范德华半径).

在三重氢键共同作用下,所形成的各个链状结构平行于 bc 平面且向 b 轴方向无限延伸构筑出了 2D 波浪面状结构,如图 4 所示. 平行于 bc 面且沿 b 轴方向延展的 2D 网络,在 C(9)－H···O(2)氢

键作用下沿 a 轴方向又继续堆积排列形成 3D 网状结构,由此得出 ab 平面与 ac 平面的新颖结构,如图 5 所示.

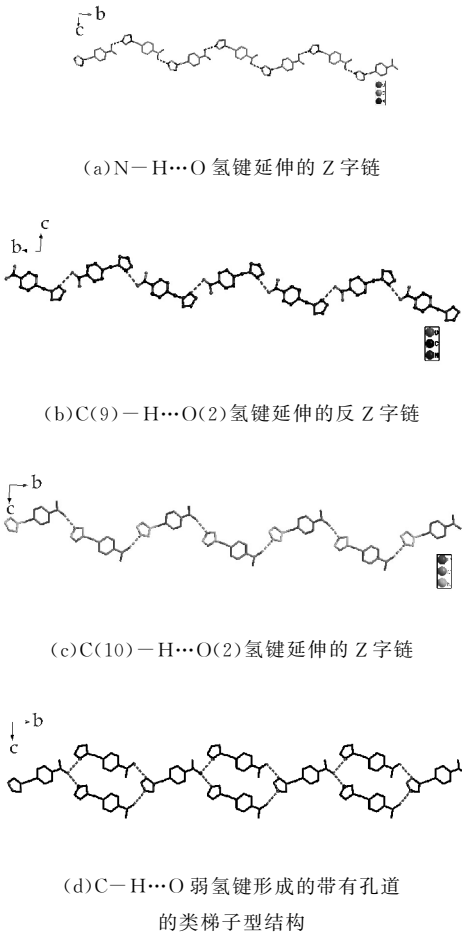
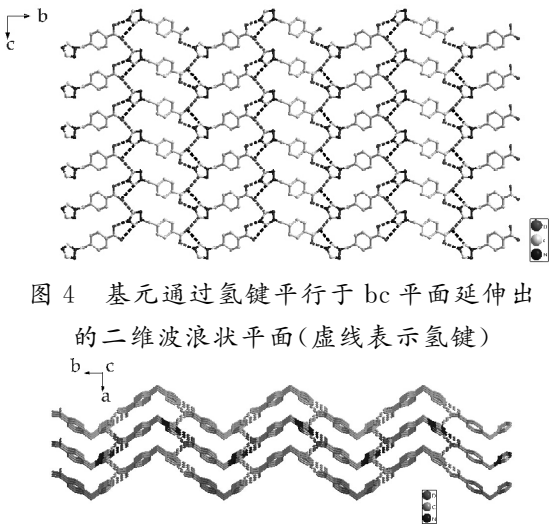
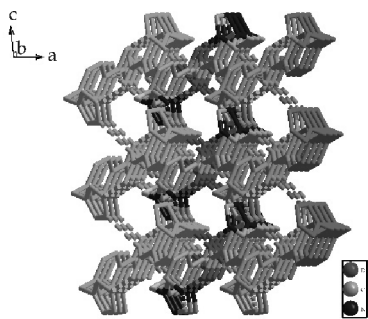


图 3 不同氢键作用下形成的一维无限链状结构



(a)沿 ab 面延伸



(b)沿 ac 面延伸
图 5 沿 ab 面和 ac 面延伸的
三维网络结构图

2.2 聚合物的红外光谱分析

为了进一步对聚合物的结构及性质进行表征,采用傅里叶红外光谱对所合成聚合物进行了红外光谱(FT-IR)的测定.其红外数据如图 6 中 a 曲线所示. ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$): 3 456(m)、3 116(m)、3 037(w)、2 991(w)、2 788(w)、2 507(m)、1 930(m)、1 695(s)、1 515(m)、1 433(m)、1 272(s)、1 217(m)、1 131(m)、1 102(w)、1 014(w)、856(w)、725(s)、503(w). 其中,3 456 和 3 116 归属为 O—H 和 N—H 的伸缩振动;3 037、2 991 和 2 788 归属为 CH_2 和 CH 的伸缩振动;1 900 峰归属为 COOH 的伸缩振动;1 695 归属为 C=O 的伸缩振动;1 515、1 433 和 1 272 归属为 CH_2 的弯曲振动.

红外光谱表明,聚合物中含有一COOH, —N—H,— CH_2 —,—C=O 等基团,这与 X 射线单晶衍射仪测得的结构相吻合.为了进一步确定聚合物的组成,同时对 TMBA 基元也进行了 FT-IR 测定,如图 6 中 b 曲线所示.可对比得出:聚合物 $[\text{TMBA}]_n$ 与基元 TMBA 的出峰位置基本一致.故可得出结论:聚合物 $[\text{TMBA}]_n$ 的形成确实来源于 TMBA 基元.

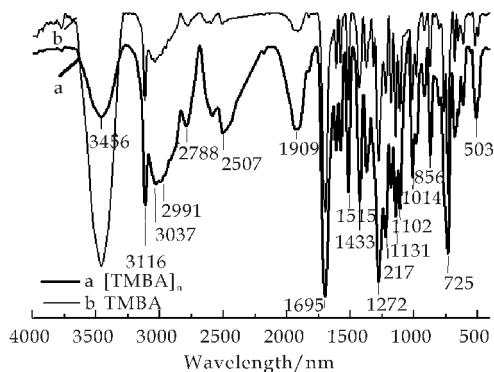


图 6 聚合物 $[\text{TMBA}]_n$ 与基元
TMBA 的 FT-IR 谱图

2.3 聚合物的 X-射线粉末衍射分析

为了表征样品纯度,在室温下对配合物样品的晶体粉末进行了 X-射线粉末衍射测试(PXRD),其分析结果如图 7 所示.观察 PXRD 图谱数据,其实实验观测值和理论模拟值的出峰位置基本上吻合,但峰强度有些差别.这归因于在进行性质测定时,某些角度的衍射太强而导致峰值较高将其它位置的衍射峰压低.以上因素并不影响分析的结果.根据峰位置的吻合程度,可得出结论:该样品是单一晶相,可进行后续分析测试.

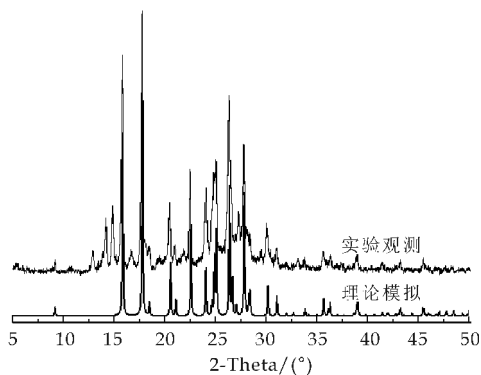


图 7 X-射线粉末衍射分析谱图对比

2.4 聚合物的荧光分析

为了进一步研究 $[\text{TMBA}]_n$ 的潜在应用价值,在室温下,对 $[\text{TMBA}]_n$ 及 TMBA 基元的固体荧光进行了测定,其结果如图 8 所示.聚合物 $[\text{TMBA}]_n$ 及 TMBA 基元均在 280 nm 处激发,聚合物 $[\text{TMBA}]_n$ 在 436 nm 附近有发射峰,而 TMBA 基元在 418 nm 附近有发射峰.根据文献[22-24]可知聚合物出峰,发生一定红移,这是由于聚合物中基元与基元之间的协同作用而产生,聚合物 $[\text{TMBA}]_n$ 的发光机理可归因于基元内部 $\pi^* \rightarrow \pi$ 的电子跃迁.

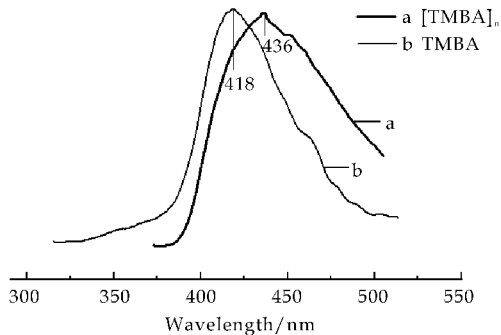


图 8 聚合物及其基元的荧光光谱

3 结论

本实验以 4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯甲酸为

基元,运用水热合成方法合成了含有三重氢键的 3D 网络结构聚合物[TMBA]_n,并对其结构与性能进行了研究与表征.由于 TMBA 基元自身含有 N 及 O 原子,故对其在氢键作用下结合的超分子聚合物结构进行研究,可为设计和调控更为稳定新颖、具有功能性的金属有机骨架化合物提供了依据.无疑,对 4-(1,2,4-三氮唑-亚甲基)苯甲酸聚合物的研究具有潜在价值.

参考文献

- [1] Uwe H. F. Bunz. Poly(aryleneethynylene)s: Syntheses, properties, structures, and applications[J]. Chemical Reviews, 2000, 100(4): 1 605-1 644.
- [2] Rint P. Sijbesma, Felix H. Beijer. Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding[J]. Science, 1997, 5 343(278): 1 601-1 604.
- [3] Santis G. De, Fabbri L., Licchelli M., et al. Molecular recognition of carboxylate ions based on the metal-ligand interaction and signaled through fluorescence quenching[J]. Angewandte Chemie International Edition, 1996, 35(2): 202-204.
- [4] Shiva Hojaghani, Moayed Hosseini Sadr, Ali Morsali. Sonochemical synthesis of a cobalt(II) coordination polymer nano-structure with azo ligand: A new precursor for preparation pure phase of Co₃O₄ nanostructure[J]. Journal of Neurosurgery, 2013, 3: 109-114.
- [5] Chujun Chen, Xiaoping Ye, Jinying Gao, et al. Auxiliary ligand-directed synthesis of four novel functional supra-molecular metal-organic frameworks from 1-D chains to 3-D architectures[J]. Inorganic Chem. Commun., 2013, 29(3): 4-10.
- [6] 张亚男,党蓓君,黄文欢,等.氢键作用下构筑的双(2-羧乙基)异氰尿酸酯超分子聚合物[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(4): 84-88.
- [7] 邓玉恒,王双研,刘娟,等.通过氢键构筑的含 3-硝基邻苯二甲酸的层状超分子化合物[J].化学学报,2007,65(9): 809-815.
- [8] Simona Galli, Norberto Masciocchi. Enclosing the functional properties of pyrazolato-based coordination polymers within a structural frame: The role of laboratory X-ray powder diffraction[J]. Powder Diffraction, 2013, 28(2): 106-125.
- [9] Linus Pauling. The nature of the chemical bond-1992[J]. Chem. Educ., 1992, 69(7): 519-521.
- [10] Shengchun Chen, Mingyang He, Kang Yan, et al. A self-assembled porous Zn(II) metal-organic framework based on fluorinated bis-pyridinecarboxamide derivative ligand: Synthesis, structure and properties[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2007, 14(10): 451-454.
- [11] Alexandre De Oliveira Legendre, Antonio Eduardo Mauro, Milene Aparecida Rodrigues De Oliveira, et al. A three-dimensional network constructed from the assembly of 1,3-diaminopropane-copper(II) and tetracyanopalladate(II) moieties[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2008, 11(9): 896-898.
- [12] Feilong Hu, Zhenming Shen. Solvothermal synthesis and characterizations of three coordination polymers based on multicarboxylate ligand[J]. Science, 2012, 21(5): 155-159.
- [13] Warren R. Knapp, Ronald M. Supkowski, Robert L. La Duca. Synthesis and structure of a copper sulfate/kinked organo diimine coordination[J]. Inorg. Chem. Commun., 2008, 11(10): 1 276-1 279.
- [14] Fei Li, Yao Kang, Yumei Da, et al. Rare 5-connected BN topology in homochiral Cd(II) camphorate with 2-(4-pyridyl)benzimidazole. inorg[J]. Chem. Commun, 2011, 14(12): 228-230.
- [15] Fang Zhili, Nie Qixiang, Zheng Shengrun, et al. Two lanthanide coordination polymers derived from 4-(1H-1,2,3-Triazol-1-yl) benzoic acid: Synthesis, crystal structures, and fluorescence[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(7): 1 503-1 510.
- [16] Zhang Maolin, An Yanyan, Yin Mingcai, et al. Synthesis and characterization of two new 2D coordination polymers of Co(II), Ni(II) based on 4H-1,2,4-Triazole-4-acetic acid[J]. Chemical Research and Application, 2009, 21(6): 817-823.
- [17] Lei Liu, Weihong Mi, Ce Hao, et al. Theoretical studies on how excited state hydrogen and coordination bonds affect luminescent properties of metal organic framework Cu₄(L)₄ · 2EtOH[J]. Inorg. Chem. Commun, 2013, 31(5): 69-73.
- [18] Sheldrick G. M. Program for the refinement of crystal structures[M]. Germany: University of Göttingen, 1997.
- [19] Sheldrick G. M. Program for area detector. absorption correction[M]. Germany: University of Göttingen, 2002.
- [20] Geng Geng Luo, Sheng Hui Wu, Qing Hua Zhao. Water helicate (H₂O)₅ hosted by a novel 2D coII-coordination framework with left and right-handed helical units[J]. Inorg. Chem. Commun, 2012, 20: 290-294.
- [21] Joseph H. Nettleman, Laura K. Sposato, Robert L. La Duca. A divalent cadmium coordination polymer featuring a complex tetranodal 3-D topology and hexadecameric water clusters[J]. Inorg. Chem. Commun, 2011, 14(5): 711-714.
- [22] Tongliang Hu, Ruoliang Zou, Jianrong Li, et al. d¹⁰ Metal complexes assembled from isomeric benzenedicarboxylates and 3-(2-pyridyl)pyrazole showing 1D chain structures: Syntheses, structures and luminescent properties[J]. Dalton Transactions, 2008, 10(3): 1 302-1 311.
- [23] Zhang Yanan, Dang Beijun, Hai Xiao, et al. Syntheses and crystal structures of Co(II) coordination polymers constructed from a flexible 5, 5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid) ligand[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(8): 1 931-1 937.
- [24] Li Yuntao, Hai Xiao, Liu Xia, et al. Synthesis, crystal structure and luminescent property of Zn(II) polymer coordination based on 6,6'-dithiodinicotinic acid[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(11): 2 475-2 479.



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0094-05

3-酰胺基喹唑啉酮类化合物合成与环氧合酶-2 分子对接抗炎活性预测研究

张 金, 刘 佳, 马养民, 任德成, 李 姣, 付方辉

(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:采用以纳米氧化铜为催化剂,乙醇为溶剂,靛红酸酐、酰肼、芳香醛为底物,80 ℃条件下一锅法合成得到了一系列 3-酰胺基喹唑啉酮类化合物,产物通过核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、红外等手段进行结构表征.利用 Autodock 4.0 分子对接软件对得到的系列化合物进行分子对接模拟.结果显示其对参与生物体抗炎活动的环氧合酶-2(COX-2)有潜在的抑制活性,可以作为一种潜在的抗炎药物.

关键词:3-酰胺基喹唑啉酮类化合物;环氧合酶-2;分子对接;抗炎活性

中图分类号:O626

文献标志码:A

Synthesis and molecular docking analysis of 3-acylaminoquinazolin-4(1H)-ones as potential anti-inflammatory agents

ZHANG Jin, LIU Jia, MA Yang-min, REN De-cheng,
LI Jiao, FU Fang-hui

(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: 3-Acylaminoquinazolin-4(1H)-ones were synthesised by a one-pot three components reaction of isatoic anhydride, aldehydes and hydrazides in the presence of nano-CuO in ethanol. The structures of products were characterized by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR spectrum. The results of molecular docking showed that all the compounds have potential anti-inflammatory inhibitory activity by Autodock 4.0.

Key words: 3-acylaminoquinazolin-4(1H)-ones; cyclooxygenases-2; molecular docking; anti-inflammatory activity

* 收稿日期:2015-09-13

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JQ2064);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-26)

作者简介:张 金(1985—),男,黑龙江北安人,讲师,博士,研究方向:反应方法学

0 引言

环氧合酶-1(COX-1)和环氧合酶-2(COX-2)是参与生物体抗炎过程中两种重要的异构酶^[1]. 选择性环氧合酶-2(COX-2)抑制剂是新型非甾体(NSAIDs)抗炎药,能避免传统抗炎药导致的胃溃疡、出血等副作用,成为目前的研究热点^[2-4]. 以COX-2酶的选择性抑制药物 celecoxib^[5]为先导,近年来对以噻唑、咪唑、吡啶、嘧啶、喹唑啉酮等为中心环三环骨架类的COX-2选择性抑制剂研究比较广泛^[6-10]. 其中喹唑啉酮类化合物是一种重要的含氮杂环类化合物,大约有150种从天然产物中分离的生物碱具有喹唑啉酮环骨架^[11].

基于一些天然产物喹唑啉酮类化合物 rutae-carpine 和 tryptanthrin 等^[12]已报道的抗炎活性,2011年,E. Manivannan 等^[7]设计合成一系列2,3-二芳基取代的喹唑啉酮类化合物,结果显示2,3-二芳基喹唑啉酮是一类潜在的抗炎药物新骨架;2014年一系列基于席夫碱取代,苯环上有不同取代基的喹唑啉酮类化合物经研究显示有抗炎活性,尤其是苯环上有硝基和氯原子吸电子基团取代时有更强的活性^[13]. K. Deepak 等^[14]合成一系列N杂和噻唑类取代的喹唑啉酮类化合物,研究结果显示这类化合物是一种潜在的非甾体类抗炎镇痛药物. 2013年,Mierinai I. 等^[15]合成出3位酰胺基取代的喹唑啉酮类化合物,并对其抗氧化能力进行研究.

本研究选取一种简洁高效合成喹唑啉酮类化合物的方法,采用纳米氧化铜作为一种高效绿色可回收的催化剂,以喹唑啉酮环为骨架,在2位和3位引入不同电性的取代基,合成系列3-酰胺基喹唑啉酮类化合物. 并利用 Autodock 4.0 分子对接软件^[16],将10种化合物与COX-2酶(PDB: 1CX2)^[17]活性位点进行对接模拟,对其活性进行预测,为下一步生物实验进行理论铺垫,与原有的配体 SC558 进行比较,探索分子结构与活性的构效关系,推测其抗炎作用机理,可指导设计新的具有抗炎活性的药化合物.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

(1)试剂:纳米CuO(粒径40 nm),北京德科岛金;靛红酸酐,萨恩化学技术有限公司;对甲氧基苯甲酰肼,北京偶合科技有限公司;3-吡啶甲酰肼,北京偶合科技有限公司;苯甲醛,天津市化学试剂二厂;对甲氧基苯甲醛,国药集团化学试剂有限公司;

间硝基苯甲醛,北京偶合科技有限公司;肉桂醛,国药集团化学试剂有限公司;香草醛,天津市百世化工有限公司;桔萆醛,上海晶纯试剂;对二甲氨基苯甲醛,阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇,天津市河东区红岩试剂厂. 所用试剂均为分析纯.

(2)仪器:XT5型显微熔点仪,北京市科仪光电仪器厂;VECTOR-22型傅立叶红外光谱仪,德国布鲁克 Bruker 公司;ADVANCE III 400 MHz 核磁共振仪,TMS内标,德国 Bruker 公司;旋转蒸发仪,上海亚荣科技有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司.

1.2 3-酰胺基喹唑啉酮类化合物的合成与表征

1.2.1 合成方法

称取1.5 mmol 靛红酸酐,1.5 mmol 芳香酰肼,1.6 mmol 芳香醛,以3 mL 的无水乙醇为溶剂,5 mol% 纳米氧化铜为催化剂. 在80℃条件下反应5 h. 反应结束后,利用柱层析(乙酸乙酯和石油醚不同梯度洗脱)对产物分离纯化,粗品进一步重结晶得到纯净的化合物.

1.2.2 表征

化合物采用核磁共振氢谱、核磁共振碳谱、红外等手段进行结构表征.

(1)2-苯基-3-(4-甲氧基苯甲酰氨基)-2-氢喹唑啉-4(1*H*)-酮(4a)

白色固体,熔点:204℃~206℃; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.29 (s, 1H), 8.00 (d, *J*=7.7 Hz, 1H), 7.66–7.52 (m, 3H), 7.51 (s, 1H), 7.39 (dd, *J*=15.5 8.3 Hz, 4H), 6.96 (dd, *J*=17.8, 10.1 Hz, 2H), 6.78 (d, *J*=8.7 Hz, 2H), 6.69 (d, *J*=8.1 Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 3.81 (s, 3H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 163.94, 162.11, 146.12, 136.94, 133.90, 129.43, 128.91, 128.74, 128.53, 128.37, 128.23, 127.43, 127.05, 119.08, 114.05, 113.19, 74.57, 54.87; IR (KBr) ν_{\max} : 3296, 3066, 3007, 2965, 2930, 2838, 2047, 1907, 1652, 1580, 1510, 1385, 1294, 1176, 1109, 1030, 896, 837, 750, 603, 551, 485, 415 cm⁻¹.

(2)2-(4-甲氧基苯基)-3-(4-甲氧基苯甲酰氨基)-2-氢喹唑啉-4(1*H*)-酮(4b)

白色固体,熔点:193℃~195℃; ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.26 (s, 1H), 7.70 (d, *J*=7.8 Hz, 1H), 7.62 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 7.45 (d, *J*=8.6 Hz, 2H), 7.35 (dd, *J*=11.8, 4.8 Hz, 1H), 7.27 (s, 1H), 6.95 (t, *J*=9.0 Hz, 4H), 6.80 (dd, *J*=16.3, 8.0 Hz, 2H), 6.11 (s, 1H), 3.79 (s, 3H),

3.74(s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.85, 163.35, 161.94, 159.80, 148.06, 133.82, 129.96, 129.40, 129.31, 127.99, 124.32, 117.69, 114.55, 113.78, 113.53, 113.45, 74.06, 55.34, 55.13; IR(KBr) ν_{\max} : 3 301, 3 009, 2 837, 1 609, 1 503, 1 459, 1 392, 1 316, 1 289, 1 258, 1 174, 1 111, 1 027, 844, 754, 699, 626, 511 cm^{-1} .

(3)-2-(3-硝基苯基)-3-(4-甲氧基苯甲酰胺基)-2-氢喹啉-4(1H)-酮(4c)

黄色固体, 熔点: 219 $^{\circ}\text{C}$ ~ 221 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.40(s, 1H), 8.43(s, 1H), 8.26(dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.96(d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.77~7.72(m, 1H), 7.69(t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.63(d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.51(s, 1H), 7.42~7.32(m, 1H), 6.96(d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.83(dd, J = 7.7, 6.0 Hz, 2H), 6.34(s, 1H), 3.79(s, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.96, 162.76, 162.10, 153.17, 147.53, 147.39, 140.62, 134.80, 134.18, 129.88, 129.29, 128.01, 124.02, 123.97, 122.69, 118.15, 114.66, 113.64, 73.51, 55.35; IR(KBr) ν_{\max} : 3 363, 3 200, 2 980, 2 840, 1 640, 1 532, 1 441, 1 348, 1 260, 1 179, 1 097, 1 026, 846, 753, 683, 615, 548, 526 cm^{-1} .

(4)-2-(4-(二甲基氨基)苯基)-3-(4-甲氧基苯甲酰胺基)-2-氢喹啉-4(1H)-酮(4d)

白色固体, 熔点: 185 $^{\circ}\text{C}$ ~ 186 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.19(s, 1H), 7.70(dd, J = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.65(d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.33(q, J = 3.2 Hz, 3H), 7.16(s, 1H), 6.95(d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.82(d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.77(t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.69(d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.06(s, 1H), 3.79(s, 3H), 2.88(s, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.86, 163.46, 161.92, 150.95, 148.21, 133.69, 129.35, 128.83, 127.98, 125.09, 124.51, 114.52, 113.84, 113.49, 111.59, 74.34, 55.33, 40.02. IR(KBr) ν_{\max} : 3 276, 2 998, 2 829, 1 641, 1 506, 1 254, 1 176, 751, 599 cm^{-1} .

(5)-2-(4-异丙基苯基)-3-(4-甲氧基苯甲酰胺基)-2-氢喹啉-4(1H)-酮(4e)

白色固体, 熔点: 196 $^{\circ}\text{C}$ ~ 198 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 11.66(s, 1H), 10.26(s, 1H), 8.43(s, 1H), 7.92(d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.77~7.62(m, 2H), 7.60(d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.45(d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.33(dd, J = 13.8, 6.7 Hz, 2H), 7.26(d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.07(d, J = 8.8 Hz,

1H), 6.94(d, J = 8.9 Hz, 1H), 6.79(dd, J = 14.2, 7.7 Hz, 1H), 3.84(s, 3H), 3.01~2.85(m, 1H), 1.23(d, J = 6.9 Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 163.14, 161.95, 149.37, 147.94, 135.67, 133.83, 132.13, 129.35, 128.01, 127.06, 126.77, 126.09, 117.63, 114.52, 113.77, 113.48, 74.25, 55.40, 33.34, 23.64. IR(KBr) ν_{\max} : 3 263, 2 962, 1 650, 1 606, 1 505, 1 282, 1 254, 1 023, 1 179, 1 060, 843, 618 cm^{-1} .

(6)-2-苯乙烯基-3-(4-甲氧基苯甲酰胺基)-2-氢喹啉-4(1H)-酮(4f)

淡黄色固体, 熔点: 179 $^{\circ}\text{C}$ ~ 181 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.57(s, 1H), 7.86(t, J = 16.0 Hz, 2H), 7.68(t, J = 10.5 Hz, 1H), 7.43(d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.40~7.31(m, 3H), 7.28(d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.24(d, J = 10.0 Hz, 1H), 7.01(d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.84(d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.77(t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.71(d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.45(dd, J = 15.8, 7.7 Hz, 1H), 5.64(d, J = 7.5 Hz, 1H), 3.80(s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.81, 162.07, 147.43, 135.62, 133.81, 133.51, 129.40, 128.68, 128.24, 127.89, 126.64, 125.95, 124.38, 117.59, 115.59, 114.67, 113.74, 113.67, 73.59, 55.35. IR(KBr) ν_{\max} : 3 409, 3 263, 2 968, 2 838, 1 648, 1 500, 1 258, 1 029, 837, 749, 685, 592, 481 cm^{-1} .

(7)-2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-(4-甲氧基苯甲酰胺基)-2-氢喹啉-4(1H)-酮(4g)

白色固体, 熔点: 201 $^{\circ}\text{C}$ ~ 202 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.18(s, 1H), 7.90(d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.71(d, J = 6.4 Hz, 1H), 7.61(d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.39~7.31(m, 1H), 7.22(s, 1H), 7.14(d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.06(d, J = 8.8 Hz, 1H), 6.96(d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.85(t, J = 6.7 Hz, 2H), 6.79(t, J = 7.1 Hz, 1H), 6.71(d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.06(s, 1H), 3.87~3.82(m, 3H), 3.81~3.77(m, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.81, 163.49, 161.92, 148.12, 147.36, 133.76, 129.40, 129.24, 128.46, 127.99, 125.78, 124.49, 121.06, 117.67, 115.44, 114.62, 113.87, 113.54, 111.79, 74.42, 55.33. IR(KBr) ν_{\max} : 3 329, 2 962, 2 835, 1 666, 1 607, 1 259, 1 029, 854, 762, 534 cm^{-1} .

(8)-2-苯乙烯基-3-(3-吡啶甲酰胺基)-2-氢喹啉-4(1H)-酮(4h)

淡黄色固体,熔点:187 ℃~188 ℃. ¹H NMR (400 MHz,DMSO) δ 8.98(d,J=1.6 Hz,1H), 8.74(dd,J=4.8,1.5 Hz,1H),8.26(d,J=4.9 Hz,1H),8.22~8.15(m,1H),7.70(d,J=6.9 Hz,1H),7.53(dd,J=8.0,5.0 Hz,1H),7.45(d,J=7.3 Hz,2H),7.40~7.33(m,3H),7.32(d,J=3.2 Hz,1H),7.29(d,J=7.2 Hz,1H),6.85(d,J=8.1 Hz,1H),6.79(d,J=7.3 Hz,1H),6.73(s,1H),6.46(dd,J=15.8,7.8 Hz,1H),5.67(d,J=7.7 Hz,1H). ¹³C NMR (101 MHz,DMSO) δ 164.07,162.20,152.56,148.37,147.44,135.53,135.25,133.84,128.82,128.70,128.05,127.93,127.13,126.68,125.64,123.66,117.68,114.74,113.50,73.57. IR(KBr) ν_{max}:3 193,2 998,2 815,1 611,1 515,1 293,1 182,982,757,691 cm⁻¹.

(9)2-(4-(二甲基氨基)苯基)-3-(3-吡啶甲酰胺基)-2-氢喹唑啉-4(1H)-酮(4i)

淡黄色固体,熔点:193 ℃~195 ℃; ¹H NMR (400 MHz,DMSO) δ 10.58(s,1H),8.70(s,2H), 7.97(dt,J=8.0,1.9 Hz,1H),7.72(dd,J=7.8,1.2 Hz,1H),7.49(dd,J=7.9,4.9 Hz,1H),7.39~7.31(m,3H),7.27(s,1H),6.84(d,J=8.0 Hz,1H),6.79(t,J=7.5 Hz,1H),6.72(d,J=8.8 Hz,2H),6.07(s,1H),2.89(s,6H). ¹³C NMR (101 MHz,DMSO) δ 164.07,163.39,152.38,151.07,148.31,148.26,135.17,133.89,128.88,128.12,128.03,124.62,123.56,119.56,117.64,114.63,113.60,111.62,74.30,40.02. IR(KBr) ν_{max}:3 192,2 998,1 611,1 482,1 293,1 183,982,892,759,705 cm⁻¹.

(10)2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-3-(3-吡啶甲酰胺基)-2-氢喹唑啉-4(1H)-酮(4j)

淡黄色固体,熔点:187 ℃~189 ℃. ¹H NMR (400 MHz,DMSO) δ 10.55(s,1H),9.25(s,1H), 8.76~8.64(m,2H),7.95(dt,J=7.9,1.9 Hz,1H),7.73(dd,J=7.8,1.2 Hz,1H),7.49(dd,J=7.8,4.8 Hz,1H),7.36(dd,J=11.2,4.2 Hz,1H),7.32(s,1H),7.16(d,J=1.8 Hz,1H),6.91~6.84(m,2H),6.81(t,J=7.5 Hz,1H),6.75(d,J=8.0 Hz,1H),6.08(s,1H),3.76(d,J=8.5 Hz,3H). ¹³C NMR (101 MHz,DMSO) δ 164.02,163.36,152.42,148.19,148.18,147.55,147.36,135.08,133.94,128.13,128.04,123.58,121.14,117.80,114.70,113.64,111.73,74.39,55.51. IR (KBr) ν_{max}:3 343,1 643,1 501,1 370,1 265,

1 033,851,757,587 cm⁻¹.

1.3 3-酰胺基喹唑啉酮与 COX-2 环氧合酶的分子对接实验

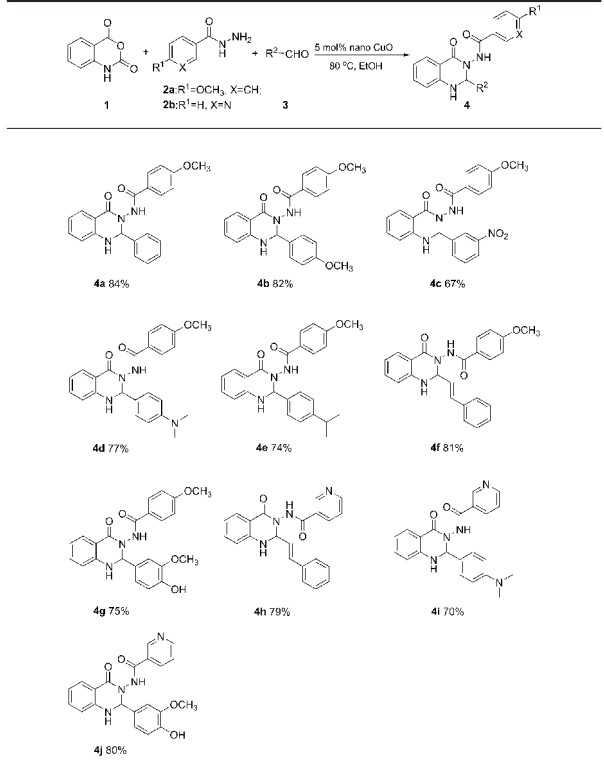
为了说明合成得到的 3-酰胺基喹唑啉酮类化合物具有潜在的抑制 COX-2 酶的作用,选用分子对接软件 Autodock 4.0 模拟化合物对 COX-2 活性位点的结合作用,对接实验中使用拉马克遗传算法进行计算,获得最小结合能以及抑制常数.最小结合能及抑制常数的大小可为判断并筛选出潜在抗炎活性较好的化合物提供理论依据.通过进一步分析化合物与 COX-2 的蛋白活性位点的氨基酸间的氢键作用,推测其潜在抗炎的作用机理.

2 结果与讨论

2.1 3-酰胺基喹唑啉酮的合成

如表 1 所示,在纳米氧化铜催化下,乙醇作为溶剂成功合成得到了 10 种 3-酰胺基喹唑啉酮.首先,选用对甲氧基苯甲酰肼作为氮源,与不同芳香醛反应得到了 7 种相应化合物(如表 1 中 4a~4g 所示),产物产率较好,连有供电子基团的芳香醛对应产物产率比连有吸电子基团的芳香醛的产物产率高.进一步考察芳杂酰肼对反应的影响,选用 3-吡啶甲酰肼作为底物与之反应得到了 3 种化合物,产率优良(如表 1 中 4h~4j 所示).

表 1 3-酰胺基喹唑啉酮系列化合物的合成



2.2 分子对接结果分析

对接的每个配体得到排名前十的构象,选取最佳构象进行具体分析如表 2 所示.

表 2 3-酰胺基喹唑啉酮类化合物与 COX-2 酶分子对接结果

序号	配体	最小结合能 kcal/mol	抑制常数 Molar	形成氢键的 氨基酸残基
1	4a	-9.60	9.14×10^{-7}	Arg120,Ala527
2	4b	-10.06	4.26×10^{-7}	His90,Ser353, Val523,Tyr355
3	4c	-10.25	3.06×10^{-7}	His90
4	4d	-10.55	1.84×10^{-7}	His90
5	4e	-10.92	9.95×10^{-8}	His90
6	4f	-11.36	4.69×10^{-8}	His90
7	4g	-9.49	1.10×10^{-6}	Arg120,Val523, Ser353, Leu352
8	4h	-11.04	8.11×10^{-8}	His90,Ser353, Leu352
9	4i	-10.21	3.26×10^{-7}	Met522,Val523, Try355
10	4j	-9.30	1.51×10^{-6}	Arg513,Try355, Arg120,Ala527, Gly526

从表 2 计算结果可知,所有化合物的最小结合能绝对值均大于 9 kcal/mol,抑制常数均在微摩数量级,与氨基酸残基 His90, Arg120, Leu352, Ser353 等有氢键作用,因此,预测所有化合物均对 COX-2 蛋白有较好的抑制效果.

由表 2 可知,3 号位对甲氧基苯甲酰胺基取代的化合物与 3-吡啶酰胺基取代的化合物相比,其与 COX-2 蛋白的结合能较高.在芳环取代基上引入供电子基团会使最小结合能绝对值略有增加(如表 2 中 4a~4f 所示),但在喹唑啉酮 2 号位的苯环上引入羟基时,由于化合物与蛋白质之间疏水作用的减弱从而导致与蛋白质结合能的减小(如表 2 中 4g 与 4j 所示);当喹唑啉酮环的 2 号位被苯乙烯基取代时,化合物结合能相对较小(如表 2 中 4f 和 4h 所示),由此可以预测具有双键的化合物的抗炎活性较好,这与文献[13]中的结论是一致的.

将化合物 4f 和 4h 的对接构象与原配体 SC558 比较分别如图 1 和图 2 所示.从图中可知,化合物 4f 和 4h 对接时的构象与原选择性配体 SC558 的三环骨架对接方式基本吻合.其中 4f 与氨基酸残基 His-90 形成分子间氢键,4h 与氨基酸残基 His90,Ser353,Leu352 形成氢键.氢键的作用增加了分子间的亲和力,增加了化合物与蛋白质的结合能,从而预测此系列化合物的抗炎活性较

好,为进一步的生物实验进行理论支持.

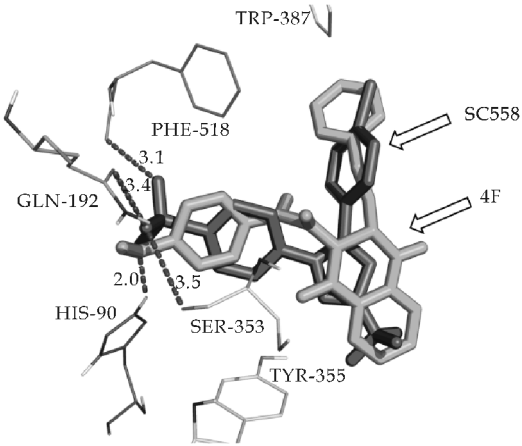


图 1 化合物 4f 与原 COX-2 配体 SC558 比较

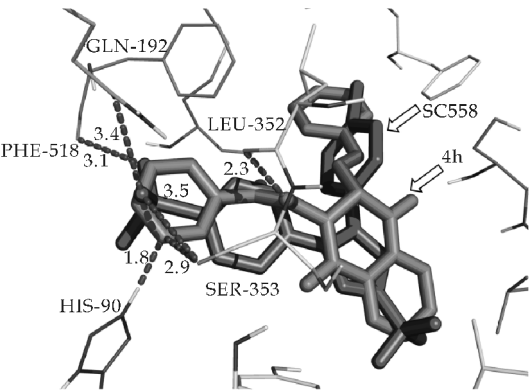


图 2 化合物 4h 与原 COX-2 配体 SC558 比较

3 结论

本文采用一种简洁高效的合成方法获得了一系列 3-酰胺基喹唑啉酮类化合物.得到的系列化合物与 COX-2 蛋白(PDB:1CX2)分子对接模拟结果显示,所有化合物均具有潜在的抗炎活性,此类化合物可以作为一种潜在的抗炎药物.尤其在 3-酰胺基喹唑啉酮的 2 位被苯乙烯基取代时,化合物与蛋白质间结合能最小,预测其潜在抗炎活性最好,这为进一步优化生物实验和分子结构提供理论支持.

参考文献

[1] J. R. Vane, Y. S. Bakhle, R. M. Botting. Cyclooxygenases 1 and 2[J]. Annual Review of Pharmacology and Toxicology, 1998, 38(1): 97-120.

[2] A. Kulik, K. Bykov, N. K. Choudhry, et al. Non-steroidal anti-inflammatory drug administration after coronary artery bypass surgery; Utilization persists despite the boxed warning[J]. Pharmacoeconomics and Drug Safety, 2015, 24(6): 647-653.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0099-05

自乳化全氟烷基阳离子聚丙烯酸酯乳液的制备及涂膜性能

李培枝¹, 刘晨迪¹, 赵会芳², 杨晓武¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 浙江科技学院 轻工学院, 浙江 杭州 310023)

摘 要:采用两步转相聚合法,以全氟烷基乙基丙烯酸辛酯(FEA)为功能单体,制备了自乳化全氟烷基阳离子聚丙烯酸酯乳液.通过红外光谱(FT-IR)和核磁共振 F 谱(¹⁹F-NMR)对聚合物的结构进行了表征,测量了涂膜的接触角并计算表面自由能,用 X 射线光电子能谱(XPS)检测分析了元素梯度分布情况,并考察了该涂膜的耐热性和耐老化性能.结果表明,含氟烷基链段有明显的表面富集现象,全氟单体的加入有效地降低了涂膜的表面自由能.同时,热处理温度对涂膜表面能有较大影响,当 FEA 用量为 38% 时,涂膜的表面自由能可降至 12.08 mJ/m².并且,涂膜具有较好的耐热性和耐老化性能.

关键词:聚丙烯酸酯; 自乳化; 全氟烷基; 涂膜; 表面性能

中图分类号:TQ317.4 **文献标志码:**A

Preparation and film properties of self-emulsified perfluoroalkyl cationic polyacrylate emulsion

LI Pei-zhi¹, LIU Chen-di¹, ZHAO Hui-fang², YANG Xiao-wu¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Light Industry, Zhejiang University of Science & Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The self-emulsified perfluoroalkyl cationic polyacrylate emulsion was prepared using perfluoroalkyl ethyl acrylate (FEA) as functional monomer by two-step turn phase polymerization. The structure of the polymer was characterized by FT-IR and ¹⁹F-NMR. And the contact angle of the membrane was measured and surface energy was calculated, the gradient distribution of elements was examined X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), then the heat resistance and aging resistance were also investigated. The results showed that perfluoroalkyl chains had significant enrichment to the surface, the surface free energy was effectively reduced with the introduction of perfluoro monomer. At the same time, heat treatment temperature also had a greater impact of the surface free energy. When the dosage of FEA was 38%, the surface free energy was reduced to 12.08 mJ/m², and the films were pro-

* 收稿日期:2015-10-07

基金项目:国家自然科学基金项目(51373091); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-08); 陕西科技大学学科人才培养计划项目(XSGP201212)

作者简介:李培枝(1982—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:功能高分子、油田化学品

vided with excellent heat and aging resistance properties.

Key words: polyacrylate; self-emulsified; perfluoroalkyl; membrane; surface property

0 引言

含氟聚丙烯酸酯具有优异的性能,如防水防油性、防玷污性、自清洁性、热稳定性、化学稳定性等^[1-4],同时,其中的丙烯酸酯聚合物主链对多种基材具有良好的粘附性能,使含氟聚丙烯酸酯能够更好地发挥其优异性能。因此,在造纸、纺织、皮革、建筑保护等领域具有巨大的潜在应用价值,也引起了越来越多的关注,对其的研究和开发逐渐成为研究的热点^[5-7]。

自乳化聚合通常的制备方法是在大分子主链上引入亲水性单体,不需要外加乳化剂就能很好的分散在水中形成稳定的乳液,可以得到尺寸均匀、表面洁净的乳胶粒子,以及能够提高乳液涂膜的致密性、耐水性、耐擦洗性以及附着力等性能^[8,9]。然而,传统的自乳化聚合由于亲水单体的引入使形成的涂膜具有较高的表面,在提高亲水性的同时降低了膜的耐水性和拒油性,影响了材料的应用范围。

为了解决上述问题,本文一方面采用两步转相聚合法,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为助溶剂,尽量避免全氟烷基乙基丙烯酸辛酯(FEA)在水相中迁移缓慢的问题,增加乳液稳定性;另一方面,利用氟元素强烈的趋表迁移性^[10-14],采用比半氟单体性能优异的全氟烷基乙基丙烯酸辛酯(FEA)为功能单体,通过一个较大的酯键与聚合物主链相连,成膜时氟化组分中的 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_n\text{F}$ 侧链较长,就能更多地覆盖酯基基团,聚合成为更易进行表面迁移的侧链含氟聚合物^[15-17],因此其表面自由能相应地会降低,大幅增加膜的耐水性和拒油性。并以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM)为阳离子单体,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)为其他共聚单体,丙烯酸羟乙酯(HEA)为交联单体,制备了自乳化全氟烷基阳离子聚丙烯酸酯(PABF)乳液。详细考察了聚合物涂膜的表面接触角和表面能、元素的梯度分布以及耐热性和耐老化性等性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

全氟烷基乙基丙烯酸辛酯(FEA),化学纯,山东中氟化工科技有限公司;甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DM),化学纯,无锡新宇化工有限公司;甲基丙

烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸羟乙酯(HEA),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;偶氮二异丁腈(AIBN)、水溶性偶氮二异丁腈(AIBA),分析纯,上海生科生物科技有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、冰醋酸(AC),化学纯,上海友容精细化工有限公司;去离子水。

1.2 自乳化全氟烷基阳离子聚丙烯酸酯乳液及涂膜的制备

先将 FEA、DM、BA、MMA 及 HEA 几种单体混合液、助溶剂 DMF、酸化剂 AC 加入 250 mL 烧杯中,在 1 000 r/min 的速度下搅拌 30 min,制得单体混合物溶液。然后向装有电动搅拌器、回流冷凝管、温度计、恒压滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中,加入 1/3 混合溶液和 1/3 的油溶性引发剂溶液(AIBN+DMF),搅拌并升温至 80 °C,恒温反应 1 h;开始滴加剩余的单体混合液及油溶性引发剂溶液,滴加过程持续 1 h。滴加完毕后,继续恒温 80 °C 反应 2 h。随后,在搅拌下,向反应体系中加入去离子水,搅拌 30 min 后,连续滴加水溶性引发剂 AIBA 溶液,滴加过程持续 1 h,滴加完毕后,继续恒温 80 °C 反应 3 h。自然冷却至室温,得乳白色、带蓝光的乳液,即为自乳化全氟烷基阳离子聚丙烯酸酯(PABF)乳液。具体反应方程式如图 1 所示。

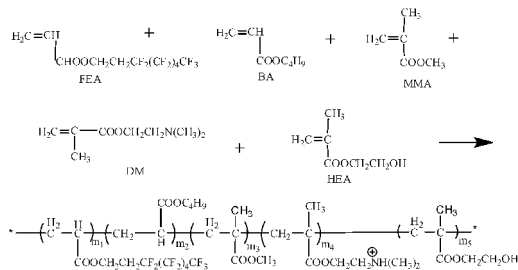


图 1 PABF 的聚合反应方程式

将乳液在聚四氟乙烯模具内流延成膜,室温下干燥 5 d 后,放入烘箱中于不同设定温度下烘 12 h,放入干燥器内待测。

1.3 性能测试和表征

(1)红外光谱分析(FT-IR):采用德国 BRUKER 公司,VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪,KBr 涂膜法室温下测定,扫描范围为 4 000~500 cm^{-1} 。核磁共振 F 谱(^{19}F -NMR):采用 AVANVE 型超导核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司)进行检测,分辨率 400 M,测试样品为乳胶膜,溶剂 CDCl_3 ,TMS 为内标。

(2)接触角与表面性能:以水和二碘甲烷为测试液体,采用静滴法分别通过 JC2000A 接触角测定仪(上海中晨公司)测量膜的水和二碘甲烷静态接触角,然后利用 Zisman、O/W 等方法计算出固体表面的表面自由能。

(3)X 射线光电子能谱(XPS):X 射线光电子能谱(XPS)测试以 Al K α 射线为测试光源,在 150 W 下采用 ESCALAB MK 光电子能谱仪(Axis Ultra, Kratos, UK)对膜表面进行扫描测试,并采用变角技术进行不同深度元素含量的能谱分析。

(4)耐热性测试:使用美国 TA 公司生产的 Q600SDT 同步热分析仪对聚合物膜进行热失重分析(TG),升温范围为室温到 600 $^{\circ}\text{C}$,氮气氛围,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(5)耐老化性能测试:利用人工加速老化试验考察聚合物膜的耐候性及其老化规律,所用实验仪器为 QUV 型漆膜加速老化试验机,实验依据 ISO11507 (GB/T1865-1997),实验条件为紫外光照射温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,照射时间 4 h;冷凝温度为 50 $^{\circ}\text{C}$,时间 4 h。

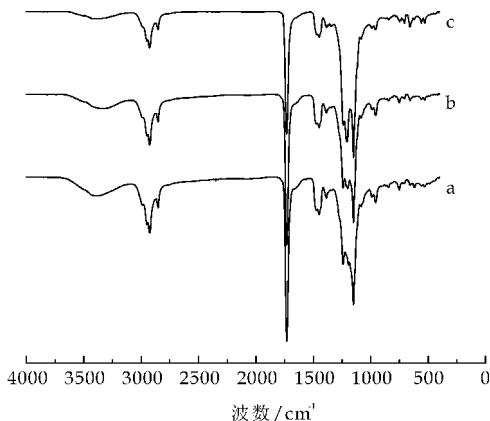
2 结果与讨论

2.1 红外光谱

聚合物 PABF 的红外谱图如图 2 所示。在图 2 中,在 1 600 cm^{-1} 附近均未出现吸收峰,说明各单体中的不饱和 C=C 键均已反应完全。在 2 951 cm^{-1} 、2 927 cm^{-1} 及 2 854 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的特征吸收峰。在 1 733 cm^{-1} 处的吸收峰归属于酯基中的 C=O 键的特征吸收峰。在 1 206 cm^{-1} 及 1 150 cm^{-1} 处的强吸收峰归属于分子中的 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2-$ 中的 C-F 键的伸缩振动峰,是分子结构中功能基团的特征吸收峰,657 cm^{-1} 处的弱吸收峰为 C-F 键的弯曲振动峰。谱线 a 到谱线 c 中随着全氟单体用量的不断增大,在 1 206 cm^{-1} 和 1 150 cm^{-1} 两处谱线出峰的强度明显增强,表明了含氟链段的成功引入。

2.2 核磁共振谱图

PABF 的 ^{19}F -NMR 谱图如图 3 所示,由图 3 可以看出,PABF 分子中具有三种不同化学环境的氟原子。由于范德华效应, $-\text{CF}_3$ 基团的峰出现在低场区,位于 -81.32 ppm 处,在 -122.43 ~ -126.67 ppm 处的多重峰对应于处在中间的 $-\text{CF}_2-$ 基团吸收峰,位于 -114.09 ppm 处对应于与 $-\text{CH}_2-$ 相连的 $-\text{CF}_2-$ 基团吸收峰。由核磁共振谱图 3 可以看出,全氟链段已成功引入。



a: w(FEA)=10%; b: w(FEA)=20%; c: w(FEA)=30%

图 2 PABF 的红外谱图

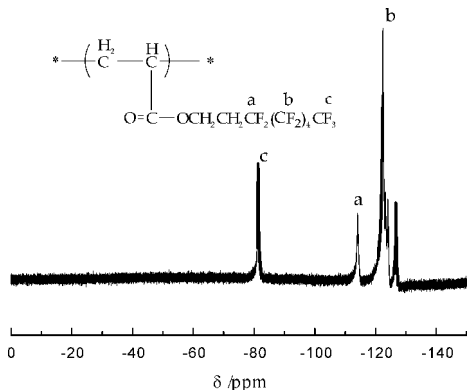


图 3 PABF 的 ^{19}F -NMR 谱图

2.3 涂膜的接触角与表面能

不同全氟单体用量下 PABF 聚合物涂膜的水和二碘甲烷接触角(在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下成膜)以及计算出的表面能,如表 1 所示。由表 1 可知,水和二碘甲烷的接触角随全氟单体的增加均成增大趋势;表面能随全氟单体用量增加均呈单调递减趋势,但降幅越来越小;其色散分量和极性分量变化规律不明显。随着 FEA 的用量从 5% 增加到 10%,涂膜对水和二碘甲烷的接触角显著提高,提高幅度分别为 20.71% 和 38.68%,表面自由能从 38.92 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 降低至 27.25 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$,均不能被水滴和油滴所湿润,已属于低表面能范围;当 FEA 含量增加为 38% 时,表面自由能降低至 14.36 $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由于全氟烷基链段的低表面能,而且大分子链中含氟结构链段与普通碳氢链段之间因强烈极性差异而表现出“趋表”性,以致于随着全氟单体用量的增加,表面自由能逐渐降低,但当聚合物中的含氟基团向膜表面迁移,在表面富集逐渐趋向表面的饱和和吸附量过程中,表面自由能的降幅越来越小。若再进一步增加全氟单体用量,则会对 PABF 聚合物乳液稳定性造成不良影响,且不能进一步降低涂膜的表面自由能。

表 1 不同 FEA 用量下 PABF 涂膜的表面自由能

FEA /%	接触角/(°)		表面自由能/(mJ·m ⁻²)		
	水	二碘甲烷	γ^d	γ^p	γ
5	75.8	45.5	28.65	7.43	38.92
10	91.5	63.1	24.18	3.07	27.25
20	95.2	68.1	21.74	2.53	24.27
30	98.2	76.8	16.94	2.83	19.77
38	113.8	86.5	14.01	0.35	14.36

不同热处理温度下涂膜的表面自由能如图 4 所示。从图 4 可知,热处理温度对涂膜的表面能有较大影响,处理温度从 60 ℃提高至 150 ℃过程中,表面自由能则从 15.91 mJ/m² 降至 12.08 mJ/m²,下降幅度达到 24.07%。在热焓的驱动下,一方面可以促进乳胶粒子变形扩散,延长成膜第三个阶段的进程,另一方面,高温处理有利于更多的含氟基团从聚合物内部迁移至表面,通过迁移而进行自分层,达到表面张力和界面应力均为最小的结构,进而提高涂膜的表面性能。但当温度达到 150 ℃,再升高温度,乳胶膜表面氟含量富集达最大值,其表面自由能变化不大。

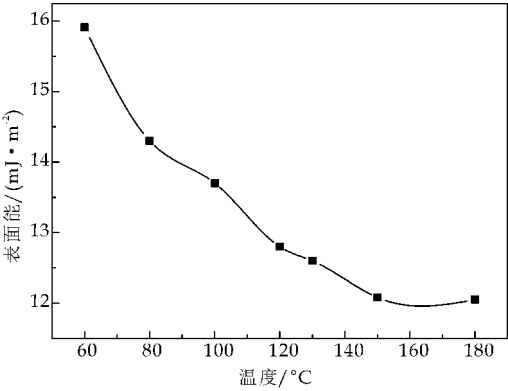


图 4 不同处理温度下 PABF 涂膜的表面自由能

2.4 元素梯度分布

采用 XPS 变角测试技术可获得 PABF 膜中有机氟元素含量的梯度化分布情况,射出角越大,与表面的距离越远,测试深度越大,所以通过改变射出角的大小,可以测试不同深度元素含量。根据射出角与深度的关系,测试射出角分别为 0°,30°,60°和 90°时不同深度元素梯度分布,如表 2 所示。

表 2 XPS 变角测试膜表层中元素分布

角度/(°)	F/%	C/%	O/%	F/C
0	60.72	28.12	10.50	2.16
30	53.21	31.23	14.32	1.70
60	48.93	33.25	15.17	1.47
90	43.25	36.21	16.26	1.19

由表 2 可以明显地看出,涂膜表面氟元素实际含量远远超过理论含量,并且随着测试射出角的增大,深度的增加,氟元素含量逐渐减小,F/C 值逐渐减小,有效地说明氟元素形成了梯度化自分层,全氟烷基链段有明显的表面富集现象,显示了强烈的趋表迁移性,有效地降低了涂膜表面能,从而提高防水防油性。

2.5 耐热性

为了考察不同全氟单体用量对聚合物涂膜耐热性的影响,对 PABF 涂膜进行了热失重分析,TG 曲线如图 5 所示。由图 5 中可知,曲线 b、c 与曲线 a 相比,发生了明显的右移。首先,随着全氟单体 FEA 的增加,初始热分解温度 D_{0.05} 逐渐增高,不含氟的聚合物 a 的热分解温度仅为 141.45 ℃;当 FEA 单体用量达到 38% 时,聚合物 c 的热分解温度为 172.08 ℃,提高了 30.63 ℃。当热失重质量损失为 50% 时,对应的温度也有明显地提高,加入 FEA 用量为 15% 和 38% 后,分别提高了 16.41 ℃和 26.67 ℃。这是由于 F 原子对其内部碳骨架的空间屏蔽保护作用,因此,全氟烷基单体的引入使聚丙烯酸酯耐热性大幅提高。

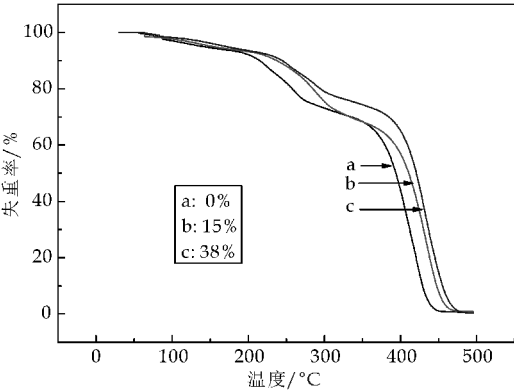


图 5 不同 FEA 用量的 PABF 乳胶膜的 TG 曲线

2.6 耐老化性

在人工老化条件下,PABF 膜的耐老化性能曲线如图 6 所示。由图 6 可知,当聚丙烯酸酯大分子链中引入抗紫外线照射性能较好的全氟烷基结构后,有效地提高了聚合物膜的光泽保留率。未引入全氟烷基链段时,经 1 600 h 人工加速老化后,保光率只有 65.2%;当全氟烷基单体用量为 10%、20%和 38% 时,保光率分别为 82.7%、87.9%和 90.1%,失光率较小。由此可以看出,全氟单体对提高光泽保留率有较大的影响,当全氟单体用量为 38% 时,PABF 涂膜经 1 600 h 人工加速老化后,保

光率仍大于 90%,无裂纹、粉化和变色等现象.

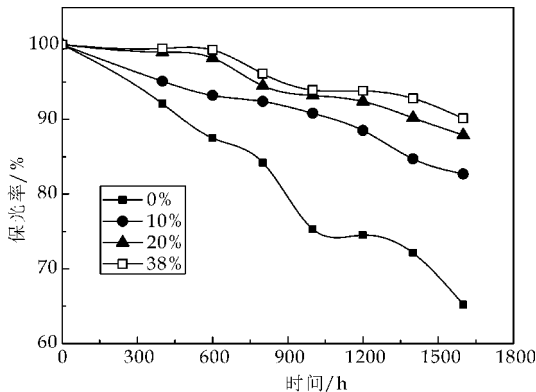


图 6 人工老化条件下膜的耐候性

3 结论

(1)本研究采用两步转相聚合,以全氟烷基乙基丙烯酸辛酯(FEA)为功能单体制备了自乳化全氟烷基阳离子聚丙烯酸酯乳液,全氟单体的加入有效地降低了表面自由能.当 FEA 含量增加为 38%时,处理温度为 150 ℃,水接触角达 116.3°,二碘甲烷接触角达 91.5°,乳胶膜表面自由能降至 12.08 mJ/m².

(2)XPS 测试表明,PABF 涂膜表面氟元素含量远远高于理论值,并且存在梯度化分布现象,氟元素含量随着深度增加显著下降,全氟烷基链段有明显的表面富集现象,有效地降低了表面自由能,提高了 PABF 涂膜的防水防油性能.

(3)涂膜具有较好的耐热性和耐老化性能.当 FEA 单体用量达到 38%时,热分解温度为 172.08 ℃,提高了 30.63 ℃;涂膜经 1 600 h 人工加速老化后,保光率仍大于 90%,无裂纹、粉化和变色等现象.

参考文献

[1] He Ling, Liang Junyan. Synthesis, modification and characterization of core-shell fluoroacrylate copolymer latexes [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2008, 129 (7): 590-597.

[2] J Q Huang, W D Meng, F L Qing. Synthesis and repellent properties of vinylidene fluoride-containing polyacrylates [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2007, 128(12): 1 469-1 477.

[3] Jaehoon Kim, James B Mc Clain, Ruben G Carbonell. Deposition of poly[2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate] on silicon wafers by the displacement of two immiscible supercritical phases (DISP) [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 43(1): 139-149.

[4] Tadashi Narita, Yoshiomi Sakuragi, Hiroaki Yabata, et al.

Synthesis and polymerization of novel fluorinated acrylates and methacrylates bearing alkoxyl groups derived from radical addition reaction of perfluoroisopropenyl ester[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2007, 128(8): 965-970.

[5] Yang Ju Ping, Yuan Da Xiang, Zhou Bin, et al. Studies on the effects of the alkyl group on the surface segregation of poly(n-alkyl methacrylate) end-capped 2-perfluorooctylethyl methacrylate films[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 359(1): 269-278.

[6] Jiang Wan Chao, Meng Wei Dong, Qing Feng Ling. Synthesis of a novel perfluorooctylated polyacrylate and its application on cotton fabrics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(1): 222-226.

[7] Zheng Rong Li, Ke Jie Fu, Lian Jun Wang, et al. Synthesis of a novel perfluorinated acrylate copolymer containing hydroxyethyl sulfone as crosslinking group and its application on cotton fabrics[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 205: 243-248.

[8] Yang Tingting, Peng Hui, Cheng Shiyuan, et al. Soap-free emulsion copolymerization of perfluoroalkyl acrylates in the presence of a reactive surfactant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4): 2 438-2 444.

[9] Chen Yanjun, Zhang Chaocan, Chen Xinxin. Emulsifier-free latex of fluorinated acrylate copolymer[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(3): 694-701.

[10] Tingting Yang, Li Yao, Hui Peng, et al. Characterization of a low-wettable surface based on perfluoroalkyl acrylate copolymers[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2006, 127 (8): 1 105-1 110.

[11] 徐桂龙, 梁云, 杨进, 等. 阳离子无皂含氟核壳苯丙乳液的制备及成核机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(8): 5-8.

[12] Hong Tan, Xingyi Xie, Jiehua Li, et al. Synthesis and surface mobility of segmented polyurethanes with fluorinated side chains attached to hard blocks[J]. Polymer, 2004 (45): 1 495-1 502.

[13] Takenaga Mitsuru, Jo Sadaharu, Graupe Michael, et al. Effective vander waals surface energy of self-assembled monolayer films having systematically varying degrees of molecular fluorination[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 320(1): 264-267.

[14] Hideo S. Synthesis of self-assembled fluoroalkyl end-capped oligomeric aggregates-applications of these aggregates to fluorinated oligomeric nano composites[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32: 509-533.

[15] Ge Z, Zhang X Y, Dai J B, et al. Synthesis, characterization and properties of a novel fluorinated polyurethane [J]. European Polymer Journal, 2009, 45(2): 530-536.

[16] Zuev Vjacheslav V, Bertini Fabio, Audisio Guido. Investigation on the thermal degradation of acrylic polymers with fluorinated side-chains[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(3): 512-516.

[17] Aiqin Hou, Jibin Yu, Yaqi Shi. Preparation and surface properties of the polysiloxane material modified with fluorocarbon side chains[J]. European Polymer Journal, 2008, 44: 1 696-1 700.



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0104-07

低渗透压力敏感油藏储量有效动用规律研究

苏彦春¹, 陈民锋²

(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:低、特低渗透油藏具有明显的启动压力梯度和压力敏感效应,在低速非达西渗流条件下,其储层压力分布和储量动用规律与常规油藏存在着明显的差异.基于其基本渗流特征分析,并考虑启动压力和压敏效应的综合影响,建立了低渗透储层渗流方程;结合油田开发实际,分析了低渗透油藏弹性能量开发中的不稳定渗流过程,并采用稳定逐次替换和外推搜索法求解复杂渗流问题,得到了考虑启动压力梯度和压力敏感影响下的衰竭开发过程中储层压力分布和储量动用规律;进而,在满足实际油田开发中油井开井日产油量要求的情况下,建立起了油藏储量有效动用界限的求解方法,并结合实例计算分析得到了给定油藏生产条件下的储量有效动用界限.研究表明,对于低、特低渗透油田非达西渗流条件,需要综合考虑技术和经济条件的限制来确定储量有效动用的界限,以指导油藏开发井网的合理部署.

关键词:油田开发;低渗透油藏;启动压力梯度;压力敏感;开发井距;有效动用界限

中图分类号:TE348

文献标志码:A

Study on effective drive mechanism in pressure-sensitive low permeability reservoir

SU Yan-chun¹, CHEN Min-feng²

(1. Bohai Oilfield Exploration and Development Institute, Tianjin Branch of CNOOC Ltd., Tianjin 300452, China; 2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: The flow in low or ultra-low permeability reservoirs is low-speed non-Darcy flow, due to the existence of significant threshold pressure gradient and the pressure-sensitive effects. Thus, reservoir pressure distribution and producing reserves in these reservoirs are significantly different to conventional ones. Combining field practice, the transient seepage process in low permeability reservoirs driven by elastic energy had been analyzed. Based on the analysis of basic seepage characteristics, the flow equation considering the influence of kick-off pressure and the stress-sensitive effects had been established. Solving the equation by stable successive substitution method and extrapolation search method, reservoir pressure distribution and the mechanism of the reserves producing in depletion exploitation with the influence of the start-up pressure gradient and pressure-sensitive effect had been obtained. Furthermore, the solution of effective drive which met the requirements of field daily oil pro-

* 收稿日期:2015-10-17

基金项目:国家重大科技专项项目(2011ZX05024)

作者简介:苏彦春(1973—),男,河南西平人,高级工程师,硕士,研究方向:油藏工程

duction had been proposed. By means of computational analysis with case history, effective producing reserves under the given reservoir production conditions had been gotten. Studies have shown that for low or ultra-low permeability reservoirs with non-Darcy flow, it is vital to take a comprehensive consideration of technical and economic restrictions to determine the boundary of effective producing reserves, further to direct an advisable well network allocation in reservoir exploitation.

Key words: reservoir exploitation; low permeability reservoirs; threshold pressure gradient; pressure sensitive; well spacing; effective producing reserves

0 引言

一些低、特低渗透油藏,具有明显的启动压力梯度和一定的压力敏感效应. 这些油藏一般都采取先衰竭后注水的开发方式. 在开发过程中,不可避免地会出现储层压力变化,由于启动压力梯度和压力敏感的双重影响,使得油藏中流体的渗流规律更为复杂^[1-5].

低渗透油藏有效开发的关键在于,基于油藏储量极限动用半径,综合考虑技术、经济等因素,确定油藏合理井网密度和有效开发井距. 通常采用的极限开发井距的确定方法^[6,7],是在给定生产压差条件下,计算储层中渗流速度为零处所对应的泄油半径. 而对于具有压力敏感效应的低渗透油藏,必须考虑启动压力梯度和压力敏感的双重影响,从分析油藏中流体的渗流过程入手,确定储量有效动用规律,以指导油藏开发井网部署.

1 衰竭开发过程及其渗流方程基本解

一般低渗透油藏的启动压力梯度大小,与其流度存在函数关系. 而对于具有压力敏感效应的低渗透油藏,在开采过程中,油井附近压力降低,由于压力敏感效应,使得压力波下降区域储层的渗透率呈现不同程度的下降,进而导致低渗透油藏在开采过程中,储层中的启动压力梯度大小在不同开采阶段时间、距油井不同距离时发生变化^[8-10]. 因此在计算这种情况下的极限井距时,必须考虑渗透率、启动压力梯度的变化.

1.1 生产过程分析

由于启动压力梯度的存在,低速非达西渗流与达西渗流在压力传播规律等方面存在差异. 储层中压力传播过程如图 1 所示. 随着生产时间 t 的增加,地层压力逐渐下降,压力波从井点 A 处不断向外传播,储层动用范围逐渐增大,但驱动压力梯度逐渐减小;在储层中有半径为 r_c 处(图中 C 处)的

压力梯度 \leq 启动压力梯度,使得该处渗流速度 $v_c=0$,半径 r_c 即为极限动用半径.

通常采用的极限开发井距的确定方法,是在给定压差条件下,计算储层中渗流速度为零处所对应的泄油半径^[11]. 但这样确定的开发井距在实际生产中一定的问题:一方面,当压力波传播到边界以前,油井产量已低于经济日产油界限,早已需要关井,实际上造成了边界附近区域的一部分储量不可能动用;另一方面,即使关井界限产量很低,可以满足压力波传播到极限泄油半径,此时边界附近区域的整体压力降也较小,故这一部分的储量动用程度也很低.

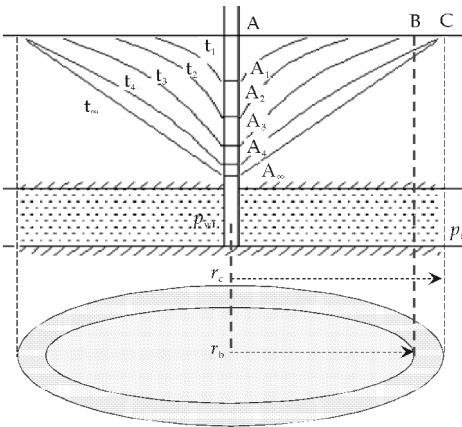


图 1 储层中压力波传播过程

在油田实际开发中,储层中边界附近的流体也要有一定的渗流速度,使得油井当压力波传到处时也具有一定的产量,以满足油井开井产量界限的要求. 因此,实际开发井距要小于这个极限动用半径,即有效动用半径,如在图 1 中的 B 处.

有效动用半径实际上是在开发条件一定的情况下,油藏能够在经济上获得收益的最大开发井距. 储量动用过程和有效开发要求如下:

(1)为保证油井稳定、持续生产,油井井底流压是从初始的 p_i ,逐步降低为流压 p_{w1} 、 p_{w2} 、 \cdots ,直至最后阶段的 p_{wf} .

(2)由于储层的压力敏感效应,这种降压过程

使得压力下降区域内储层渗透率降低,进而导致该区域储层的启动压力梯度增大。

(3)油井产量整体上是一个逐渐降低的过程,由于启动压力梯度和压力敏感效应的影响,更加剧了油井产量下降的程度。

(4)在整个生产过程中,油井产量要始终大于或等于油藏开发的经济极限日产油量 Q_{om} 。

(5)基于上述分析,在给定的油藏物性条件和确定的生产压差下,计算产量等于经济极限日产油量 Q_{om} 时相应的动用半径 r_b ,而油藏部署井网的有效开发井距应小于或等于 $2r_b$ 。

1.2 基本渗流方程的建立

1.2.1 储层参数变化数学描述

低渗透储层存在启动压力梯度,只有当流体受到的驱动压力梯度超过一定的临界值之后,流体才能流动,这就是低渗透稠油油藏的启动压力梯度现象。前期研究结果表明,启动压力梯度 G 与流度 k/μ 之间满足对数关系,可表示为^[12]:

$$\ln G = A \cdot \ln \left(\frac{k}{\mu} \right) + B \quad (1)$$

式(1)中, G 为启动压力梯度,MPa/m; k 为储层渗透率, $10^{-3} \mu m^2$; μ 为地层原油粘度,mPa·s;对于本文研究油田,系数 $A = -0.7578$ 、 $B = -3.7593$ 。

油藏储层存在压敏效应时,其储层渗透率随压力的变化而变化,其关系式可表示为^[13]:

$$k = k_o \cdot e^{-\alpha \cdot (p_i - p)} \quad (2)$$

式(2)中, α 为介质压力敏感变形系数, $1/\text{MPa}$; k 、 k_o 为油藏储层渗透率和初始渗透率, $10^{-3} \mu m^2$; p 、 p_i 为油藏压力和原始压力,MPa。

因此,在考虑启动压力梯度和压敏效应双重影响时,其启动压力梯度与储层渗透率关系式为:

$$G(k) = e^{A \ln(k/\mu) + B} \quad (3)$$

1.2.2 压力分布计算模型

考虑启动压力梯度影响,则渗流速度 v 满足^[14,15]:

$$\begin{cases} v = 0, \left| \frac{\partial p(r)}{\partial r} \right| \leq G; \\ v = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p}{\partial r} \left(1 - \frac{G}{\frac{\partial p}{\partial r}} \right), \left| \frac{\partial p(r)}{\partial r} \right| > G \end{cases} \quad (4)$$

式(4)中, $p(r)$ (或简写作 p)为距井点半径 r 处的地层压力,MPa。

则在某个时刻,考虑启动压力梯度影响时的渗流方程为^[16-18]:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial p}{\partial r} - G \right) \right] = \frac{1}{\eta} \frac{\partial p}{\partial t} \\ p(r, t) \big|_{r=r_w} = p_w(t) \\ p(r, 0) \big|_{r=r_e} = p_i \end{cases} \quad (5)$$

式(5)中, G 为启动压力梯度,MPa/m; r_e 为供给半径,m; p_i 为初始压力,MPa; r_w 为井筒半径,m; p_w 为井底压力,MPa; η 为导压系数, $10^{-6} m^2/s$ 。

1.3 渗流方程的求解

1.3.1 解析解

对于考虑启动压力、压力敏感效应下的渗流问题,可以采取以下方法处理:

(1)将整个开采过程处理成多个在很小时间单元内的渗流问题来求解——逐次稳态逼近法。即对于某一时刻 t ,压力分布特征用稳态的方法来描述,非稳态过程用一系列渐变的稳态过程来逼近,则在每个时刻方程组(4)中, $\frac{\partial p}{\partial r} = 0$ 。

(2)在每个时间单元中,生产动态都是稳定的,即油井产量在这个时段内是稳定的(在整个开采过程中是变化的),只求解每个时段末的压力分布状态。地层压力的变化包括两个方面:随着时间的增加,一方面压力波向外传播,半径 r 增大;另一方面,在某半径 r 处,地层压力逐渐下降。压力随时间传播的过程示意图如图 2 所示。

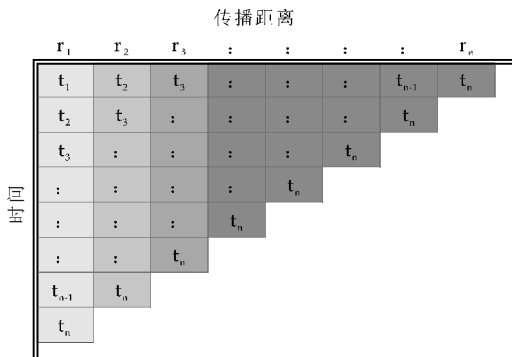


图 2 压力波随时间传播的过程示意图

(3)根据每个时段得到的压力分布和传播半径,计算相应的储层渗透率和启动压力梯度变化,作为下一步的基础。当油井开始生产时,油井压力下降,压力波克服渗流阻力向外传播,直至到达极限半径处。

根据以上思路,求解方程组(5),当传播半径到某 r_1 处时($r_w < r_1 \leq r_e$),在 $r_w \sim r_1$ 间相应的压力分布表达式为:

$$p(r) = p_w + \frac{(p_1 - p_w) - G(r_1 - r_w)}{\ln(r_1/r_w)} \cdot \ln \frac{r}{r_w} + G(r - r_w) \quad (6)$$

式(6)对 r 求导,可得到压力梯度表达式为:

$$\frac{dp(r)}{dr} = \frac{(p_1 - p_w) - G(r_1 - r_w)}{\ln(r_1/r_w)} \cdot \frac{1}{r} + G \quad (7)$$

由于储层存在压力敏感效应,则在开发过程中,随着地层压力的变化,储层渗透率、启动压力梯度,都是压力、距井位置(半径)的函数。则压力传播到半径 r 处后流体的渗流速度为:

$$v = -\frac{k(r,p)}{\mu} \cdot \left(\frac{dp}{dr} - G \right) \quad (8)$$

由产量和渗流速度的关系,可得到考虑启动压力梯度影响时的油井产量公式为:

$$Q_o = A \cdot v = 2\pi rh \cdot v = 2\pi rh \cdot \frac{k(r,p)}{\mu} \cdot \left(\frac{dp}{dr} - G \right) \quad (9)$$

压力分布表达式可改写为以下形式:

$$p(r) = p_w + \frac{Q_o \mu}{2\pi h \cdot k(r,p)} \cdot \ln \frac{r}{r_w} + G \cdot (r - r_w) \quad (10)$$

式(10)中, Q_o 为油井产量, m^3/d ; h 为储层有效厚度, m 。

1.3.2 计算步骤

压力波传播范围计算的具体步骤如下:

(1)确定初始条件,以油井井底为起点,逐级外推进行迭代计算,生产时间 t_i 从 $0, 1, \dots, t_m, \dots, t_n$ 变化,对应压力波逐渐向外传播,动用半径则逐渐增大。

(2)确定初始时间步长 Δt 和半径增幅 Δr , 计算压力波有效传播范围,并计算该范围内的压力分布变化。

(3)在某一时刻 t_i , 对应该时刻的压力分布,计算驱替压力梯度、渗流速度和油井产量大小。

(4)对 t_i 时刻的状况进行判断:是否满足压力波传播处的驱替压力梯度 $>$ 启动压力梯度,如满足,则增大压力传播范围,继续迭代计算;如不满足,则减少时间步长 Δt 和半径增幅 Δr 。

(5)当生产到某一时刻 t_m 时,压力波传播到地层某处 r_b , 此处的驱替压力梯度 $>$ 启动压力梯度,压力波可以继续向外传播;当此时的油井产量 $Q_o =$ 油藏开发的经济极限日产量 Q_{om} 时,则对应的 r_b 为有效动用半径。

(6)直至到某一时刻 t_n , 压力波传播到地层某处 r_c , 此处的驱替压力梯度 $=$ 启动压力梯度,油井

产量 $Q_o = 0$, 则不再满足压力传播条件,结束迭代计算。这样即可确定压力传播的极限范围,其对应的 r_c 为极限动用半径。

2 理论计算分析

2.1 油藏计算参数

OH 油田属低渗透压力敏感油藏,其储层厚度和天然能量较大,采取初期衰竭开发、适时补充能量的开发方式。基本计算参数如下:

油藏储层有效厚度为 60 m ;原油粘度为 $100\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 左右;储层渗透率约为 $30 \times 10^{-3}\text{ } \mu\text{m}^2$ 。由于目标研究油藏(OH 油田)平面差异较大,主体区域流度在 $0.1 \sim 1.0 \times 10^{-3}\text{ } \mu\text{m}^2 / \text{mPa} \cdot \text{s}$, 对应原始启动压力梯度为 $0.01 \sim 0.1\text{ MPa/m}$, 介质压力敏感变形系数在 $0.05 \sim 0.2$, 生产压差为 $5.0 \sim 8.0\text{ MPa}$ 。在实际计算时,主要在此区间进行取值分析。

设定油藏经济极限关井日产量界限 Q_{om} 为 $1.5\text{ m}^3/d$; 关井日产量界限为每天油井的日产收益(日产油的销售收入)与每天油井生产支出相等时的产量。

基于以上理论分析,利用以上方法研究不同条件下储层压力分布、驱替压力梯度分布的规律,并确定油井的有效开发井距。

2.2 储层物性参数的分布变化

随着油井生产的延续,压力波逐渐向外传播,井底压力下降的幅度也越来越大;由于压敏效应的影响,在压力波传播范围内,储层渗透率呈现不同程度的下降,而越靠近油井井底区域,渗透率的下降幅度也越大。基于启动压力梯度和流度的关系,在油藏初始状态和压力未下降的区域,启动压力梯度为原始启动压力梯度;而在储层渗透率变化的区域,对应的启动压力梯度也发生变化。在不同的原始启动压力梯度和压力敏感系数下,储层极限动用半径不同。

给定生产压差 $\Delta P = 5.0\text{ MPa}$, 在不同原始启动压力梯度、介质压力敏感变形系数下,储层渗透率分布曲线如图 3 所示。在图 3 中,距井距离为距生产井井底的压力传播半径,纵坐标为压力下降后渗透率 k 与初始渗透率 k_o 的比值,其值小于 1。

由图 3 可以看出:在一定的原始启动压力梯度条件下,随着压敏系数的增大,近井地带的储层渗透率下降程度越大,而且相应的极限动用半径减小。在一定的压敏系数条件下,随着原始启动压力

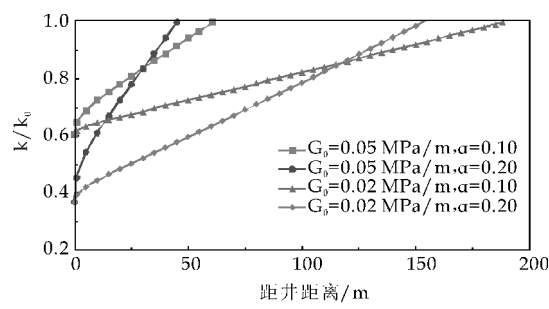


图 3 不同条件下储层渗透率的分布变化

梯度的增大,极限动用范围迅速变小;由于井底压力一定,故渗透率下降的幅度相同,但渗透率下降的速度增大。

给定生产压差 $\Delta P=5.0\text{ MPa}$,在不同原始启动压力梯度、介质压力敏感变形系数下,其储层启动压力梯度分布如图 4 所示。在图 4 中,距井距离为距离生产井井底的压力传播半径,纵坐标为压力下降后变化的储层启动压力梯度 G 与原始启动压力梯度 G_0 的比值,其值大于 1。

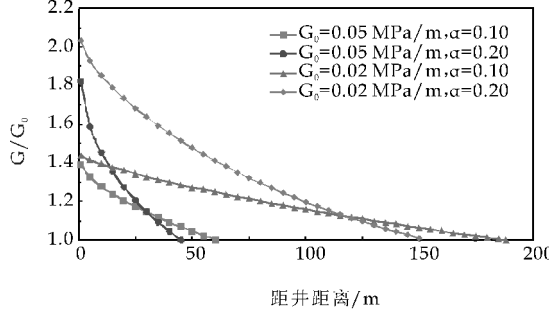


图 4 不同条件下储层启动压力梯度的分布

由图 4 可以看出:在一定的原始启动压力梯度条件下,随着压敏系数增大,相应的极限动用半径减小,而在极限动用半径内,近井地带的储层启动压力梯度上升的幅度增大。在一定的压敏系数条件下,随着原始启动压力梯度增大,极限动用范围迅速变小;而在极限动用半径内,储层中启动压力梯度的变化速度增大。

2.3 储层压力的分布变化

给定生产压差 $\Delta P=5.0\text{ MPa}$,在不同原始启动压力梯度、介质压力敏感变形系数下,其储层动用范围内的压力分布规律如图 5 所示。

由图 5 可以看出:油井井底压力随着生产的持续而逐渐下降,压力分布呈“漏斗状”;当储层受压敏效应和启动压力梯度双重影响时,近井地带压力消耗较大,压力“漏斗”会变得更窄。在一定的原始启动压力梯度条件下,随着压敏系数的增大,动用范围内的压力消耗增大,压力“漏斗”更窄长。而在

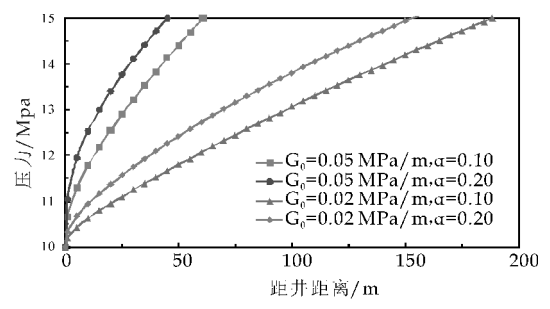


图 5 不同条件下储层中压力的分布变化

一定的压敏系数条件下,储层原始启动压力梯度越大,动用范围内的压力消耗就越迅速,压力“漏斗”越窄长。

给定生产压差 $\Delta P=5.0\text{ MPa}$,在不同原始启动压力梯度、介质压力敏感变形系数下,其储层动用范围内的压力分布规律如图 6 所示。

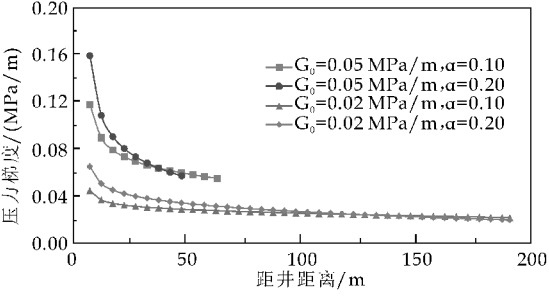


图 6 不同条件下储层驱替压力梯度的分布

由图 6 可以看出:当油井井底压力下降到给定限制时,在一定的储层原始启动压力梯度条件下,随着压敏系数的增大,动用范围内的驱替压力梯度增大。而在一定的压敏系数条件下,储层原始启动压力梯度越大,动用范围内的驱替压力梯度变化幅度越大。

2.4 储量动用范围的变化规律

在一定的生产压差条件下,考虑启动压力梯度和压敏效应的影响,随着油井生产的进行,压力波逐渐向外传播,油井产量逐渐下降。

当油井产量 Q_o = 油藏开发的经济极限日产量 Q_{om} 时,则对应的 r_b 为有效动用半径;当油井产量 $Q_o=0$ 时,则对应的 r_c 为极限动用半径。在不同生产条件下,有效动用半径均小于同一条件下的极限动用半径。

2.4.1 极限动用半径的变化规律

给定生产压差 $\Delta P=5.0\text{ MPa}$,在不同的压力敏感系数下,储层极限动用范围(半径)与原始启动压力梯度的关系如图 7 所示。

给定生产压差 $\Delta P=5.0\text{ MPa}$,在不同的原始启动压力梯度下,储层极限动用范围(半径)与压力

敏感系数的关系如图 8 所示。

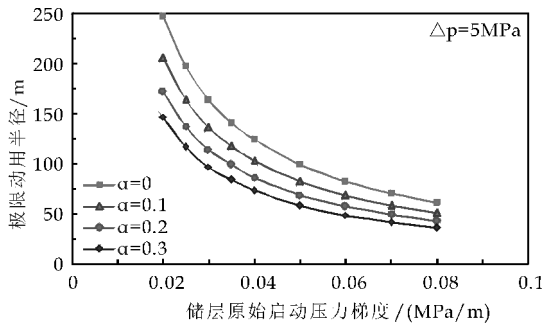


图 7 不同条件下极限半径与启动压力梯度的关系

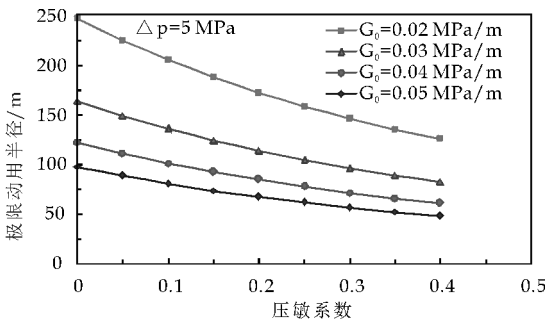


图 8 不同条件下极限半径与压敏系数的关系

由图 7~8 可以看出:随着启动压力梯度和压敏系数的增大,极限动用半径逐渐减小。相比较而言,启动压力梯度对极限动用半径减小程度的影响更为明显。

2.4.2 有效动用半径的变化规律

给定不同的关井产量界限以及生产压差限制,储量有效动用半径存在较大的差别。在图 9~12 中,纵坐标为动用半径变化程度,其值等于不同条件下储层有效动用半径 r_b 与极限动用半径 r_c 之比,即为 r_b/r_c 的比值。

基于图 7 计算条件,在不同压力敏感系数下,储层有效动用范围(半径)与原始启动压力梯度的关系如图 9 所示。基于图 8 计算条件,在不同原始启动压力梯度下,储层极限动用范围(半径)与压力敏感系数的关系如图 10 所示。

由图 9~10 可以看出:随着启动压力梯度和压敏系数的增大,有效动用半径均逐渐减小,相比较而言,启动压力梯度对极限动用半径减小程度的影响更为明显。为满足经济极限日产油量的要求,油藏储量有效动用半径均小于相同条件下的极限动用半径。

基于图 7 计算条件,在给定原始启动压力梯度下,储层有效动用范围(半径)变化与关井产量、生

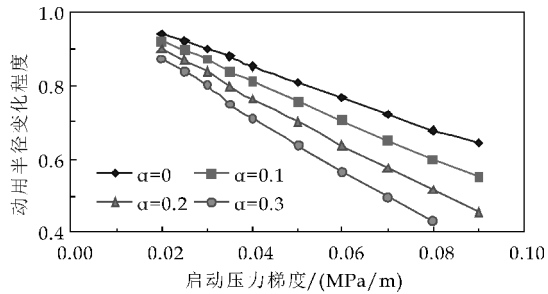


图 9 动用半径变化程度与启动压力梯度的关系曲线

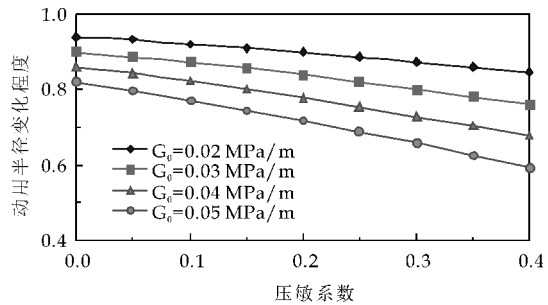


图 10 动用半径变化程度与压敏系数的关系曲线

产压差的关系如图 11 所示。

基于图 8 计算条件,在给定压敏系数下,储层有效动用范围(半径)变化与关井产量、生产压差的关系如图 12 所示。

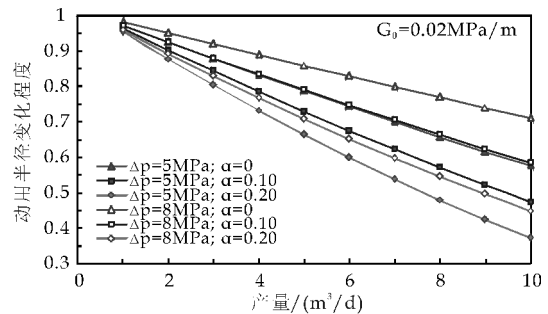


图 11 $G_0=0.02$ MPa/m 时有效动用半径的变化规律

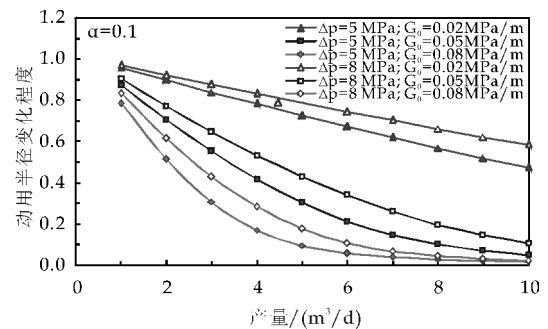


图 12 $\alpha=0.1$ 时有效动用半径的变化规律

由图 11~12 可以看出:为满足日产油量经济

界限的要求,有效动用半径均小于同一生产条件下的极限动用半径,并且日产油量越大,有效动用半径越小,其比值 r_b/r_c 越小. 由于极限动用半径的计算相对简单,当油藏要求的关井产量界限较小时($1.0\sim2.0\text{ m}^3/\text{d}$),在实际操作中,可先求出储层的极限动用半径,然后乘以系数 0.85 作为有效动用半径来处理(系数 0.85 为在此储层条件和开发限制下的一般平均值),以此确定实际油藏的开发井距.

2.4.3 低渗压敏储层布井界限的确定

综合以上分析,在给定生产条件下,OH 低渗透压力敏感油藏的动用界限计算结果如表 1 所示.

表 1 不同条件下油藏储量的动用半径

压敏系数 /(1/MPa)	启动压力梯度 /(MPa/m)	驱动压差 /MPa	极限动用 半径/m	有效动用 半径/m
0.1	0.03	5.0	150	118
		8.0	300	245
	0.08	5.0	56	45
		80.0	113	93

注:有效动用半径对应的产量界限为 $1.5\text{ m}^3/\text{d}$.

基于表 1 的计算结果,可确定 OH 油藏不同区域开发井网部署时的开发井距界限.

3 结论

通过上述研究,可以得出以下结论:

(1)低渗透压力敏感油藏的合理开发,需要综合考虑启动压力梯度和压敏系数的影响. 在给定生产条件下,先确定储量极限动用半径和有效动用半径,进而确定此类油藏的开发井部署界限,才能获得较好的开发效果.

(2)启动压力梯度对开发的影响,主要体现在其增加了渗流阻力、降低了流体在介质中的流动能力,使得储量能够有效动用的范围明显缩小;而压力敏感的影响,主要体现在油井近井区域压力下降导致渗透率降低,从而使得储层启动压力梯度增大,进一步增加了流动阻力.

(3)为满足关井日产油量经济界限的要求,油藏储量有效动用半径一般都小于其极限动用半径,

其比值约为 0.85.

参考文献

[1] 张建国. 油气层渗流力学[M]. 东营:石油大学出版社, 2002.

[2] 黄延章. 低渗透油层渗流机理[M]. 北京:石油工业出版社,1998.

[3] 李道品. 低渗透砂岩油田开发[M]. 北京:石油工业出版社,1997.

[4] 阮 敏,王连刚. 低渗透油田开发与压敏效应[J]. 石油学报,2002,23(3):73-76.

[5] 唐兴建,杜建芬,郭 平,等. 应力敏感对低渗油藏影响研究[J]. 钻采工艺,2008,31(5):49-50.

[6] 解宏伟,田世澄,赵 崇,等. 低渗油藏启动压力梯度在开发中的应用[J]. 天然气勘探与开发,2008,31(2):28-31.

[7] 王道富,李忠兴,赵继勇,等. 低渗透油藏超前注水理论及其应用[J]. 石油学报,2007,28(6):78-81,86.

[8] 刘传鹏,林承焰,赵玉华. 樊 107 块特低渗透油藏有效开发技术探讨[J]. 断块油气田,2008,15(6):76-79.

[9] 陈民锋,姜汉桥,郑 伟,等. 低渗透压敏油藏极限注采井距研究[J]. 断块油气田,2010,17(5):579-582.

[10] 刘 辉,冯明生,何顺利,等. 特低渗油藏渗流阻力梯度的非线性特征[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2009,33(6):82-86.

[11] 朱维耀,刘今子,宋洪庆,等. 低/特低渗透油藏非达西渗流有效动用计算方法[J]. 石油学报,2010,31(3):452-457.

[12] 邓玉珍,刘慧卿. 低渗透岩心中油水两相渗流启动压力梯度试验[J]. 石油钻采工艺,2006,28(3):37-40.

[13] 谢晓庆,姜汉桥,王全柱,等. 低渗透油藏压敏效应与注水时机研究[J]. 石油学报,2009,30(4):574-577,582.

[14] 计秉玉,何应付. 基于低速非达西渗流的单井压力分布特征[J]. 石油学报,2011,32(3):466-469.

[15] 宋付权,刘慈群,李凡华. 低渗透介质含启动压力梯度一维瞬时压力分析[J]. 应用数学和力学,1999,20(1):25-32.

[16] 邓英尔,刘慈群. 低渗油藏非线性渗流规律数学模型及其应用[J]. 石油学报,2001,22(4):72-76.

[17] 罗宪波,李 波,刘 英,等. 存在启动压力梯度时储层动用半径的确定[J]. 中国海上油气,2009,21(4):731-734.

[18] 时 宇,杨正明,黄延章. 低渗透储层非线性渗流模型研究[J]. 石油学报,2009,30(5):248-250.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0111-05

注二氧化碳试井三区复合渗流模型研究

苏 坤¹, 龙胜祥¹, 廖新维², 张际久³

(1. 中国石油化工股份有限公司 石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249; 3. 中海油田服务股份有限公司 油田技术事业部, 河北 三河 065201)

摘 要:试井方法分析是油气田开发过程中了解地层特性的一种被广泛使用的技术. 本文建立了考虑储集效应和表皮的 CO₂ 驱的三区复合试井模型, 并通过解析方法建立了驱替过程中无因次渗流方程组, 进而通过拉普拉斯变换方法求解方程组, 获得 CO₂ 试井井底压力的表达式. 通过对井底压力及其导数的特征形态进行分析可以得出, 注 CO₂ 试井的三区复合模型, 其双对数曲线可以分为 7 个部分, 分别对应 CO₂ 驱替过程中的不同流动阶段.

关键词:试井; CO₂ 驱; 复合模型; 压力动态特征

中图分类号:TE353 **文献标志码:**A

Research on three-region well testing model for CO₂ injection well

SU Kun¹, LONG Sheng-xiang¹, LIAO Xin-wei², ZHANG Ji-jiu³

(1. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China; 2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 3. Oilfield Technology Division, China Offshore Oilfield Services Limited, Sanhe 065201, China)

Abstract:Investigating formation characters by well testing technology has been widely applied in field developing experience. In this paper, considering wellbore storage and skin effect, a new three-region well testing model for CO₂ injection wells is established and solved by Laplace transformation, and then wellbore pressure calculation method is reached. Through the analysis of type curves' characters of wellbore pressure, seven consecutive stages during CO₂ injection process can be recognized, which corresponds to the whole process of CO₂ injection. The well testing model established here is expected to provide theoretical basis for further research on CO₂-EOR field.

Key words:well testing; CO₂ flooding; composite model; transient pressure character

* 收稿日期:2015-10-20
基金项目:国家重大科技专项项目(2011ZX05016); 中国石油化工集团科研计划项目(G5800-14-ZS-YTB064)
作者简介:苏 坤(1985—),男,山东潍坊人,工程师,博士,研究方向:油气田开发工程

0 引言

通过将 CO_2 注入油藏提高原油采收率,并同时实现碳的埋存方法,实现经济效益和社会效益的共赢,成为理想的减排途径之一^[1-3]. 像其他油田开发方式一样,试井分析是 CO_2 驱过程中动态描述和监测的重要手段^[4]. 对于注 CO_2 的试井模型,主要是借鉴热采试井模型的研究思路^[5-8],将 CO_2 的渗流模型分为两区、三区两种,许多学者对两种模型的适用性进行了研究^[9-11]. 前人研究成果表明,如果内区与外区的流量比很大,两区模型能产生一个比较满意的结果. 然而,如果流量比较低,而且能够观察到拟稳态,复合模型有必要选择三区模型. 有研究将 CO_2 驱的试井模型分为三部分(CO_2 区、甲烷区、原油区),并指出虽然甲烷区的区域很小,但由于其具有很高的压缩性,因此对压力响应的影响很大,此时采用三区试井模型进行资料分析具有更高的准确性.

本文在简化注 CO_2 井流动模型的基础上,改进了三区复合试井模型,采用解析方法求解相关方程组,得到 CO_2 注入井的井底压力表达式,并对压力曲线特征进行了分析.

1 试井模型的建立与求解

CO_2 溶于原油使其膨胀降粘,在一定条件下通过多次接触甚至可以达到混相状态,可知 CO_2 驱替是个非常复杂的过程^[12],其试井模型应当采用复合模型. 从渗流过程上讲,在靠近井筒的超临界纯 CO_2 区和远离注入井的原油区之间存在过渡区,该过渡区内的流体可以表达为 CO_2 与原油的混合物. 由于该部分对整个模型的压降具有重要意义,且流态及流体特征与内外区有很大的不同,因此本文采用纯 CO_2 气区、 CO_2 + 原油过渡区、原油区的三区复合试井模型.

1.1 模型的建立

以 CO_2 注入井为中心,油藏内的渗流区域可以被划分为如下 3 部分,如图 1 所示.

(1) 在离井底较近的范围内,是注入的 CO_2 ,处于单相气流(超临界)状态;

(2) 在距离井筒稍远处, CO_2 与原油进行混相或非混相^[13],呈现一个由接触而初步混相到多次接触而完全混相的混相带,该区域处于油、气两相或混相状态(混相可作为非混相的特殊形式近似处理),表现为混合物的渗流;

(3) 在最外面,是 CO_2 没有波及的原油部分,

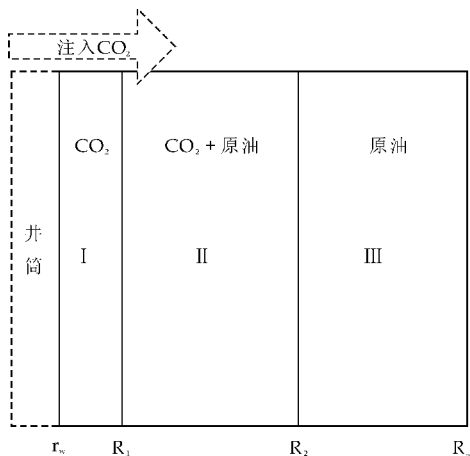


图 1 CO_2 驱三区复合示意图

该区域是单一油相渗流.

此模型的基本假设条件包括油藏无限大、恒温驱替、不考虑扩散和吸附作用、瞬时相平衡等. 其简化模型如图 2 所示.

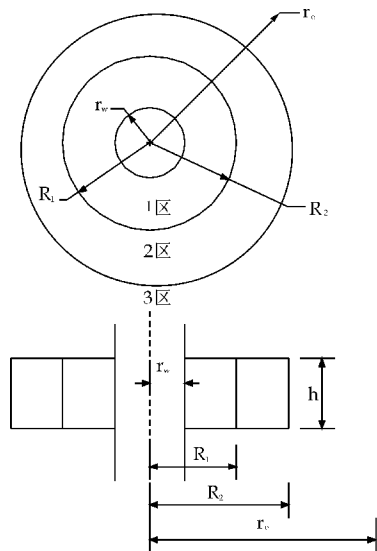


图 2 CO_2 驱三区复合渗流模型

引入拟压力概念描述 CO_2 流动^[14],1 区、3 区的渗流方程较为简单,分别表示如下,

1 区:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial m(p_1)}{\partial r} \right) = \frac{1}{\eta_1} \frac{\partial m(p_1)}{\partial t}, r_w \leq r < R_1 \quad (1)$$

$$\text{其中, } \eta_1 = \frac{k_{rg}}{\phi \mu_g C_g}, m(p_1) = 2 \int_{p_{wf}}^{p_2} \frac{\rho_g k_{rg}}{\mu_g} dp.$$

3 区:

$$\frac{\partial^2 p_3}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial p_1}{\partial r} = \frac{1}{\eta_3} \frac{\partial p_3}{\partial t}, R_2 \leq r < \infty \quad (2)$$

$$\text{其中, } \frac{1}{\eta_3} = \frac{\phi C_o \mu_o}{k_m}.$$

对于 2 区,考虑油、气两相,则有如下连续性方程:

$$\frac{\rho_o v_o}{r} + \frac{\partial(\rho_o v_o)}{\partial r} + \frac{\rho_g v_g}{r} + \frac{\partial(\rho_g v_g)}{\partial r} =$$

$$\frac{\partial(\rho_g \phi S_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_o \phi S_o)}{\partial t} \quad (3)$$

对于(3)式左边,有

$$\begin{aligned} & \frac{\rho_o v_o}{r} + \frac{\partial(\rho_o v_o)}{\partial r} + \frac{\rho_g v_g}{r} + \frac{\partial(\rho_g v_g)}{\partial r} = \\ & \frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\frac{\rho_g k k_{rg}}{\mu_g} + \frac{\rho_o k k_m}{\mu_o} \right) \frac{\partial p}{\partial r} \right] + \\ & \frac{1}{r} \cdot \left(\frac{\rho_g k k_{rg}}{\mu_g} + \frac{\rho_o k k_m}{\mu_o} \right) \frac{\partial p}{\partial r} \end{aligned} \quad (4)$$

对于(3)式右边,不考虑岩石的压缩性,且令

$$m(p_2) = \int_{p_2}^p \left(\frac{\rho_g k_{rg}}{\mu_g} + \frac{\rho_o k_m}{\mu_o} \right) dp$$

则有

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\rho_g \phi S_g)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_o \phi S_o)}{\partial t} = \\ & \phi \left(C_t + (\rho_o - \rho_g) \frac{\partial S_o}{\partial p} \right) \frac{\partial p}{\partial t} = \\ & \phi \cdot \frac{\left(C_t + (\rho_o - \rho_g) \frac{\partial S_o}{\partial p} \right)}{\left(\frac{\rho_g k_{rg}}{\mu_g} + \frac{\rho_o k_m}{\mu_o} \right)} \cdot \frac{\partial m(p)}{\partial t} \end{aligned} \quad (5)$$

由(4)、(5)式,可得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial m(p_2)}{\partial r} \right) = \frac{1}{\eta_2} \cdot \frac{\partial m(p_2)}{\partial r}, \\ & R_1 \leq r \leq R_2 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{其中, } \frac{1}{\eta_2} = \frac{\phi}{k} \cdot \frac{C_t + (\rho_o - \rho_g) \frac{\partial S_o}{\partial p}}{\frac{k_{rg}}{\mu_g} \rho_g + \frac{k_m}{\mu_o} \rho_o}.$$

式(1)~(6)中: r_w 为井筒半径,m; R_1 、 R_2 为1、2区半径,m; k_{rg} 、 k_m 为气、油两相的相对渗透率,无量纲; k 为绝对渗透率值, μm^2 ; ϕ 为孔隙度; C_t 为综合压缩系数, C_o 、 C_g 为油气压缩系数, MPa^{-1} ; t 为时间,h; S_o 、 S_g 为含油、含气饱和度; p_{wf} 为井底流动压力,MPa; p_2 表示中间区压力; η_1 、 η_2 、 η_3 分别为各区的扩散系数,下标1、2、3分别表示第1、2、3区。

引入无因次变量,如下:

无因次半径:

$$r_D = \frac{r}{r_w}, r_{R1D} = \frac{R_1}{r_w}, r_{R2D} = \frac{R_2}{r_w} \quad (7)$$

无因次时间:

$$t_D = \frac{t}{r_w^2} \eta_1 = \frac{k_{rg} t}{\phi \mu_g C_g r_w^2} \quad (8)$$

无因次产量:

$$q_D = \frac{-q_{sc} \mu}{p_i \cdot 2\pi k h} \frac{p_{sc} T \bar{Z}}{p T_{sc}} \quad (9)$$

式(7)~(9)中: r_D 为相关无因次半径; r_{R1D} 、 r_{R2D} 分别为第一二区无因次半径; t_D 为无因次时间; \bar{p} 为油藏平均压力,MPa; T_{sc} 为标准状况下温

度,规定为 $T_{sc}=293.15$ K; K ; P_{sc} 为标准状况下压力,规定为 $p_{sc}=0.101325$ MPa,MPa; T 为油藏实际温度,K; \bar{z} 为气体压缩因子, p_i 为注入压力,MPa, q_{sc} 为井的地面产量, m^3/d ; h 为油层厚度,m。

并用 ψ_{1D} 、 ψ_{2D} 、 ψ_{3D} 分别表示无因次拟压力,则有:

$$\begin{cases} 1 \text{ 区: } \psi_{1D} = \frac{m(p_i) - m(p_1)}{q_D m(p_i)} \\ 2 \text{ 区: } \psi_{2D} = \frac{m(p_i) - m(p_2)}{q_D m(p_i)} \\ 3 \text{ 区: } \psi_{3D} = \frac{h}{1.842 \times 10^{-3} q_D} \left(\frac{K}{\mu B} \right)_o (P_3 - P_i) \end{cases}$$

在考虑存在井筒储集和表皮效应的情况下,得到注 CO_2 试井三区复合模型:

$$\begin{cases} 1 \text{ 区(气): } \frac{\partial^2 \psi_{1D}}{\partial r_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{\partial \psi_{1D}}{\partial r_D} = \\ \frac{1}{C_D e^{2s}} \frac{\partial \psi_{1D}}{\partial (t_D/C_D)}, 1 \leq r_D < r_{R1D}, \end{cases} \quad (10)$$

$$\begin{cases} 2 \text{ 区(气+油): } \frac{\partial^2 \psi_{2D}}{\partial r_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{\partial \psi_{2D}}{\partial r_D} = \\ \frac{1}{\sigma_{12} C_D e^{2s}} \frac{\partial \psi_{2D}}{\partial (t_D/C_D)}, r_{R1D} \leq r_D < r_{R2D}, \end{cases} \quad (11)$$

$$\begin{cases} 3 \text{ 区(油): } \frac{\partial^2 \psi_{3D}}{\partial r_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{\partial \psi_{3D}}{\partial r_D} = \\ \frac{1}{\sigma_{13} C_D e^{2s}} \frac{\partial \psi_{3D}}{\partial (t_D/C_D)}, r_{R2D} \leq r_D < \infty, \end{cases} \quad (12)$$

式中: C_D 为储集系数, m^3/MPa ; s 为表皮因子。

考虑井筒存在井筒存储效应,并以定流量流入,因此内边界条件为:

$$\left. \frac{\partial \psi_{1D}}{\partial (t_D/C_D)} \right|_{r_D=1} - \left(r_D \frac{\partial \psi_{1D}}{\partial r_D} \right) \Big|_{r_D=1} = 1$$

考虑到整个地层假设为无限大储层,则外边界条件为:

$$\lim_{r_D \rightarrow \infty} \psi_{3D}(r_D, t_D) = 0$$

各区之间的交界面遵守压力的连续性以及物质守恒,因此有,

$$\begin{cases} \psi_{1D}(r_{R1D}, t_D) = \psi_{2D}(r_{R1D}, t_D), \\ \lambda_1 \left. \frac{\partial \psi_{1D}}{\partial r_D} \right|_{r_D=r_{R1D}} = \lambda_2 \left. \frac{\partial \psi_{2D}}{\partial r_D} \right|_{r_D=r_{R1D}}, (1 \sim 2 \text{ 区交界}) \\ \psi_{2D}(r_{R2D}, t_D) = \psi_{3D}(r_{R2D}, t_D), \\ \lambda_2 \left. \frac{\partial \psi_{2D}}{\partial r_D} \right|_{r_D=r_{R2D}} = \lambda_3 \left. \frac{\partial \psi_{3D}}{\partial r_D} \right|_{r_D=r_{R2D}}, (2 \sim 3 \text{ 区交界}) \end{cases}$$

式中 $\lambda=1/M$ 。

1.2 模型的解

关于 t_D 做拉普拉斯变换 $\bar{\psi}_D(z) = \int_0^\infty e^{-z t_D} \psi_D(t_D) dt_D$,则方程(10)、(11)、(12)转换为下式:

$$\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ 区: } \frac{d^2 \bar{\psi}_{1D}}{dr_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{d\bar{\psi}_{1D}}{dr_D} = \frac{z}{C_D e^{2s}} \bar{\psi}_{1D}, \\ \quad 1 \leq r_D < r_{R1D} \\ 2 \text{ 区: } \frac{d^2 \bar{\psi}_{2D}}{dr_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{d\bar{\psi}_{2D}}{dr_D} = \frac{z}{\omega_{12} C_D e^{2s}} \bar{\psi}_{2D}, \\ \quad r_{R1D} \leq r_D < r_{R2D} \\ 3 \text{ 区: } \frac{d^2 \bar{\psi}_{3D}}{dr_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{d\bar{\psi}_{3D}}{dr_D} = \frac{1}{\omega_{13} C_D e^{2s}} \bar{\psi}_{3D}, \\ \quad r_{R2D} \leq r_D < \infty \end{array} \right.$$

式中： $\omega_{12} = \omega_1 / \omega_2 = (\phi C_t)_1 / (\phi C_t)_2$ ，为两区储容比。
同样，内外区边界条件及各区的界面条件转换为：

内边界条件：

$$\left. \frac{d\bar{\psi}_{WD}}{d(t_D/C_D)} \right|_{r_D=1} - \left(r_D \frac{d\bar{\psi}_{1D}}{dr_D} \right)_{r_D=1} = 1$$

外边界条件(无限大)：

$$\lim_{r_D \rightarrow \infty} \bar{\psi}_{3D}(r_D, t_D) = 0$$

各区间界面条件：

$$\left\{ \begin{array}{l} 1-2: \bar{\psi}_{1D}(R_{R1D}, t_D) = \bar{\psi}_{2D}(r_{R1D}, t_D), \\ \lambda_1 \left. \frac{d\bar{\psi}_{1D}}{dr_D} \right|_{r_D=r_{R1D}} = \lambda_2 \left. \frac{d\bar{\psi}_{2D}}{dr_D} \right|_{r_D=r_{R1D}} \\ 2-3: \bar{\psi}_{2D}(r_{R2D}, t_D) = \bar{\psi}_{3D}(r_{R2D}, t_D), \\ \lambda_2 \left. \frac{d\bar{\psi}_{2D}}{dr_D} \right|_{r_D=r_{R2D}} = \lambda_3 \left. \frac{d\bar{\psi}_{3D}}{dr_D} \right|_{r_D=r_{R2D}} \end{array} \right.$$

对以上方程求解，可得：

$$\overline{\psi_{uD}} = \frac{1 + s \cdot \overline{\psi_{oD}}}{u[\overline{\psi_{oD}} + C_D u(1 + s \overline{\psi_{oD}})]}$$

式中，

$$\overline{\psi_{oD}}(u, R_{JD}, M_{12}) = I_{12} \cdot \sqrt{u} \cdot \frac{KI_{ab} \cdot KI_1 - 1}{KI_{ab} \cdot KI_0 - 1}$$

其中，

$$I_{12} = \frac{I_1(\sqrt{u})}{I_0(\sqrt{u})}, KI_0 = \frac{K_0(\sqrt{u})}{I_0(\sqrt{u})}, KI_1 = \frac{K_1(\sqrt{u})}{I_0(\sqrt{u})},$$

$$KI_{cd} = \frac{I_1(c)K_0(d) + \frac{\sqrt{M_{12}}}{\sqrt{M_{13}}}K_0(c)K_1(d)}{K_1(c)K_0(d) + \frac{\sqrt{M_{12}}}{\sqrt{M_{13}}}K_0(c)K_1(d)},$$

$$c = r_{R2D} \sqrt{M_{12}u}, d = r_{R2D} \sqrt{M_{13}u}$$
$$KI_{ab} =$$

$$\frac{I_1(a)[KI_{cd}K_0(b) + I_0(b)] + \frac{1}{\sqrt{M_{12}}}I_0(a)[KI_{cd}K_1(b) - I_1(b)]}{K_1(a)[KI_{cd}K_0(b) + I_0(b)] - \frac{1}{\sqrt{M_{12}}}K_0(a)[KI_{cd}K_1(b) - I_1(b)]}$$

$$a = r_{R1D} \sqrt{u}, b = r_{R1D} \sqrt{M_{12}u}$$

式中： I_0 、 I_1 为零阶、一阶贝塞尔函数； K_0 、 K_1 为零阶、一阶虚宗量贝塞尔函数； u 为拉普拉斯变量； M_{12} 、 M_{13} 分别表示各区流度比。

2 模型试井曲线特征分析

利用 Stehfest 数值反演公式^[15,16]，求得所给 Laplace 空间像在实空间中的数值解，采用双对数压力及其导数和半对数压力曲线图来表示无限大复合油藏试井特征曲线，如图 3 所示。

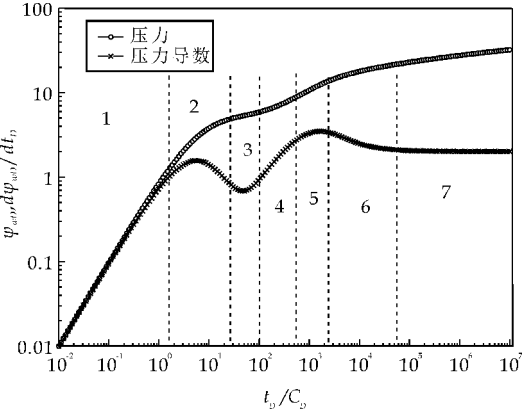


图 3 注二氧化碳三区复合试井模型特征曲线

由图 3 可以看出，注 CO₂ 油藏的渗流过程分为 7 个阶段。

(1)第 1 阶段为纯井筒储集影响期，两曲线为重合的直线，斜率为 1；

(2)第 2 阶段为压力导数出现峰值后向下倾斜，反映的是井筒到内区的过渡流动情况；

(3)第 3 阶段为一段水平线，反映内区达到径向流动情况；

(4)第 4 阶段为反映内区到过渡区的过渡流的流动情况；

(5)第 5 阶段为一条直线，反映过渡区的径向流动情况；

(6)第 6 阶段为一段过渡曲线，反映了过渡区到外区的流动情况；

(7)第 7 阶段为一条值等于 0.5M₁₃的水平线，反映了外区达到径向流。

3 结束语

本文建立了井筒储集效应和表皮影响的 CO₂ 驱的三区复合试井模型，通过求解方程组，得到了 CO₂ 试井井底流动压力的解析表达式。采用 Stehfest 反演方法，得到了该模型的典型试井曲线。通过分析可以发现，压力的导数的双对数曲线可以分为 7 部分，分别对应 CO₂ 注入井井筒至油藏的不同流动区域，最后均归于纵坐标值等于 0.5M₁₃ 的水平线。该模型为矿场注 CO₂ 驱提高采收率的试井分析提供理论基础。

参考文献

- [1] 江怀友,沈平平,罗金玲,等.世界二氧化碳埋存技术现状与展望[J].中国能源,2010,32(6):28-32.
- [2] 沈平平,杨永智.温室气体在石油开采中资源化利用的科学问题[J].中国基础科学,2006,8(3):23-31.
- [3] 任韶然,张 莉,张 亮.CO₂地质埋存:国外示范工程及其对中国的启示[J].中国石油大学学报(自然科学版),2010,34(1):93-98.
- [4] 王敬瑶.二氧化碳驱试验区试井测试资料分析及应用[J].大庆石油学院学报,2011,35(3):85-90.
- [5] Ambastha A K. Pressure transient analysis for composite systems[D]. CA (USA):Stanford Univ.,1989.
- [6] Ambastha A K, Ramey Jr H J. Thermal recovery well test design and interpretation[J]. SPE Formation Evaluation, 1989,4(2):173-180.
- [7] Barua J, Horne R N. Computerized analysis of thermal recovery well test data [J]. SPE Formation Evaluation, 1987,2:560-566.
- [8] Ambastha A K, Ramey Jr H J. Pressure transient analysis for a three-region composite reservoir [C]//SPE Rocky Mountain Regional Meeting. Casper: Society of Petroleum Engineers, 1992:589-598.
- [9] 李成勇,刘启国,张 燃,等.三重介质油藏水平井试井解释模型研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2006,28(4):32-35.
- [10] Xu Q J, Weir G F, Paterson L, et al. A CO₂-rich gas well test and analyses [C]//Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition. Jakarta: Society of Petroleum Engineers, 2007:1-10.
- [11] 朱建伟,邵长金,廖新维,等.注二氧化碳混相驱试井模型及压力分析[J].油气井测试,2011,20(4):1-4.
- [12] 刘忠运,李莉娜.CO₂驱油机理及应用现状[J].节能与环保,2009,27(10):36-38.
- [13] 苏 畅,孙 雷.CO₂混相驱多级接触过程机理研究[J].西南石油学院学报,2001,23(2):33-36.
- [14] 张国林,虞绍永.二氧化碳气藏测试的拟压力分析法[J].油气井测试,1996,15(4):8-11.
- [15] 候晓春,王晓冬. Stehfest 算法在试井分析中的应用扩展 [J]. 油气井测试,1996,15(4):21-24.
- [16] 同登科,陈钦雷.关于 Laplace 数值反演 Stehfest 方法的一点注记[J].石油学报,2001,22(6):91-92.
- [3] H. Yuhara, D. A. Corley, F. Nakahara, et al. Aspirin and non-aspirin NSAIDs increase risk of colonic diverticular bleeding: A systematic review and meta-analysis[J]. Journal of Gastroenterology, 2014, 49(10):1 440.
- [4] 王海为,李剑勇,杨亚军,等.非甾体抗炎药物研究进展[J].动物医学进展,2011,31(1):77-80.
- [5] T. D. Penning, J. J. Talley, S. R. Bertenshaw, et al. Synthesis and biological evaluation of the 1,5-diarylpyrazole class of cyclooxygenase-2 inhibitors: Identification of 4-[5-(4-Methylphenyl)-3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-1-yl] benzenesulfonamide (SC-58635, Celecoxib)[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 1997, 40(9):1 347-1 365.
- [6] G. Dannhardt, W. Kiefer. Cyclooxygenase inhibitors-current status and future prospects[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2001, 36(2):109-126.
- [7] E. Manivannan, S. C. Chaturvedi. Analogue-based design, synthesis and molecular docking analysis of 2, 3-diaryl quinazolinones as non-ulcerogenic anti-inflammatory agents[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2011, 19(15):4 520-4 528.
- [8] E. Rajanarendar, S. Rama Krishna, D. Nagaraju, et al. Environmentally benign synthesis, molecular properties prediction and anti-inflammatory activity of novel isoxazolo[5,4-d]isoxazol-3-yl-aryl-methanones via vinylogous henry nitroaldol adducts as synthons[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2015, 25(7):1 630-1 634.
- [9] S. A. Galal, S. H. Khairat, F. A. Ragab, et al. Design, synthesis and molecular docking study of novel quinoxalin-2 (1H)-ones as anti-tumor active agents with inhibition of tyrosine kinase receptor and studying their cyclooxygenase-2 activity[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2014, 86:122-132.
- [10] 李秀艳,郑 艳,李顺来,等.新型二芳基取代-1,2,4-三唑类化合物的抗炎构效关系和分子对接研究[J].计算机与应用化学,2008,25(5):603-606.
- [11] S. B. Mhaske, N. P. Argade. The chemistry of recently isolated naturally occurring quinazolinone alkaloids[J]. Tetrahedron, 2006, 62(42):9 787-9 826.
- [12] R. Nanthakumar, P. Muthumani, K. Girija. Anti-inflammatory and antibacterial activity study of some novel quinazolinones[J]. Arabian J. Chem., 2014, 7(6):1 049-1 054.
- [13] K. P. Rakesh, H. M. Manukumar, D. C. Gowda. Schiff's bases of quinazolinone derivatives: Synthesis and SAR studies of a novel series of potential anti-inflammatory and antioxidants[J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2015, 25(5):1 072-1 077.
- [14] K. Deepak, L. Roshan, R. Sarita. Synthesis of some new substituted azetidinonyl and thiazolidinonyl quinazolin-4 (3H)-ones as potential non-steroidal anti-inflammatory and analgesic agents[J]. International Journal of Innovation and Applied Studies, 2014, 8(4):1 798-1 813.
- [15] Mierina I, Teter Z, Zicane D, et al. Synthesis and antioxidant activity of new analogs of Quin-C1[J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2013, 48:1 824-1 831.
- [16] G. M. Morris, R. Huey, W. Lindstrom, et al. AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility[J]. Journal of Compute Chemistry, 2009, 30(16):2 785-2 791.
- [17] R. G. Kurumbail, A. M. Stevens, J. K. Gierse, et al. Structural basis for selective inhibition of cyclooxygenase-2 by anti-inflammatory agents[J]. Nature, 1996, 384(6 610):644-648.

(上接第98页)

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0116-05

酶解桃仁分离蛋白制备肾素和 ACE 双重抑制肽的工艺研究

朱振宝, 杨 梅, 易建华, 王留续

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以桃仁分离蛋白(PKPI)为原料,采用碱性蛋白酶水解桃仁分离蛋白制备了肾素和 ACE 双重抑制肽.以体外 ACE 抑制率和肾素抑制率为指标,通过单因素实验对酶解温度、酶解 pH 值、底物质量浓度和加酶量等酶解工艺参数进行了研究,并利用响应面法优化了酶解工艺.结果表明,碱性蛋白酶水解桃仁分离蛋白制备肾素和 ACE 双重抑制肽的最佳工艺参数为:酶解温度 50.6 ℃、酶解 pH 值 8.02、加酶量 3.06%,所得到的酶解产物 ACE 抑制率为 69.03%、肾素抑制率为 57.61%.

关键词:桃仁分离蛋白; 肾素; ACE 抑制肽; 响应面法

中图分类号:TQ936 **文献标志码:**A

Study on enzymatic hydrolysis conditions for the preparation of dual rennin and ACE inhibitory peptide from peach kernel protein isolate

ZHU Zhen-bao, YANG Mei, YI Jian-hua, WANG Liu-xu

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

Abstract: The preparation of dual rennin and angiotensin-I-converting enzyme (ACE) inhibitory peptides from peach kernel protein isolate with Alcalase 2.4 L was investigated. ACE inhibitory rate in vitro and renin inhibitory rate in vitro were investigated with respect to hydrolysis parameters including temperature, pH, substrate concentration and enzyme dosage. As a result, the optimum conditions for enzymatic preparation of dual rennin and ACE inhibitory peptides from peach kernel protein isolate were found to be hydrolysis at pH 8.02, temperature of 50.6 ℃ and enzyme dosage of 3.06%. Under these conditions, the prepared peptides showed an ACE inhibitory rate of 69.03%, renin inhibitory rate of 57.61%.

Key words: peach kernel protein isolate; rennin; ACE inhibitory peptide; response surface methodology

* 收稿日期:2015-09-23

基金项目:陕西省科技厅农业科技攻关计划项目(2014K01-10-04)

作者简介:朱振宝(1971—),男,陕西商洛人,副教授,博士,研究方向:功能性油脂与植物蛋白

0 引言

当今世界威胁人类健康的重要疾病之一是心脑血管疾病,而高血压则是最常见的心血管病。从食物源提取的降血压肽因具有营养及安全性,已被用于开发与降血压有关的功能性食品和保健品。其中,ACE 抑制肽因其无毒副作用的降血压功能而成为活性肽研究的热点^[1]。虽然其在临床应用中表现出了较好的降血压效果,但随之而来的副作用如神经性水肿和咳嗽等却很严重^[2];近年来研究表明,肾素抑制肽的降血压效果很好,故肾素作为降血压药物的新靶点,由其研制的降血压药剂受到了很大关注。虽然肾素抑制肽在降血压方面有着独特的效果,但是其可能亦存在风险。

鉴于单独的肾素抑制肽和 ACE 抑制肽都存在一定问题,许多研究者尝试将不同功能的抑制肽联合使用,以期降低其副作用从而达到更好的降血压效果。研究发现,ACE 抑制剂和肾素抑制剂的联合使用在降低血压的同时,还可以减少对其它器官的损伤^[3]。何荣^[4]已从菜籽蛋白中分离出了肾素和 ACE 双重抑制肽。

桃仁为桃加工的副产品,除少数用作中药外,大部分被当成废弃物抛弃,造成了资源的浪费和环境的污染。国内外研究主要集中在对桃仁的化学、生物化学、血液动力学^[5]、药理^[6]、免疫^[7]等方面的研究。已有研究^[8-10]表明,桃仁中蛋白质含量较高,具有重要的生理活性。

本文以桃仁分离蛋白为研究对象,用不同的蛋白酶酶解桃仁蛋白,对其效果进行了比较,确定了最适的蛋白酶源。通过单因素实验,对酶解温度、酶解 pH 值、底物质量浓度和加酶量等酶解工艺参数进行了研究,并根据 Box-Behnken 的中心组合实验设计原理对酶解工艺进行了优化,这为桃仁蛋白资源的深度开发利用提供了理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

桃仁分离蛋白(PKPI),实验室自制(质量分数 78.2%);ACE(血管紧张素转化酶),来源于兔肺;HHL(马尿酸-组胺酰-亮氨酸)、马尿酸,购自 Sigma 公司;肾素活性测定试剂盒,购自 TSZ 公司;乙腈、三氟乙酸,色谱纯;其它试剂均为实验室常见分析纯级。

1.2 实验仪器

501A 型超级恒温器,上海实验仪器厂有限公

司;Waters 600 型高效液相色谱仪,美国 Waters 公司;ALPHA1-2/LD-2 型冷冻干燥机,德国 Martin Christ 公司;JBZ-14H 型磁力搅拌器,上海大普仪器有限公司;全波长扫描式多功能读数仪,Varian 公司;芬兰赛默飞世尔科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 PKPI 的制备工艺流程^[10]

桃仁→盐酸浸泡手工脱皮→烘干→过 40 目筛粉碎→石油醚脱脂→烘干→碱溶酸沉法提取蛋白→冷冻干燥→PKPI。

1.3.2 桃仁蛋白的酶解^[11,12]

称取一定质量的 PKPI,加无 CO₂ 水配制成一定质量浓度的蛋白质溶液,迅速加热至 85 ℃灭活酶 20 min,冷却至室温,调节 pH 后,加入适量蛋白酶,混匀,在超级恒温器中反应,在反应过程中不断加入 0.5 mol/L 的 NaOH 标准溶液维持体系 pH,酶解一定时间后,将酶解液煮沸 2 min 灭活酶,冷却,室温后,调 pH 值至中性,在 10 000 r/min、4 ℃条件下离心 20 min,取上清液经浓缩、冷冻干燥得桃仁蛋白酶解物多肽粉,测定多肽 ACE 抑制率和肾素抑制率。

1.3.3 蛋白酶的筛选^[12,13]

分别用复合蛋白酶、中性蛋白酶、木瓜蛋白酶、风味蛋白酶、碱性蛋白酶、胃蛋白酶、胰蛋白酶和胃+胰蛋白酶等,在酶制剂厂家提供的最适条件下酶解桃仁分离蛋白。通过测定 ACE 抑制率和肾素抑制率来分析确定适合酶解桃仁分离蛋白的酶。

1.3.4 酶解物的抗消化酶解实验

选取 ACE 抑制率和肾素抑制率均较高的蛋白酶酶解产物,分别用胃蛋白酶、胰蛋白酶、胃蛋白酶+胰蛋白酶等进行模拟体内抗消化实验,消化后再进行 ACE 抑制率和肾素抑制率的测定。

1.3.5 酶解工艺的单因素实验

以酶解液的 ACE 抑制率和肾素抑制率为指标,分别研究酶解温度、酶解 pH 值、底物质量浓度和加酶量等工艺参数对酶解效果的影响。

1.3.6 酶解工艺的响应面优化试验

根据单因素实验结果,采用响应面优化试验设计,选择对 ACE 抑制率有影响的 3 个因素,即酶解温度、酶解 pH 值、加酶量等,进行三因素三水平的响应面优化试验,以 ACE 抑制率和肾素抑制率为响应变量。

1.3.7 ACE 抑制活性的测定^[11-13]

ACE 抑制活性的测定采用 RP-HPLC 直接进样

法进行. 取桃仁分离蛋白的酶解多肽粉溶于硼酸盐缓冲溶液(pH8.3, 0.1 mol/L, 其中含0.3 mol/L的NaCl), 配成2.5 mg/mL的样品溶液. 取50 μ L、5 mmol/L的HHL(溶于相同的硼酸盐缓冲溶液中)加入20 μ L的样品溶液, 混合均匀后于37 $^{\circ}$ C预热10 min, 然后加入10 μ L、0.1 UN/mL的ACE(溶于上述相同的硼酸盐缓冲溶液中), 在37 $^{\circ}$ C反应30 min后, 用100 μ L、1 mol/L的HCl溶液终止反应, 冷却至室温后过0.45 μ m滤膜, 取20 μ L反应产物进样, 通过RP-HPLC洗脱图谱定量马尿酸的生成量, 再以马尿酸的生成量来计算样品对ACE的抑制活性, 同时做样品空白(以硼砂-硼酸缓冲液代替样品溶液). 其计算公式如下:

$$\text{ACE 抑制率} = \frac{c-a}{c-b} \times 100\%$$

(1)

式(1)中: c 为样品空白反应的色谱峰面积; b 为ACE不参与反应的色谱峰面积; a 为ACE和样品溶液都参与反应的色谱峰面积.

色谱条件如下: 色谱柱, DiamonsilTM C₁₈柱(4.6 mm \times 250 mm); 紫外检测器, 波长228 nm; 流动相A, 25%乙腈; 流动相B, 75%超纯水(含0.1%TFA); 流速, 1.0 mL/min; 进样量, 20 μ L; 柱温, 30 $^{\circ}$ C; 检测时间, 20 min.

1.3.8 肾素抑制活性的测定^[14]

桃仁蛋白水解肽的肾素抑制活性的测定根据肾素活性试剂盒提供的方法进行. 在96孔板中依次加入20 μ L底物、150 μ L测试用缓冲液(50 mmol/L Tris-HCL缓冲液, 含0.3 mol/L的NaCl, pH7.5)、10 μ L样品(浓度为1 mg/mL), 对照组和空白组以纯水代替样品溶液, 然后在对照组和样品组依次加入10 μ L肾素以启动反应(空白组加10 μ L测试用缓冲液).

将该微量培养板摇动10 s并在37 $^{\circ}$ C下保温15 min, 然后在10 min内用荧光酶标仪在激发波长340 nm和发射波长490 nm下检测样品的荧光强度(FI). 其计算公式如下:

$$\text{肾素抑制率} = \frac{FI(\text{对照}) - FI(\text{样品})}{FI(\text{对照})} \times 100\%$$

(2)

2 结果与讨论

2.1 蛋白酶的筛选

选取底物质量浓度为2%、加酶量为5%, 在各种蛋白酶的最适酶解pH和温度条件下反应3 h, 其不同蛋白酶酶解产物的ACE抑制率和肾素抑制率测定结果如表1所示.

由表1可知, 上述蛋白酶在其最适宜条件下对桃仁分离蛋白进行水解后, 其ACE抑制率和肾素抑制率各有差异. 其中, 碱性蛋白酶作用于桃仁分离蛋白其酶解产物的ACE抑制率和肾素抑制率均最高. 故选用碱性蛋白酶作为酶解桃仁分离蛋白的最适水解酶. 并选用碱性蛋白酶解物做模拟体内抗消化实验.

表 1 不同蛋白酶酶解的最适条件及结果

酶种类	pH	T/ $^{\circ}$ C	ACE 抑制率 /%	肾素抑制率 /%
复合蛋白酶	7.0	50	46.45	45.15
中性蛋白酶	7.0	50	48.94	38.93
木瓜蛋白酶	7.0	60	42.58	39.74
风味蛋白酶	7.0	50	37.50	40.41
胰蛋白酶	8.3	37	60.33	43.82
碱性蛋白酶	8.0	55	68.84	52.35
胃蛋白酶	2.0	37	55.91	44.29
胃+胰蛋白酶	—	—	62.37	45.86

2.2 碱性酶解物的抗消化酶解实验结果

酶解物的模拟体内抗消化实验结果如表2所示. 由表2可以看出, 碱性蛋白酶的酶解产物经消化后, 其ACE抑制活性和肾素抑制活性均有所降低, 但整体仍保持了较高的活性. 相比单独使用胃蛋白酶或者胰蛋白酶的消化, 经胃蛋白酶和胰蛋白酶连续消化后其抑制活性有所升高, 其原因可能是经胃蛋白酶消化后, 部分活性肽被降解, 再用胰蛋白酶处理后又释放出了有活性的肽.

表 2 模拟体内抗消化实验结果

碱性酶解物	消化前	胃蛋白酶	胰蛋白酶	胃+胰蛋白酶
ACE 抑制率/%	68.84	60.34	63.79	63.16
肾素抑制率/%	52.35	44.92	46.58	45.41

2.3 单因素实验

2.3.1 酶解温度对ACE抑制率和肾素抑制率的影响

在底物质量浓度为2%、酶解pH8.0、加酶量为5%时, 酶解3 h, 调节酶解温度(40 $^{\circ}$ C、45 $^{\circ}$ C、50 $^{\circ}$ C、55 $^{\circ}$ C和60 $^{\circ}$ C), 桃仁分离蛋白酶解物的ACE抑制率和肾素抑制率的变化如图1所示.

从图1可以看出, 桃仁分离蛋白的ACE抑制率和肾素抑制率随着酶解温度的升高均呈现先迅速上升然后下降的趋势, 当酶解温度达50 $^{\circ}$ C时, ACE抑制率和肾素抑制率均达到最高. 该研究结果与李建杰等^[15]的研究基本保持一致. 所以初步选定响应面试验酶解温度的较优水平为45 $^{\circ}$ C、50 $^{\circ}$ C、55 $^{\circ}$ C等.

2.3.2 酶解pH对ACE抑制率和肾素抑制率的影响

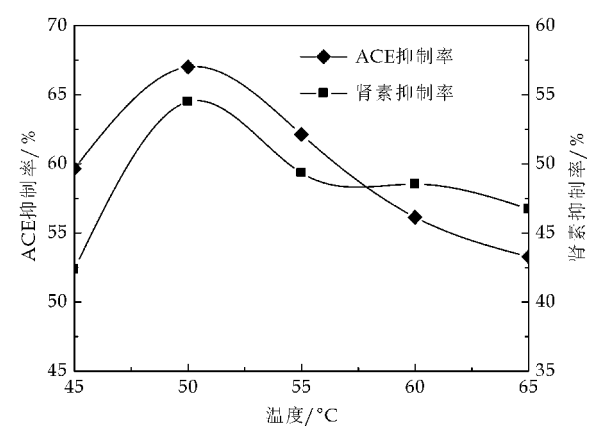


图 1 温度对 ACE 抑制率和肾素抑制率的影响

在酶解温度为 55 °C、底物质量浓度为 2%、加酶量为 5%、酶解时间为 3 h 的条件下,以体外 ACE 抑制率和肾素抑制率为指标,调节不同酶解 pH 值对酶解效果的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,桃仁蛋白的 ACE 抑制率和肾素抑制率随着 pH 的变化均呈现先迅速上升然后下降的趋势。酶解产物的 ACE 抑制率从 50% 上升至 65% 左右,后有所下降,在 pH8.0 的条件下达到最高;而肾素抑制率在 pH8.5 的条件下最高。通过用 SPSS 软件分析,综合考虑酶解物对 ACE 抑制率和肾素抑制率的影响,选择响应面试验酶解 pH 的较优水平为 7.5、8.0、8.5 等。

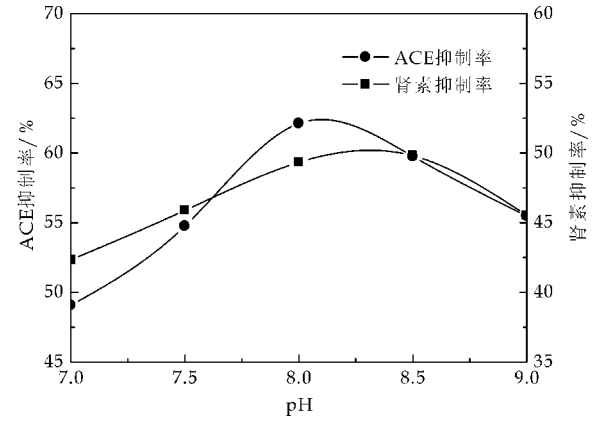


图 2 pH 对 ACE 抑制率和肾素抑制率的影响

2.3.3 酶解底物质量浓度对 ACE 抑制率和肾素抑制率的影响

在酶解温度为 55 °C、酶解 pH 值 8.0、加酶量为 5% 时,酶解 3 h,其底物质量浓度对桃仁分离蛋白酶解物的 ACE 抑制率和肾素抑制率的影响如图 3 所示。

由图 3 可知,在 1%~5% 的底物质量浓度范

围内,ACE 抑制率和肾素抑制率均先升高后下降。这是由于随着底物质量浓度的增大,大多数底物被酶解成无活性多肽,较少被酶解为有活性的小肽片段。因此继续增加底物质量浓度,已经对酶解过程影响较小。在底物质量浓度为 2% 时,ACE 抑制率和肾素抑制率均达到最高,故选取底物质量浓度为 2%。

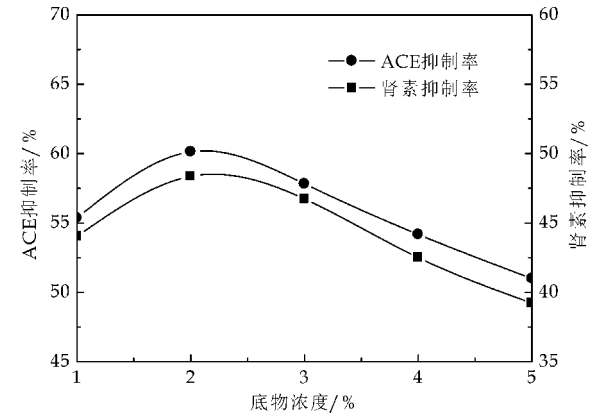


图 3 底物质量浓度对 ACE 抑制率和肾素抑制率的影响

2.3.4 加酶量对 ACE 抑制率和肾素抑制率的影响

在底物质量浓度为 2%、酶解温度为 55 °C、酶解 pH8.0 时,酶解 3 h,其加酶量对桃仁分离蛋白酶解物的 ACE 抑制率和肾素抑制率的影响如图 4 所示。

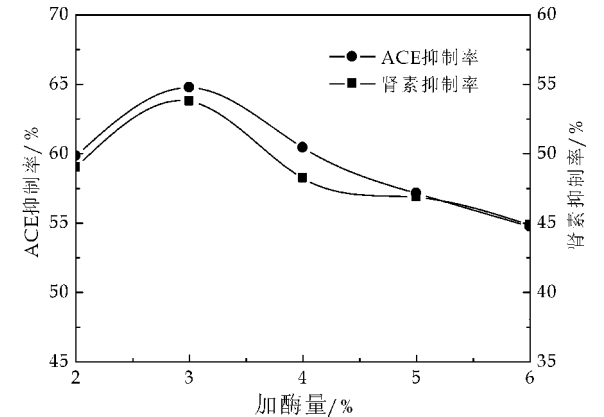


图 4 加酶量对 ACE 抑制率和肾素抑制率的影响

由图 4 可知,在加酶量为 3% 时,ACE 抑制率和肾素抑制率均达到最高,之后随着加酶量的逐渐加大,ACE 抑制率和肾素抑制率均显著下降。其原因可能是随着加酶量的增加,部分有活性的肽被降解为无活性的片段或者游离氨基酸^[16]。在 4%~6% 的加酶量范围内,ACE 抑制率和肾素抑制率变化趋于平缓,因此选择响应面试验加酶量的较优水

平为 2%、3%、4%等。

2.4 响应面分析

根据单因素实验结果,选取 3 个主要的因素,即温度(X_1)、pH 值(X_2)、加酶量(X_3),选择底物质量浓度为 2%,酶解时间 3 h,进行碱性蛋白酶酶解桃仁分离蛋白的响应面试验设计及分析.其因素水平及试验结果见表 3 所示。

以 ACE 抑制率和肾素抑制率为响应值,各因素及其交互作用为自变量,采用 Design Expert 8.0.6 软件对表 3 的试验数据进行二次多项式回归拟合,得到了回归方程。

(1)ACE 抑制率的拟合方程

$$\text{ACE 抑制率}(\%) = 69.47 - 0.03X_1 + 3.08X_2 + 2.29X_3 - 2.21X_1X_2 + 2.48X_1X_3 - 3.76X_2X_3 - 5.53X_1^2 - 8.14X_2^2 - 3.54X_3^2$$

(2)肾素抑制率的拟合方程

$$\text{肾素抑制率}(\%) = 56.28 + 1.67X_1 - 2.25X_2 + 1.37X_3 + 5.09X_1X_2 + 1.17X_1X_3 + 4.07X_2X_3 - 2.83X_1^2 - 6.26X_2^2 - 6.40X_3^2$$

上式中: X_1 为温度编码值; X_2 为 pH 编码值; X_3 为加酶量编码值。

表 3 响应面分析设计及试验结果

实验号	因子水平			Y_1 ACE 抑制率/%	Y_2 肾素 抑制率/%
	X_1	X_2	X_3		
1	50(0)	8.5(1)	2(-1)	60.74	36.96
2	55(1)	8(0)	4(1)	64.95	47.12
3	50	8.5	4	59.84	44.57
4	55	8	2	57.44	49.72
5	45(-1)	8.5	3(0)	62.52	38.49
6	55	8.5	3	56.39	52.61
7	55	7.5(-1)	3	53.49	45.71
8	55	7.5	4	62.36	42.14
9	45	8	4	58.39	42.05
10	45	7.5	3	50.79	51.93
11	55	7.5	2	48.21	50.81
12	45	8	2	60.81	49.31
13	50	8	3	68.37	58.39
14	50	8	3	72.93	53.74
15	50	8	3	67.10	56.70

对回归方程做显著性检验与方差分析,其方差分析结果如表 4 所示。ACE 抑制率中模型方程决定系数 $R_1^2=0.942\ 4$,肾素抑制率中模型方程决定系数 $R_2^2=0.956\ 7$,说明得到的模型拟合程度良好,试验误差小,该模型能够较好地描述试验结果。

通过对回归系数(F 值)的检验可知,各因素对桃仁蛋白酶解物 ACE 抑制率的影响顺序为: X_2 (pH)> X_3 (加酶量)> X_1 (温度);对肾素抑制率的影响大小顺序为: X_2 (pH)> X_1 (温度)> X_3 (加酶

量)。另外失拟项的 P 值分别为 0.680 9、0.595 2 均大于 0.05,这表明两模型的失拟项均不显著,说明这两个模型建立的回归方程能够预测碱性蛋白酶酶解桃仁分离蛋白制备肾素和 ACE 双重抑制肽的条件。

通过 Design Expert 8.0.6 软件分析,对回归方程进行求导,得到碱性蛋白酶酶解 PKPI 的最适酶解条件为:温度 50.6 ℃、pH 值 8.02、加酶量 3.06%。在此条件下,理论预测 PKPI 的碱性蛋白酶酶解物 ACE 抑制率为 69.60%、肾素抑制率为 56.29%。在此优化条件下,做验证性试验,得到酶解产物 ACE 抑制率为 69.03%,肾素抑制率为 57.61%,与软件得到的理论预测值接近。所以,在此优化条件下,可用碱性蛋白酶酶解 PKPI 得到桃仁分离蛋白碱性蛋白酶酶解物。

表 4 回归模型方差及显著性分析

变异	均方和		F		P	
	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2
模型	577.17	541.23	9.09	12.29	0.012 8	0.006 5
X_1	7.20E-003	22.38	1.02E-003	4.57	0.975 7	0.085 5
X_2	75.89	40.32	10.76	8.24	0.022 0	0.035 0
X_3	42.04	14.91	5.96	3.05	0.058 5	0.141 4
X_1X_2	19.49	103.43	2.76	21.13	0.157 3	0.005 9
X_1X_3	24.65	5.43	3.49	1.11	0.120 5	0.340 4
X_2X_3	56.63	66.26	8.03	13.54	0.036 5	0.014 3
X_1^2	112.90	29.59	16.01	6.05	0.010 3	0.057 3
X_2^2	244.63	144.73	34.68	29.57	0.002 0	0.002 9
X_3^2	46.26	151.04	6.56	30.86	0.050 6	0.002 6
残差	35.27	24.47				
失拟项	16.47	13.39	0.58	0.81	0.680 9	0.595 2
纯误差	18.80	11.08				
$Y_1:R_1^2=0.942\ 4,R_{Adj}^2=0.838\ 8;Y_2:R_2^2=0.956\ 7,R_{Adj}^2=0.878\ 9$						

3 结论

本实验分别采用多种蛋白酶酶解桃仁蛋白,通过比较桃仁蛋白酶解产物的 ACE 抑制率和肾素抑制率,确定了碱性蛋白酶为最适水解酶。在单因素实验的基础上,当底物质量浓度为 2%时,采用响应面分析法,以 ACE 抑制率和肾素抑制率为指标,优化了碱性蛋白酶酶解桃仁蛋白制备肾素和 ACE 双重抑制肽的工艺条件。最优酶解工艺为:温度 50.6 ℃、pH 8.02、加酶量 3.06%。在此优化条件下,ACE 抑制率为 69.03%、肾素抑制率为 57.61%。

(下转第 131 页)

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0121-06

微波辅助提取冠突散囊菌黄色素工艺研究

吕嘉枬, 李文娟

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:基于 Box-Behnken 响应面试验设计确定了冠突散囊菌液体发酵菌丝体黄色素的最佳提取条件. 采用单因素法确定影响冠突散囊菌黄色素得率的主要因素, 即料液比、提取温度和微波功率, 进一步利用 Box-Behnken 模型对其进行响应面优化. 结果表明: 影响黄色素提取效果的最主要因素是料液比和提取温度, 其次是微波功率. 确定最佳提取工艺为料液比 1 : 38 (w/v), 提取温度 56 ℃, 微波功率 457 W. 该条件下黄色素得率 10.08%. 实测结果与响应面拟合所得方程的预测值符合良好, 采用响应面法对微波辅助提取冠突散囊菌黄色素的提取条件优化合理.

关键词:冠突散囊菌; 液体发酵; 黄色素; 微波辅助提取

中图分类号:TS201.3 **文献标志码:**A

Study on microwave-assisted extraction technology
of pigments from *Eurotium cristatum*

LV Jia-li, LI Wen-juan

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

Abstract: The conditions for the aqueous extraction of pigments from *Eurotium cristatum* were optimized with Box-Behnken design under response surface methodology. The major extraction factors of pigments from *Eurotium cristatum* were obtained by single factor experiments. And they were solvent-solid ratio, extraction temperature, microwave power on yield of extracted for pigments from by Box-Behnken design. The optimal conditions of microwave-assisted extraction for pigments were: solvent-solid ratio 1 : 38(w/v), extraction temperature 56 ℃, microwave power 457 W. Under these conditions, average yield of pigments was 10.08%. And the measured value was consistent with the predicated value, which indicated the applicability of RSM to the optimization of extraction of pigments from *Eurotium cristatum*.

Key words: *Eurotium cristatum*; liquid fermentation; pigments; microwave-assisted extraction

* 收稿日期:2015-09-13
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(2010JK446); 咸阳市科技计划项目(2013K06-09)
作者简介:吕嘉枬(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:应用微生物学

0 引言

天然色素对人体无毒无害、安全性高,同时兼具一定的营养价值或药理作用,食品、化妆品和医药行业对天然色素的需求量在逐年增加,因此研究和开发无毒无害的天然色素是现在和未来食品色素发展的主要方向^[1].

冠突散囊菌(*Eurotium cristatum*)^[2-6]是茯砖茶经“发花”工序自然形成的一种益生菌,也是“发花”过程中的优势菌群.在特定的条件下,冠突散囊菌可以在茯砖茶中形成黄色闭囊壳并均匀的附着在茯砖茶中,俗称“金花”,因此又被称为“金花菌”.边疆少数民族一般以冠突散囊菌的数量来评价茯砖茶品质的优劣.冠突散囊菌赋予了茯砖茶特有的色、香、味,并且具有促消化、降脂减肥、调节糖代谢和抑制肿瘤细胞、治疗心血管疾病^[7-9]等保健功效,其作用机理还没有被深入的研究.

金黄色的闭囊壳中含有大量黄色物质,宋鲁彬^[9]发现茯砖茶石油醚洗脱组分中含有大量的色素物质;李玉婷^[10]对金花菌黄色素的理化性质进行了研究;韩蓉、吕嘉桢等^[11]利用超声波对茯砖茶冠突散囊菌色素进行了提取,得到了色素精制品,并对其结构进行了初步分析.

冠突散囊菌黄色素作为一种微生物天然色素,不仅是单纯的着色剂,而且可能还是食品的营养强化剂,是提高食品营养与保健作用的理想添加剂,如果能够大量生产和开发,将会产生巨大的社会效益和经济效益.

微波辅助提取法是利用微波能提高得率的一种新技术,具有微波功率小、辐射时间短,萃取效率高、能耗低、节省试剂等特点^[12],已应用于多种色素的提取^[13-16].目前冠突散囊菌黄色素多采用超声波辅助提取法,本试验借助微波辅助对冠突散囊菌黄色素进行提取,并利用响应面法对提取工艺进行优化,这为冠突散囊菌黄色素的进一步开发利用提供技术支持,具有广阔的市场前景.

1 材料与方法

1.1 菌种

冠突散囊菌由陕西科技大学微生物研究室从苍山茶叶有限责任公司所产茯砖茶中分离纯化得到.

1.2 培养基

液体 PDA(20% 土豆浸汁、2% 蔗糖、0.3% NH_4NO_3 、 KH_2PO_4 0.1%),121 °C 灭菌 20 min.

1.3 主要仪器设备

HZQ-F160 振荡培养箱(哈尔滨市东联电子技术开发有限公司),HC-3018R 高速冷冻离心机(安

微中科中佳科学仪器有限公司),水浴锅(北京科伟永兴仪器有限公司),UV2600 紫外-可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司),101-1 型电热鼓风干燥箱(北京科伟永兴仪器有限公司),WD900(MG-5562S)型 LG 微波炉(北京科伟永兴仪器有限公司).

1.4 实验方法

1.4.1 冠突散囊菌菌丝体的制备

将斜面保存的菌种进行活化,接入 500 mL 的三角锥形瓶中(25% 装液量),放置于 28 °C、120 r/min 的恒温摇床上培养至发酵液颜色从澄清透明变为亮黄色为止,用定量滤纸过滤得到菌丝体,用蒸馏水洗涤 3 次,吸干其表面的水分.置于 30 °C 干燥箱中烘干,研钵研磨后得到菌丝体粉末备用.

1.4.2 工艺流程

菌丝体→粉碎→过筛→菌丝体粉末→水浴浸提→微波辐射→过滤分离浓缩→自然挥发干燥→色素产品.

1.5 黄色素得率的测定

以黄色素得率为试验指标,计算公式如下:

$$\text{黄色素得率}(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

式中, m_1 表示菌丝体粉末干重, m_2 表示提取黄色素的重量.

1.6 试验设计

选择不同种类的有机溶剂、料液比、提取时间、提取温度、提取次数、微波功率、微波作用时间进行单因素试验,并分析各个因素对冠突散囊菌黄色素得率的影响.在此基础上,选择其中对黄色素得率影响显著的因素,进行响应曲面优化,确定最佳的提取工艺条件.

1.6.1 提取溶剂对黄色素得率的影响

准确称取适量冠突散囊菌菌丝体粉末,控制体系料液比 1:20(g/mL)、提取时间 30 min、微波功率 360 W、微波作用时间 2 min,利用石油醚、甲醇、乙醇、环己烷、乙酸乙酯、丙酮对黄色素进行提取.观察不同色素提取液颜色并计算色素得率,分析不同有机溶剂对色素得率的影响.

1.6.2 提取温度对黄色素得率的影响

准确称取适量冠突散囊菌菌丝体粉末,以石油醚为提取剂,控制体系料液比 1:20(g/mL)、提取时间 30 min、微波功率 360 W、微波作用时间 2 min,设置不同提取温度 30 °C、40 °C、50 °C、60 °C、70 °C.计算黄色素得率,分析不同提取温度对黄色素得率的影响.

1.6.3 料液比对黄色素得率的影响

准确称取适量冠突散囊菌菌丝体粉末,以石油

醚为提取剂,控制体系提取温度 50 ℃、提取时间 30 min、微波功率 360 W、微波作用时间 2 min,设置不同料液比 1 : 10、1 : 20、1 : 30、1 : 40、1 : 50 (g/mL). 计算黄色素得率,分析不同料液比对黄色素得率的影响.

1. 6. 4 提取时间对黄色素得率的影响

准确称取适量冠突散囊菌菌丝体粉末,以石油醚为提取剂,控制体系提取温度 50 ℃、料液比 1 : 30(g/mL)、微波功率 360 W、微波作用时间 2 min,设置不同提取时间 20 min、30 min、40 min、50 min、60 min. 计算黄色素得率,分析不同提取时间对黄色素得率的影响.

1. 6. 5 微波功率对黄色素得率的影响

准确称取适量冠突散囊菌菌丝体粉末,以石油醚为提取剂,控制体系提取温度 50 ℃、料液比 1 : 30(g/mL)、提取时间 40 min、微波作用时间 2 min,设置不同微波功率 180 W、360 W、540 W、720 W、900 W. 计算黄色素得率,分析不同微波功率对黄色素得率的影响.

1. 6. 6 微波作用时间对黄色素得率的影响

准确称取适量冠突散囊菌菌丝体粉末,以石油醚为提取剂,控制体系提取温度 50 ℃、料液比 1 : 30(g/mL)、提取时间 40 min、微波功率 360 W,设置不同微波作用时间 1 min、2 min、3 min、4 min、5 min. 计算黄色素得率,分析不同微波作用时间对黄色素得率的影响.

1. 6. 7 提取次数对黄色素得率的影响

准确称取适量冠突散囊菌菌丝体粉末,以石油醚为提取剂,控制体系提取温度 50 ℃、料液比 1 : 30(g/mL)、提取时间 40 min、微波功率 360 W、微波作用时间 2 min,设置不同提取次数 1 次、2 次、3 次、4 次、5 次. 计算黄色素得率,分析不同提取次数对黄色素得率的影响.

1. 6. 8 响应面法对黄色素提取试验设计

根据单因素试验,选择对黄色素得率影响最为显著的 3 个因素,进行响应曲面优化,以确定最佳的黄色素提取工艺条件.

表 1 Box-benhknen 试验设计因素与水平			
因素	水平		
	-1	0	1
A 料液比/(g/mL)	1 : 20	1 : 30	1 : 40
B 提取温度/℃	40	50	60
C 微波功率/W	180	360	540

2 结果与讨论

2. 1 微波辅助提取单因素试验结果与分析

2. 1. 1 提取溶剂对黄色素得率的影响

由图 1 可知,采用 6 种不同有机溶剂对等量冠

突散囊菌菌丝体粉末中黄色素进行提取,甲醇得率最高,达到 26. 02%,乙醇 14. 24%,乙酸乙酯 10. 56%,石油醚、环己烷和丙酮得率相差不大,分别为 7. 06%、7. 20%和 8. 35%. 通过观察各种有机溶剂黄色素提取液的颜色可以看出,甲醇和乙醇提取液为深红色,丙酮和乙酸乙酯提取液为浅红色,石油醚和环己烷提取液为亮黄色. 根据冠突散囊菌特性,甲醇、乙醇、丙酮和乙酸乙酯不适宜作为黄色素的提取溶剂;石油醚和环己烷提取液虽均为黄色,但是环己烷提取液偏红,黄色素得率也差别不明显,故石油醚为冠突散囊菌黄色素较佳提取溶剂.

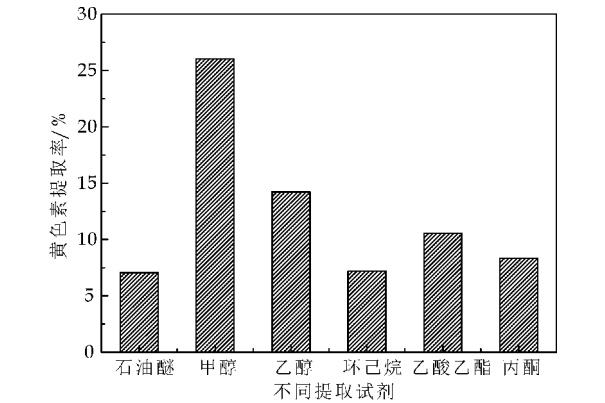


图 1 不同有机溶剂对黄色素得率的影响

2. 1. 2 提取温度对黄色素得率的影响

由图 2 可知,不同的提取温度对冠突散囊菌黄色素得率有不同的影响. 随着温度的增加,黄色素得率也在依次增加. 提取温度为 30 ℃时,黄色素得率为 6. 97%;提取温度为 40 ℃时,黄色素得率为 7. 34%;提取温度为 50 ℃时,黄色素得率为 7. 98%;超过 50 ℃后,黄色素得率增长幅度不大,而且提取温度过高,不仅会增加能量消耗并造成部分溶剂蒸发损失,同时黄色素的稳定性会下降,甚至引起色素的降解. 故 50℃为较佳提取温度.

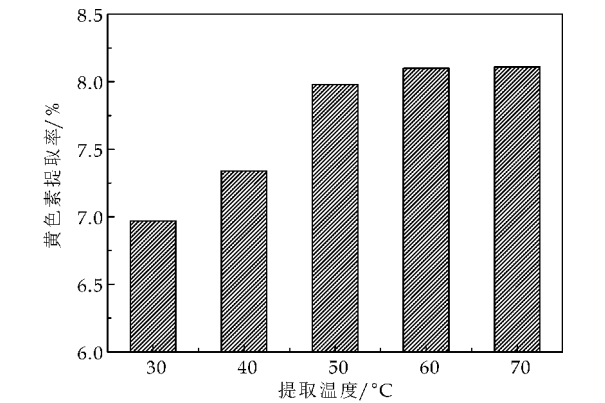


图 2 提取温度对黄色素得率的影响

2. 1. 3 料液比对黄色素得率的影响

由图 3 可知,随着料液比的增加,得率逐渐增

大,料液比为 1 : 10 时,黄色素得率为 7.03%;料液比为 1 : 20 时,黄色素得率为 7.53%;料液比为 1 : 30 时,黄色素得率为 8.12%;当料液比继续增加直至 1 : 50 时,黄色素得率为 8.5%,增加不显著,而高料液比会造成溶剂和能量的浪费,故 1 : 30 为较佳料液比。

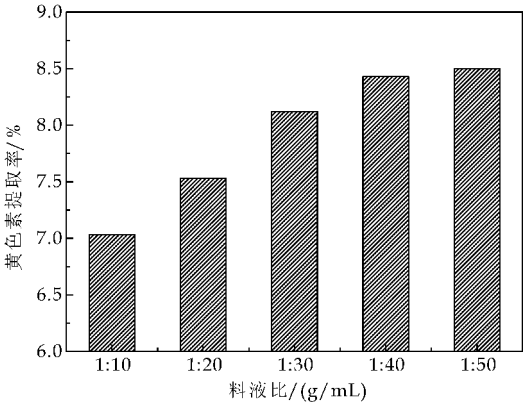


图 3 料液比对黄色素得率的影响

2.1.4 提取时间对黄色素得率的影响

由图 4 可知,随着提取时间的增加,黄色素得率先增大后保持恒定,提取时间为 20 min 时,黄色素得率为 7.69%;提取时间为 40 min 时,黄色素得率达到 8.30%。延长提取时间,冠突散囊菌可以与溶剂充分作用,故黄色素的提取量增加,继续延长时间,黄色素得率增加不显著,而过长的提取时间不仅会导致黄色素分解,同时考虑到经济因素和不影响整个工艺流程的效率,提取时间为 40 min。

2.1.5 微波功率对黄色素得率的影响

由图 5 可知,采用微波辅助提取的效果明显比对照组(功率为 0 W)好,0 W 时黄色素得率为 7.78%,180 W 时黄色素得率为 7.78%,360 W 时黄色素得率为 7.94%,540 W 时黄色素得率为 8.56%。微波辐射功率对提取黄色素效果显著:在 0~540 W 之间增加微波功率,黄色素得率也随之增大;超过 540 W 后,增加功率,黄色素得率变化不显著;当功率为 900 W 时黄色素得率增加,分析可能是因辐射功率越高,物系吸收微波能越多,有利于有效成分溶出,但是火力过大,其强热效应可能对有效成分产生破坏作用,故选择 360 W 为较佳提取功率。

2.1.6 微波作用时间对黄色素得率的影响

由图 6 可知,随着微波时间的延长,黄色素的得率先增大后减小,最后趋于平缓。微波作用 1 min 时,黄色素得率为 8.12%;微波作用时间为 3 min 时,黄色素得率为 8.40%;超过 3 min 后得率不再增长。延长微波时间有利于冠突散囊菌黄色素的浸出,黄色素基本溶解完全,继续延长微波时间

提取液颜色会出现浅红色,说明微波作用时间过长,会对黄色素的结构产生不良的影响,故选择微波作用时间为 2 min。

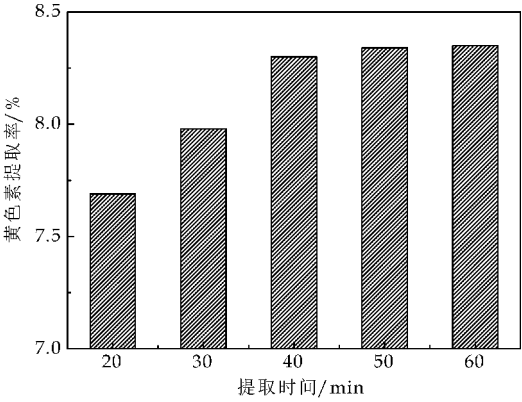


图 4 提取时间对黄色素得率的影响

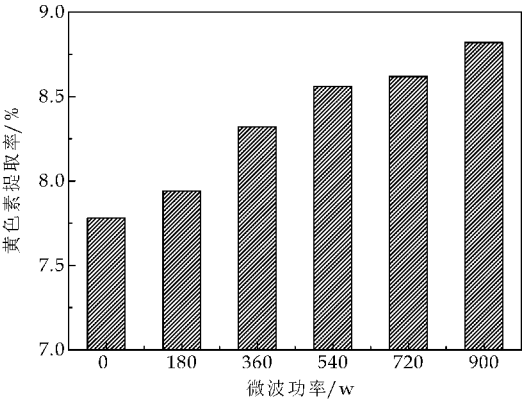


图 5 微波功率对黄色素得率的影响

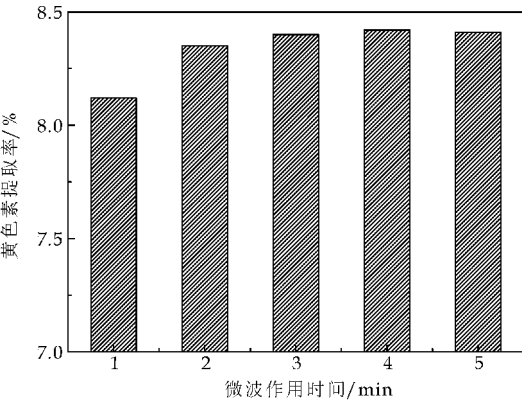


图 6 微波作用时间对黄色素得率的影响

2.1.7 提取次数对黄色素得率的影响

由图 7 可知,提取次数对黄色素的得率有一定的影响。提取 1 次,黄色素得率为 7.86%;提取第 2 次,黄色素得率达到 8.43%;提取次数超过 2 次后,黄色素提取液颜色变浅,黄色素得率变化幅度减小。故提取 2 次后,黄色素基本上提取完全,继续提取,会造成溶剂的大量浪费,而且对黄色素得率贡献不大,选择提取 2 次比较经济环保,同时也最大化的利用了冠突散囊菌菌丝体。

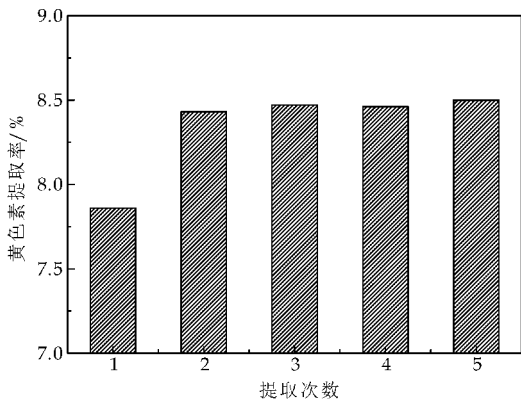


图 7 提取次数对黄色素得率的影响

2.2 响应面法优化冠突散囊菌黄色素提取工艺

2.2.1 响应面优化

采用 Design-Expert 8.05 中的 Box-Behnken 试验设计原理,以黄色素得率为响应值.响应面分析方案与结果如表 2 所示.

表 2 微波辅助提取黄色素实验方案与结果

试验号	因素			黄色素得率/%
	A	B	C	
1	-1.00	0.00	1.00	8.21
2	-1.00	1.00	0.00	8.36
3	1.00	-1.00	0.00	8.67
4	-1.00	-1.00	0.00	8.53
5	0.00	1.00	1.00	9.23
6	0.00	1.00	-1.00	8.36
7	0.00	0.00	0.00	9.70
8	1.00	0.00	1.00	9.34
9	1.00	1.00	0.00	10.05
10	0.00	0.00	0.00	9.82
11	0.00	0.00	0.00	9.93
12	0.00	0.00	0.00	9.76
13	1.00	0.00	1.00	9.58
14	0.00	-1.00	-1.00	8.41
15	-1.00	0.00	-1.00	8.27
16	0.00	0.00	0.00	9.73
17	0.00	-1.00	1.00	7.98

2.2.2 模型的建立及显著性检验

响应面二次回归方程方差分析见表 3.由表 3 可以看出在所选的各因素水平范围内,对黄色素得率影响较大的为料液比、提取温度,其次为微波功率.其中,料液比、提取温度的一次项,料液比、提取温度、微波功率的二次项对响应值的影响极显著;微波功率的一次项对响应值的影响显著;料液比和提取温度的交互项,提取温度和微波功率的交互项对响应值的影响极显著;料液比和微波功率的交互项对响应值的影响显著.利用 Design-Expert 8.05 软件对表中的数据进行多元回归拟合,得到黄色素的得率(Y)对料液比(A)、提取温度(B)、微波功率(C)的二次多项回归模型: $Y=9.79+0.47A+0.30B+0.12C+0.39AB+0.16AC+0.33BC-0.33A^2-0.55B^2-0.74C^2$,该方程的相关系数 $R^2=0.9925$.由表 3 可知,整体模型达极显著水平

($P<0.01$)表明该二次方程模型比较显著,失拟项不显著($P=0.9654$).该方程对试验拟合较好,可以对试验范围内不同条件下的得率进行预测.另外,该模型的变异系数(c.v.)为 1.05%.变异系数是衡量每个平均值偏离情况的参数,其值越小,重复性越好.分析得到的微波辅助提取冠突散囊菌黄色素工艺条件的最佳值为:料液比(g/mL)为 1:38,提取温度为 56℃,微波功率为 457W,模型预测结果为 10.12%.

表 3 响应面二次回归方程方差分析

	自由度	均方和	均方	F 值	P 值
模型	9	8.33	0.93	103.19	<0.0001
A	1	1.21	1.21	135.27	<0.0001
B	1	0.73	0.73	80.98	<0.0001
C	1	0.078	0.078	8.68	0.0215
AB	1	0.60	0.60	66.99	<0.0001
AC	1	0.052	0.052	5.83	0.0465
BC	1	0.42	0.42	47.13	0.0002
A ²	1	0.38	0.38	42.66	0.0003
B ²	1	1.05	1.05	116.71	<0.0001
C ²	1	1.89	1.89	210.49	<0.0001
残差	7	0.063	8.965E-003	—	—
失拟检验	2	8.768E-004	4.384E-004	0.035	0.9654
纯误差	5	0.062	0.012	—	—
总误差	16	8.39	—	—	—

注:P 值在 5%水平以下表示显著,1%水平以下表示极显著.

2.2.3 提取工艺的响应面分析与优化

用 Design-Expert 8.05 软件,根据回归方程分析作响应面图,如图 8~图 10 所示.

依据各因素 A、B 和 C 对响应值 Y 所构成的三维空间的曲面图,可反映各因素对其响应值的影响.响应面可较为直观的看出各因素对黄色素得率的影响,曲面越陡峭,表明该因素对黄色素得率的影响越大,响应值的变化越大.

由图 8、9 和图 10 可知,料液比和提取温度的曲面陡峭,对响应值(黄色素得率)的交互作用明显;料液比和微波功率的响应曲面的坡度较陡峭,表明响应值(黄色素得率)对料液比和微波功率的交互作用也明显;提取温度和微波功率的响应面的坡度同样陡峭,说明响应值(黄色素得率)对提取温度和微波功率的变化敏感.这些结果都与回归方程的方差分析相吻合,表明响应面优化设计能够较好的反映出试验所设定的三个因素对黄色素得率的影响,对各因素的考察较为全面、系统,试验结果具有一定的应用价值.

2.2.4 最佳工艺条件的确定及验证试验

结合二次回归的数学模型分析结果,最优条件为料液比(g/mL)为 1:37.6,提取温度为 55.9℃,微波功率为 457.2W.将单因素试验所得最佳条件和响应面二次回归所得最佳条件进行试验,每个进行三次平行试验,结果如表 4 所示.

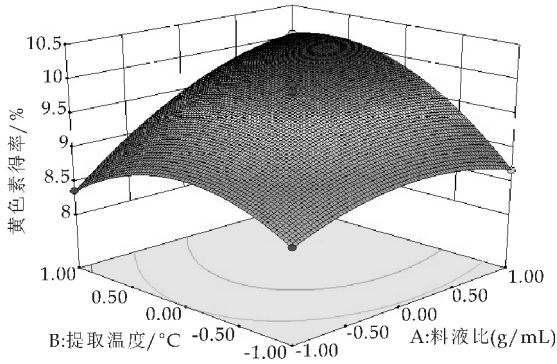


图 8 料液比和提取温度对黄色素得率的影响

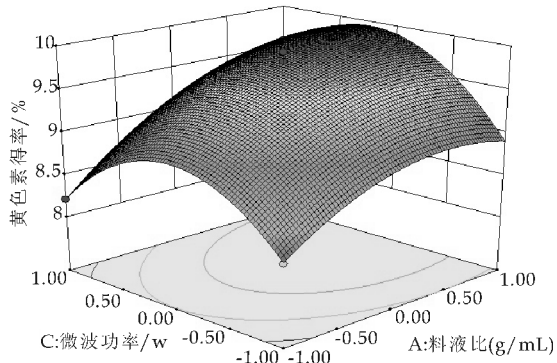


图 9 料液比和微波功率对黄色素得率的影响

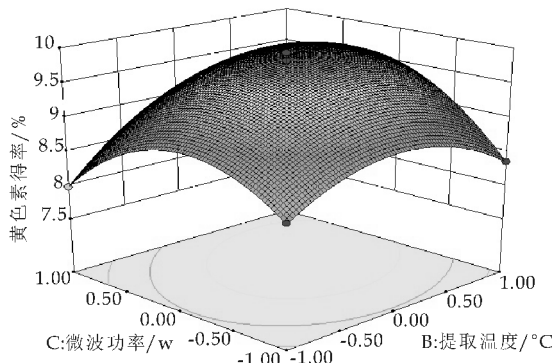


图 10 提取温度和微波功率对黄色素得率的影响

表 4 验证试验结果

	料液比 /(g/mL)	提取温度 /℃	微波功率 /W	色素得率 /%
单因素最优条件	1:30	50	360	9.86
理论响应面最优条件	1:37.6	55.9	457.2	10.12
实际响应面最优条件	1:38	56	457	10.08

根据实验具体情况,结合实际操作的可性,将最佳工艺确定为料液比(g/mL)1:38,提取温度56℃,微波功率457W,说明此模型可靠,结果具有一定的应用价值。

3 结论

通过单因素实验并结合 Box-Behnken 设计响

应曲面分析研究了冠突散囊菌菌丝体黄色素的工艺条件。利用 Design-Expert 8.05 软件对实验数据进行分析,得到了得率的回归方程 $Y = 9.79 + 0.47A + 0.30B + 0.12C + 0.39AB + 0.16AC + 0.33BC - 0.33A^2 - 0.55B^2 - 0.74C^2$,优化得到的提取方案为:料液比(g/mL)为 1:38,提取温度为 56℃,微波功率为 457W,模型预测结果为 10.12%。在该工艺条件下进行验证试验,得率达到 10.08%。

微波辅助提取冠突散囊菌黄色素缩短了提取时间,得率较高,试验结果有应用价值;响应面优化微波辅助提取工艺,对各因素的考察较为全面、系统,试验结果具有一定的应用价值;后期应对冠突散囊菌黄色素的纯化工艺进行深入研究,使试验结果更具有实际应用价值。

参考文献

[1] 云智勉,杜友珍,余琼红,等.天然多功能食用色素的研究进展[J].广东微量元素科学,2006,13(2):12-16.

[2] 齐祖同,孙曾美.茯砖茶中优势菌种的鉴定[J].真菌学报,1990,9(3):176-179.

[3] Xu A Q, Wang Y L, Wen J Y, et al. Fungal community associated with fermentation and storage of Fuzhuan bricktea[J]. International Journal of Food Microbiology, 2011, 146(1):14-22.

[4] 温琼英.茯砖茶中主要微生物的研究[J].茶叶通讯,1986,51(4):19-21.

[5] 丁婷,吕嘉桢.陕西茯砖茶中“金花”菌的生物学特性分析[J].食品工业,2012,34(1):104-106.

[6] 王志刚,童哲,程苏云.茯砖茶中霉菌含量和散囊菌鉴定及利弊分析[J].食品科学,1992,57(5):6-8.

[7] 余志勇.茯砖茶抗腹泻作用研究[D].长沙:湖南农业大学,2010.

[8] 熊昌云,屠幼英,欧阳梅,等.人工接种发酵茯砖茶降脂减肥作用研究[J].菌物学报,2011,30(2):349-354.

[9] 宋鲁彬.中国黑茶药理功能评价及活性物质研究[D].长沙:湖南农业大学,2008.

[10] 李玉婷,吕嘉桢.金花菌黄色素的稳定性及其抗氧化活性研究[J].微生物学通报,2013,40(11):2 030-2 036.

[11] 韩蓉,吕嘉桢.超声波作用对茯砖茶金花菌色素得率的影响[J].食品科学,2014,39(1):240-243.

[12] 张成,贾绍义.微波萃取技术及应用[J].化学工业与工程,2004,21(6):57-60.

[13] 温志英,张朝.响应面优化柑橘皮黄色素微波辅助提取工艺[J].中国农学通报,2011,27(4):350-355.

[14] 陈伟娜,吉东,王强,等.响应面优化微波辅助提取仙人掌果色素[J].食品工业,2014,35(3):63-66.

[15] 梁新丽,王春柳,王光发,等.响应曲面法优化微波辅助提取淫羊藿中淫羊藿苷工艺[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(1):11-15.

[16] 邓斌,王存娥,徐安武.微波辅助提取花生壳黄酮类化合物及其抗氧化性研究[J].中国油脂,2009,34(3):54-57.



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0127-05

八月瓜籽油的超声波辅助提取及其理化性质

杨 辉, 李朝阁

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以八月瓜籽为原料,采用超声波辅助手段提取油脂,实验考察料液比、超声处理时间、温度以及提取次数对出油率的影响,在单因素实验的基础上,通过正交试验优化提取工艺,结果表明,以石油醚作为提取溶剂,料液比 1:11(W/V),超声温度 60 ℃,超声时间 50 min,提取次数 3 次的条件下,出油率达到 37.40%;八月瓜籽油酸价、过氧化值指标均达到国家食用油脂指标要求,具有一定的应用开发前景.

关键词:八月瓜籽油; 超声辅助提取; 理化性质; 正交试验

中图分类号:TS225.1

文献标志码:A

Ultrasonic extraction and physicochemical properties of *Akebia trifoliata* seed oil

YANG Hui, LI Chao-ge

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

Abstract: The ultrasonic-aided extraction was utilized to isolate the oil from *Akebia trifoliata* seed. The factors affecting the yield of *Akebia trifoliata* seed oil, including the ratio of *Akebia trifoliata* seed to solvent, ultrasonic time and ultrasonic temperature were investigated. The extraction process was optimized by a orthogonal test based on the single factor experiments. The resultant optimal conditions are the ratio of *Akebia trifoliata* seed to solvent of 1:11 (W/V), the ultrasonic temperature 60 ℃, the ultrasonic time 50 min, extraction 3 times. Under these conditions, the yield of *Akebia trifoliata* seed oil could be 37.40%. The acid value and peroxide value of the *Akebia trifoliata* seed oil determined met the standards of the state standard of edible oils. So, it was very suitable for the development of a nutritional oil.

Key words: *Akebia trifoliata* seed oil; ultrasonic extraction; physicochemical property; orthogonal test

0 引言

八月瓜学名三叶木通(*Akebia Trifoliata*),因

其在阴历八月份成熟并沿腹线裂开,故俗称八月炸、羊开口等,主要分布在气候温和湿润,海拔 300 ~2 100 m 的荒野山坡和沟谷树林中,在中国的南

* 收稿日期:2015-09-26

基金项目:陕西科技大学学术带头人团队计划项目(2013XSD19)

作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:发酵工程和生物材料

部、长江流域以及西北地区都有生长^[1],其中在陕西安康地区、西安地区长安县、户县等地已有驯化种植,八月瓜果实营养丰富,富含矿物质、VC、有机酸、可溶性糖和人体必须的氨基酸等^[2],具有强身健体、延年益寿、养颜美容等神奇功效,被称为“保健果王”。八月瓜果实还可用于治疗小便赤涩、妇女闭经、乳汁不通等疾病,具有消除面部色斑和抗菌消炎等功能^[3,4]。

八月瓜果实味道鲜美,但其果实种籽较多,每果平均含籽 200 颗左右。目前对八月瓜籽成分已有研究。史卿等^[5]从八月瓜籽中分离出含 17 种氨基酸的蛋白质。八月瓜种籽中粗脂肪含量较高,是榨取食用油以及各种工业用油的原料^[6],其中油酸、亚油酸等含量更是丰富,作为一种富含不饱和脂肪酸的功能性油脂,八月瓜籽油集营养与保健于一体,具有很好的开发应用前景,随着八月瓜种植面积的不断扩大,八月瓜深加工和综合利用技术是八月瓜果业发展的瓶颈,但目前缺乏成熟的加工技术,在油脂提取方面研究较少,本研究的目的就是研究八月瓜籽油提取方法,提升八月瓜的深加工水平,为八月瓜果业健康发展,促进地方经济发展提供有利的技术支撑。

超声波辅助提取是一种新的提取分离技术,利用超声波对媒质所产生的独特的机械振动和空化作用,冲击破坏细胞壁,可增大溶剂进入提取物细胞的渗透性,加强传质过程。与传统的溶剂萃取、机械压榨法相比,具有收率高、生产时间较短、有效成分不被破坏等优点^[7],在油脂提取方面运用广泛,如超声波可以提取亚麻籽油、松子油、苹果籽油、葡萄籽油、葵花籽油^[8-12],在这方面的研究取得了一定的成果,而利用超声波技术提取八月瓜籽油的报道中,欧阳玉祝^[13]只是单纯的介绍在超声波辅助下不同溶剂对八月瓜籽油的脂肪酸成分的影响,而并未研究超声条件对八月瓜籽出油率和理化性质的影响。

本研究利用八月瓜籽为原料,采用超声波辅助法提取八月瓜籽油,研究超声条件对出油率的影响,确定最佳提取工艺,并对油脂的理化指标进行分析,以便对八月瓜的深加工和综合利用提供实验基础和技术依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

八月瓜籽(2014 年 9 月采购于陕西户县沙滩蜜种植合作社,烘干粉碎后过 40 目筛,备用)。石油

醚(60~90)、无水乙醇、丙酮、正己烷、碘化钾、冰乙酸等;均为国产分析纯,天津市天士力化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

KH-2200DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、数显恒温水浴锅(DK-S22 型,上海精密科学仪器有限公司)、旋转蒸发仪(REN52CS-1,上海亚荣生化仪器厂)、电子分析天平(赛多利斯仪器有限公司)、电热鼓风恒温干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 八月瓜籽主要成分测定

水分测定:参照 GB 5497-1985,干燥法;粗脂肪测定:参照 GB 50096-1986,索氏抽提法;粗蛋白测定:参照 GB 5511-1985,凯氏定氮法。

1.3.2 八月瓜籽油的超声提取

准确称取八月瓜籽粉末 10.00 g 于干净的锥形瓶中,加入定量的石油醚提取溶剂,设定超声时间和温度进行提取,超声结束后过滤分离掉残渣,旋转蒸发回收溶剂,得到八月瓜籽毛油,在 60 ℃下干燥至恒重,称重计算出油率,测定结果以两次测量的结果为平均值。出油率按以下公式计算:

$$y = m_1 / m_2 \times 100\%$$

式中: y 为出油率/%; m_1 为提取的八月瓜籽油质量/g; m_2 为八月瓜籽粉末的质量/g。

1.3.3 单因素实验

以石油醚(60~90)、正己烷、无水乙醇、丙酮作为提取溶剂,在料液比 1:8(W/V),超声温度 40 ℃,超声时间 30 min 的条件下进行萃取,以出油率、油脂品质、溶剂价格、沸点、溶剂毒性为综合考察指标,确定理想的提取溶剂。

确定最佳提取溶剂后,考察因素料液比、超声处理温度、超声处理时间以及提取次数对八月瓜籽出油率的影响,实验方案为:料液比为 1:3、1:5、1:7、1:9、1:11 和 1:13(W/V),超声处理温度为 20 ℃、30 ℃、40 ℃、50 ℃、60 ℃和 70 ℃,超声处理时间为 10、20、30、40、50 和 60 min,提取次数为 5 次,以八月瓜籽出油率为指标,确定各个因素的大致范围。

1.3.4 正交试验

在单因素实验的基础上,选取四因素三水平 $L_9(4^3)$ 正交试验对提取工艺进行优化,以出油率为指标。

1.3.5 八月瓜籽油理化性质测定方法

水分及挥发物:依据 GB/T 5528-2008 规定的方法;酸价:按照 GB/T 5530-2005 规定的方法;过氧化值:按照 GB/T 5538-2005 规定的方法;碘值:采用哈纳斯法;皂化值:采用 GB/T 5534-2008 规定的方法。

2 结果与讨论

2.1 成分分析

表 1 结果显示八月瓜籽中含有较高的油脂,其含量远超过大豆中油脂含量(18%~22%)^[14],有望成为食用油脂的优质原料。

表 1 八月瓜籽的主要成分分析

成分	水分	粗脂肪	粗蛋白
含量/%	6.95	38.12	35.50

2.2 提取溶剂的选择

油脂属非极性或极性小的物质,依据相似相容原理,提取溶剂应为非极性或极性较小的有机溶剂,溶剂的极性对油脂的提取率和特性有显著影响。表 2 为不同有机溶剂对八月瓜籽油提取质量的影响,结果表明极性最小的正己烷提取率最高,极性最高的乙醇提取率最低,符合相似相容规律,从提取的油脂品质考虑,正己烷、石油醚提取的油脂色泽浅、杂质少、澄清度高,而正己烷的毒性相对较高^[15]。综合各方面考虑选用石油醚(60~90)作为提取溶剂。

表 2 不同有机溶剂的比较

溶剂	正己烷	石油醚	无水乙醇	丙酮
出油率/%	34.00	31.80	25.4	28.36
油脂品质	较好	较好	一般	较差
价格/(元/瓶)	16	10	8	10
污染毒性	严重	一般	无	严重

2.3 超声波辅助提取八月瓜籽油工艺参数优化

2.3.1 料液比对八月瓜籽出油率的影响

料液比对八月瓜籽出油率的影响如图 1 所示,结果显示随着溶剂用量的不断增大,出油率不断提高,这是由于提取溶剂用量的增加间接降低了油的浓度,增加了溶剂与八月瓜籽细胞中油脂的浓度差,增加了传质推动力,提高了油脂在提取溶剂中的扩散速度,图 1 表明料液比为 1:11(W/V)较为适宜,继续增加溶剂用量,出油率趋向稳定,溶剂用量过大,会造成溶剂回收困难和生产成本增加。

2.3.2 超声处理温度对八月瓜籽出油率的影响

超声温度对八月瓜籽油出油率的影响如图 2 所示,结果显示随着温度的升高,八月瓜籽油的出油率逐步升高,这是由于细胞膜结构受高温变化,分子运动加剧,同时溶剂和油脂的粘度降低,传质

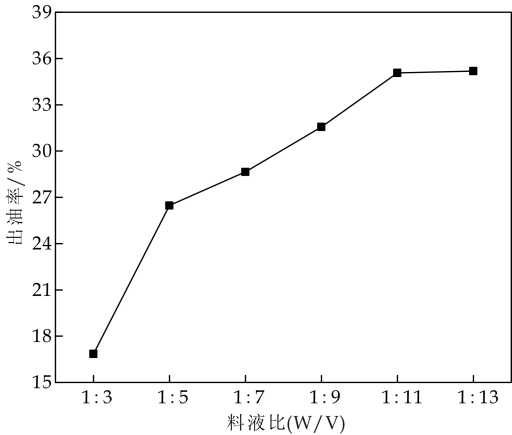


图 1 料液比对八月瓜籽出油率的影响

阻力小,从而使出油率升高,当温度增加到 70℃左右时,超声温度超过溶剂沸点,溶剂损耗加大,导致出油率下降,再者可能是温度过高致使八月瓜籽油脂分子的结构发生改变,随着时间的延长,可能造成油脂出油率下降,适宜的超声处理温度为 60℃。

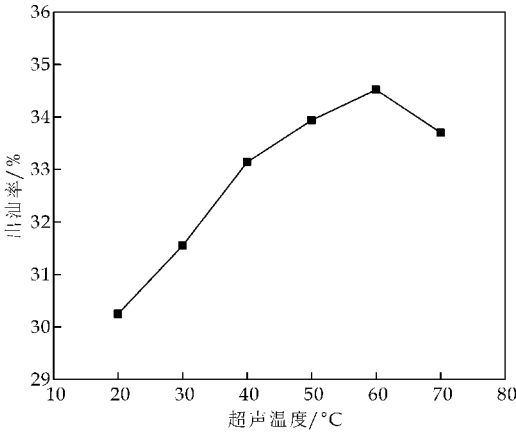


图 2 超声处理温度对八月瓜籽出油率的影响

2.3.3 超声处理时间对八月瓜籽出油率的影响

理论上分析,在萃取达到平衡的条件下,八月瓜籽油出油率最高,萃取平衡需要时间,因而萃取时间对八月瓜籽出油率有一定的影响。图 3 给出了超声处理时间对八月瓜籽油出油率的影响,结果显示随着时间的延长,八月瓜籽油的出油率出现先增长后略微下降的趋势,超声 40 min 后达到最大,即萃取接近平衡。有效浓度差是超声波辅助溶剂法提取油脂的主要推动力,在提取的初期,有效成分浓度差较大,随着油脂的不断溶出,溶剂中的油脂与八月瓜籽粉末中的油脂浓度差不断减小,达到平衡后,长时间作用下,由于提取溶剂的损耗挥发和对于油脂夹带作用,导致出油率有略微下降趋势,结果表明适宜的超声处理时间为 40 min。

2.3.4 提取次数对八月瓜籽出油率的影响

在油脂提取过程中,通过选择合适的料液比、提取时间、提取温度使单次出油率达到最大,然而溶解一旦达到平衡,油脂便难以溶出,单次的提取不能够将油脂完全溶出,在料液比 1 : 11、超声处理温度 60 ℃、超声时间 40 min 条件下,考察提取次数对八月瓜籽出油率的影响.由图 4 可知提取次数 1 次到 3 次时增幅较大,提取次数超过 3 次时出油率增长甚微,故适宜提取次数为 3 次.

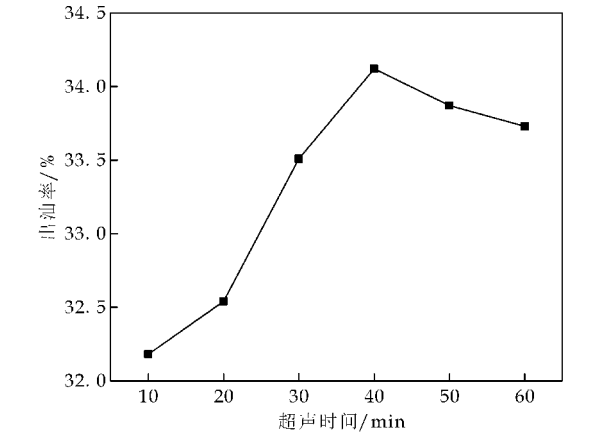


图 3 超声处理时间对八月瓜籽出油率的影响

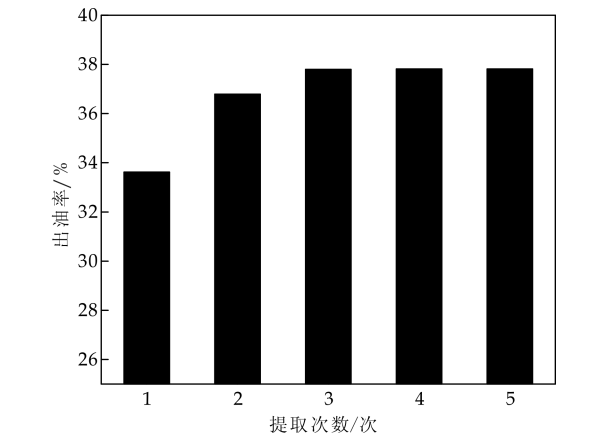


图 4 提取次数对八月瓜籽出油率的影响

2.3.5 正交试验结果

表 3 与表 4 为超声波辅助提取八月瓜籽油正交试验设计结果与方差分析表,结果表明提取次数(D)对八月瓜籽出油率影响达到显著水平,各因素的影响次序为 $D > A > C > B$,即提取次数>料液比>超声处理时间>超声处理温度,这个次序和根据极差 R 的直观判断是一致的,适宜提取工艺为 $A_2B_2C_3D_3$.

由于此实验组合未在正交试验表中出现,补充做验证性试验,以石油醚作为提取溶剂,固定料液比 1 : 11(W/V),超声温度 60 ℃,超声时间为 50 min,提取次数 3 次,出油品质较好,油脂色泽橙

黄,出油率为 37.40%,油脂提取率达到 98.11%.

表 3 八月瓜籽油提取正交试验设计及结果

试验号	因素				出油率/%
	A 料液比(W/V)	B 温度/℃	C 时间/min	D 提取次数/次	
1	1(1 : 9)	1(55)	1(30)	1	31.53
2	1(1 : 9)	2(60)	2(40)	2	36.25
3	1(1 : 9)	3(65)	3(50)	3	37.10
4	2(1 : 11)	1(55)	2(40)	3	37.49
5	2(1 : 11)	2(60)	3(50)	1	34.27
6	2(1 : 11)	3(65)	1(30)	2	36.56
7	3(1 : 13)	1(55)	3(50)	2	36.78
8	3(1 : 13)	2(60)	1(30)	3	37.24
9	3(1 : 13)	3(65)	2(40)	1	33.05
k_1	34.93	35.27	35.11	32.95	
k_2	36.10	35.92	35.60	36.53	
k_3	35.69	35.54	36.02	37.25	
R	1.18	0.65	0.91	4.30	

表 4 方差分析表

方差来源	偏差平方和	自由度	F	$F_{0.05}$ 临界值	显著性
A	2.15	2	3.31	19.00	
B	0.65	2	1.00	19.00	
C	1.25	2	1.19	19.00	
D	32.29	2	48.28	19.00	*
误差	0.65	2			

2.4 八月瓜籽油理化指标

八月瓜籽油的理化性质如表 5 所示,八月瓜籽油色泽呈橙黄色,与四级浸出成品葵花籽油国家标准比较,酸值和过氧化值低,油脂氧化程度低,性质比较稳定,容易保存,是一种品质较好的植物油脂,达到国家标准,碘值含量偏低,说明油脂是一种不干性油脂,皂化值含量稍微偏高,表明油脂中脂肪酸分子量小,如果食用更容易被人体吸收.

表 5 八月瓜籽油理化性质及国标值^[16]

指标	八月瓜籽油	国家标准
色泽	橙黄	—
水分及挥发/%	0.17	≤ 0.20
酸价/(mg/g)	2.93	≤ 3
过氧化值/(m mol/kg)	5.22	≤ 7.5
碘值/(g/100 g)	67.4	≤ 141
皂化值/(mg/g)	197.20	188~194

3 结论

(1)以石油醚(60~90)作为提取溶剂,超声波为辅助提取手段能够实现八月瓜籽油的分离提取,通过正交试验对工艺进行优化,得到的提取工艺参数为:料液比 1 : 11(W/V)、超声温度 60 ℃、超声时间 50 min,提取次数 3 次,在此条件下,八月瓜籽油的出油率可达 37.40%,对油脂的萃取率为 98.11%.

(2)八月瓜籽油色泽呈橙黄色,有特殊香味,酸值、过氧化值等各项理化性质符合国家食用油脂标

准,具有一定的开发价值.

参考文献

[1] 彭涤非,王中炎. 三叶木通种子脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 植物资源与环境学报,2006,15(4):71-72.
[2] 汪国龙,范 玉,刘庆银,等. 八月瓜果实主要营养成分含量测定[J]. 湖北农机化,2008,30(5):35.
[3] 刘桂艳,王 晔,马双成,等. 木通属植物木通化学成分及药理活性研究概况[J]. 中国药学杂志,2004,39(5):330-332.
[4] 马玉华,王 荔. 三叶木通特性研究进展[J]. 江西农业学报,2001,23(5):71-73.
[5] 史 卿,杜研学,赵 强,等. 白木通籽分离蛋白的理化与功能性研究[J]. 食品工业科技,2012,33(23):76-80.
[6] 庞发虎,赵旗峰,张俊民,等. 一种值得开发的野生果树-三叶木通[J]. 山西果树,2002(3):9.
[7] 杜双奎,于修烛,王青林,等. 超声波辅助提取亚麻籽油的研究[J]. 中国粮油学报,2009,24(4):70-74.

[8] 李林强,李建科,刘迎利. 超声波处理提取华山松籽油的研究[J]. 西北农林科技大学学报,2003,31(5):115-117.
[9] 罗仓学,王 旭,韩五刚. 超声波辅助提取苹果籽油的研究[J]. 食品与发酵工业,2006,32(3):103-105.
[10] 武 瑜. 葡萄籽油的超声辅助提取及理化性质研究[D]. 陕西:西北农林科技大学,2012.
[11] 韩军岐,张有林,陈 雷. 葵花籽油的超声波提取及抗氧化研究[J]. 食品工业科技,2005,26(1):52-54.
[12] 周 倩,范成钢,聂 芸,等. 超声波辅助提取油茶籽油工艺条件研究[J]. 中国粮油学报,2011,26(5):61-65.
[13] 欧阳玉祝,李 勇,吴道宏,等. 八月瓜籽中脂肪酸的超声提取及 GC-MS 分析[J]. 食品科学,2010,31(20):322-324.
[14] 杨 柳,江连洲,李 杨,等. 超声波辅助水酶法提取大豆油的研究[J]. 中国油脂,2009,34(12):10-13.
[15] 黄先青,李来玉. 正己烷的毒理学研究概况[J]. 职业与健康,2003,19(1):11-12.
[16] GB/T 10464. 葵花籽油国家标准[S].

(上接第 120 页)

参考文献

[1] 姜瞻梅,霍贵成. 不同食物来源的 ACE 抑制肽的研究现状[J]. 食品研究与开发,2003,24(1):27-29.
[2] 王 莉,徐怀德,贺学林,等. 碱性蛋白酶酶解魔芋飞粉制备 ACE 抑制肽研究[J]. 中国食品学报,2010,10(1):43-46.
[3] Cherney D Z, Scholey J W, Jiang S, et al. The effect of direct renin inhibition alone and in combination with ACE inhibition on endothelial function, arterial stiffness, and renal function in type 1 diabetes[J]. Diabetes Care, 2012, 35(11):2 324-2 330.
[4] 何 荣. 菜籽蛋白源肾素和 ACE 双重抑制肽的制备及其抑制机制研究[D]. 无锡:江南大学,2013.
[5] Li Liu, Jinao Duan, Yuping Tang, et al. Taoren-Honghua herb pair and its main components promoting blood circulation through influencing on hemorheology, plasma coagulation and platelet aggregation[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2012, 139(2):381-387.
[6] 江苏新医学院《中药大辞典》编写组. 中药大辞典[M]. 上海:上海人民出版社,1977.
[7] 刘 英,李雅杰,杨 红,等. 桃仁蛋白的单剂量及重复给药毒性试验[J]. 辽宁中医杂志,2008,35(7):1 076-1 077.
[8] 刘 云,刘通讯. 桃仁蛋白的提取及性质研究[J]. 现代食

品科技,2010,26(8):860-863.
[9] 赵 敏,周 欢,姜钟丽,等. 桃仁蛋白的提取及功能性研究[J]. 农产品加工,2014(7):42-44.
[10] 李静娟,易建华,朱振宝. 响应面法优化桃仁蛋白提取工艺[J]. 中国油脂,2010,35(12):20-23.
[11] 朱振宝,周慧江,易建华,等. 响应面法优化核桃 ACE 抑制肽的制备工艺研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2012,30(5):67-72.
[12] 周慧江. 核桃蛋白源 ACE 抑制剂肽的酶法制备及分离、纯化[D]. 西安:陕西科技大学,2013.
[13] 朱振宝. 杏仁蛋白源 ACE 抑制肽制备及其降血压功能研究[D]. 西安:陕西师范大学,2010.
[14] Rong He, Sunday A. Malomo, et al. Purification and hypotensive activity of rapeseed protein-derived renin and angiotensin converting enzyme inhibitory peptides[J]. Journal of Functional Foods, 2013, 5(2):781-789.
[15] 李建杰,荣瑞芬. 碱性蛋白酶对核桃蛋白水解条件的优化研究[J]. 中国食品学报,2011,11(2):129-135.
[16] Guo Y X, Pan D D, Masaru T K. Optimisation of hydrolysis conditions for the production of the angiotensin-I-converting enzyme (ACE) inhibitory peptides from whey protein using response surface methodology[J]. Food Chem, 2009, 114(1):328-333.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0132-06

影响乳酸菌液芯微囊发酵性能 的制备工艺条件研究

贺小贤, 宇文亚焕, 尹 宁, 魏洁茹, 胡 瑾

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了获得适用于发酵生产 Nisin 的海藻酸钠(A)-壳聚糖(C)-海藻酸钠(A)乳链球菌 6032 的液芯微囊,以其发酵液吸光度值 OD_{600} 、Nisin 的效价为综合指标,探讨了影响 ACA 乳链球菌 6032 液芯微囊发酵性能的制备工艺条件.在单因素实验的基础上采用 Box-Behnken 模型响应面设计,建立了乳酸菌 ACA 液芯微囊制备的三元二次回归模型,并确定了其制备因素的最佳水平值为壳聚糖溶解时间 2 h、搅拌速度 236 r/min、制备温度 33.7℃、滴加速度 4.9 mL/min.将此条件下制得的乳酸菌 ACA 液芯微囊发酵生产 Nisin,吸光度值 OD_{600} 为 0.181, Nisin 效价为 5 242 IU/mL,该结果与模型预测值拟合良好,说明响应面分析法优化该实验是有效的.

关键词:制备工艺条件; 发酵性能; ACA 乳酸菌液芯微囊

中图分类号:TQ920.1 **文献标志码:**A

The liquid core microcapsules preparation conditions affect on *Lactobacillus* fermentation

HE Xiao-xian, YUWEN Ya-huan, YIN Ning, WEI Jie-ru, HU Jin

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

Abstract:In order to obtain the ACA liquid core microcapsules of *lactococcus lactis* 6032 for Nisin fermentation,absorbance value of OD_{600} and titer unit of Nisin in the broth as comprehensive indicators,the liquid core microcapsules preparation conditions affect on fermentation of *Lactobacillus* was discussed. Based on one-factor experimental design,the quadratic model was founded by the Box-Behnken response surface model. The optimal value of each preparation condition were chitosan dissolution time 2 h,stirring speed 236 r/min,temperature 33.7℃,dropping rate 4.9 mL/min. Under these conditions,the absorbance value of OD_{600} was 0.181 and the titer unit of Nisin was 5 242 IU/mL,which is consistent with the predicted value. These showed that it is effective for optimizing preparation conditions by response surface methodology.

Key words:preparation conditions; fermentation; ACA liquid core microcapsules of *Lactobacillus*

* 收稿日期:2015-10-20

基金项目:国家自然科学基金青年项目(31301059);陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(14JK1089)

作者简介:贺小贤(1962—),女,陕西西安人,教授,研究方向:发酵工程、生物化工

0 引言

乳链菌肽(Nisin)亦称乳链球菌素或尼生素,是乳酸链球菌产生的一类初级代谢产物,由 34 个氨基酸组成的疏水性、小分子多肽化合物^[1],对革兰氏阳性菌和芽孢杆菌具有很强的抑菌作用,是食品、药物管理局和世界卫生组织允许商业化生产的食品添加剂^[2],且已被用于医药卫生行业。

近年来,为解决乳酸菌游离发酵过程中存在的菌体细胞无法重复利用和 Nisin 产率低下等问题,许多学者对利用细胞微胶囊技术^[3,4]发酵生产 Nisin 进行了研究。

Kordikanlioglu B 等^[5]和 Simsek O 等^[6]通过构建新的乳酸菌菌株(PLAC7),增强了其与几丁质的结合力,提高了几丁质乳酸菌微囊的稳定性,实现了连续发酵生产 Nisin。王永华等^[7]用卡拉胶包埋乳酸菌发酵生产 Nisin,得出微囊破损率较高,Nisin 效价低于游离水平,但持续稳定发酵的时间较长;焦中等^[8]采用柱式填充床反应器发酵虽可减少微囊破损,但 Nisin 效价低于摇床发酵;郭凯敏^[9]研究表明菌体生长及发酵液 Nisin 效价最大的时间比游离细胞大约延迟 2 h。

付颖丽等^[10]得出制备的海藻酸钠(A)-壳聚糖(C)-海藻酸钠(A)-*E. Coli* 微囊,在培养时利于菌体细胞的生长和代谢;朱敏莉等^[11]不仅确定了 ACA 液芯微囊的最佳制备工艺条件即各种材料的浓度、pH、各步反应时间,而且也确定了膜强度的显著影响因子是壳聚糖,并证实了其能更好的培养酿酒酵母和大肠杆菌。

相对于酿酒酵母产生的乙醇,乳酸菌代谢产物 Nisin 的分子量更大,ACA 乳酸菌液芯微囊生产 Nisin 需要进一步研究。但从制备工艺条件中壳聚糖溶解时间、制备温度、滴加速度、搅拌速度四个因素对 ACA 乳酸菌液芯微囊发酵生产 Nisin 性能的研究鲜有报道,为了获得适于持续发酵生产 Nisin 的 ACA 乳链球菌 6032 液芯微囊,本文采用响应面法对其制备条件进行了优化研究。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

乳链球菌(*Lactococcus lactis*) 6032,陕西科技大学食品与生物工程学院 416 实验室保藏。

金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),陕西科技大学食品与生物工程学院 416 实验室保藏。壳聚糖(DD ≥ 80%~95% 80 目 AR Japan);海藻

酸钠(AR 国药集团);无水氯化钙(粒)(AR 天津市天力);柠檬酸钠(AR 天津市天大);冰乙酸(AR 天津市耀华);紫外可见分光光度计(UV-1800,MAPADA);电动搅拌器(D-2000Y,天津市华兴科技)。

1.2 实验方法

1.2.1 挤压法制备乳酸菌 ACA 液芯微囊

将已活化的嗜热乳酸链球菌(6032)按 5% 的接种量接于 CM 种子培养基中,在 37 °C 培养 18 h,离心(4 500 r,10 min)收集菌泥^[12],用生理盐水调整浓度至 $3.0 \sim 6.0 \times 10^9$ cfu/mL。将一定温度的海藻酸钠溶液(10 g/L)与乳酸菌 10:1 均匀混合,用一次性 5 mL 注射器以一定速度滴加到 2% CaCl₂ 搅拌溶液中,固化 2 h 形成海藻酸钙凝胶珠。用生理盐水冲洗后,将其置于壳聚糖搅拌溶液(5.5 g/L,pH5.5)中,30 min 缓慢成膜,制成海藻酸钙-壳聚糖胶囊,再用 0.05% 海藻酸钠溶液覆膜 30 min 制得海藻酸钠(A)-壳聚糖(C)-海藻酸钙固芯微胶囊,最后用柠檬酸钠溶液(pH5.5,5%)液化 15 min,最终制成乳酸菌 ACA 液芯微囊。

1.2.2 乳酸菌 ACA 液芯微囊发酵及评价

利用上述制备的乳酸菌 ACA 液芯微囊,在蔗糖替代葡萄糖的 MRS 培养基^[13]中发酵生产 Nisin^[14]。将发酵结束后的发酵液稀释 2 倍,与同一发酵条件下的空白培养基对照,在 600 nm 处测量吸光度值。将发酵液调 pH 至 2.5,采用琼脂扩散法^[15]对 Nisin 的抑菌效价进行测定。

1.2.3 单因素实验设计

以壳聚糖溶解时间、制备温度、滴加速度、搅拌速度,进行单次单因素实验,每个水平重复 3 次取其平均值,分析各因素对乳酸菌 ACA 液芯微囊制备及发酵生产 Nisin 的影响。

1.2.4 响应面法实验设计

根据单因素实验的结果,在壳聚糖溶解 2 h 时,通过 Design-Expert 软件采用 3 因素 3 水平的 Box-Behnken 模型响应面设计,考察了搅拌速度、制备温度、滴加速度 3 个单因素及其交互作用对实验结果的影响。

2 结果与讨论

2.1 不同单因素对微囊发酵性能的影响

2.1.1 壳聚糖溶解时间对微胶囊发酵性能的影响

壳聚糖溶液中的 NH₃⁺ 与海藻酸钠中的 COO⁻ 通过正、负电荷作用形成 ACA 液芯微囊

膜。壳聚糖溶解时间对其溶解和降解都有一定的影响。溶解时间短,无法提供大量的 NH_3^+ ,成膜较差;溶解时间长,壳聚糖降解大,分子量减小,虽易成膜,但其热稳定性减弱,破坏程度更大,微囊稳定性差。为了确定最适溶解时间,设计了不同溶解时间进行实验,实验结果如图 1 所示。

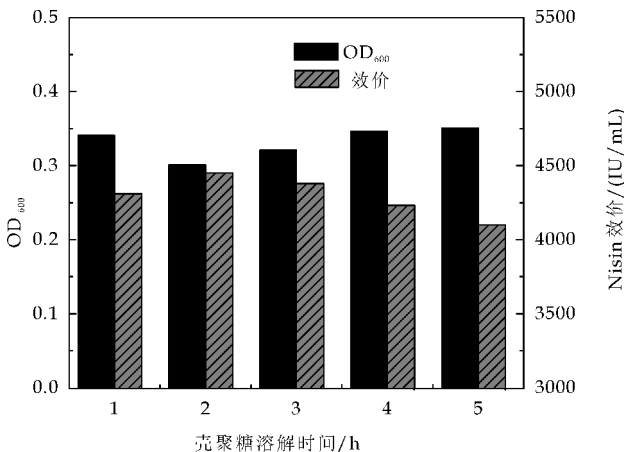


图 1 壳聚糖溶解时间对微胶囊发酵性能的影响

由图 1 得出,在壳聚糖溶解时间 2 h 时,吸光度值 OD_{600} 最小值为 0.301, Nisin 效价最大值为 4 980 IU/mL;在溶解时间 5 h 时,吸光度值 OD_{600} 最大值为 0.351, Nisin 效价最小值为 4 600 IU/mL,其数值相差不大。可能是随壳聚糖溶解时间延长,提供了大量 NH_3^+ 和分子量较小的壳聚糖,增加了膜厚度;但其热稳定性减弱,更易被破坏,微囊膜的稳定性变差。两者作用相互抵消,对微囊发酵性能有影响。响应面设计不考虑溶解时间的影响,故选择 2 h 为最佳溶解时间。

2.1.2 制备温度对微胶囊发酵性能的影响

制备温度不但通过改变壳聚糖和海藻酸钠分子的结构、粘度与运动性能等来影响着微囊的性能,也影响着乳酸菌的存活率,所以制备温度对微囊发酵性能有一定的影响。考察了不同制备温度对微囊发酵性能的影响,实验结果如图 2 所示。

图 2 显示,在 34 °C 之前,随着制备温度的增大,吸光度值 OD_{600} 持续降低, Nisin 效价不断增大,在 34 °C 时,吸光度值 OD_{600} 降到最小, Nisin 效价达到最大。可能是随着温度升高,海藻酸钠和壳聚糖分子粘度降低,分子运动加快,促进其溶解和降解为小分子,利于成膜,增加了膜的厚度;热稳定性减弱使其结构破坏,但微囊稳定性整体提高,破坏率降低。在 34 °C 时细胞游离数目最少,且菌体细胞存活率最高,利于囊内细胞持续发酵生产 Nisin。

2.1.3 滴加速度对微胶囊发酵性能的影响

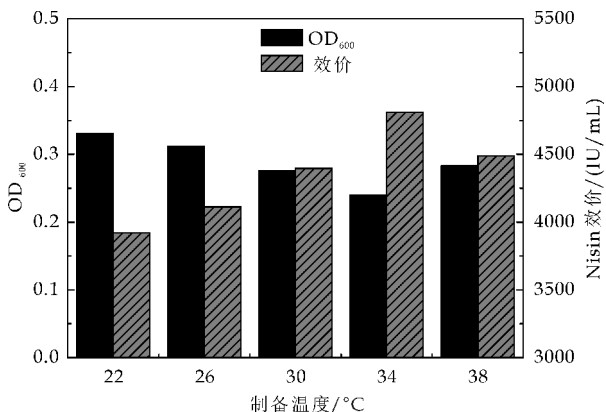


图 2 制备温度对微胶囊发酵性能的影响

在往 CaCl_2 溶液中滴加海藻酸钠时,滴加速度对微囊大小影响显著。滴加速度慢微囊大,内扩散阻力大,不利于传质;滴加速度快微囊小,其比表面积大,传质速度快,频次高,微囊易受损。设计不同滴加速度实验,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,在滴加速度为 5 mL/min 时, Nisin 效价达到最高,而吸光度值 OD_{600} 并不是最低,可能是此条件下制得的微囊大小、比表面积适宜,益于营养物和产物 Nisin 传质扩散,能够为囊内细胞及时供给营养和解除产物抑制,利于 Nisin 生成,但同时传质频率、次数的加快也造成微囊破损较大,细胞游离数较多。

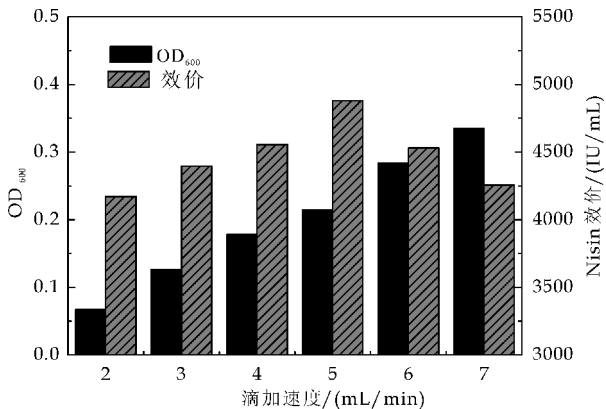


图 3 滴加速度对微胶囊发酵性能的影响

2.1.4 机械搅拌速度对微胶囊发酵性能的影响

在乳酸菌 ACA 液芯微囊的制备过程中,搅拌速度主要是通过改变流体的雷诺数,影响微囊所受的切变力。搅拌速度不同时,微囊所受的主要作用力不同。搅拌速度慢,微囊在流体中主要受粘性力作用,成形不规则,膜厚度及均匀性较差;搅拌速度快,流体惯性力对其影响显著,会直接使微囊破损。为此设计如下实验,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,在搅拌速度为 250 r/min 时,吸光度值 OD_{600} 最小, Nisin 效价最大。此后,随

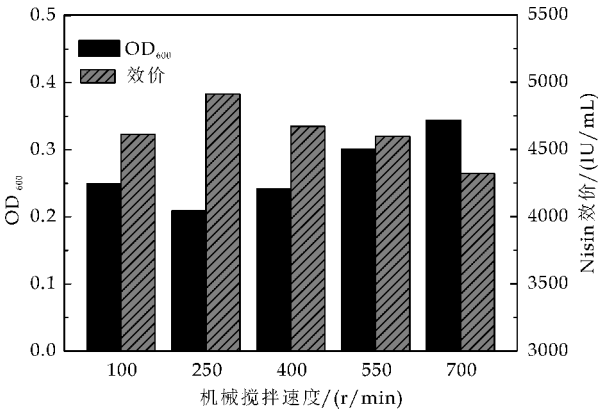


图 4 搅拌速度对微胶囊发酵性能的影响

着机械搅拌速度不断增大,吸光度值 OD₆₀₀ 一直增大,而 Nisin 效价持续降低,可能是流体的惯性力太大使微囊破损严重,细胞游离数目增多,受环境干扰,细胞活性减少,不利于发酵生产.

2.2 响应面模型的建立以及验证实验

2.2.1 三元二次回归模型的建立

响应值 R_1 (OD₆₀₀) 分析方案及实验结果如表 1 所示,方差分析如表 2 所示.对表 1 中 R_1 的数据进行方差分析后得到模型的二次回归方程为 $R_1 = 7.32 - 3.15E-003 * A - 0.26 * B - 0.94 * C + 3.00000E-005 * A * B + 1.88E-004 * A * C - 1.25E-003 * B * C + 2.78E-006 * A^2 + 3.73E-003 * B^2 + 0.097 * C^2$.由表 2 可知,该回归模型极显著 ($p < 0.000 1$),失拟项 ($p = 0.105 1 > 0.05$) 不显著,同时该模型的回归系数 (R^2) 为 0.998 5,说明拟合程度很高,能很好反应响应值 R_1 (OD₆₀₀) 的变化.此外,除交互项 BC 不显著外,一次项 A、B、C,交互项 AB、AC,二次项 A^2 、 B^2 和 C^2 都极显著.

表 1 响应面实验设计及结果

编号	A-搅拌速度/(r/min)	B-制备温度/℃	C-滴加速度/(mL/min)	OD ₆₀₀	效价/(IU/mL)
1	400	34	4	0.302	4 532
2	250	30	4	0.321	4 312
3	100	38	5	0.232	4 632
4	100	30	5	0.308	4 621
5	250	30	6	0.402	4 213
6	400	34	6	0.434	4 238
7	100	30	4	0.304	4 532
8	250	34	5	0.182	5 230
9	400	38	5	0.335	4 120
10	250	34	5	0.179	5 290
11	100	34	6	0.323	4 300
12	400	30	5	0.339	4 920
13	250	34	5	0.183	5 200
14	250	38	6	0.345	3 980
15	250	38	4	0.284	4 100

表 2 响应值 1 回归分析结果统计

方差来源	平方和	df	均方	F 值	P 值
Model	0.081	9	9.02E-03	371.31	<0.000 1
A-搅拌速度	7.38E-03	1	7.38E-03	303.96	<0.000 1
B-制备温度	3.79E-03	1	3.79E-03	155.85	<0.000 1
C-滴加速度	0.011	1	0.011	441.91	<0.000 1
AB	1.30E-03	1	1.30E-03	53.37	0.000 8
AC	3.19E-03	1	3.19E-03	131.46	<0.000 1
BC	1.00E-04	1	1.00E-04	4.12	0.098 2
A ²	0.014	1	0.014	593.16	<0.000 1
B ²	0.013	1	0.013	542.08	<0.000 1
C ²	0.035	1	0.035	1 429.42	<0.000 1
残差	1.21E-04	5	2.43E-05		
失拟项	1.13E-04	3	3.76E-05	8.67	0.105 1
纯误差	8.67E-06	2	4.33E-06		
总误差	0.081	14			
R ²	R _{adj} ² = 0.998 5 0.995 8				

响应值 R_2 (Nisin 效价) 分析方案及实验结果和方差分析如表 1 和表 3 所示.由表 3 可知,该模型回归显著 (p 值为 0.000 3),失拟项不显著,检验值为 0.181 4 ($p > 0.05$),且该模型 $R_2 = 0.987 2$, $R_{Adj}^2 = 0.964 1$,说明此模型与实际实验拟合较好,使用回归方程代替实验点进行分析是可行的.回归方程为 $R_2 = 16.42 * A + 1 998.98 * B + 6 284.83 * C - 0.34 * A * B - 0.10 * A * C - 1.31 * B * C - 9.28E-003 * A^2 - 28.63 * B^2 - 630.75 * C^2 - 45 589.65$.方差分析结果中,一次项 B 和 C 的 $p < 0.05$,对 Nisin 效价影响都显著,且 B 的影响更显著,交互项 AB 显著 ($p < 0.05$),平方项中 3 个因素都显著,因此各具体实验因子对响应值 R_2 影响不是简单的线性关系.

表 3 响应值 2 回归分析结果统计

方差来源	平方和	df	均方	F 值	P 值
Model	2.59E+06	9	2.88E+05	42.8	0.000 3
A-搅拌速度	9 453.13	1	9 453.13	1.41	0.289
B-制备温度	1.90E+05	1	1.90E+05	28.31	0.003 1
C-滴加速度	69 378.13	1	69 378.13	10.32	0.023 7
AB	1.64E+05	1	1.64E+05	24.45	0.004 3
AC	961	1	961	0.14	0.720 9
BC	110.25	1	110.25	0.016	0.903 1
A ²	1.61E+05	1	1.61E+05	23.93	0.004 5
B ²	7.75E+05	1	7.75E+05	115.18	0.000 1
C ²	1.47E+06	1	1.47E+06	218.45	<0.000 1
残差	33 623.25	5	6 724.65		

续表 3

方差来源	平方和	df	均方	F 值	P 值
失拟项	29 423.25	3	9 807.75	4.67	0.1814
纯误差	4 200	2	2100		
总误差	2.62E+06	14			
$R^2 =$	$R^2_{adj} =$				
0.987 2	0.964 1				

2.2.2 因素间的交互作用

图 5~7 直观地给出了各个因子交互作用对 R_1 值的响应面 3D 和等值线分析图。从响应面的最低点和等值线可以看出,在所选的范围内存在极值,既是响应面的最低点,同时也是等值线最小椭圆的中心点。由响应面的倾斜度可以看出各因素间交互影响大小依次为: $AC > AB > BC$ 。

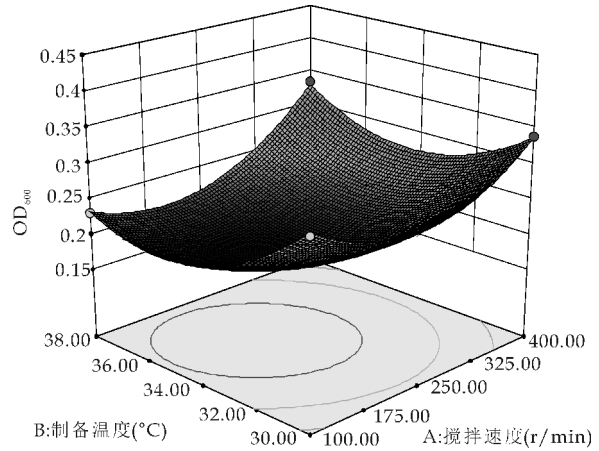


图 5 A 和 B 交互效应对细胞
游离数 OD_{600} 的影响

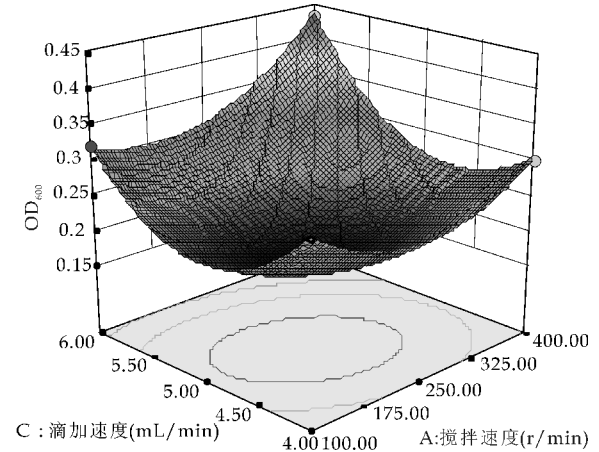


图 6 A 和 C 交互效应对细胞
游离数 OD_{600} 的影响

响应值 R_2 (Nisin 效价) 的响应面和等高线图 8~10 所示,经比较可以看出,图 8 中响应面图坡度倾斜度较大,表明 A 与 B 交互作用较大。

对响应面结果利用软件进行最优化分析,得出

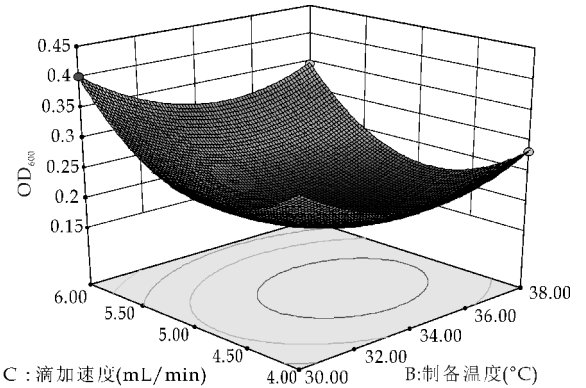


图 7 B 和 C 交互效应对细胞
游离数 OD_{600} 的影响

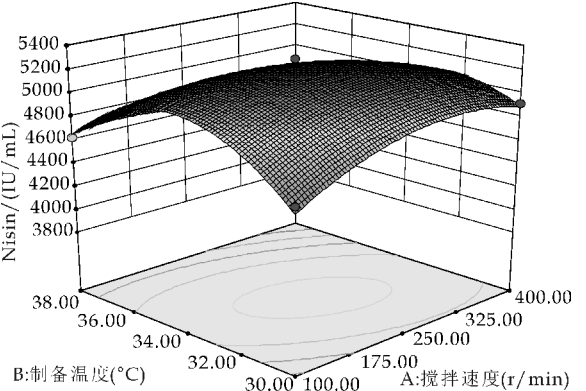


图 8 A 和 B 交互效应对微囊发酵液
Nisin 效价的影响

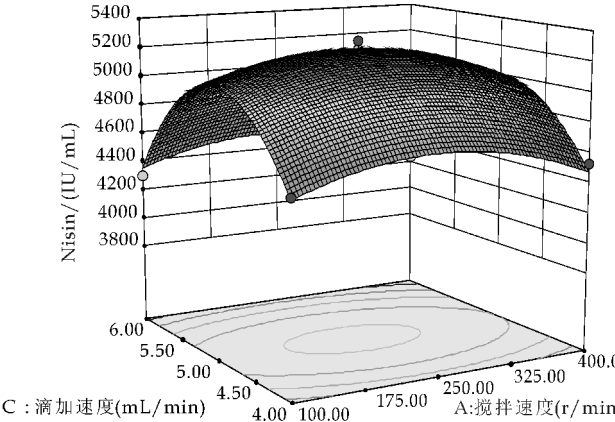


图 9 A 和 C 交互效应对微囊发酵
Nisin 效价的影响

回归模型的 Nisin 效价的最大估计值为 5 252.4 IU/mL,吸光度值 OD_{600} 为 0.179,相应的制备条件为搅拌速度 235.63 r/min、制备温度 33.67 °C、滴加速度 4.9 mL/min。考虑实际操作将上述条件修正为搅拌速度 236 r/min、制备温度 33.7 °C、滴加速度 4.9 mL/min。在修正后条件下,壳聚糖溶解 2 h 所制得的乳酸菌 ACA 液芯微囊发酵生产 Nisin,进行 3 次平行验证试验,Nisin 效价为 5 242 IU/

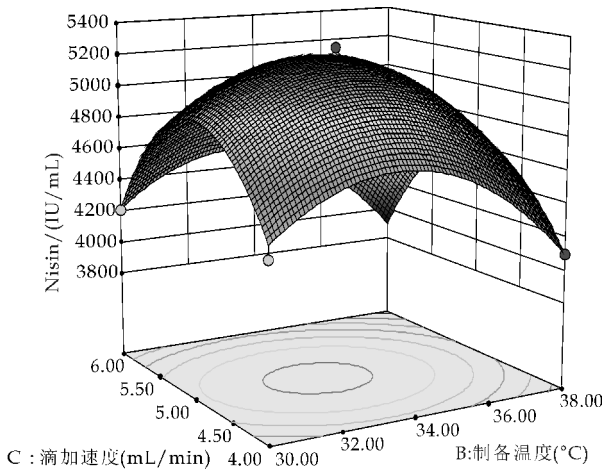


图 10 B 和 C 交互效应对微囊发酵 Nisin 效价的影响

mL,吸光度值 OD_{600} 为 0.182,与理论预测值相比,其相对偏差为分别 0.20%和 2.2%,说明响应面拟合所估计的实验结果可靠.

3 结论

(1)影响 ACA 乳酸菌液芯微囊发酵性能的制备条件,单因素实验结果为壳聚糖溶解时间 2 h、搅拌速度 250 r/min、制备温度 34 °C、滴加速度 5.0 mL/min;

(2)响应面优化结果分析表明,搅拌速度、制备温度、滴加速度对吸光度值 OD_{600} 影响均显著;各因素对 Nisin 效价影响的大小依次为:制备温度>滴加速度>搅拌速度.

(3)响应面法优化的最优制备条件为搅拌速度 236 r/min、制备温度 33.7 °C、滴加速度 4.9 mL/min.在此条件下制得的 ACA 乳酸菌液芯微囊进行发酵生产时,Nisin 效价为 5 242 IU/mL,吸光度值 OD_{600} 为 0.182.

参考文献

[1] Friedrich C L, Moyles D, Beveridge T J, et al. Antibacterial action of structural lydcerse cationic peptides on gram-postive bacteria[J]. Anti-microb Agents Chemother, 2000

(44):2 086-2 092.
[2] Delves Broughton J. Nisin and its uses as a food preservative[J]. Food Technology, 1999, 44(3):100-117.
[3] A Santillo, M Albenzio, A Bevilacqua, et al. Encapsulation of bacteria in lambrennet paste; Effects on the quality of pecorino cheese[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 95(7):3 489-3 500.
[4] 许时婴, 张晓鸣, 夏书芹, 等. 微胶囊技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:188-189.
[5] Burcu Kordikanlioglu, Omer Simsek. Continuous nisin production of *Lactococcus Lactis* immobilized with surface displayed chitin binding domain on chitin[J]. New Biotechnology, 2012, 29(S1):128.
[6] Simsek Omer, Sabanoglu Seba, Con Ahmet Hilmi, et al. Immobilization of nisin producer *Lactococcus Lactis* strains to chitin with surface-displayed chitin-dinding domain[J]. Applied Microbiology and Bitechology, 2013, 97(10):4 577-4 587.
[7] 王永华, 杨 博, 姚汝华, 等. 固定化活细胞发酵生产乳链菌肽[J]. 中国乳品工业, 2001, 29(2):7-9.
[8] 焦中高, 任平国, 徐启宏, 等. 固定化乳酸乳球菌 DL-203 发酵生产 Nisin 的研究[J]. 食品工业科技, 2005, 26(10):148-153.
[9] 郭凯敏. 发酵泡沫分离耦合生产乳链菌肽的工艺研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2013.
[10] 付颖丽, 雄 鹰, 刘袖洞, 等. 海藻酸钠/壳聚糖微胶囊固定大肠杆菌的研究[J]. 生物工程学报, 2002, 18(2):239-241
[11] 朱敏莉, 薛伟明, 赵彬然, 等. ACA 液芯微胶囊制备工艺研究[J]. 化工进展, 2010, 29(1):124-129.
[12] 郝 莹, 王卫卫, 马 齐, 等. 冻干乳酸双歧杆菌微胶囊的制备及存活性能研究[J]. 食品科学, 2009, 30(9):163-166.
[13] Leroy F, Vuyst L. Lactic acid bacteria as functional starter cultu-res for the food fermentation industry [J]. Trends in Food Technology, 2004, 15(2):67-78.
[14] 贺小贤, 郑茂奎, 刘 欢, 等. 响应面法优化 Nisin 发酵的培养条件[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(6):119-123, 133.
[15] Zhang G Z, Chen L H, Yang T Y. Optimization of determination of Nisin by agar diffusion method[J]. Food Science, 2007, 28(3):176-178.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0138-04

运动发酵单胞菌的筛选与鉴定

龚国利, 史政豪, 张 甜, 魏选明

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:经过筛选,从土壤中获得一株可利用葡萄糖产乙醇的菌株(ZM607),通过对该菌的形态特征观察以及 16SrDNA 序列比对分析发现,将该菌初步鉴定为运动发酵单胞菌,并对该菌发酵葡萄糖产乙醇的发酵条件进行优化.结果表明:在静置、初始 pH 6.5、发酵温度 30 ℃、接种量 5%等条件下,发酵 48 h 乙醇的产量达到 45.12 g/L,乙醇得率是其理论值的 73.01%.

关键词:运动发酵单胞菌;乙醇;16srDNA;发酵

中图分类号:Q939 **文献标志码:**A

Isolation and identification of zymomonas mobilis strain

GONG Guo-li, SHI Zheng-hao, ZHANG Tian, WEI Xuan-ming

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

Abstract:By isolating, a strain (ZM607) which can convert glucose to ethanol was isolated from soil. The strain was identified as zymomonas mobilis by observation of morphological characteristics of bacteria and 16SrDNA analysis. The process for converting glucose to ethanol was optimized. The yield of ethanol was 45.12 g/L which accounted for 73.01% of the yield predicted theoretically when fermented in microaerophilic condition at 30 ℃, 5% inoculation, with initial pH 6.5 for 48 h.

Key words:zymomonas mobilis; ethanol; 16SrDNA; fermentation

0 引言

随着社会的不断发展,对化石燃料的需求量越来越大,化石燃料是不可再生资源,进而导致其储量不断的减少,同时也加重了环境污染问题.所以,开发可再生资源来替代传统能源变得愈发紧迫.乙醇作为燃料能源,是传统的发酵产品,具有很多的优点,是化石燃料的理想替代品,发展潜力巨大^[1-3].工业上生产乙醇一般就是通过化学合成法和发酵法,化学合成法的原料是乙烯,由于石油的量不断减少使得乙烯价格也在不断的上涨,这就使得发酵法成为生产乙醇的主要方式^[4].

运动发酵单胞菌是通过 Enter-Doudoroff 途径利用葡萄糖和果糖来发酵产生乙醇的,在发酵的过程中,丙酮酸脱羧酶、乙醇脱氢酶与该独特的糖酵解途径相偶联,进而大大提高了生产乙醇的效率.与酿酒酵母相比,它在发酵生产乙醇方面有着很独特的优点,如高耐乙醇能力、高耐糖能力、低生

* 收稿日期:2015-09-29

基金项目:国家自然科学基金项目(20906058); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSG2010009)

作者简介:龚国利(1976—),男,内蒙古丰镇人,教授,博士,研究方向:微生物发酵

物量、糖吸收率高、发酵周期短、利于基因操作等,其在乙醇发酵中具有很广阔的前景^[5,6]。但目前大部分研究运动发酵单胞菌发酵的文献,菌株的来源都是从研究所购买,也有少数自己分离的都是从液体啤酒发酵液中分离而得,本文给出了一种从土壤中分离获得运动发酵单胞菌的方法,并对筛选到的菌株进行初步的发酵条件优化。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 土样

土壤样品取自陕西科技大学啤酒发酵中心周围土壤。

1.1.2 培养基

(1)柠檬酸铁铵培养基:葡萄糖 20 g,酵母膏 5 g,放线菌酮 3 mg,硫代硫酸钠 1 g,柠檬酸铁铵 1 g,磷酸二氢钾 1 g,硫酸镁 0.5 g,硫酸铵 1 g,琼脂 20 g,水 1 000 mL。

(2)发酵培养基:葡萄糖 120 g,酵母膏 5 g,磷酸二氢钾 1 g,硫酸镁 0.5 g,硫酸铵 1 g,水 1 000 mL。

(3)基础培养基:葡萄糖 100 g,酵母膏 5 g,磷酸二氢钾 1 g,硫酸镁 0.5 g,硫酸铵 1 g,琼脂 20 g,水 1 000 mL。

(4)TTC 上层培养基:TTC 0.05 g,葡萄糖 0.5 g,琼脂 1.5 g,水 100 mL。

(5)TTC 下层培养基:葡萄糖 10 g,酵母膏 1.5 g,磷酸二氢钾 1 g,硫酸铵 1 g,硫酸镁 0.5 g,柠檬酸 0.3 g,琼脂 20 g,水 1 000 mL。

1.2 菌种分离

(1)富集培养:取土样 1 g 置于含 100 mL 无水的三角瓶中,200 r/min 摇床振荡 30 min,吸取悬浊液 10 mL 接种到含 100 mL 增殖培养基的三角瓶中,30 ℃,静置培养 24 h。

(2)柠檬酸铁铵培养基初筛:吸取富集培养液 50 μ L 涂布于柠檬酸铁铵培养基上,30 ℃下恒温培养。待其长出彼此独立的菌落,挑取生长迅速、颜色为黑色的菌落进行平板划线,30 ℃培养 2 d。反复几次,直至菌落纯化后,将其接入斜面培养备用^[7]。

(3)TTC 平板筛选:将斜面培养的菌株接入 TTC 下层培养基上,在 30 ℃下,倒置培养 2 d,菌落长出后,倒入一薄层 TTC 上层培养基覆盖菌落,在 30 ℃下避光保存 4 h,挑取红色较深的菌落,斜面保存并编号,备用。

(4)摇瓶复筛:将经 TTC 平板复筛得到的菌株分别接入装有 200 mL 发酵培养基的三角瓶中,在 30 ℃条件下静置进行发酵,48 h 后测定几组发酵液中是否有乙醇产生,将有乙醇产生的菌株做进一步的鉴定。

1.3 菌种鉴定

提取待测菌株的 DNA,对提取的 DNA 进行 PCR 扩增 16SrDNA,用的引物是通用引物。PCR 反应体系为 25 μ L (DNA 模板 2 μ L、上游引物 1 μ L、下游引物 1 μ L、2.5 mmol/L dNTPs 2 μ L、2 \times GC buffer 10 μ L、5U/ μ L rTaq 0.2 μ L、ddH₂O 补至 25 μ L)。反应条件:95 ℃预变性 3 min,95 ℃变性 1 min,54 ℃退火 1 min,72 ℃延伸 30 s,循环 30 次,最后 72 ℃延伸 5 min。

将 PCR 产物的目的片段送至测序公司纯化并测序,将测序得到的基因序列在 NCBI 上进行 BLAST 比对,获得同源性较高的序列与菌株,再用 MEGA5.1 软件,使用 N-J 方法,构建系统发育树。

1.4 菌株生长曲线的绘制

细菌在对数生长期的比生长速度是最大的,同时具有很多有利于发酵的优点,如新陈代谢旺盛、生理特性稳定、酶活性高等,常接种对数生长期的菌液用于发酵研究,故了解所筛菌株的生长情况是非常重要的。

菌株生长曲线的绘制:(1)挑取几环待测菌落于 100 mL 液体培养基中,在 30 ℃下的恒温培养箱内静置活化培养 24 h。(2)按 5%(体积比)的接种量把已活化好的菌液接种到含 200 mL 发酵液的三角瓶中,30 ℃下静置培养,每 3 h 取一次样,利用紫外-可见分光光度计测定 OD₆₀₀ 的值。(3)根据光密度值绘制该菌株的生长曲线。

1.5 发酵条件的优化

首先,对温度、初始 pH、接种量等单因素对发酵液中乙醇产量的影响进行分析,温度的取值为 25 ℃、30 ℃、35 ℃、40 ℃;初始 pH 分别为 3.5、4.5、5.5、6.5、7.5;接种量分别为 5%、10%、15%。将活化培养 20 h 的菌液接种到发酵培养基中,静置发酵 48 h^[8,9],测定发酵液中乙醇的含量,确定适宜的发酵条件。

根据上述单因素实验的结果,再对初始 pH、发酵温度、接种量、发酵时间等采用四因素三水平的 L₉(3⁴) 正交表做正交试验(如表 1 所示),以确

定最佳发酵条件.

表 1 发酵条件优化正交试验设计

水平	因素			
	A (pH)	B(发酵温度) /℃	C(接种量) /%	D(发酵时间) /h
1	5.5	25	5	36
2	6.5	30	7.5	48
3	7.5	35	10	60

2 结果与讨论

2.1 运动发酵单胞菌的筛选

从土壤中筛选到一株可以利用葡萄糖产乙醇能力较强的菌株,编号为 ZM607.

2.2 ZM607 的形态特征

ZM607 在基础培养基上培养 3~5 d 后,形成圆形规则,边缘较整齐,凸起状,不透明,白色的菌落,如图 1 所示.在光学显微镜下观察,细胞呈直杆状,约为 1.5~2.0 μm×4.0~5.0 μm,如图 2 所示.

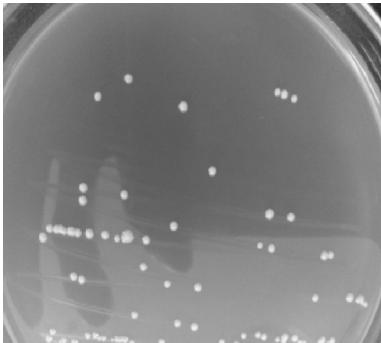


图 1 菌株 ZM607 的菌落形态

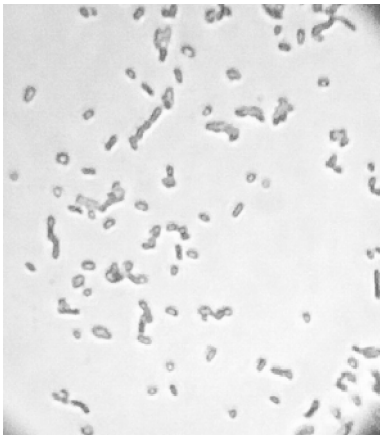


图 2 ZM607 的菌体形态(×40)

2.3 ZM607 的鉴定

用一对通用引物对菌株 ZM607 的基因进行扩增,获得了约 1 500 bp 的扩增片段,与 PCR 预期结果一样,其电泳图如图 3 所示,其中四个条带均为 ZM607 基因的扩增产物的条带.将测得的序列在

NCBI 中进行序列同源性对比,得到与菌株 ZM607 同源性高的菌株,绘制出它的系统发育树,如图 4 所示.菌株 ZM607 与 2 株 16SrDNA 登录号为 AB680510.1(*Zymomonas mobilis* NBRC 13756)和 NR_028793.1(*Zymomonas mobilis* Barker I)的亲缘关系最近,同源性为 99%.因此,初步判断 ZM607 为运动发酵单胞菌(*Zymomonas mobilis*).

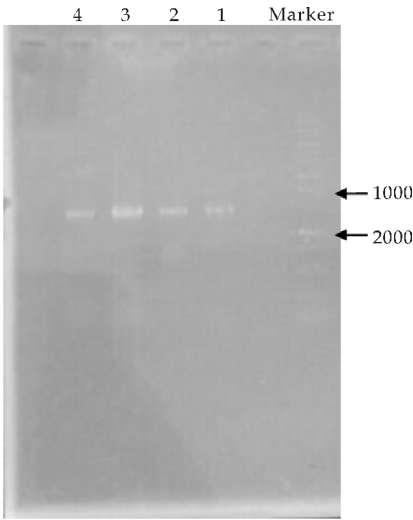


图 3 菌株 ZM607 16SrDNA PCR 扩增结果

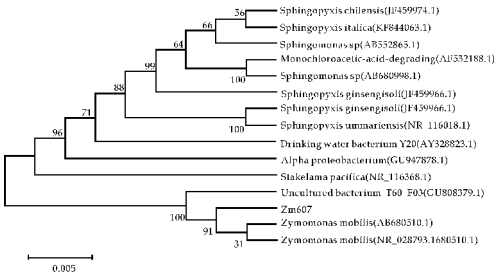


图 4 菌株 ZM607 的系统进化树

2.4 菌株的生长曲线

由图 5 可知,接种后 9 h,菌株进入对数生长期;18 h 后,进入稳定生长期;所以,要获得对数生长期的菌液,需要对菌株活化 18~20 h.

2.5 最佳发酵条件

2.5.1 适宜初始 pH

由图 6 可知,当 pH 很低时,乙醇的产量较少.随着 pH 的上升,发酵液中乙醇的产量也随之增加.当 pH=6.5 时,乙醇产量最高,为 40.22g/L.可见,运动发酵单胞菌 ZM607 发酵产乙醇的适宜 pH 在 6.5 左右.

2.5.2 适宜温度

由图 7 可知,发酵温度为 30℃、35℃ 时,ZM607 的乙醇产量最高,分别为 43.25 g/L 和 44.1 g/L.当温度继续上升,乙醇的产量反而降低,

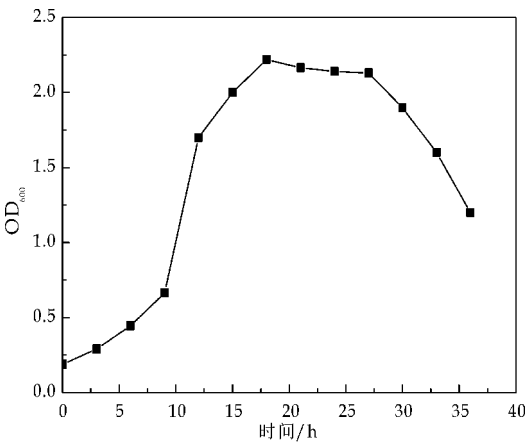


图 5 菌株 ZM607 的生长曲线

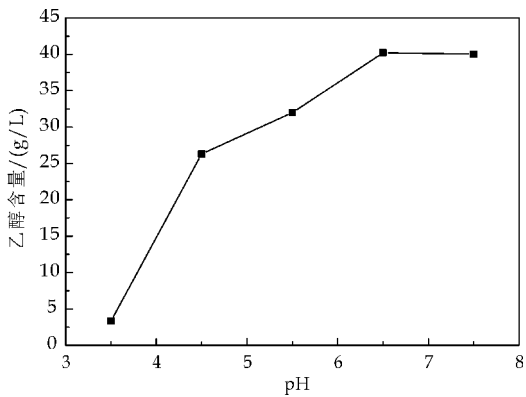


图 6 pH 对乙醇含量的影响

可能是由于高温使细胞酶的活性降低,进而使菌体的发酵能力下降.所以,ZM607 发酵产乙醇的适宜温度为 30 ℃~35 ℃.

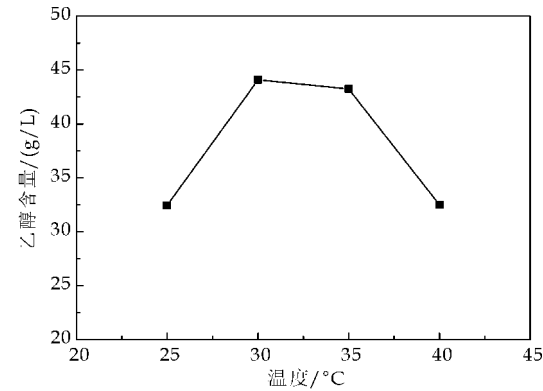


图 7 温度对乙醇含量的影响

2.5.3 适宜的接种量

当接种量为 5%时,乙醇的量为 36.12 g/L;当接种量为 10%时,乙醇的产量为 35.45 g/L;当接种量为 15%时,乙醇的产量为 28.76 g/L.可以看出,接种量对发酵液中乙醇产量的影响不是很大.综合考虑发酵周期和菌种利用率,ZM607 发酵产乙醇的适宜接种量选择为 5%左右.

2.5.4 最佳发酵条件

由表 2 可以看出,发酵条件的最优组合是 $A_2B_2C_1D_2$,即最佳发酵条件为:初始 pH6.5,温度 30 ℃,接种量 5%,发酵时间 48 h.

表 2 发酵条件的正交试验结果

编号	A	B	C	D	乙醇的量/(g/L)
1	1	1	1	1	31.68
2	1	2	2	2	40.40
3	1	3	3	3	40.43
4	2	1	2	3	40.48
5	2	2	3	1	34.44
6	2	3	1	2	44.54
7	3	1	3	2	42.07
8	3	2	1	3	42.46
9	3	3	2	1	27.91
K_1	37.503	38.077	39.560	31.343	
K_2	39.820	39.100	36.263	42.337	
K_3	37.480	37.627	38.98	41.123	
R	2.340	1.473	3.297	10.994	

2.5.5 验证实验

在上述所得到的最优发酵条件下进行三角瓶发酵,即初始 pH6.5,温度 30 ℃,接种量 5%,发酵时间 48 h.发酵结束后,测得乙醇的含量为 45.12 g/L,乙醇得率较高,是理论值的 73.01%.

3 结论

本文主要提供了一种从土壤中筛选运动发酵单胞菌的方法,并对其产乙醇的发酵条件进行了优化,获得了最佳发酵条件.

从土壤中筛选得到一株产乙醇能力较强的细菌 ZM607,并被初步鉴定为运动发酵单胞菌.在筛选过程中,选用 TTC 平板显色法筛选菌株的原理为:TTC 本身是一种显色剂,它可以接受氢使自己呈现红色,红色的深浅与脱氢酶的有无或多或少有关.所以,高发酵效率的菌株,脱氢酶含量就越多,发酵过程中释放的氢就越多,TTC 接受的氢也就会越多,红色越深,相反则红色越浅^[10,11].TTC 平板显色法筛选菌株简单方便,缩短了筛选的时间,进而提高筛选的效率.

菌株 ZM607 发酵产乙醇的最佳发酵条件为初始 pH6.5,温度 30 ℃,接种量 5%,发酵时间 48 h,发酵液中乙醇的产量为 45.12 g/L.目前,运动发酵单胞菌还没有取代酵母菌用于大规模乙醇生产,主要的原因有:其碳源利用范围窄、发酵过程中有副产物产生、产生胞外果聚糖等^[12].为解决这些问题,对运动发酵单胞菌进行遗传改造将成为科研工作者今后的研究方向.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0142-06

大枣去核设备的设计及试验分析

文怀兴, 周改梅, 俞祖俊

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了研制高效、实用、可靠的大枣去核设备,通过对大枣去核原理的分析,设计了一台大枣去核试验机.该机采用滚珠丝杠螺母副机构带动去核刀具往复运动实现去核作业;采用设计的专用夹具实现大枣的自动定位和夹紧.样机试验表明:在大枣去核时,去核刀具的直线进给速度对大枣造碎率的影响显著;正交试验表明:最佳的大枣去核参数为含水率67.23%、直线进给速度72 mm/min、去核刀具的壁厚0.5 mm.

关键词:大枣; 去核; 正交试验; 造碎率

中图分类号:TS255.35 **文献标志码:**A

Design and experimental study of a pitting device for jujube

WEN Huai-xing, ZHOU Gai-mei, YU Zu-jun

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

Abstract: In order to develop efficient, practical and reliable pitting device for jujube, through the analysis of the principle of the jujube denuclearization, a automatic pitting device for jujube is designed. Using ball screw nut pair mechanism drive pitting tool to do reciprocating movement to realize denuclearization. The positioning clamp was performed by special fixture. It was showed that the linear feed speed of pitting tool has significantly influence on broken rate for jujube. By the orthogonal test, we can see the best pitting parameters of jujube :moisture content is 67.23%, linear feed speed is 72 mm/min, cutting knife thickness is 0.5 mm.

Key words: jujube; pitting; orthogonal test; broken rate

0 引言

大枣在我国已有 4000 年栽培史,是一种富含营养的食品.其主要营养成分有碳水化合物、维生素、矿物质、蛋白质等,新鲜的大枣中维生素含量高达 300~600 mg,蛋白质含量为 3.3%,平均含糖量为 73%^[1-4],素有“北方玛瑙”之称.但鲜枣具有不易保存、不易运输、货架时间短等缺点^[5,6].因此,通过大枣深加工开发出系列大枣保健食品具有重要的意义.在深加工过程中,去核是一道主要工序.研究开发大枣去核设备的性能,分析大枣去核造碎率的影响因素是需要首先解决的问题.

* 收稿日期:2015-10-19

基金项目:陕西省教育厅产业化培育计划项目(2013JC28);陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1100)

作者简介:文怀兴(1957—),男,陕西武功人,教授,博士生导师,研究方向:机电一体化设备与自动控制

为了研制大枣自动去核设备,很多企业、研究院对大枣自动去核机进行了研究,并取得了许多成果,但都存在着生产效率低、造碎率大、劳动强度大、可靠性差等问题^[7]. 专利 200810049589.9^[8]设计了一种去核机,可以加工多种产品,由倾斜安装的滑道和带有复位装置的送料盘实现上料,由连杆和圆盘实现去核刀具的上下运行,但整机效率比较低;专利 200920035041.9^[9]设计了一种新型红枣去核机,由 U 型凹槽来实现大枣的排序和上料,凸轮机构实现压枣、冲核、退核、卸料功能,但凸轮机构的设计及加工复杂;专利 201020201061.1^[10]设计了一种由传动装置带动安装冲头的上型板相对于冲头下方的固定凹槽上下运动,该机构简单、紧凑,但上料排队效率低;专利 200820070125.1^[11]设计的大枣去核设备由连杆和圆盘所组成的机构带动冲头做上下运动,大枣加工前先经过倾斜的排序板进行排序,其结构比较复杂. 上述专利多数还未开发出原型样机.

为了研制高效、实用的去核设备,降低大枣加工的造碎率,需要建立去核设备的试验研究平台,获得去核过程中的实际加工参数. 大枣的主要特点是个大、皮薄、核小、肉厚^[12],外观特征基本呈现圆台形,少数为较规则的圆柱形. 通过统计分析可知红枣的最大腰径截面形状特征大致可以分为 3 种,即红枣的最大腰径截面的长径和短径尺寸比较接近,或者尺寸相差很大,或者没有固定的差别关系^[13].

鉴于这些大枣的形状、大小、结构特性,根据作者发明的专利 ZL201420685125.8^[14],本文设计了一种大枣去核试验机. 由滚珠丝杠螺母副机构实现去核杆的上下运动;设计的新型夹具实现了大枣的夹紧. 以此设备为试验平台,研究了大枣造碎率的影响因素,从而为后续大枣自动去核工业化样机的设计提供了试验依据.

1 去核试验机设计

1.1 去核原理分析

在对相关文献进行分析,以及对现有去核设备^[15-17]研究的基础上,可以得知大枣去核时既要求快速稳定,又要造碎率低,如果用去核刀具与枣核直接碰撞,其造碎率会很大. 为了减小造碎率,应把大枣的去核分为叼核和顶核^[18]两个动作去完成. 可设计一种空心去核刀具向下运行实现叼核,去核刀具的空心直径与大枣枣核大小相当. 根据对大枣枣核直径的数据采集,大枣枣核直径可以分为两

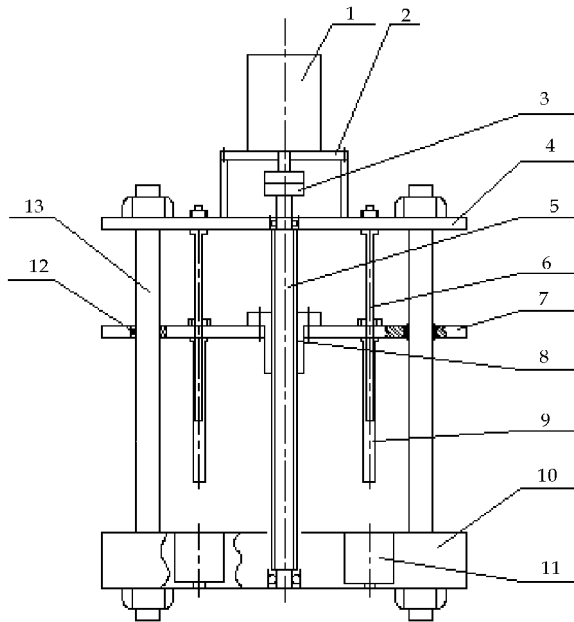
级. 对于枣核直径在 6~7.0 mm 之间的大枣,其去核刀具的空心直径取 7 mm;对于比较小的大枣,枣核直径为 4.5~6 mm 之间,其去核刀具的空心直径取 6 mm. 这样设计可以保证既能满足去核需要,又能减小果肉损失. 顶核杆位于去核刀具内孔中,在去核刀具回程的过程中,顶核杆实现顶核动作.

1.2 去核机设计

1.2.1 总体结构设计及其工作过程

该试验机的机构系统设计包括总体方案的确定、大枣几何形状及大小等试验数据的采集、一些基本零部件尺寸的设计、制作样机进行试验等,最终得到最佳系统机构. 该去核设备的总体方案如图 1 所示,其由驱动装置、去核装置、定心夹紧装置等组成.

大枣通过定心夹紧装置实现准确定心与夹紧,控制步进电机 1 正、反转以及调节步进电机 1 正、反转的速度,可以实现去核作业. 当步进电机 1 正转时,通过滚珠丝杠 5 与丝杠螺母 8 的配合带动安装于中间板 7 上的去核刀具 9 向下运动完成冲核作业,此时枣核在空心的去核刀具 9 的内部;当步进电机 1 反转时,去核刀具 9 向上运动,在向上运动的过程中,位于空心去核刀具 9 内部的枣核就会被固定在顶杆安装板 4 上的顶核杆 6 顶出,从而完成顶核作业.



1. 步进电机 2. 电机支撑架 3. 联轴器 4. 顶杆安装板 5. 滚珠丝杠 6. 顶核杆 7. 插杆安装板 8. 丝杠螺母 9. 去核刀具 10. 下底板 11. 去核枣孔 12. 直线轴承 13. 导向柱

图 1 去核机的结构示意图

1.2.2 滚珠丝杠螺母副的选择^[19]

对一个大枣进行冲核作业所需要的力最大为 10 N,步进电机所需要驱动的负载主要为负载的重力 $G \approx 120\text{ N}$,在此装置中,即滚珠丝杠的最大轴向负载 $F = 120\text{ N}$.

滚珠丝杠的导程应满足下式:

$$Ph = \frac{v_{\max}}{i \times n_{\max}} \tag{1}$$

式(1)中: v_{\max} 为滚珠丝杠所要求的最高进给速度(r/min); i 为电机与丝杠的传动比,在此取 $i = 1$; n_{\max} 为电机的最高转速(r/min). 对于额定电压为 48 V 的 86BYG250H 型步进电机,根据矩频特性曲线可知其最高转速 $n_{\max} = 350\text{ r/min}$, 对于此设备, v_{\max} 远小于 n_{\max} , 选择滚珠丝杠的型号为 SFI01604-4.

当转速 $N > 10\text{ r/min}$ 时,对滚珠丝杠螺母进行动载强度计算:

$$C_c = \sqrt[3]{T' f_d f_H f_{eq}} \leq C_a \tag{2}$$

式(2)中: $C_c(N)$ 为计算动载荷; f_d 为动载荷系数; f_H 为硬度影响系数,取 $f_H = 1.35$; f_{eq} 为当量动负荷(N); C_a 为滚珠丝杠螺母副的额定动负荷(N); T' 为寿命,以 10^6 r 为一个单位.

当转速 $N \leq 10\text{ r/min}$ 时,应对滚珠丝杠螺母进行静强度计算,最大计算静载荷 $F_{\alpha}(N)$ 为

$$F_{\alpha}(N) = f_d f'_H F_{\max} \leq C_{\alpha} \tag{3}$$

式(3)中: f'_H 为硬度影响系数,取 $f'_H = 1.40$; C_{α} 为滚珠丝杠螺母副的额定静负荷(N).

经过计算可知,滚珠丝杠承受的动静载荷满足要求.

1.2.3 主要技术参数

试验机主要零部件的技术参数如表 1 所示.

表 1 主要技术参数

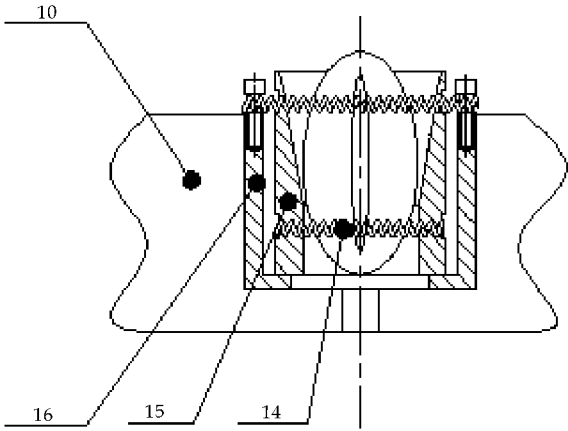
参数类型	对应值
步进电机的型号	86BYG250H
步进电机的转矩/(N·m)	12
步进电机的步距角/(°)	1.8
滚珠丝杠型号	SFI01604-4
滚珠丝杠的导程/mm	4
一次性完成的大枣去核数/个	4
滚珠丝杠的最大行程/mm	200
联轴器型号	JAC30-14-16
联轴器容许的扭矩/(N·m)	13

1.2.4 定位夹紧机构的设计

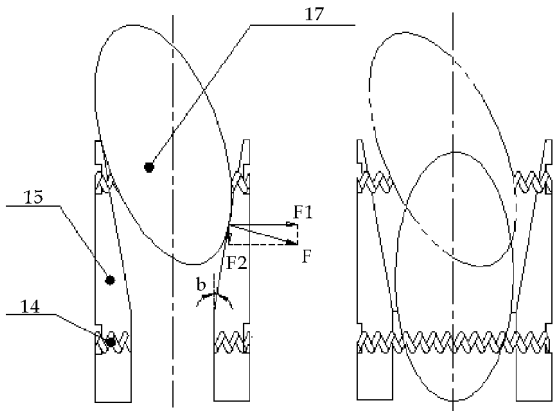
大枣去核设备中定位夹紧机构的主要作用是保证去核刀具和枣核中心位置对中. 该设备的定位夹紧机构采用本文作者发明的专利 ZL201420685125.8^[14],其结构如图 2 所示. 两个半

圆形内支撑座 15 的内部结构为上锥下柱的形式,其上下都开有高 5 mm、深 3 mm 的凹槽,用于连接弹簧 14,弹簧也可以用橡皮筋代替.

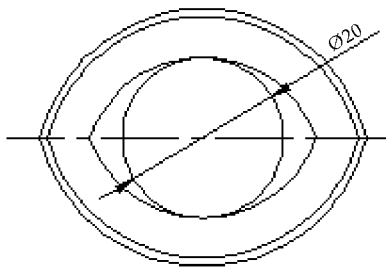
根据统计分析得出大枣的直径可以分为三级,即直径为 20~25 mm、25~28 mm、28~32 mm. 因此,按照每一级大枣的最大直径设计其定位夹紧机构,设计三套定位夹紧机构. 在大枣去核之前,应先进行分级,然后选择合适的定位夹紧机构.



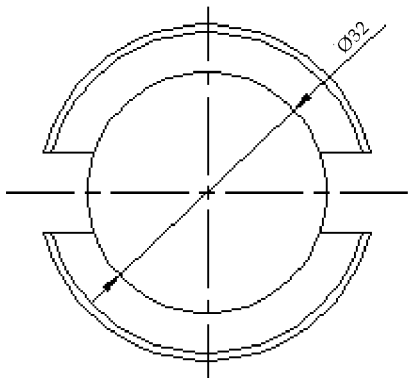
10. 下底板 14. 弹簧 15. 内支撑座 16. 外支撑座
图 2 大枣定位夹紧机构的示意图



14. 弹簧 15. 内支撑座 17. 大枣
图 3 大枣夹紧示意图



(a)最小枣的夹持状态



(b)最大枣的夹持状态

图 4 大枣的夹持状态示意图

当大枣尚未落入定位夹紧机构时,两个半圆形内支撑座 15 在弹簧 14 的作用下保持最小直径 20 mm,如图 4(a)所示.当大枣落入定位夹紧机构中时,首先进入两个半圆形内支撑座 15 的上面锥形部分,如图 3 左边示意图所示,锥形部分的楔角为 b ,给大枣一个力 F ,则力在水平方向的分力 F_1 ($F_1 = F \cos b$)使弹簧 14 撑开到合适的直径达到夹紧大枣的作用,同时 F 在竖直方向的分力 F_2 ($F_2 = F \sin b$)的作用下使大枣向下运行,最终达到图 3 右边示意图所示的位置.此设计能够准确定位和包容所加工大枣的直径范围为 20~32 mm.

2 步进电机的编程

步进电机的转速是由频率来控制,此试验装置中的步进电机是两相混合式步进电机,可以通过公式(4)计算出步进电机的转速:

$$R = \frac{f \times 60}{200 \times x} \quad (4)$$

式(4)中: R 为步进电机的转速(r/min); f 为步进电机的驱动频率(Hz); x 为步进电机的细分倍数.

使用步进电机时的最小进给量的计算方法如公式(5)所示:

$$S = \frac{E \times Ph \times A}{360} \quad (5)$$

式(5)中: S 为最小进给量(mm); E 为步进电机和驱动器的步距角($^\circ$); Ph 为滚珠丝杠的导程(mm); A 为减速比,即滚珠丝杠的转速/电机的转速.

此试验装置采用滚珠丝杠与电机直接用弹性联轴器连接,即直联的方式,所以 $A=1$ 、滚珠丝杠的导程 $Ph=4$ mm、步进电机的步距角 $E=1.8^\circ$,所以步进电机的最小进给量 $S=0.02$ mm.

步进电机采用 1/20 细分,即步进电机每秒钟旋转一圈需要的脉冲数为 4 000 个,每个脉冲步进电机运行的角度为 0.090° .按大枣的最大长度为 60 mm 计算,设定此试验装置工作时冲核杆的起始位置在距离大枣上表皮 70 mm 处,即滚珠丝杠的进给量为 130 mm,电机需要转 6 500 转.对步进电机的驱动器进行如下编程:

- 00 SPEED 1KHz;给下面的运行赋值速度 1KHz
- 01 G-LEN 26000000;电机正向运行 26000000 步
- 02 SPEED 1.5KHz;给下面的运行赋值速度 2.5KHz
- 03 G-LEN-26000000;电机反向运行 26000000 步
- 04 END;程序结束

按这段程序运行时,去核速度为 $R=15$ r/min,回程速度为 $R'=22.5$ r/min.即通过改变步进电机正向运行时的赋值频率可以调节去核速度.

3 试验验证

3.1 试验目的

通过分析得知,大枣去核时的造碎率与去核刀具对大枣的挤压力 F 有关, F 与去核速度、去核刀具的壁厚、大枣含水率有关.为了减小大枣去核时的造碎率,需要设计试验确定最佳的去核参数,也可以验证该去核设备的去核性能.

3.2 试验原理

大枣去核的造碎率用如下公式计算:

$$\text{造碎率} = \frac{\text{样本质量} - \text{成品质量}}{\text{样本质量}} \times 100\% \quad (6)$$

3.3 试验方案

试验所用的大枣皆为直径为 26~28 mm、长度为 40~45 mm 的同品种大枣.计量秤为南京凯德计量仪器有限公司的科威牌电子天平 3 kg/0.1 g.为了减小误差,每次试验完成后的成品质量(即完整枣的质量)为三次测量取得的平均值.

(1)试验一:测定电机转速与造碎率的关系.选取 9 kg 放置两天后、含水量大约为 66%~68%的该大枣为试验样品,选取去核刀具的壁厚为 0.5 mm,以 1 kg 枣为一组,记录试验数据如表 2 所示.

(2)试验二:测定去核刀具的壁厚与造碎率的关系.选取 9 kg 放置两天后、含水量大约为 66%~68%的该大枣为试验样品,选取电机转速为 18 r/min,以 1 kg 枣为一组,每组参数下进行三次试验,结果取平均值,记录试验数据如表 3 所示.

(3)试验三:测定大枣含水率与造碎率的关系.以 1 kg 枣为一组,选取去核刀具的壁厚为 0.5 mm,选取电机转速为 18 r/min,每隔两天测得大

枣的含水量后进行试验,每组参数下进行三次试验,结果取平均值,记录试验数据如表 4 所示。

(4)试验四:设计正交试验研究大枣造碎率与含水率、去核时的直线进给速度、去核刀具壁厚等三个因素之间的关系. 选用 $L_9(3^4)$ 正交表,其因素水平表如表 5 所示. 以 1 kg 枣为一组,每隔两天测得大枣的含水率后进行试验,每组参数下进行三次试验,结果取平均值,共 9 组,记录试验数据如表 6 所示。

表 2 电机转速与造碎率的关系试验数据

电机输入频率 /Hz	电机转速 /(r·min ⁻¹)	直线进给速度 /(mm·min ⁻¹)	样本质量 /kg	成品质量平均值 /kg	造碎率 /%
500	7.5	30	1	0.955	5.3
600	9	36	1	0.960	5.8
800	12	48	1	0.957	3.9
1 000	15	60	1	0.964	3.4
1 200	18	72	1	0.971	3.0
1 400	21	84	1	0.969	3.3
1 600	24	96	1	0.966	3.8
1 800	27	108	1	0.961	4.3
2 000	30	120	1	0.957	5.1

表 3 去核刀具壁厚与造碎率的关系试验数据

去核刀具壁厚 /mm	样本质量 /kg	平均值 /kg	造碎率 /%
0.5	1	0.972	3.1
0.8	1	0.961	4.0
1	1	0.952	4.9

表 4 大枣含水率与造碎率的关系试验数据

大枣含水率/%	样本质量/kg	平均值/kg	造碎率/%
78.26	1	0.963	4.5
67.23	1	0.971	2.9
59.58	1	0.966	3.6

表 5 正交试验设计表

因素	水平 1	水平 2	水平 3
A 直线进给速度/(mm/min)	60	72	84
B 去核刀具壁厚/mm	0.5	0.8	1
C 含水率/%	59.58	67.23	78.26

表 6 正交试验数据

组别	因素			造碎率/%
	A 直线进给速度	B 去核刀具壁厚	C 含水率	
1	1	1	1	4.2
2	1	2	2	4.0
3	1	3	3	5.6
4	2	1	2	3.1
5	2	2	3	4.6
6	2	3	1	3.8
7	3	1	3	4.3
8	3	2	1	4.2
9	3	3	2	5.0

3.4 试验指标

去核造碎率 $\leq 5\%$ 。

3.5 试验数据处理及结果分析

对试验一、试验二、试验三所得的试验数据用折线图进行分析,如图 5~7 所示。

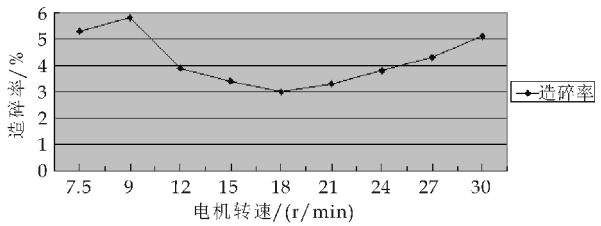


图 5 电机转速与去核造碎率的关系分析图

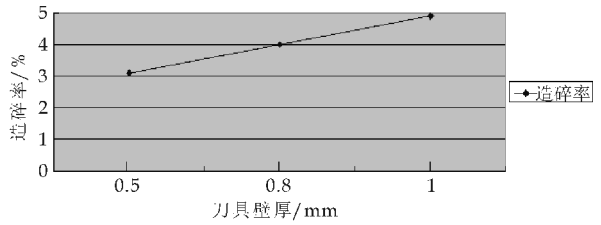


图 6 去核刀具壁厚与去核造碎率的关系分析图

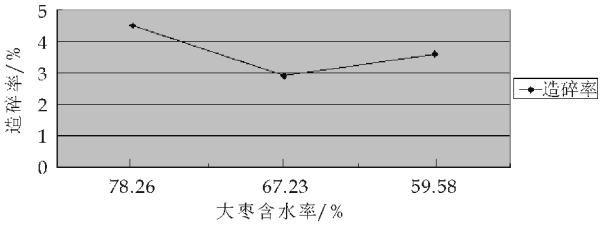


图 7 大枣含水率与去核造碎率的关系分析图

分析表 2、表 3、表 4 所得的试验数据,对试验数据进行多个独立样本的 Kruskal-Wallis 检验,去核速度、去核刀具的壁厚、大枣含水率都对大枣去核造碎率有显著的影响。

分析图 5、图 6、图 7 可知,造碎率随电机转速的提高先减小后增大,当电机转速为 18 r/min,即直线进给速度为 72 mm/min 时,去核造碎率最低. 对于第二组数据,造碎率急剧增大,经调查分析,该组样本中含有两颗虫枣,因此在去核过程中造成造碎率偏高;造碎率随去核刀具壁厚的增大而增大,最适宜的刀具壁厚为 0.5 mm;造碎率随大枣含水率的减小而先减小后增大,最适宜的大枣含水率为 67.23%。

分析表 4、表 7 所得的试验数据,第四组实验造碎率最低. 因此,最优的去核参数选择是:含水率为 67.23%、直线进给速度为 72 mm/min、去核刀具的壁厚为 0.5 mm. 正交试验的数据正好验证了单因素实验所得结论。

表 7 正交试验数据的极差分析			
计算值	因素		
	A 直线进给速度	B 去核刀具壁厚	C 含水率
K_1	13.80	11.60	12.20
K_2	11.50	12.80	12.10
K_3	13.50	14.40	14.50
k_1	4.60	3.87	4.07
k_2	3.83	4.27	4.03
k_3	4.50	4.80	4.83
极差 R	0.77	0.93	0.80
主次顺序	$B>C>A$		
优水平	A_2	B_1	C_2
优组合	$A_2B_1C_2$		

4 结论

(1)本文所设计的大枣去核设备可以加工任意直径的大枣,但大枣必须是长圆形.为减小造碎率,大枣去核前应先剔除虫枣.

(2)大枣去核时,去核刀具的直线进给速度对大枣造碎率具有显著影响.经试验验证,当电机转速为 18 r/min,即直线进给速度为 72 mm/min 时,去核造碎率最低,加工效果最好.

(3)刚采摘的大枣因为含水量比较大,大枣太脆导致造碎率增大.所以,应将大枣放置几天后再进行去核加工.

(4)经试验验证,最佳的大枣去核参数为:含水率 67.32%、直线进给速度 72 mm/min、去核刀具的壁厚 0.5 mm.

(5)去核刀具所能加工的最小壁厚为 0.5 mm,即可用无缝钢管作为加工去核刀具的材料.

参考文献

[1] 樊 军,吕 磊,尚红伟.大枣的研究与开发进展[J].食品

科学,2003,24(4):161-163.

[2] 贾冬英,张素斌.大枣的营养及保健作用[J].四川食品工业科技,1995(2):46-47.

[3] 姚文华,尹军荣.大枣的研究[J].农产品加工. 学刊,2006,55(2):28-30.

[4] 蔡 健.大枣的营养保健作用及储藏加工技术[J].中国食物与营养,2004(9):16-18.

[5] 王洪友.大枣加工工艺及设备的应用研究[J].农产品加工,2010(11):66-68.

[6] 毕金峰,于静静,王 沛.高新技术在枣加工中的应用研究进展[J].食品与机械,2010,26(1):164-167.

[7] 文怀兴,李新博,史鹏涛.大枣去核切片集成设备的设计与试验[J].食品与机械,2013,29(3):145-148.

[8] 赵祥雄,赵 铁,王万章.一种去核机[P]:中国专利:200810049589.9,2009-10-28.

[9] 马朝锋,付华强,韩生银.一种新型红枣去核机[P].中国专利:200920035041.9,2011-08-03.

[10] 程树林.一种新型去核机[P].中国专利:201020201061.1,2011-04-20.

[11] 赵祥雄.一种大枣去核机[P].中国专利:200820070125.1,2009-01-14.

[12] 崔保健,王泽河,李志强.大枣分选机设计[J].中国农机化学报,2014,35(1):212-215.

[13] 周健华,史建新.红枣分级机的设计与试验[J].农机化研究,2012(5):147-150.

[14] 文怀兴,周改梅,俞祖俊,等.一种大枣自动去核装置[P].中国专利:201420685125.8,2014-11-14.

[15] 闫天翔,赵建国.履带式大枣自动去核机[J].轻工机械,2009,27(6):73-78.

[16] 梁 胜.转盘式红枣自动去核专用设备[J].轻工机械,2008,26(4):35-37.

[17] 彭三河.大枣去核装置的设计[J].包装与食品机械,2005,23(4):21-22.

[18] 文怀兴,李新博.大枣去核机构的设计与分析[J].食品与机械,2013,29(4):112-114.

[19] 周 燕.数控机床滚珠丝杠副的选择与计算[J].机床与液压,2005(1):218-219.

(上接第 141 页)

参考文献

[1] Rogers P L,Jeon Y J, Lee K J, et al. Zymomonas mobilis for fuel ethanol and higher value products[J]. Adv Biochem Eng Biotechnol,2007,108:263-288.

[2] Barbel H H, Torbhorn L, Thomas S, et al. Ethanolic of fermentation pentoses in lignocellulose hydrolysates[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology,1991,28(1):131-144.

[3] 贺应龙,胡秋龙,苏小军,等.一株可发酵木糖产乙醇细菌的筛选[J].湖南农业大学学报,2011,37(4):455-460.

[4] 湛井冈,张宝善.利用运动发酵单胞菌发酵生产酒精的研究进展[J].酿酒科技,2009(4):91-95.

[5] 何明雄,吴 波,谭芙蓉,等.运动发酵单胞菌在生物炼制中的研究进展[J].生物技术进展,2014,4(5):331-339.

[6] 张向东,杨 谦,张炳照,等.运动发酵单胞菌乙醇发酵条

件的优化[J].现代化工,2009,29(10):129-131.

[7] 徐 岩,张丽苹,顾国贤.啤酒酿造中腐败细菌的研究[J].酿酒,2000(6):68-72.

[8] 车勇平.运动发酵单胞菌产乙醇的研究[D].厦门:厦门大学,2008.

[9] 张炳照.运动发酵单胞菌发酵条件优化及其 PDC 基因的原核表达[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2008.

[10] 黄海霞,赵芸晨,李建龙.发酵木糖产乙醇酵母菌的选育及其发酵特性[J].城市环境与城市生态,2008,21(5):13-17.

[11] Gunasekaranand K, Chandra R. Ethanol fermentation technology[J]. Current Science,1999,77:56-68.

[12] 蔺玉萍,张木清,陈柏铨.产乙醇运动发酵单胞菌的研究进展[J].微生物学报,2005,45(3):472-477.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0148-04

高速工业平缝机送布机构和旋梭机构模块化设计研究

高 田, 曹巨江 *

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:利用模块化设计原理对高速工业平缝机送布机构和旋梭机构进行模块划分,基于 NX/WAVE 技术实现了所有模块的参数化设计及部件间参数化建模,针对模块化系统中的关键控制参数及相关模块化变量,基于 VS2012 IDE 平台,使用 NX 的二次开发功能,实现了送布机构和旋梭机构的模块化设计系统.从而使送布机构和旋梭机构的设计更加灵活、直观、方便的通过人机交互界面完成不同模块之间的参数控制和变量配置.

关键词:送布机构; 旋梭机构; 模块化; 克隆; 参数化设计

中图分类号:TH122 **文献标志码:** A

Research on modular design of high speed industrial flat sewing machine's feeding machanism and rotary shuttle mechanism

GAO Tian, CAO Ju-jiang *

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

Abstract: This paper uses the modular design principle of high speed industrial flat sewing machine's feeding machanism and rotary shuttle mechanisms to divided into several modules, based on NX/WAVE technology to realize parametric design of all modules and components between parametric modeling, the key technique to control parameters for modular systems and related modular variables, based on VS2012 IDE platform, using the NX redevelopment software, realizes the modular design of the feed mechanism and the rotary shuttle mechanism. So that the design of the feed mechanism and the rotary shuttle mechanisms more flexible, intuitive, and convenient through the human-computer interaction interface between different modules to complete parameter control and variable configuration.

Key words: feeding mechanism; rotary shuttle mechanism; modular design; clone; parametric design

* 收稿日期:2015-10-18

基金项目:陕西省科技厅数控一代机械产品创新应用示范工程项目(2013BAF04B00)

作者简介:高 田(1990—),女,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:自动机械理论与设计方法

通讯作者:曹巨江(1955—),男,陕西户县人,教授,博士生导师,研究方向:自动机械理论与设计方法、凸轮机构、先进制造技术, jjcao@sust.edu.cn

0 引言

模块化是近代出现和发展起来的一种标准化方法,模块化设计通过模块的选择和组合可以快速建立产品模型,减少产品研制周期.近年来,我国的高速工业平缝机设计制造技术取得了很大的发展,一些平缝机系列的升级换代产品正在为制造业发挥作用,其中有些产品已经具有模块化的结构.临潼标准缝纫机厂的一些缝纫机系列的设计已经融入了模块化、规范化的设计理念.但是,国内的缝纫机仅仅在缝纫机总体设计方面采用了模块化的设计思想,在具有通用性的结构模块还有待进一步的研究^[1].

1 模块化系统工程设计要点

模块化设计就是在标准化理论的基础上运用系统工程的原理,将复杂的工程产品分解成层次合理的简化、系列化、标准化单元模块,并用这些标准化模块组合成各种不同产品的过程.针对送布机构和旋梭机构的逻辑性和功能性进行分析,在保证模块划分不影响整体系统的使用性的同时,并兼顾模块的结构、功能独立性及完整性的前提下,进行模块划分.在设计的方法上尽量使用参数化建模的方式,提高整个系统的灵活性,借助于 NX 软件的强大功能,结合 NX Wave、克隆和部件间表达式等关键技术完成系统的整体建模.

1.1 模块划分

一般模块划分是以功能为基础,应用系统功能分解原理把产品分解成一系列独立的模块,将各个模块通过数据接口组合成完整的产品.根据送布机构和旋梭机构的功能和结构可以分解成 4 个大模块:①送布模块;②抬牙模块;③旋梭模块;④送布末端模块^[2].平缝机送布机构和旋梭机构模块化设计过程中,首先应确定平缝机送布机构和旋梭机构的基本特征和主要参数,主参数将作为全局参数来控制平缝机的整体结构,其中上轴分别与送布轴、抬牙轴和下轴之间的距离确定为主参数,通过尺寸驱动来实现尺寸参数化.模块分类层次如图 1 所示.

1.2 参数化建模技术

为了提高企业的产品更新开发能力,缩短产品的开发周期, NX 推出了产品参数化设计技术 WAVE,它是真正的自顶向下的全相关的产品级设计系统,是参数化设计与系统工程的有机结合.

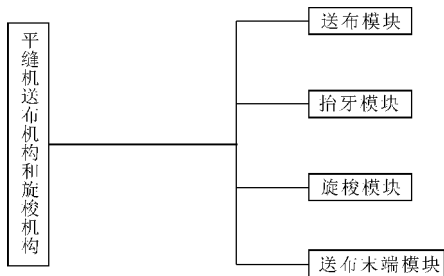
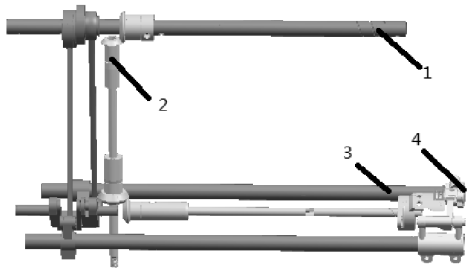


图 1 平缝机送布机构和旋梭机构模块划分



1. 送布模块 2. 旋梭模块 3. 抬牙模块 4. 送布末端模块

图 2 模块划分示意图

WAVE 是一种实现产品装配的各组件间关联建模的技术.目前, NX 中的 WAVE 技术已发展到更为成熟和实用的阶段^[3].

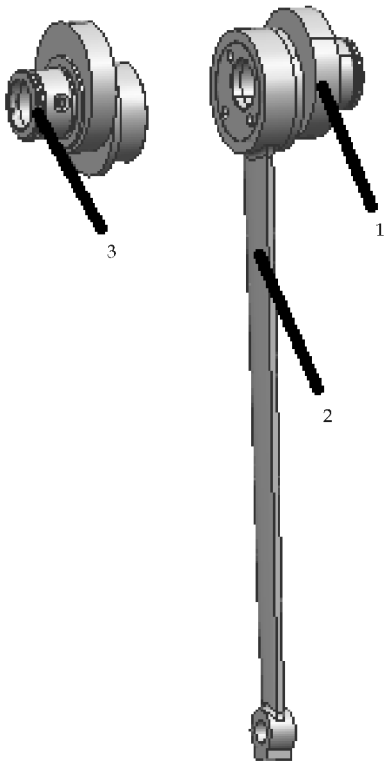
WAVE 是在概念设计和最终产品或模具之间建立一种相关联的设计方法,能对复杂产品(如汽车车身)的总装配设计、相关零部件和模具设计进行有效的控制^[4].总体设计可以严格控制分总成和零部件的关键尺寸与形状,而无需考虑细节设计;而分总成和零部件的细节设计对总体设计没有影响,并无权改变总体设计的关键尺寸^[5].因此,当总体设计的关键尺寸修改后,分总成和零部件的设计自动更新,从而避免了零部件的重复设计的浪费,使得后续零部件的细节设计得到有效的管理和再利用,大大缩短了产品的开发周期,提高了企业的市场竞争能力.

1.3 模块参数化设置过程

针对送布机构和旋梭机构已经划分好的四大模块,依据模块化及系统工程设置原理,结合 NX Wave 的相关的部件间建模(Inter-part Modeling)及自顶向下设计(Top-Down Design)的思路完成系统的模块参数化建模过程^[6].

下面简单介绍四大模块中的送布模块进行参数化设计的关键过程.产品设计流程应该以市场与用户需求为依据,这些需求往往确定了产品的某些关键尺寸参数,这些关键参数通常作为产品总布置设计的依据,并且成为结构细节设计的基础.例如,

送布模块中的送布凸轮偏心距的参数化设计尤为重要,如图 3 所示,在总体的控制参数中将凸轮的偏心距参数作为控制表达式用于总体的布局^[7].送布模块中送布凸轮和送布连杆之间的配合,其中针对送布凸轮偏心距进行尺寸参数化设计,送布凸轮外边面圆心坐标随着偏心距的横坐标和纵坐标的改变而变化,送布连杆因此也相应的发生变化,因此可利用 NX WAVE 中的部件间几何连接器将送布凸轮外表面曲面和送布连杆的链接孔内壁曲面进行几何关联,这样当送布凸轮偏心距发生变化时送布连杆也随之变化,从而保证了送布凸轮与送布连杆之间的正确配合^[8].



1. 送布凸轮 2. 送布连杆 3. 边界线

图 3 WAVE 几何连接器示意图

使用同样的方法,结合部件间几何连接器和部件间表达式,完成整个机构中模块化的参数化设计,通过自顶向下的设计思路,用总体概念设计控制细节的结构设计,完成关联性设计. 该产品的所有控制参数表达式如图 4 所示^[9].

2 平缝机送布机构和旋梭机构模块化实现过程

结合前期的产品模块化和参数化设计,如何快速得到用户需求的产品结构和结果,是提高整体设计效率的关键. 本文通过 NX 的二次开发功能,实

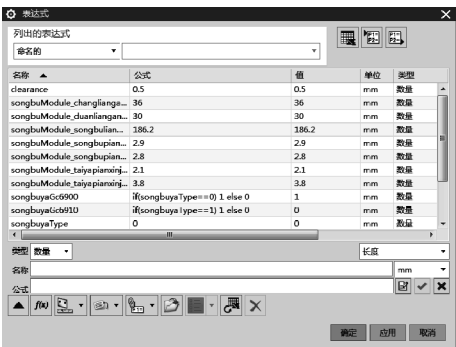


图 4 产品控制参数表达式

现了人机结合的界面,从而通过简单的界面输入和选取完成新产品的克隆.

本文结合 NX 的 Block Styler UI 设计工具对产品系统的人机交互界面进行了设计. 结合 NX 的 API 开发语言 NXOpen C++ 完成系统的功能开发.

2.1 人机交互界面设计

针对送布机构和旋梭机构模块化划分及控制参数,集合 NX 最新的 Block Styler UI 界面,设计出送布机构和旋梭机构模块化参数化系统的 UI 界面^[10]. 如图 5 所示,菜单文件除了 .men/. tbr 的菜单和工具条脚本定义外,依据 NX 新的 Ribbon 界面,增加了 .rtb 的 Ribbon 界面的定制,这样无论用户切换到经典 NX 界面或者是新的 Ribbon 界面,都可以在界面上找到开发的功能^[11]. 具体效果如图 6 所示.



图 5 系统界面

2.2 开发功能关键技术

基于 VS2012 的 IDE 开发平台,进行开发环境



图 6 工具菜单

的搭建,通过 Block Styler 生成的模板代码进行开发,使用 Wizard 的控件能够很好的处理每个模块的相关参数定义和设置,同时保证界面的美观和易操作性^[12]. 整体的 UI 界面如图 7 所示.

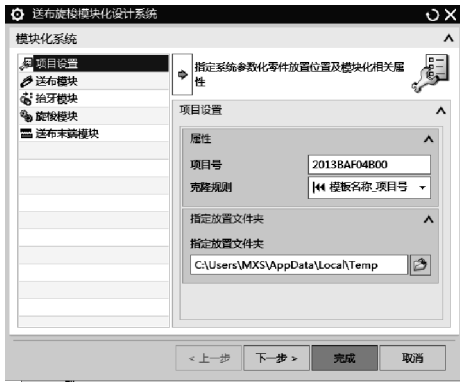


图 7 系统界面显示

2.2.1 Clone 技术的使用

在开发过程中,使用了克隆(Clone)这一关键技术. 通过模块化和参数化设计完成的送布机构和旋梭机构作为种子装配零件,为了不影响原有产品结构及参数的情况下,生成新的产品结构和对应参数,就需要使用克隆装配技术,克隆作为复制装配零件产品结构并保持相关关联性的一种关键行为^[13]. 本文通过定义关于 Clone 装配函数 clone Assembly (NX Stringtop Assembly Name, NX Stringoutput Dir, char * new Str, UF_CLONE_name_rule_type_t naming Rule Type)来实现种子装配的克隆. 在此函数里面除了装配种子文件的顶层装配名称,生成装配路径外,更重要的是实现了不同的命名规则^[14]. 该产品的命名规则是通过种子装配组件的名称分别加入项目号的前缀或者后缀来完成新产品的零件命名过程,本文通过定义函数 report_naming_failures(UF_CLONE_naming_failures_p_t failures)来实现,因此在此函数中包含了 clone 的命名规则作为输入参数. 函数的调用中输入参数根据界面上用户的选择自动进行处理,从而完成不同产品的快速定义^[15]. 装配过程主要技术路线如图 8 所示.

2.2.2 参数化更新模型过程

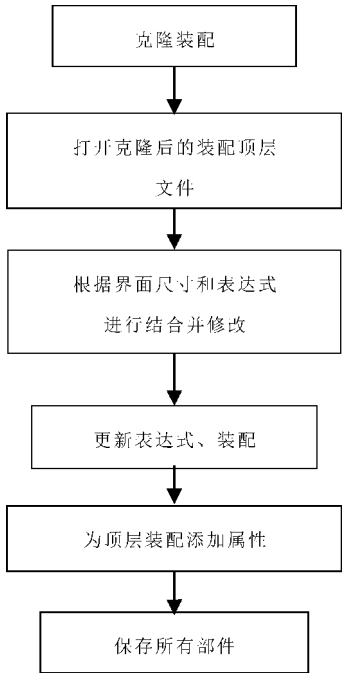


图 8 克隆过程技术路线图

在使用克隆完成了新产品的生成后,需要根据界面上用户的输入来完成产品参数的更新. 这里面除了控制参数表达式的更新外,还有关键的几何链接的更新^[16]. 针对部件间的更新,本文通过调用函数 UF_WAVE_update_session(), 或者通过使用 NX Open 中的类 Update Manager 来调用 DoInterpart Update()的方法也可以实现部件间表达式和几何的更新. 对于具体模块的参数更新,只需要调用这个函数和界面上的关键参数相关联即可^[17].

2.3 功能实现效果

通过交互界面和相关代码的实现,用户输入相关的设置,即可以完成一个新的产品结构的设计. 例如,此处设置项目号为 2013BAF04B00,设置克隆规则为“模板名称_项目号”的形式,将新生成的零件指定到路径 C:\temp 下.

通过整个界面的输入定义,点击完成,即可根据输入的要求完成产品的生成,如图 9 所示.

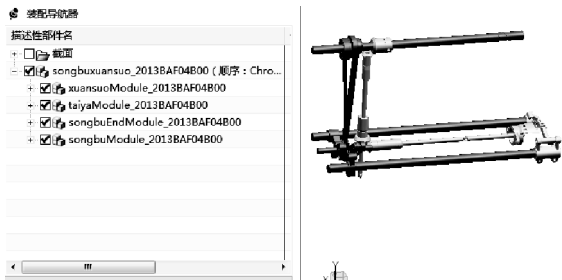


图 9 产品生成效果图

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0152-06

数字控制谐振变换器高轻载效率的研究

史永胜¹, 高丹阳², 李晓明², 胡 双²

(1. 陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对传统模拟电源在轻载时损耗较大、效率较低的缺陷,提出了一种基于 DSP 的 PI 控制的数字电源设计方法.通过对谐振变换器工作原理、Burst 模式工作原理和增益特性曲线等的分析,设置了最佳死区时间,提出了数字控制的 Burst 模式控制策略,可有效改变轻载模式下的开关频率,从而使得谐振变换器在轻载时也能够实现 ZVS,并减少了变换器关断和传输损耗.实验结果表明:设置合理死区时间的变换器在小于 5% 额定负载时,其效率能达到 87% 以上;在 5%~20% 额定负载时,能够保持 93% 及以上的效率.Burst 控制策略下谐振变换器的有效性和可行性通过仿真和样机实验得到了验证.

关键词:LLC 半桥谐振变换器;轻载效率;死区时间;数字信号处理器(DSP)

中图分类号:TM46 **文献标志码:**A

Research of resonant converter based on digital control with high light load efficiency

SHI Yong-sheng¹, GAO Dan-yang², LI Xiao-ming², HU Shuang²

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

Abstract: To solve the disadvantages of traditional analog power supply loss and less efficient, the scheme of digital PI control based on the DSP is proposed. A new Burst-mode control strategy based on digital control is proposed and adjustable dead time is settled by the principle of LLC resonant converter and Burst-mode and the analysis of gain curves, which can improve the switching frequency at light load condition, ZVS can be achieved, meanwhile, the converter switching and transmission loss is reduced, and the light load efficiency is improved. The results show that set the reasonable dead time under 5% load condition, the efficiency reaches 87 percent, and in 5%~20% load condition, the efficiency is higher than 93 percent. The performance of Burst-mode control scheme of LLC converter is verified by simulation and experimental results.

Key words: LLC half-bridge resonant converter; light load efficiency; dead time; DSP

* 收稿日期:2015-07-07

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0494); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ08-07)

作者简介:史永胜(1964—),男,陕西西安人,教授,博士,研究方向:特种电源和先进光电器件

0 引言

近年来,随着云计算和大数据时代的到来,服务器电源和个人计算机电源需要更高的可靠性和稳定性^[1,2].传统的模拟电源在满载时都能高效工作,而在轻载时却效率较低很难保证最佳工作状态^[3,4].针对这一情况,数字控制电源被广泛应用,其集成度已达到很高水平^[5],而且其系统的复杂性并不随功能的增加而增加,外围器件很少;同时,数字电源还具有高灵活性、在线可编程能力以及更易于实现非线性控制能力^[6].因此,其轻载效率较模拟电源有了很大改善和提高.

许多具备软开关能力的直流变换器拓扑被应用到数字电源的研究中,以减少开关和传输损耗、降低电磁干扰,从而提高功率器件的转换效率.LLC 谐振变换器因其具有自然软开关特性,被作为数字电源的拓扑结构进行了分析与设计.

文献[7,8]提出的 LLC 谐振变换器 PWM 控制策略,是对占空比进行调节,没有特别针对轻载模式控制,因而不能有效改善轻载模式下变换器的工作频率和效率;文献[9,10]提出的变换器的 PFM 控制,尽管能够改变变换器的频率,但并没有对其轻载模式状态进行研究,没有实现真正意义上的高轻载效率.

本文研究的数字控制谐振变换器如图 1 所示.首先分析了谐振变换器在数字控制下的工作原理和增益特性,然后根据数字控制时能量传输随开关频率变化的特性,提出了一种基于 DSP 控制的 Burst 模式控制策略;并在 Burst 模式期间设置合适的死区时间,即轻载时采用 Burst 模式数字控制策略控制开关管的占空比.在两个开关管交替导通期间设置合适的死区时间,可使开关频率逐渐减小、开关周期次数减少、开关损耗减小,从而在轻载时得到较高效率.最后,通过一台 300 W 的实验样机验证了所提控制方法的正确性和有效性^[11,12].

1 LLC 谐振变换器的工作原理

1.1 变换器重载及轻载时的工作原理

图 1 是本文设计的基于 TMS320F2812 的高轻载效率数字 DC/DC 变换器的硬件结构图.由图 1 可知,Q1、Q2 是两个主功率开关管,D3、D4 是整流二极管, L_r 是谐振电感, C_r 是谐振电容, L_m 是励磁电感,T1 是主变压器,C1、C2 分别为 Q1、Q2 的寄生电容,D1、D2 分别为 Q1、Q2 的寄生二极管.

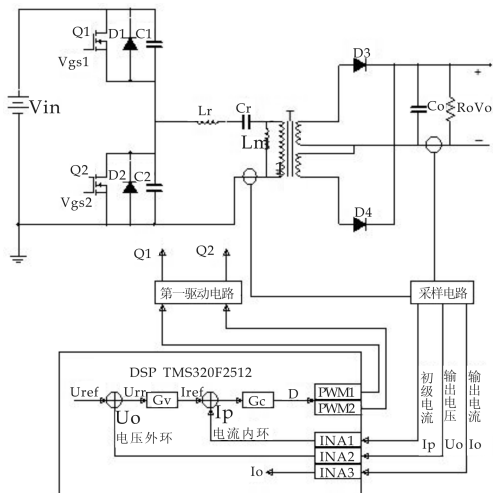


图 1 数字 LLC 谐振 DC/DC 变换器的硬件结构图

$$f_{r1} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_r C_r}} \quad (1)$$

$$f_{r2} = \frac{1}{2\pi\sqrt{(L_r + L_m) C_r}} \quad (2)$$

当谐振变换器工作在 $f_{r1} < f < f_{r2}$ 频率范围内时,原边开关管实现 ZVS,次边整流二极管实现 ZCS,不存在反向恢复问题,关断损耗小,很好地实现了软开关.所以,在设计中通常使变换器工作在此频率范围内.

当变换器谐振工作时, L_r 、 C_r 和 L_m 形成谐振腔,为 Q1、Q2 的开通关断制造 ZVS 条件,ZVS 的开通时间 T_d 要大于两开关管之间的死区时间 T_{dead} ,ZVS 的实现和合理的死区时间有效地减少了主功率开关管的开断损耗,从而提高了变换器的转换效率.

通过控制半桥 LLC 谐振电路中 Q1、Q2 的占空比可控制能量传输、调节电压输出.当谐振变换器带重载(20%~100%额定负载)时,由图 2 可知, i_{L_r} 和 i_{L_m} 之间能量之差较大,此能量将通过 T1 向副边传输;当谐振变换器带轻载(20%额定负载下)时,由图 2 可知, i_{L_r} 和 i_{L_m} 之间的能量之差相比于带重载时较小,故向副边传输的能量变少^[13,14].

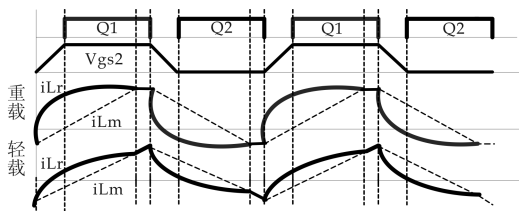


图 2 重载和轻载情况下开关管的驱动信号以及主要工作电流波形

1.2 采用 Burst 模式控制原理

图 3 是 Burst 模式的工作原理图. 当检测到输出电流在额定电流的 20% 以下时, 主程序进入 Burst 模式, 并且变换器进入间歇式工作, 一些开关周期是在近似固定频率下工作, 且由一些无效的周期间隔开, 两个 MOSFET 功率开关管在 T_{off} 时都处在关闭状态, 随着负载进一步减小, 会进入更长的无效周期, 以减小平均开关频率.

由图 4 可知, Q1 和 Q2 呈 180° 互补导通, 死区时间处于 Q1 关断和 Q2 开通期间, $T_{dead} < T_d$, 死区时间设置不合理将导致 i_{Lr} 减小、谐振电流 i_{Lr} 和 i_{Lm} 之间的能量传输减小, 从而导致更大的传输损耗. 所以, 要根据反馈回的负载设置合理的死区时间, 以减小传输损耗.

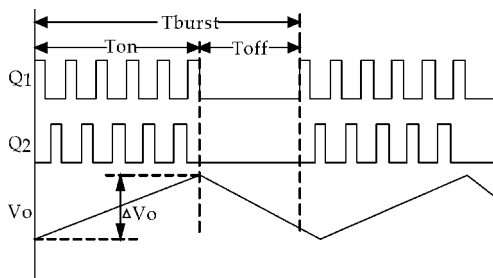


图 3 Burst 模式下的工作电压波形

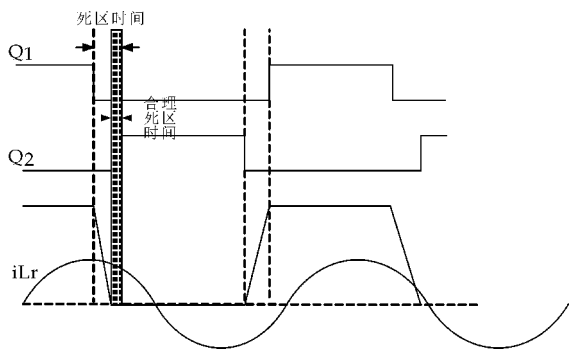


图 4 合理死区时间的设定

2 LLC 谐振变换器的特性分析

影响直流增益的参数有比例系数 K 、串联谐振品质因数 Q 、变压器匝比 n 等^[12]. 各参数之间相互影响, 所以在分析电路特性时, 先固定一个参数, 再改变其它几个参数.

首先, 分析 K 对变换器的影响. 固定 Q 和 n , 在图 5 中, 令 $Q=0.2, n=31, f_n=f/f_{r1}$. 由图 5 可知, 随着 K 的增大, 电路的最大增益是减小的, 如果一直增大 K 值, 输出电压将不稳定、工作频率范围将变大, 这对磁性元件有损害; 如果减小 K 的取值, L_m 将减小, 从而损耗励磁电感. 综上可知, K 的取值应合理选取. 根据经验, 一般选择 K 的值为

2.5~6.

其次, 分析 Q 对变换器的影响. 在图 6 中, 令 $K=0.5, n=31$. 由图 6 可知, 随着 Q 值的增大, 最大增益减小. 变压器空载增益达到最大, 此时需增加开关频率; 变压器满载时增益最小, 此时需减小开关频率. 根据上文可知, 当开关频率 $f_{r1} < f < f_{r2}$ 时, 原边开关管实现 ZVS、副边二极管实现 ZCS. 所以, 设计满载情况下的 Q 值即可满足其它情况. 下文将通过仿真实验进行验证.

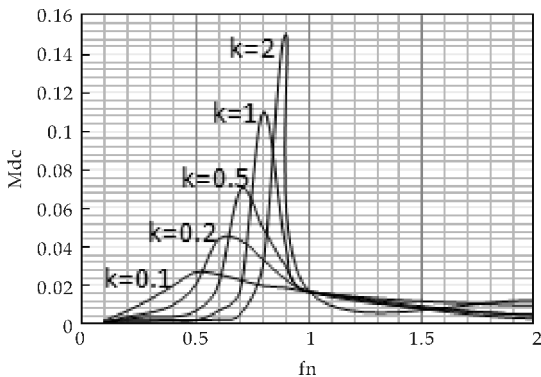


图 5 K 对变换器的影响

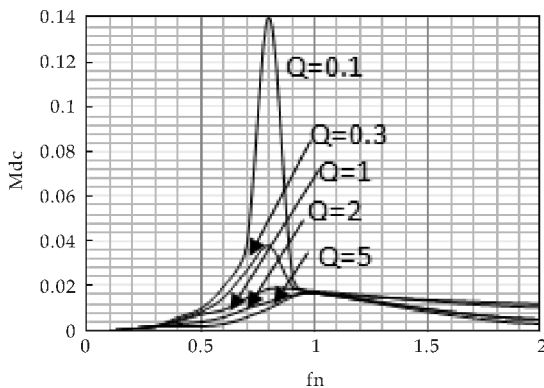


图 6 Q 对变换器的影响

3 LLC 谐振变换器 Burst 模式系统的设计

3.1 硬件设计

系统硬件结构如图 1 所示. 通过采样电路以及 AD 转换器将三路信号(变压器初级侧电流 I_p 、输出电流 I_o 以及输出电压 U_o) 采样并送入 DSP2812. 其中, DSP 内部的 INA1、INA2、INA3 端口分别对 I_p 、 U_o 和 I_o 采样. 系统采用电压电流双闭环控制, 输出 PWM 驱动信号. DSP 内部的 PWM1、PWM2 端口输出死区固定、占空比大小固定等驱动信号, 通过驱动电路来驱动主功率开关管 Q1、Q2.

本文所设计变换器的系统参数如下: 谐振电感 $L_r=40 \mu\text{H}$; 谐振电容 $C_r=33 \text{ nF}$; 励磁电感 $L_m=285 \mu\text{H}$; 变压器变比 $n=50:7$; 开关频率 $f_s=100$

KHz;谐振频率 $f_r=85\text{ KHz}$;死区时间 $T_{dead}=340\text{ ns}$ 、 350 ns 、 370 ns 、 400 ns ,设置多个死区时间的目的是找出最佳死区时间,以提高变换器的传输效率.

3.2 双闭环控制设计

本文的 DC/DC 谐振变换器采用峰值电流控制,如图 7 所示.即双环控制,其中电压为外环,电流为内环.输出电压 U_o 与电压基准值 U_{ref} 比较产生误差电压 U_{err} ,经过调节器 G_v 形成电压外环控制;变压器初级侧电流 I_p 与基准值电流 I_{ref} 比较形成误差电流 I_{err} ,经过调节器 G_c 形成电流内环控制,电流内环输出为有效占空比,根据占空比信号产生 PWM 信号^[15].

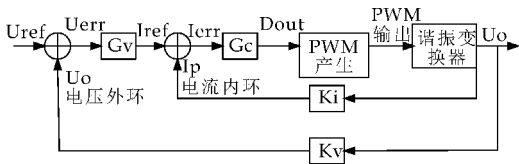


图 7 双环控制结构框图

DSP 的数据都是通过采样得到,因此,要想在计算机中实现系统的模拟 PI 控制,就必须对模拟 PI 控制器做离散化处理,变成数字控制器.在本文中,采取增量式 PI,此法相比于位置式 PI,可以消除控制器的积分饱和,容易达到较好的控制效果;而且此算法所用的执行器具有保持功能,执行器能够保持在原位,即使计算器发生故障也不会受到影响.

增量式 PI 算法,即数字控制器输出的是相邻两次采样时刻所计算的位置值之差.

$$u(k) = u(k-1) + \Delta u(k) \tag{3}$$

$$\Delta u(k) = k_p[e(k) - e(k-1)] + k_i e(k) \tag{4}$$

由图 8 可知,系统的开环和闭环传递函数,通过仿真软件分析系统的稳态和动态性能,确定比例积分系数.在此分别取 $k=0$ 、 $k_i=5$; $k=10$ 、 $k_i=5$; $k=20$ 、 $k_i=5$ 等值,以求取系统的特征根.当 $k=10$ 、 $k_i=5$ 时,系统的超调量减少,系统反应速度较灵敏,PI 控制器对系统的稳定性、暂态性等的影响减少.

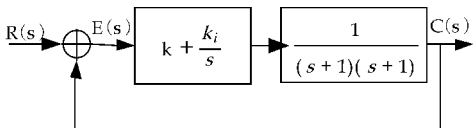


图 8 PI 控制器的系统结构图

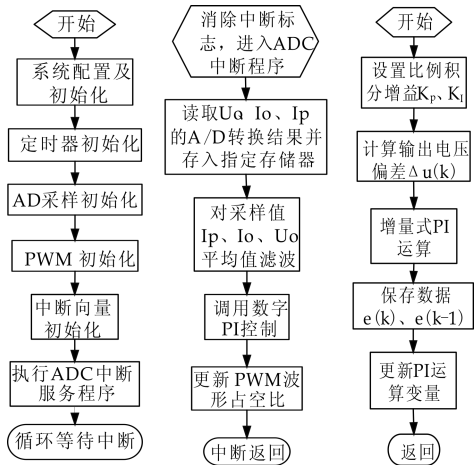
增量式控制算法有效地减小了累计误差.通过此种算法控制 PWM 驱动信号,以完成对控制器的

控制,需要先设置控制参数 K_p 、 K_i 以及偏差初值,再根据采样值计算当前偏差值 $e(k)$,然后计算增量 $\Delta(u)(k)$,利用这个增量调用占空比子程序计算电流环,最终把偏差量转化为占空比信息量.

本文根据变换器系统的硬件条件将采样频率调到极限值,提高了系统尤其是在轻载时的控制性能;运用极点配置方法整定 PI 的比例、积分系数;并通过 Saber 仿真修订参数,使得变换器在轻载时达到良好的控制效果.由 Saber 仿真得到:整定参数 $K_p=2.03$ 、 $K_i=23\ 075$.

3.3 软件设计

本文分别对主程序、中断程序和 PI 算法程序进行了设计,整个程序运行良好,基本达到预期设计要求.如图 9 所示,主程序中首先进行系统配置及初始化,然后初始化 ADC、PWM 及 PI 控制模块参数,并且在等待中断的时间内采集输出电压,如果发生 ADC 中断则进入相应的流程^[16,17].实际编写程序时采用改进型 PI 算法,设置好比例积分增益,计算输出电压偏差 $\Delta U(k)$,更新 PI 运算变量,程序设计中 CPU 时钟频率设为 50 MHz ,ADC 模块每 10 ms 采样一次.



(a)主程序流程图(b)中断服务流程图(c)PI控制流程图

图 9 程序流程图

4 实验与分析

为了验证本文设计的合理性,首先利用参数对电路进行仿真,仿真实验以 Saber 为平台,对半桥谐振电路轻载和空载情况进行了研究分析.主要实验参数设计如下:谐振电感 $L_r=40\text{ }\mu\text{H}$,谐振电容 $C_r=33\text{ nF}$,励磁电感 $L_m=285\text{ }\mu\text{H}$,变压器变比 $n=50:7$,开关频率 $f_s=100\text{ KHz}$,谐振频率 $f_r=85\text{ KHz}$,最佳死区时间 $T_{dead}=340\text{ ns}$ 、 350 ns 、 370 ns 、 400 ns .

空载是谐振半桥电路工作时比轻载更恶劣的一种情况,在此状态下,由图 10 波形可知,此谐振变换器能够实现 ZVS,并且在空载时 i_{Lr} 和 i_{Lm} 之差较稳定,原边能向副边稳定传输能量,并且输出电压基本达到 24 V. 这说明参数设计较合理,能够实现谐振,实现软开关,仿真电路工作正常.

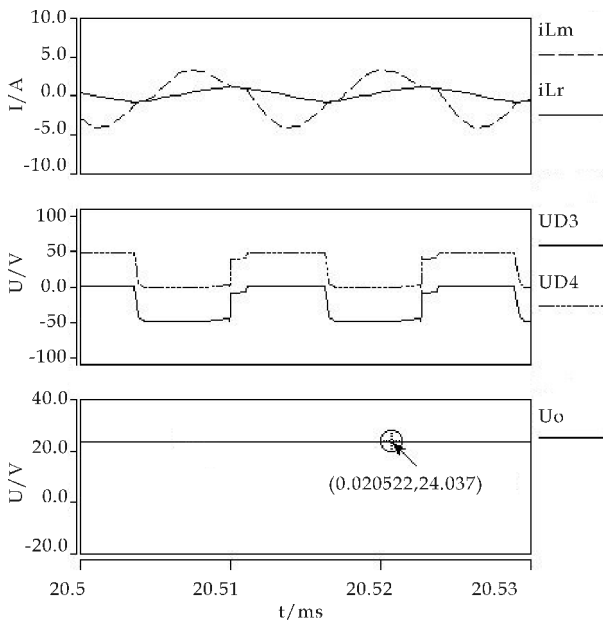


图 10 空载半桥谐振电路波形

本文为了验证轻载情况下 LLC 谐振变换器能够稳定工作并且具有较高的效率,设计了一款额定功率为 300 W 左右的试验样机.

图 11 为 Q2 零电压开通时各极间电压波形. 由图 11 波形可知,此半桥谐振变换器能够在死区时间为 340 ns 的空载情况下,实现原边开关管的 ZVS. ZVS 有效地减小了开通关断时的损耗,有助于变换器效率的提高.

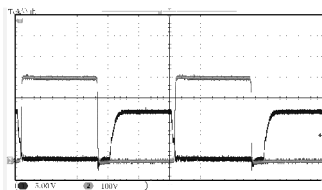


图 11 Q2 栅源极间零电压开通

图 12 为轻载情况下 Burst 模式控制的效率对比. 当所设计变换器在系统固有死区时间(200 ns)下运行时,最低效率为 75%、最高效率为 94%;当变换器工作在合理死区时间(340 ns)时,最低效率为 86%、最高效率达到 96%.

合理的死区时间设置能够有效减少传输损耗,提高轻载效率. 合理死区时间下的效率要比固定死区时间下的效率平均高出最少 1%~2% 的裕度. 原因在于数字控制的 LLC 谐振变换器在轻载时也

能够实现软开关技术,减少了开断损耗,而且合理的死区时间将会减少谐振电流的振荡,从而减少了传输损耗.

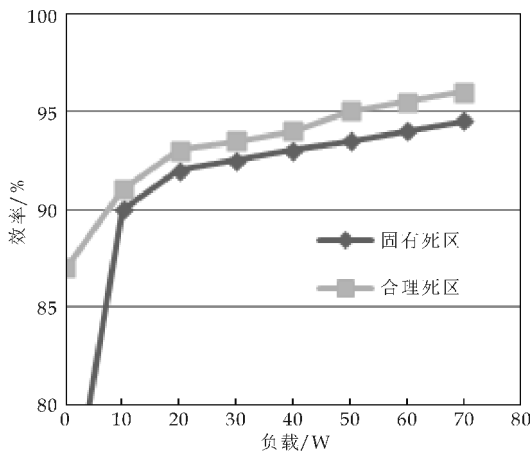


图 12 不同死区时间轻载效率对比

5 结论

本文对谐振变换器轻载效率进行了研究,提出了一种基于 DSP 的 PI 数字控制方法. 此方法要求变换器在轻载工作情况下能够设置合理的死区时间、能够有效改变开关管的占空比,使开关频率逐渐减小、开关周期次数减少、开关损耗和传输损耗减小,从而在轻载时得到较高效率.

实验结果表明,轻载情况下该 Burst 模式控制下的拓扑结构简单易控,大大降低了开断损耗,能够较好地实现零电压开通和零电流关断. 系统不仅高效还具有很好的稳定性,所以该控制模式下的拓扑具有节能高效的优点,可被广泛应用在机站电源和特种电源中,应用前景十分广阔.

参考文献

- [1] Pawellek A, Oeder C, Duerbaum T. Comparison of resonant LLC and LCC converters for low-profile applications [C]//14th Power Electronics and Applications. Birmingham, European: IEEE, 2011: 1-10.
- [2] 张久庆,高田,景占荣. 基于 LLC 谐振的 LED 驱动电源设计[J]. 电力电子技术, 2012, 46(3): 9-11.
- [3] Ibrahim Demirel, Burcu Erkemen. A very low-profile dual output LLC resonant converter for LCD/LED tv applications[J]. Trans. on Power Electron., 2014, 29(7): 3 514-3 524.
- [4] Wensong Yu, Jih Sheng Lai, Wei Han Lai. Hybrid resonant and PWM converter with high efficiency and full soft-switching range [J]. Trans. on Power Electron., 2012, 27(12): 4 925-4 933.
- [5] Bo Yang. Topology investigation for front end DC/DC

power conversion for distributed for distributed power system[D]. Blacksburg: Virginia, 2003.

[6] 余昌斌. LLC 谐振半桥 DC-DC 变换器的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.

[7] Buccella C, Cecati C, Latafat H, et al. Digital control of a haif-bridge LLC resonant converter[C]//15 th Power Electronics and Motion Control Conference. Novi Sad: IEEE, 2012: 1-6.

[8] 阮新波, 严仰光. 脉宽调制 DC/DC 全桥变换器的软开关技术[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 21-30.

[9] Young Do Kim, Kyu Min Cho, Duk You Kim, et al. Wide-range ZVS phase-shift full-bridge converter with reduced conduction loss caused by circulate ingcurrent[J]. Trans. on Power Electron. , 2013, 28(7): 3 308-3 316.

[10] 陈亚爱, 张卫平. 开关变换器控制技术综述[J]. 电气应用, 2008, 27(4): 5-9.

[11] B. C. Kim, K. B. Park, G. W. Moon. Asymme-tric PWM control scheme during hold up time for LLC resonant converter[J]. Trans. on Power Electron. , 2012, 59(7): 2 992-2 997.

[12] Arikatla, Qahouq V, J A A. DC-DC power converter with digital PID controller[C]// 26th Applied Power Elec-tronics Conference and Exposition. Fort Worth, TX: IEEE, 2011: 327-330.

[13] Beiranvand R, Zolghadri M R, Rashidian B, et al. Optimi-zing the LLC-LC resonant converter topology for wide output vaitage and wide output load applications[J]. Trans. on Power Electron. , 2011, 26(11): 3 192-3 204.

[14] 唐明明. 基于 DSP 的 LLC 谐振变换器的研制[D]. 长沙: 中南大学, 2009.

[15] 周国华, 许建平. 开关变换器调制与控制技术综述[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(6): 815-837.

[16] In Ho Cho, Young Do Kim, Gun Woo Moon. A half-bridge LLC resonant converter adopting boost PWM control scheme for hold-up[J]. Trans. on Power Elec-tron. , 2014, 29(2): 841-850.

[17] 程 林, 陈 新, 蒋 真. 基于 TMS320F28335 的改进型单周期控制实现[J]. 电力电子技术, 2011, 45(12): 107-108, 122.

(上接第 151 页)

3 结论

本文结合平缝机行业的实际需求, 对送布机构和旋梭机构的设计进行了深入分析, 基于 UG 的参数化设计功能, 以 VS2012 IDE 为开发平台, 使用 NX 的二次开发功能, 深入研究送布机构和旋梭机构模块化设计系统开发的关键技术, 其中产品的参数化 Wave 技术可以通过少数的总体或全局参数来定义、控制和更改产品设计, 以适应快速的市场变化要求, 最终实现了送布机构和旋梭机构的模块化设计系统, 缩短产品的开发周期.

参考文献

[1] 张开运, 田怀文. 基于 UG 的产品级三维参数化设计研究[J]. 计算机应用技术, 2011, 38(2): 36-40.

[2] 索小娟, 孙恒五. UG 二次开发中菜单定制与设计技术的应用研究[J]. 机械管理开发, 2009, 24(3): 150-151.

[3] 李 军, 陈志平, 张苗根. 基于 UG 的模具设计模块标准件库开发[J]. 模具工业, 2010, 37(7): 16-20.

[4] 汤延孝, 廖文和, 黄 翔. 产品级参数化建模技术研究[J]. 机械制造与自动化, 2005, 34(5): 61-64.

[5] 刘晓晶, 王祥刚, 李 峰, 等. 基于 UG 的的汽车覆盖件模具的标准件库开发[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2011, 16(1): 18-21.

[6] 王 峰, 俞新路. 产品级三维参数化设计系统的研究与开发[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2001, 13(11): 1 012-1 018.

[7] 苗 飞. 面向机械产品设计系统构建的 CAD 软件二次开发技术[D]. 天津: 天津大学, 2004.

[8] 邓启超, 刘 涛. 基于变形的产品系列化设计方法[J]. 机械设计与研究, 2007, 23(3): 20-22.

[9] 陈卫宁. 高速工业平缝机运动性能改进及动态特性优化[D]. 西安: 西安理工大学, 2010.

[10] 沈 进, 李长春. 基于 UG/WAVE 的产品参数化建模技术[J]. 中国制造业信息化, 2008, 37(13): 27-29.

[11] 王志勋, 张 翼, 王变红. 基于 UG/WAVE 的柴油机缸盖参数化设计[J]. 小型内燃机与摩托车, 2012, 41(2): 51-54.

[12] 尚慧慧, 夏琴香. 基于克隆装配的压力机机身参数化设计[J]. 锻压技术, 2014, 39(2): 109-113.

[13] 马子健. 基于 UG 的数控机床主轴部件参数化设计[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.

[14] 祁卓娅, 王建正, 韩新民. 模块柔性划分方法[J]. 机械工程学报, 2007, 43(1): 87-94.

[15] 刘晓波, 杨相健. 基于变形设计思想的机车车体结构模块化设计[J]. 电力机车与城轨车辆, 2009, 32(1): 28-31.

[16] 宗鸣铨, 蔡 颖, 刘旭东, 等. 产品模块化设计中的多角度、分级模块划分方法[J]. 北京理工大学学报, 2003, 23(5): 552-556.

[17] 吴丽霞. 基于 UG 的齿轮参数化设计及运动仿真分析研究[D]. 北京: 北京邮电大学, 2009.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0158-04

一种基于 LCL 型滤波器的优化方法

刘建科¹, 于克锐²

(1. 陕西科技大学 理学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对 LCL 型滤波器的传统无源阻尼方法存在阻尼电阻功率损耗较大的缺点,提出了分裂电容方法。该方法将传统无源阻尼方法的电容支路分为两部分,只在其中一个电容上串联阻尼电阻,从阻尼效果和阻尼电阻的功率损耗两个方面分析了新方法。结果表明,选择合适的阻尼电阻后,采用新方法能够获得与传统方法基本相同的阻尼效果,并且能够降低阻尼电阻的功率损耗。同时应用 Matlab/Simulink 对所提出的方法进行仿真,仿真结果验证了理论分析的正确性。

关键词:LCL 型滤波器; 无源阻尼方法; 分裂电容方法

中图分类号:TM713 **文献标志码:**A

An optimization method based on LCL filter

LIU Jian-ke¹, YU Ke-rui²

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

Abstract: There is a defect in the traditional passive damping scheme of LCL filter that the power loss of damping resistor is high. In allusion to it, a split-capacitor scheme is proposed. In the proposed scheme the capacitor branch of LCL filter is divided into two parts and the damping resistance is only connected to one of the two parts. The damping effect and the power loss are theoretically analyzed by using the proposed scheme. Comparison results show that selecting appropriate damping resistance almost can achieve the same damping effect as by traditional scheme and the power loss of damping resistor can be reduced. At the same time, when using Matlab/Simulink simulation of the proposed method, the correctness of theoretical analysis is verified by simulation results.

Key words: LCL filter; passive damping scheme; split-capacitor scheme

0 引言

相对于传统的 L 型滤波器, LCL 型滤波器对高频谐波的抑制效果更为理想,并逐渐应用于大功率、低开关频率的并网变换器等设备中。尽管 LCL 型滤波器滤除高频谐波的效果非常好,但由于 LCL 型滤波器是一个三阶系统,其幅频特性存在一个谐振峰,会对系统的稳定性和输出电流产生不

* 收稿日期:2015-10-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51272145); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2011JM1014)

作者简介:刘建科(1966—),男,陕西周至人,教授,研究方向:光电子技术

利的影响. 如何改进 LCL 型滤波器的性能, 成为 LCL 型滤波器应用中讨论的热点^[1,2]. 在滤波器的应用中, 基于“虚拟电阻”思想的有源阻尼方法需要增加额外的电流或者电压传感器, 增加了控制算法的复杂程度, 对控制器提出了较高的要求; 而无源阻尼方法实现简单, 不需要增加传感器和控制算法, 缺点是存在有功功率损耗, 降低了系统的效率^[3,4].

本文针对传统的 LCL 型滤波器的无源阻尼方法存在功率损耗较大的缺点, 提出一种分裂电容方法. 该方法将传统无源阻尼方法中的电容分为两部分, 即并联的两个电容支路, 只在其中一个电容支路上串联阻尼电阻, 另一个支路不串联. 从阻尼效果和功率损耗两个角度, 对新方法进行分析, 并与传统的无源阻尼方法进行对比.

1 传统无源阻尼方法

LCL 型滤波器系统谐振的产生, 究其本质是因为系统的阻尼较低导致的. 在理论上, 增加系统阻尼即可抑制谐振的发生, 提高系统的稳定性^[5,6]. 最简单易行的方法是在滤波器回路中增加阻尼电阻, 文中分析的就是在电容支路上串联阻尼电阻的结构, 如图 1 所示. u_i 、 u_o 分别为输入电压和输出电压; L_1 、 L_2 和 C 分别为 LCL 型滤波器的输入侧电感、输出侧电感和电容; i_i 和 i_o 分别为滤波器的输入侧电流和输出侧电流, R_0 为电容支路上的阻尼电阻.

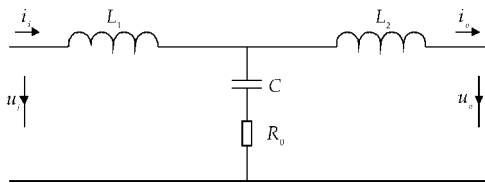


图 1 传统无源阻尼方法

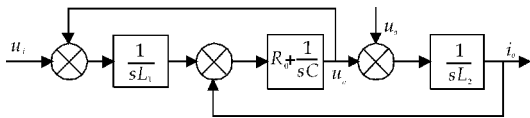


图 2 传统无源阻尼方法结构框图

由图 2 所示的 LCL 型滤波器无源阻尼方法的结构框图, 可以列写出其传递函数:

$$G_0(s) = \frac{i_o(s)}{u_i(s)} = \frac{CR_0s + 1}{b_1s^3 + b_2s^2 + b_3s} \quad (1)$$

其中,

$$\begin{cases} b_1 = L_1L_2C \\ b_2 = (L_1 + L_2)CR_0 \\ b_3 = L_1 + L_2 \end{cases}$$

2 分裂电容方法

图 3 给出了 LCL 型滤波器分裂电容方法的电路结构. 该方法是将图 1 中的电容支路改为并联的两个电容支路, 并且只在其中一个电容支路上串联阻尼电阻.

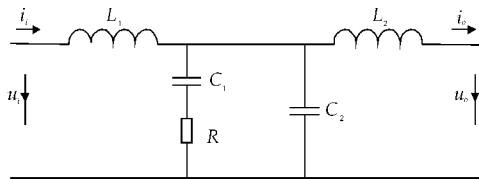


图 3 分裂电容方法

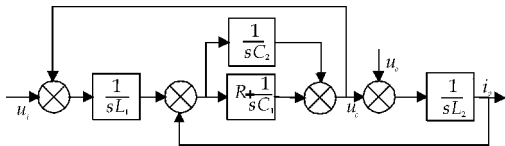


图 4 分裂电容方法结构框图

图 4 中所示的 LCL 型滤波器分裂电容方法对应的传递函数为

$$G(s) = \frac{i_o(s)}{u_i(s)} = \frac{C_1Rs + 1}{a_4s^4 + a_3s^3 + a_2s^2 + a_1s} \quad (2)$$

其中,

$$\begin{cases} a_1 = L_1 + L_2 \\ a_2 = (L_1 + L_2)C_1R \\ a_3 = L_1L_2(C_1 + C_2) \\ a_4 = L_1L_2C_1C_2R \end{cases}$$

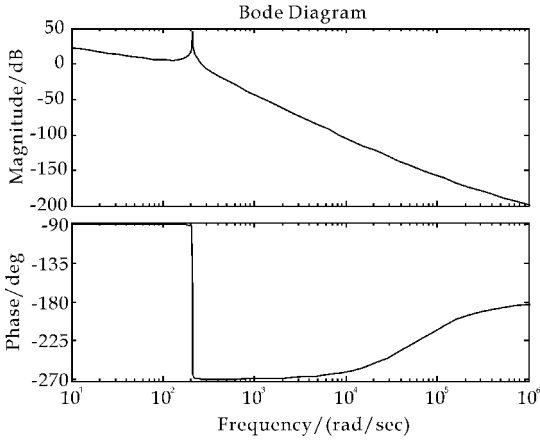
3 对比分析

3.1 滤波阻尼效果

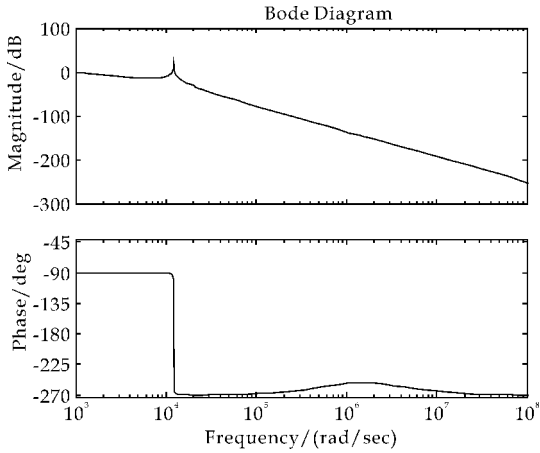
先对分裂电容方法的阻尼效果进行分析. 根据式(1)(2)可以得到传统无源阻尼方法和分裂电容方法的波特图, 如图 5 所示. 其中各元件参数分别为: $L_1 = 600 \mu\text{H}$, $L_2 = 500 \mu\text{H}$, $C = 250 \mu\text{F}$, $R_0 = 7.5 \text{ m}\Omega$, $C_1 = C_2 = 125 \mu\text{F}$.

通过图 5 中两种方法的波特图的对比可以看出, 采用传统方法, 在一定的频率范围内, 控制系统会突然发生谐振, 产生一个陡峭的正向谐振峰, 并在谐振频率处发生相角跳变, 严重影响输出电流的波形品质; 而采用分裂电容方法, 谐振发生的频率更高, 谐振峰值较小, 输出电流受到的影响较小, 其波形品质也更好.

考虑到电感 L_1 、 L_2 以及电容 C_1 、 C_2 均属于量纲较小的数值, 式(2)中分母里的 s^4 项系数会非常小, 因此可以忽略 s^4 项的影响. 在此基础上, 令式(2)等于式(1), 并且令 $C_1 = C_2$, 则可得 $R = 2R_0$. 即



(a) 传统无源阻尼方法



(b) 分裂电容方法

图 5 两种 LCL 型滤波器的波特图

对于分裂电容方法,要得到与传统无源阻尼方法基本相同的阻尼效果,阻尼电阻的取值等于传统方法的阻尼电阻取值的 2 倍。

综上所述,对于分裂电容方法,阻尼电阻的取值等于传统无源阻尼方法的阻尼电阻取值的 2 倍时,可以得到与传统无源阻尼方法基本相同的阻尼效果。但实际应用中,考虑到式(2)中 s^4 项系数的影响,如果要达到相同的滤波阻尼效果, R 必须大于 R_0 的 2 倍以上。

3.2 功率损耗

分析传统无源阻尼方法和分裂电容方法中阻尼电阻功率损耗的问题,主要考虑基波频率 ω_1 、谐振频率 ω_2 和开关频率 ω_3 三种情况^[7,8]。其中,

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{L_1 + L_2}{L_1 L_2 C}} \quad (3)$$

由图(1)可以得出,传统阻尼方法电路中 RC 支路的阻抗为

$$Z_0 = \sqrt{R_0^2 + \left(\frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (4)$$

式中 ω 为角频率。

则阻尼电阻上消耗的功率为

$$P_{R_0} = \frac{U_c^2 R_0}{Z_0^2} = \frac{U_c^2 \omega^2 C^2 R_0}{1 + \omega^2 C^2 R_0^2} \quad (5)$$

式中 U_c 为滤波电容相电压的有效值。

设分裂电容方法电路中串联的阻尼电阻为 $R = nR_0$ 。由图 3 可以得出,分裂电容方法电路中 RC 支路的阻抗为

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega C_1}\right)^2} = \sqrt{(nR_0)^2 + \left(\frac{1}{\omega C_1}\right)^2} \quad (6)$$

则阻尼电阻上消耗的功率为

$$P_R = \frac{U_c^2 R}{Z^2} = \frac{n U_c^2 \omega^2 C_1^2 R_0}{1 + n^2 \omega^2 C_1^2 R_0^2} \quad (7)$$

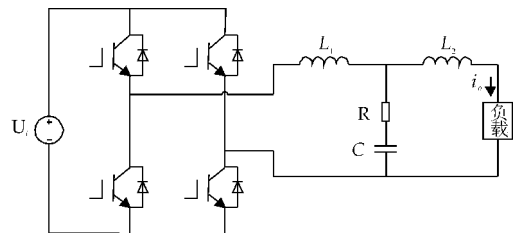
当取 $C = 2C_1$ 时,根据式(5)(7)可得分裂电容方法与传统无源阻尼方法的阻尼电阻的功率损耗比为

$$\beta = \frac{P_R}{P_{R_0}} = \frac{n + n\omega^2 C^2 R_0^2}{4 + n^2 \omega^2 C^2 R_0^2} \quad (8)$$

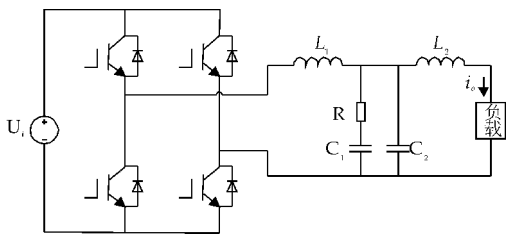
根据式(8)可知,对于基波频率($\omega_1 = 50$ Hz),当 $n \leq 4$ 时,分裂电容方法中阻尼电阻的功率损耗将小于传统方法中阻尼电阻的损耗;对于谐振频率($\omega_2 = 600$ Hz,按 3.1 中参数求得),当 $n \leq 6$ 时,分裂电容方法阻尼电阻的功率损耗将小于传统方法;由于开关频率 ω_3 的实际取值较大(本文中取 $\omega_3 = 2000$ Hz),当 $n \leq 1$ 时,分裂电容方法无源阻尼的功率损耗将小于传统方法。可知,当 n 取合适值时,分裂电容方法可以很好地解决阻尼电阻功率损耗过大的问题。

4 仿真验证

为验证理论分析的正确性,将传统方法与新方法滤波器应用在并网逆变器中,并将其单相电路在 MATLAB/Simulink 下进行了仿真研究^[9-12]。图 6 给出了 LCL 型并网逆变器单相主电路图,图 6(a)和(b)分别为传统无源阻尼方法和分裂电容方法。为了达到对比效果,两种方法采用相同的拓扑结构,分裂电容方法只是将传统 RC 支路更换为前述所示的两个支路。



(a) 传统无源阻尼方法



(b) 分裂电容方法

图 6 LCL 型并网逆变器单相主电路图

仿真实验中的主要参数分别为： $U_i=20\text{ V}$ ， $L_1=600\text{ }\mu\text{H}$ ， $L_2=500\text{ }\mu\text{H}$ ， $C=250\text{ }\mu\text{F}$ ， $R_0=300\text{ m}\Omega$ ， $C_1=C_2=125\text{ }\mu\text{F}$ 。图 7 和图 8 分别为传统无源阻尼方法和分裂电容方法 LCL 型并网逆变器输出电流 i_o 的波形。其中，图 8(a)、(b) 和 (c) 分别为 $R=600\text{ m}\Omega$ 、 $750\text{ m}\Omega$ 和 $900\text{ m}\Omega$ 时 i_o 的波形。比较图 7 与图 8，可以得出，当 $R=750\text{ m}\Omega$ 时，分裂电容方法的阻尼效果基本等同于传统方法的阻尼效果；并且，此时分裂电容方法中阻尼电阻的功率损耗为 $P_R=6.6\text{ W}$ ，传统方法中阻尼电阻的功率损耗为 $P_{R0}=7.3\text{ W}$ ，说明分裂电容方法一定程度上改善了阻尼电阻的功率损耗问题，这一优势在大功率发电系统中会更加明显。

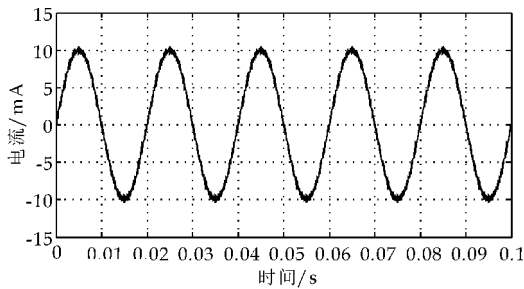
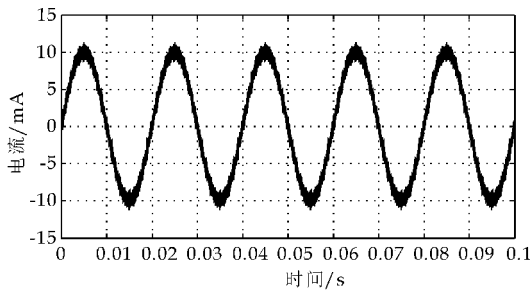
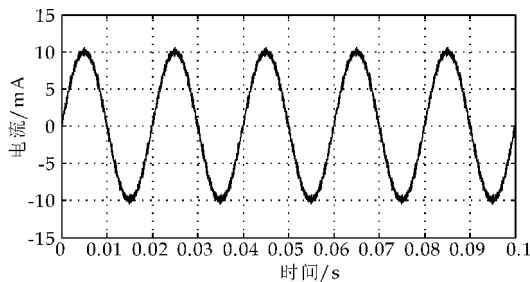


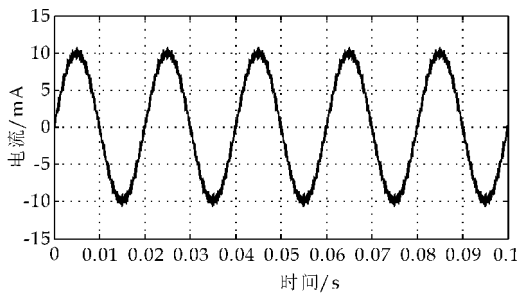
图 7 传统无源阻尼方法 i_o 的波形



(a) $R=600\text{ m}\Omega$



(b) $R=750\text{ m}\Omega$



(c) $R=900\text{ m}\Omega$

图 8 分裂电容方法 i_o 的波形

5 结论

传统的 LCL 型滤波器无源阻尼方法虽然在阻尼效果上有了显著提高，保证了并网电流的品质，却存在着阻尼电阻功率损耗较大的问题。

本文提出一种基于传统 LCL 型滤波器的分裂电容方法，从阻尼效果和降低功率损耗两个方面说明了新方法的可行性。仿真分析结果表明，选择合适的阻尼电阻后，采用分裂电容方法既能够达到与传统无源阻尼方法基本相同的阻尼效果，还能够明显降低阻尼电阻上的功率损耗。随着并网光伏发电技术的发展，大功率发电已经成为光伏发电的主要趋势，而在大功率发电系统中，新方法的优势将更加明显。

参考文献

[1] 侯 睿,武 健,徐殿国. 并联有源滤波器 LCL 滤波器特性分析及设计方法[J]. 电工技术学报, 2014, 29(10): 191-198.

[2] 绍文权,宋江喜,程 远,等. 基于自适应遗传算法的风力发电系统网侧 LCL 滤波器的优化设计[J]. 电力系统保护与控制, 2013, 41(21): 116-121.

[3] 尹靖元,金新民,吴学智,等. 基于带通滤波器的 LCL 型滤波器有源阻尼控制[J]. 电网技术, 2013, 37(8): 2 376-2 382.

[4] 黄宇淇,姜新建,邱阿瑞. LCL 滤波的电压型有源整流器新型主动阻尼控制[J]. 电工技术学报, 2008, 23(9): 86-91.

[5] 王 峰,徐 政,薛英林,等. 单相电路谐波及无功电流新型检测方法[J]. 高电压技术, 2007, 33(3): 163-166.

[6] 王 峰,徐 政,薛英林. 参数可调节的高压直流输电系统直流滤波器设计方案[J]. 高电压技术, 2011, 37(4): 1 035-1 040.

[7] 王要强,吴凤江. 阻尼损耗最小化的 LCL 滤波器参数优化设计[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(27): 90-95.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0162-05

基于 T-S 模型模糊神经网络的 PM2.5 质量浓度预测

杨 云, 付彦丽

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对空气中 PM2.5 浓度预测问题,提出了基于 T-S 模糊神经网络的预测方法.以宝鸡市监测站每小时监测数据为研究对象,进行 PM2.5 小时浓度预测建模. T-S 模糊神经网络将模糊系统的模糊知识表达能力及神经网络的自我学习能力相结合,针对 PM2.5 预测这类非线性问题具有很好的处理效果.将 T-S 模糊神经网络的预测结果与 BP 神经网络的预测结果进行对比分析,结果表明, T-S 模糊神经网络的预测结果具有更高的准确度和精确度.
关键词:PM2.5 预测; T-S 模糊系统; BP 神经网络
中图分类号:TP391 **文献标志码:** A

The prediction of mass concentration of PM2.5 based on T-S fuzzy neural network

YANG Yun, FU Yan-li

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

Abstract: According to the prediction of concentration of PM2.5 in air, a prediction method based on T-S fuzzy neural network is proposed in this paper. Using the monitoring data of Baoji monitoring station as study object, a PM2.5/hour concentration prediction model is established. T-S fuzzy neural network combining the fuzzy knowledge representation ability of system and the self-learning ability of neural network, for the kind of nonlinear problem as PM2.5 prediction has the very good treatment effect. Comparison and analysis the predicted results of T-S fuzzy neural network and BP neural network, the results show that the prediction result of T-S fuzzy neural network has higher accuracy and precision.
Key words: PM2.5 prediction; T-S FNN; back propagation neural network

0 引言

近些年空气质量指数 (Air Quality Index, AQI) 逐渐成为衡量城市生活环境的主要因素,而

PM2.5 则是空气中的首要污染物,它也是北京继伦敦之后成为第二个雾都的重要原因. PM 即 Particulate Matter (颗粒物) 的缩写, PM2.5 意指空气

* 收稿日期:2015-10-13

基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2014K15-03-06); 西安市科技计划项目(NC1403(2), NC1319(1))

作者简介:杨 云(1965—),女,山东青岛人,教授,博士,研究方向:嵌入式应用、材料计算机应用

动力学等效直径等于和小于 2.5 微米的大气颗粒物(也称为细微颗粒),是造成雾霾天气、降低能见度,影响交通安全、危害人体健康的主要因素^[1,2]. 1997 年,美国率先将细颗粒物(PM2.5)列为检测空气质量的一个重要标准;2006 年,哈佛大学在长达 8 年的观察中发现:空气中细微颗粒物明显降低的城市,死亡率大幅下降;PM2.5 每下降 1 毫克/立方米,死亡率就会下降 3%;Schwart 研究发现心肺疾病的日病死率的增加与 PM2.5 有密切的关系,PM2.5 日平均值每增加 10 微克/立方米,当日的病死率会提高 1.5%^[3]. 因此,寻求 PM2.5 质量浓度的预测具有十分重要的现实意义.

目前,对 PM2.5 的预测多采用多元回归模型、时间序列、灰色系统等预测方法,预测的准确率并不令人满意^[4,5],这是由于 PM2.5 并不是一种单一成分的空气污染物,而是由来自许多不同的化学成分一起组成的一种复杂而可变的大气污染物. PM2.5 中的一次粒子主要是 OC(有机碳)、EC(元素碳)和土壤尘等,二次粒子主要有硫酸盐、硝酸盐、铵盐和半挥发性有机物等^[6].

我国对 PM2.5 的计算主要采取物理的方法,但由于测量精度高的产品成本过高,所以我国的 PM2.5 观测点较少,而其他大气污染物如:O₃、CO、SO₂、NO₂ 等与 PM2.5 的产生有着密不可分的关系^[7],其观测技术成熟、设备价格低廉、观测点较多.

本文使用 T-S 模型模糊神经网络,采用 O₃、CO、SO₂、NO₂ 等六项空气污染物浓度作为输入量,对 PM2.5 建立预测模型,并将预测结果和实测 PM2.5 浓度进行比较,对预测模型进行评价和分析.

1 T-S 模糊模型

T-S 模糊模型是由 Takagi 和 Sugeno 于 1985 年提出的一种新的模糊推理模型,是输出为精确量的一类特殊模糊逻辑系统^[8]. 在模糊数学中有隶属度和模糊隶属度两种基本概念^[9]. 隶属度指元素 u 属于模糊子集 f 的隶属程度,用 $\mu_{f(u)}$ 表示,其值在 $[0,1]$ 之间. $\mu_{f(u)}$ 越接近于 0,则 u 属于 f 的程度越小,反之则越大. T-S 模糊模型能不断修正模糊子集的隶属度函数并自动更新,是一个自适应能力很强的模糊系统.

T-S 模糊系统使用“if-then”形式的规则来定义^[10],设输入量为 $x=[x_1, x_2, \dots, x_k]$,输出量为 $y=[y_1, y_2, \dots, y_r]$,且输入向量 x 的每个分量 x_j

均为模糊语言变量,语言变量值的集合为 $T(x_j)=\{A_j^1, A_j^2, \dots, A_j^i\}$, $j=1, 2, \dots, k$ 其中 A_j^i 是 x_j 第 i 个语言变量值,它是定义在 x_j 论域上的一个模糊集合,输出量为 y_i 时,其规则表达如下:

R^i : If x_1 is A_1^i, x_2 is A_2^i, \dots, x_k is A_k^i
then $y_i = p_0^i + p_1^i x_1 + p_2^i x_2 + \dots + p_k^i x_k$
其中, R^i 为第 i 条模糊规则, p_j^i 为模糊系参数, y_i 为根据模糊规则得到的输出. 对于输入量 x , 首先根据模糊规则计算其属于各语言变量值的隶属度函数 $\mu_{A_j^i}$:

$$\mu_{A_j^i} = \exp\left(-\frac{(x_j - c_j^i)^2}{b_j^i}\right) \tag{1}$$

式中, $j=1, 2, \dots, k; i=1, 2, \dots, n; c_j^i, b_j^i$ 分别为隶属度函数的中心宽度; k 为输入参数个数; n 为模糊规则数. 其次,采用连乘算子作为模糊算子,将各隶属度进行模糊计算:

$$\omega^i = \mu_{A_1^i}(x_1) * \mu_{A_2^i}(x_2) * \dots * \mu_{A_k^i}(x_k) \tag{2}$$

其中, ω 为模糊规则的适应度,最后根据模糊计算的结果计算出模糊模型的输出值 y :

$$y_m = \frac{\sum_{i=1}^n \omega^i (p_0^i + p_1^i x_1 + \dots + p_k^i x_k)}{\sum_{i=1}^n \omega^i} \tag{3}$$

2 T-S 模糊模型神经网络的预测模型

2.1 T-S 模糊神经网络

根据 T-S 模糊模型,可以得到如图 1 所示的基于 T-S 模糊神经网络结构:

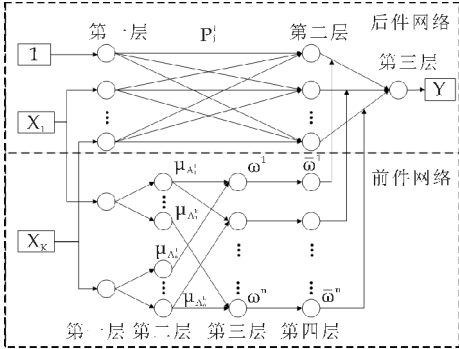


图 1 T-S 模糊神经网络结构图

该网络有前件网络和后件网络两部分组成. 前件网络用来匹配模糊规则的前件,由四层组成.

第一层为输入层,输入层与输入向量 x_i 连接,节点数与输入向量的维数相同,起着将输入值传送到下一层的作用;

第二层为模糊化层. 模糊化层的每一个节点代表一个语言变量值,采用隶属度函数对输入值进行

模糊化得到模糊隶属度值 μ ;

第三层为模糊规则计算层, 每一个节点代表一条模糊规则, 用于匹配模糊规则的前件, 计算出每条规则的适用度 ω^m ;

第四层为归一化层, 节点数与第三层相同, 用于计算各适用度在适用度总和中所占份额, 即:

$$\bar{\omega}^i = \frac{\omega^i}{\sum_{i=1}^n \omega^i} \tag{4}$$

后件网络由 r 个结构相同的并列子网组成, 每个子网络产生一个输出量^[11]. 第一层为输入层, 输入层中第 0 个节点的输入值 $x_0=1$, 它的作用是提供模糊规则后件中的常数量, 输入层的作用是将输入变量传送到下一层;

第二层共有 m 个结点, 每一个结点代表一条规则, 该层的作用是计算出每一条规则的后件, 即:

$$y_i = p_0^i + p_1^i x_1 + p_2^i x_2 + \cdots + p_k^i x_k;$$

第三层是以前件网络的输出为权系数来对第二层的输出加权求和, 用于计算系统的最终输出.

2.2 T-S 模糊神经网络的学习算法

T-S 模糊神经网络的需要学习的参数主要有后件网络的连接权以及前件网络第二层各节点隶属度函数的中心值及宽度, 主要分为三个步骤.

第一步, 误差计算, 取误差代价函数为:

$$e = \frac{(y_d - y_c)^2}{2} \tag{5}$$

其中, y_d 代表网络期望输出, y_c 代表网络实际输出, e 为期望输出与实际输出的误差.

第二步, 系数修正:

$$p_j^i(k) = p_j^i(k-1) - \alpha \frac{\partial e}{\partial p_j^i} \tag{6}$$

$$\frac{\partial e}{\partial p_j^i} = \frac{(y_d - y_c) \omega^i}{\sum_{i=1}^n \omega^i * x_j} \tag{7}$$

其中, p_j^i 为神经网络系数; α 为学习率; x_j 为网络输入参数; ω^i 为输入参数隶属度连乘积.

第三步, 参数修正. 对隶属度函数中心及宽度参数的修正按照 BP 网络误差反传学习算法, 得出学习算法为:

$$c_j^i(k) = c_j^i(k-1) - \beta \frac{\partial e}{\partial c_j^i} \tag{8}$$

$$b_j^i(k) = b_j^i(k-1) - \beta \frac{\partial e}{\partial b_j^i} \tag{9}$$

其中, $\beta>0$ 为学习率; c_j^i 为隶属度函数中心; b_j^i 为隶属度函数宽度.

3 基于 T-S 模糊神经网络的预测实验

3.1 实验数据介绍

本文采用的空气质量数据来自于宝鸡市空气质量监测站 2014 年 4 月 11 日到 5 月 22 日每小时所采集的数据共 980 条, 所有数据均按照连续的时间顺序排列. 使用 4 月 11 日至 5 月 9 日共 700 条数据作为原始样本数据, 5 月 9 日至 5 月 22 日共 280 条数据作为测试数据.

本实验共有两组输入矩阵和两组输出矩阵, 分别是由 CO、NO₂、O₃-1、O₃-8、SO₂、PM10 六个数据构成的训练输入矩阵和测试输入矩阵, 以及由 PM2.5 构成的训练输出矩阵和测试输出矩阵. 上述输入的数据用一个 $6 \times m$ 的矩阵来表示:

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{16} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{26} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{m6} \end{bmatrix}$$

其中第一列 a_{i1} 代表 CO 的测量值、第二列 a_{i2} 代表的 NO₂ 测量值, 以此类推 a_{i6} 代表 PM10 的测量值, 每一行代表同一时间点这六项数据的测量值, m 在这里代表时间. 输出数据则用一个 $m \times 1$ 的列向量表示: $D=[d_1 \ d_2 \ \cdots \ d_m]$, 其中 d_m 代表该时刻 PM2.5 的测量值.

3.2 数据归一化处理

由于数据各属性单位不同, 且不同属性值相差过大, 比如本数据中 CO 测量值通常介于 0.5 到 2.5 之间, 而 PM10 的测量值则通常在 20 到 300 之间, 直接将这些数据值作为神经网络的输入将影响到训练. 因此, 使用数据集训练网络之前需要对数据进行归一化处理. 保证每个数据项在同一区间取值, 防止特征数据项数量级差别较大而造成数量级小的数据项特征无法发挥作用^[12], 保证程序收敛时的速度加快.

本文采用 mapminmax 函数作为归一化的方法, mapminmax 可以把矩阵的每一行归一到 $[-1, 1]$ 之间, 其公式为:

$$y = \frac{(y_{\max} - y_{\min}) * (x - x_{\min})}{(x_{\max} - x_{\min})} + y_{\min} \tag{10}$$

以 4 月 11 日 15 时的监测数据 $a=[0.868, 68, 13, 11, 12, 48]$ 为例, 使用 mapminmax 对其进行归一化:

$$[b, ps] = \text{mapminmax}(a)$$

其中, a 为输入数据, b 为输出数据, ps 为规范化映射记录的结构体, 该数据经过归一化后结果为: $b=[-1.00, 1.00, -0.638 \ 6, -0.698 \ 1,$

−0.668 4,0.404 2].

3.3 PM2.5 预测

在 Matlab 平台下编写基于 T-S 模糊神经网络的 PM2.5 预测程序,根据输入/输出数据维数确定网络结构.本实验中,输入数据为 6 维,输出数据为 1 维,通过试错法确定网络结构为 6-12-1,即 6 个输入参数,12 个隶属度函数,1 个输出参数.选择 7 组系数,分别为 p_0 - p_6 ,隶属度函数中心 c 、宽度 b ,通过 BP 算法进行在线调整,网络迭代 200 次.

使用经过归一化处理的训练样本对 T-S 模糊神经网络的进行训练,训练结束后,分别使用训练样本及测试样本对网络训练结果进行检验,得到 PM2.5 小时平均质量浓度的预测值如图 2~3 所示.

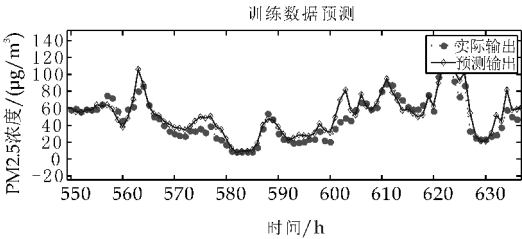


图 2 训练集 PM2.5 预测

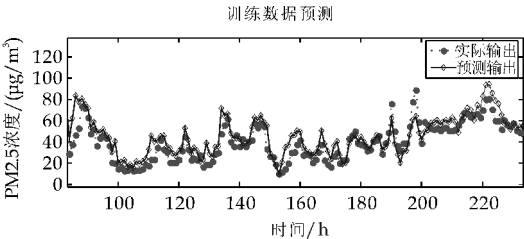


图 3 测试集 PM2.5 预测

从图 2~3 中可以发现,PM2.5 预测值与实测值在总体走势上基本保持一致,但当 PM2.5 在某时刻发生较大起伏时,预测结果误差变大.为进一步计算预测结果的精度,对预测结果使用如下公式进行分析:

$$p_i = \frac{|y_{di} - y_{ci}|}{y_{di}} \times 100\% \tag{11}$$

其中, y_{di} 为实测值, y_{ci} 为预测值,设定当 $p_i \leq 10\%$ 时,认为预测结果很好;当 $10\% \leq p_i < 30\%$ 时,认为预测结果可接受;当 $30\% \leq p_i < 50\%$ 时,认为预测结果较差,当 $p_i \geq 50\%$ 时,认为预测结果不可接受,根据该规则对训练的 700 个结果和预测的 280 个结果做出分类,可得到表 1.

表 1 PM2.5 预测值可接受度

数据源	很好	可接受	较差	不可接受
训练数据/个	386	265	31	18
测试数据/个	132	119	20	9

根据我国制定的《空气质量标准》中,PM2.5 质量浓度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$ 与 AQI 各等级的对应关系,将 $\rho < 50$ 空气等级为优的等级序列号设为 1; $50 \leq \rho < 100$ 空气等级为良的等级序列号设为 2; $100 \leq \rho < 150$ 空气等级为一般的等级序列号设为 3; $150 \leq \rho < 200$ 空气等级为轻度污染的等级序列号设为 4; $200 \leq \rho < 300$ 空气等级为重度污染的等级序列号设为 5; $\rho \geq 300$ 空气等级为严重污染的等级序列号设为 6,得到预测结果如图 4~5 所示.

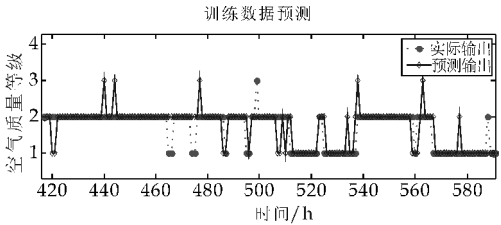


图 4 训练集空气质量等级预测

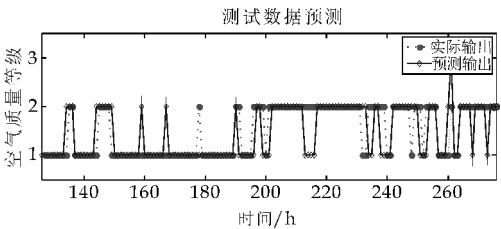


图 5 测试集空气质量等级预测

从图 4~5 中可以发现,在空气质量等级预测中,实测结果与预测结果基本相同,只有少数点出现 1 个等级的误差,没有出现 2 个等级及以上的误差.对所有数据进行统计分析发现,对训练数据进行空气质量等级预测时,预测数量 700,正确数量 588,正确率 84%;对测试数据进行空气质量等级预测时,预测数量 280,正确数量 227,正确率 81%.

3.4 不同方法在 PM2.5 预测中的对比

目前,已有学者已将神经网络引入到了预测领域中^[13-15],但多采用的是 BP 神经网络及其变形,且 BP 网络在训练过程中极易陷入局部最优^[16].为了对比 T-S 模糊神经网络与 BP 神经网络在 PM2.5 预测中的精确度及空气质量预测的准确率,利用 BP 神经网络对相同数据再次进行训练和预测. BP 神经网络采用 6-9-1 的网络结构,隐含层传递函数采用 logsig,输出层传递函数选择 purelin,训练函数选择 traingdx,阈值和权值学习函数采用 learnngd,训练样本及测试样本的归一化方法与 T-S 模糊神经网络相同,网络迭代 200 次,得到结果如表 2 所示.

表 2 T-S 与 BP 神经网络预测对比

	T-S 神经网络		BP 神经网络	
	训练	测试	训练	测试
PM2.5 平均相对误差/%	9.3	13.8	15.1	21.4
PM2.5 最大相对误差/%	53.4	61.2	90.2	95.7
空气质量等级正确率/%	84	81	75	73

从表 2 可以得到,在训练数据预测中,T-S 模糊神经网络的平均相对误差、最大相对误差分别低于 BP 神经网络 5.8%、36.8%,正确率高于 BP 神经网络 9%;在测试数据预测中,T-S 模糊神经网络的平均相对误差、最大相对误差分别低于 BP 神经网络 7.6%、34.5%,正确率高于 BP 神经网络 8%。因此,T-S 模糊神经网络在 PM2.5 预测中总体性能要优于 BP 神经网络。

4 结论

PM2.5 是一种成分复杂的空气污染物,受到 CO、NO₂、SO₂ 以及降雨、风速、温度等各类因素的影响,是一种非线性的复杂变量,传统的线性预测模型,难以得到满意的预测结果。

本文从非线性角度出发,提出了基于 T-S 模糊神经网络的对 PM2.5 进行预测的方法,该方法不仅具有良好的模糊知识表达能力,还具有神经网络的自我学习能力,对于非线性问题能够进行很好的处理。将 T-S 模糊神经网络和 BP 神经网络的预测结果进行对比分析,结果表明,T-S 模糊神经网络的空气质量等级预测准确率及 PM2.5 质量浓度预测精确度均要高于 BP 神经网络。

由于数据获取渠道有限,该模型预测结果仍存在少量误差,这是由于实际数据中包含的特征信息不够充分。若能将季节、气候、风向等实时气象数据纳入特征范围内,增加输入数据维数,不断获取更长时间的历史数据,扩大训练样本及测试样本数据量,预测的精度及准确率还有进一步提高的可能。综上所述,T-S 模糊神经网络在 PM2.5 预测方面具有良好的前景。

参考文献

(上接第 161 页)

[1] 杨新兴,冯丽华,尉 鹏. 大气颗粒物 PM2.5 及其危害[J]. 前沿科学,2012,6(1):22-31.

[2] 李 伟,姜志平,李俊坡,等. PM2.5 相关因素分析及其演变预测[J]. 现代电子技术,2014,37(18):63-66.

[3] F C T, K R S, N V, et al. Indoor/outdoor PM10 and PM2.5 in Bangkok, Thailand[J]. Journal of Exposure Analysis & Environmental Epidemiology, 2015, 26(1):112-115.

[4] Kim T, Valdés J B. Nonlinear model for drought forecasting based on a conjunction of wavelet transforms and neural networks[J]. American Society of Civil Engineers, 2014, 8(6):319-328.

[5] Pérez P, Trier A, Reyes J. Prediction of PM2.5 concentrations several hours in advance using neural networks in Santiago, Chile[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(8):1 189-1 196.

[6] 程春英,尹学博. 雾霾之 PM2.5 的来源、成分、形成及危害[J]. 大学化学,2014,29(5):1-6.

[7] Abu Allaban M, Lowenthal D H, Gertler A W, et al. Sources of PM10 and PM2.5 in Cairo 17s ambient air[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2007, 133(1-3):417-425.

[8] 邢宗义,胡维礼,贾利民. 基于 T-S 模型的模糊预测控制研究[J]. 控制与决策,2005,20(5):495-499.

[9] 汪新波,栗晓玲. 基于 T-S 模糊神经网络的民勤地下水水质综合评价[J]. 干旱地区农业研究,2013,31(1):188-192.

[10] Liang X, Zhang J, Wei L I, et al. T-S fuzzy neural network control for autonomous underwater vehicles[J]. Electric Machines & Control, 2010, 14(7):99-104.

[11] 吴忠强,许世范,岳 东. 非线性系统的 T-S 模糊建模与控制[J]. 系统仿真学报,2002,14(2):253-256.

[12] 柳小桐. BP 神经网络输入层数据归一化研究[J]. 机械工程与自动化,2010(3):122-123.

[13] 杨娟丽,徐 梅,王福林,等. 基于 BP 神经网络的时间序列预测问题研究[J]. 数学的实践与认识,2013,43(4):158-164.

[14] 祝翠玲,蒋志方,王 强. 基于 B-P 神经网络的环境空气质量预测模型[J]. 计算机工程与应用,2007,43(22):223-227.

[15] 王 芳,程水源,李明君,等. 遗传算法优化神经网络用于大气污染预报[J]. 北京工业大学学报,2009,35(9):1 230-1 233.

[16] 孙一兵. 浅议 BP 网络的优缺点及改进[J]. 科技创新导报,2009(24):18.

[M]. 北京:清华大学出版社,2006.

[11] 彭双剑,罗 安,荣 飞,等. LCL 滤波器的单相光伏并网控制策略[J]. 中国电机工程学报,2011,31(21):17-24.

[12] 赵晋斌,张元吉,屈克庆,等. 单相 LCL 并网逆变器控制策略综述[J]. 电工技术学报,2013,28(10):134-142.

[8] 阙加荣,谢少军,吴云亚,等. 逆变器侧电流反馈的 LCL 滤波并网逆变器参数设计[J]. 电力系统自动化,2013,37(17):119-124.

[9] 赵清林,郭小强,郭伟扬. 单相逆变器并网控制技术研究[J]. 中国电机工程学报,2007,27(16):60-64.

[10] 薛定宇. 基于 Matlab/Simulink 的系统仿真技术与应用

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0167-05

大时滞对象分数阶 PI^λ 控制

阮士涛, 郑恩让*

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:针对一阶大时滞对象,提出了一种分数阶 PI^λ 控制器设计方法,利用相位裕度指标设计控制器,并通过优化分数阶次 λ 来增强系统对控制对象参数变化的鲁棒性.为了与常规的控制方法进行公平的比较,采用同样的相位裕度指标设计了整数阶 PI 控制器,并采用直接综合方法设计了 Smith 预估控制器.仿真结果表明,分数阶 PI^λ 控制和 Smith 预估控制的鲁棒性明显优越于整数阶 PI 控制.

关键词:分数阶控制器; 一阶时滞对象; Smith 预估控制; 鲁棒性

中图分类号:TP 27 **文献标志码:** A

Tuning of fractional PI^λ controller for long time delay system

RUAN Shi-tao, ZHENG En-rang*

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

Abstract: A tuning method of fractional order proportional integral controller is proposed for the first order plus long time delay system. The specification of phase margin is utilized to design the controller, and an optimization is conducted to choose a proper parameter λ to enhance the robustness of the system to the variation of the plant's parameters. In order to have a fair comparison with conventional control methods, the same specification of phase margin is used in this paper to design the integer order proportional integral controller and the direct synthesis method is utilized to design the Smith predictor controller. Simulation results show that the robustness of fractional order proportional integral controller and Smith predictor controller is superior to integer order proportional integral controller.

Key words: fractional order controller; first order plus time delay (FOPTD) system; Smith predictor control; robustness

0 引言

PID 控制结构简单、鲁棒性好,在工业过程控

制领域应用最为广泛.然而随着工业的发展以及对控制系统性能和鲁棒性要求的提高,常规 PID 控制器由于其结构上的限制,已经很难有效应用于某

* 收稿日期:2015-09-10

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2012K09-13)

作者简介:阮士涛(1989—),男,陕西白河人,在读硕士研究生,研究方向:工业过程控制、分数阶 PID

通讯作者:郑恩让(1962—),男,陕西凤翔人,教授,博士生导师,研究方向:工业过程控制系统建模与优化、智能控制与系统仿真, zhenger@sust.edu.cn

些场合.

分数阶 $PI^\lambda D^\mu$ 控制器^[1]通过引入积分阶次 λ 和微分阶次 μ 实现了对常规 PID 控制器的一般化,它比常规 PID 控制器多了两个自由度,从而为系统性能和鲁棒性的进一步改善提供了可能.而根据参数 λ 和 μ 的不同取值,分数阶 $PI^\lambda D^\mu$ 控制器又可以细分为分数阶 PI^λ 控制器^[2-7]、分数阶 PD^μ 控制器^[8,9]、分数阶 $I^\lambda D^\mu$ 控制器^[10]等多种形式.

时滞对象的分数阶控制研究是一个新的研究课题,文献[2]针对一阶时滞对象,基于相位裕度和平坦相位指标设计了分数阶 PI^λ 控制器,使得系统对控制对象增益变化具有较强的鲁棒性.文献[3]指出,分数阶 PI^λ 控制实际上是一种积分项加权控制.文献[4]采用增益裕度和相位裕度指标设计分数阶 PI^λ 控制器来增强系统对时间常数变化的鲁棒性.文献[5]分析了分数阶 PI^λ 控制系统和整数阶 PID 控制系统的稳定域,并说明了分数阶 PI^λ 控制的优越性.

文献[6]通过限制灵敏度函数和互补灵敏度函数的最大值来优化系统的负载扰动抑制性能,从而得到分数阶 PI^λ 控制器的参数,并根据相对时滞给出了积分阶次 λ 的经验值,该方法主要应用于过程控制领域,具有普遍的适用性.文献[7]针对一类用分数阶模型更精确描述的系统设计了分数阶 PI^λ 控制器.目前分数阶控制已经得到了广泛的应用,如同服系统^[8,9]和田自动灌溉系统^[10]等.

然而,现有文献并没有专门考虑大时滞对象的分数阶控制^[2,6],事实上,当相对时滞较小时,PID 控制也能取得较好的效果.

文献[11]指出,对于大时滞对象,往往不适合对测量信号进行微分,可以采用整数阶 PI 控制.而分数阶 PI^λ 控制是对整数阶 $PI(\lambda=1)$ 控制的一般化,它比整数阶 PI 控制多一个自由度,因此可以进一步改善系统的性能和鲁棒性.

本文针对一阶大时滞对象,提出了一种分数阶 PI^λ 控制器设计方法,基于相位裕度指标设计分数阶 PI^λ 控制器,通过优化分数阶次 λ 来增强对控制对象参数变化的鲁棒性.并通过仿真与常规的 PI 控制和 Smith 预估控制进行了比较,说明了本文方法的优越性.

1 设计指标的选择和控制器设计

假设对象的模型为

$$P(s) = \frac{K}{Ts+1} e^{-Ls} \quad (1)$$

式中, K 、 T 和 L 分别为对象增益、时间常数和时滞,该模型可以较精确地描述对象阶跃响应为单调变化的过程.

由于相位裕度 φ_m 可以表征期望的阻尼以及系统对时滞变化的鲁棒性,而增益穿越频率 ω_c 可以表征期望的闭环响应速度,本文利用这两种指标来分别设计分数阶 PI^λ 控制器和整数阶 PI 控制器.以 $C(s)$ 表示控制器,以 $G(s)$ 表示开环传递函数,具体设计指标如下:

(i) 相位裕度指标

$$\text{Arg}[G(j\omega_c)] = \text{Arg}[C(j\omega_c)P(j\omega_c)] = -\pi + \varphi_m$$

(ii) 增益穿越频率

$$|G(j\omega_c)| = |C(j\omega_c)P(j\omega_c)| = 1$$

1.1 分数阶 PI^λ 控制器设计

分数阶 PI^λ 控制器的传递函数的具体形式如下:

$$C_1(s) = K_p \left(1 + \frac{1}{T_i s^\lambda} \right) \quad (2)$$

式中, K_p 、 T_i 和 λ 分别表示比例系数、积分时间和积分阶次.

根据式(1)得到对象的频率响应为

$$P(j\omega) = \frac{K}{\sqrt{(T\omega)^2 + 1}} e^{-j(\arctan(\omega T) + L\omega)}$$

其相位和增益分别为

$$\text{Arg}[P(j\omega)] = -\arctan(\omega T) - L\omega \quad (3)$$

$$|P(j\omega)| = \frac{K}{\sqrt{(\omega T)^2 + 1}} \quad (4)$$

根据式(2)得到控制器 $C_1(s)$ 的频率响应为

$$C_1(j\omega) = K_p \left(1 + \frac{1}{T_i \omega^\lambda j^\lambda} \right)$$

其相位和增益分别为

$$\text{Arg}[C_1(j\omega)] = \arctan \frac{T_i \omega^\lambda \sin \frac{\lambda\pi}{2}}{T_i \omega^\lambda \cos \frac{\lambda\pi}{2} + 1} - \frac{\lambda\pi}{2} \quad (5)$$

$$|C_1(j\omega)| =$$

$$K_p \sqrt{\frac{\left(T_i \omega^\lambda \cos \frac{\lambda\pi}{2} + 1 \right)^2 + \left(T_i \omega^\lambda \sin \frac{\lambda\pi}{2} \right)^2}{T_i \omega^\lambda}} \quad (6)$$

则开环频率响应 $G_1(j\omega)$ 的相位和增益分别为

$$\text{Arg}[G_1(j\omega)] = \arctan \frac{T_i \omega^\lambda \sin \frac{\lambda\pi}{2}}{T_i \omega^\lambda \cos \frac{\lambda\pi}{2} + 1} - \frac{\lambda\pi}{2} -$$

$$\arctan(\omega T) - L\omega \quad (7)$$

$$|G_1(j\omega)| = \frac{K_p K}{T_i \omega^\lambda} \cdot \sqrt{\frac{(T_i \omega^\lambda \cos \frac{\lambda\pi}{2} + 1)^2 + (T_i \omega^\lambda \sin \frac{\lambda\pi}{2})^2}{\sqrt{(T\omega)^\lambda + 1}}} \quad (8)$$

根据指标(i)结合式(7)可得

$$\arg(G_1(j\omega_c)) = \arctan \frac{T_i \omega_c^\lambda \sin \frac{\lambda\pi}{2}}{T_i \omega_c^\lambda \cos \frac{\lambda\pi}{2} + 1} - \frac{\lambda\pi}{2} - \arctan(\omega_c T) - L\omega_c = -\pi + \varphi_m$$

将上式化简可得

$$T_i = \frac{\tan A}{\omega_c^\lambda \sin \frac{\lambda\pi}{2} - \omega_c^\lambda \cos \frac{\lambda\pi}{2} \tan A} \quad (9)$$

式中

$$A = \arctan(\omega_c T) + L\omega_c + \frac{\lambda\pi}{2} + \varphi_m - \pi$$

根据指标(ii)结合式(8)可得

$$K_p = \frac{T_i \omega_c^\lambda \sqrt{(T\omega_c)^\lambda + 1}}{K \sqrt{\left(T_i \omega_c^\lambda \cos \frac{\lambda\pi}{2} + 1\right)^2 + \left(T_i \omega_c^\lambda \sin \frac{\lambda\pi}{2}\right)^2}} \quad (10)$$

本文假设 λ 的取值范围为 $\lambda \in (0, 2)$. 当参数 λ 给定, 就可以通过式(9)和式(10)分别求出参数 T_i 和 K_p 的值.

1.2 整数阶 PI 控制器设计

整数阶 PI 控制器的传递函数如下:

$$C_2(s) = K_p \left(1 + \frac{1}{T_i s}\right) \quad (11)$$

假设由对象 $P(s)$ 和控制器 $C_2(s)$ 组成的开环传递函数为 $G_2(s)$, 即 $G_2(s) = C_2(s)P(s)$. 为了与分数阶 PI^λ 控制进行公平的比较, 本文仍采用指标(i)和(ii)来设计整数阶 PI 控制器.

根据式(11)得到控制器 $C_2(s)$ 的频率响应为

$$C_2(j\omega) = K_p \left(1 + \frac{1}{T_i j\omega}\right)$$

其相位和增益分别为

$$\text{Arg}[C_2(j\omega)] = -\arctan \frac{1}{T_i \omega} \quad (12)$$

$$|C_2(j\omega)| = K_p \frac{\sqrt{(T_i \omega)^\lambda + 1}}{T_i \omega} \quad (13)$$

则开环频率响应 $G_2(j\omega)$ 的相位和增益分别为

$$\text{Arg}[G_2(j\omega)] = -\arctan \frac{1}{T_i \omega} - \arctan(\omega T) - L\omega \quad (14)$$

$$|G_2(j\omega)| = \frac{K_p K}{T_i \omega} \frac{\sqrt{(T_i \omega)^\lambda + 1}}{\sqrt{(T\omega)^\lambda + 1}} \quad (15)$$

根据指标(i)结合式(14)可得

$$\arg(G_2(j\omega_c)) = -\arctan \frac{1}{T_i \omega_c} - \arctan(\omega_c T) - L\omega_c = -\pi + \varphi_m$$

将上式化简可得

$$T_i = -\frac{1}{\omega_c \tan(\arctan(\omega_c T) + L\omega_c + \varphi_m - \pi)} \quad (16)$$

根据指标(ii)结合式(15)可得

$$K_p = \frac{T_i \omega_c \sqrt{(T\omega_c)^\lambda + 1}}{K \sqrt{(T_i \omega_c)^\lambda + 1}} \quad (17)$$

通过式(16)和式(17)可分别求出参数 T_i 和 K_p 的值, 从而完成整数阶 PI 控制器参数的整定.

1.3 Smith 预估器设计

文献[11]指出, 对于大时滞对象, 当时滞 L 大于时间常数 T 时, Smith 预估控制的效果将好于整数阶 PI 控制, Smith 预估控制的原理框图如图 1 所示.

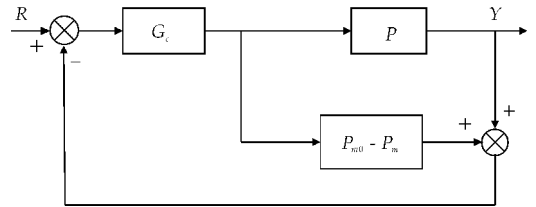


图 1 Smith 预估控制原理框图

图中, G_c 、 P 、 P_m 和 P_{m0} 分别表示主控制器、对象、模型和模型的最小相位部分.

由图 1 可得

$$Y(s) = \frac{G_c(s)P(s)}{1 + G_c(s)P_{m0}(s) + G_c(s)(P(s) - P_m(s))} R(s)$$

当模型精确($P(s) = P_m(s)$)时, 上式可以化简为

$$Y(s) = \frac{G_c(s)P(s)}{1 + G_c(s)P_{m0}(s)} R(s) \quad (18)$$

为了便于和整数阶 PI 控制以及分数阶 PI^λ 控制进行比较, 本文采用直接综合方法设计 Smith 预估器的主控制器. 假设主控制器采用 PI 控制结构:

$$G_c(s) = K_p \left(1 + \frac{1}{T_i s}\right) \quad (19)$$

规定期望的设定值跟踪响应为

$$Y_d(s) = \frac{1}{\lambda s + 1} e^{-Ls} R(s) \quad (20)$$

当式(18)和式(20)左右两端相等,并结合式(1)和式(19)可得

$$G_c(s) = \frac{T}{K\lambda} \frac{T_s + 1}{T_s} \tag{21}$$

即, $K_p = T/K\lambda$, $T_i = T$, 可调参数 λ 用于折中系统性能和鲁棒性,随着 λ 的增大,系统的跟踪性能变慢,鲁棒性变好.

2 仿真研究与分析

例 1 考虑以下形式的一阶大时滞对象:

$$P(s) = \frac{3}{4s + 1} e^{-16s}$$

首先设计分数阶 PI^λ 控制器,给定相位裕度 $\varphi_m = 65^\circ$,增益穿越频率 $\omega_c = 0.025 \text{ rad/s}$. 在 $(0, 2)$ 范围内选取参数 λ 的值,由式(9)和式(10)可知,每给定一个参数 λ 的值,就有一组参数值 T_i 和 K_p 与之对应. 经过大量的仿真发现,当 λ 在 1.1 附近取值时,系统具有较好的性能和鲁棒性,这和文献[6]的结论是一致的. 这里相对时滞 $\tau = L/(L + T) = 0.8$,文献[6]指出,当 $\tau \geq 0.6$ 时, λ 建议取为 1.1.

在 1.1 附近,分别取 $\lambda = 1.02, \lambda = 1.05, \lambda = 1.1$ 和 $\lambda = 1.15$,分数阶微积分算子采用 Oustaloup 有理近似^[12],并采用同样的指标设计整数阶 PI 控制器,整定参数如表 1 所示,当模型精确时,仿真结果如图 2 所示.

表 1 控制器的整定参数			
控制器	K_p	T_i	λ
分数阶 PI^λ	0.030 2	3.889 5	1.02
	0.046 0	6.600 5	1.05
	0.072 7	12.416 4	1.10
	0.100 0	20.225 5	1.15
整数阶 PI	0.019 7	2.357 6	1
Smith 主控制器	0.047 6	4	1

为了研究不同分数阶次 λ 对控制对象参数变化的鲁棒性,假设对象参数 K 、 T 和 L 同时变化 +50%,仿真结果如图 3 所示.

图 2 表明,整数阶 PI 控制具有最好的标称性能,随着分数阶次 λ 的增加,闭环系统阶跃响应的超调量逐渐增大. 图 3 表明,闭环系统的鲁棒性随着 λ 的增加而增加,整数阶 PI 控制鲁棒性最差.

由式(21)可知,Smith 预估控制的主控制器只有一个可调参数 λ ,选择 $\lambda = 28$,以使 Smith 预估控制和分数阶 PI^λ 控制(以下取 $\lambda = 1.15$)以及整数阶 PI 控制有着相近的标称响应速度,整定参数如表 1

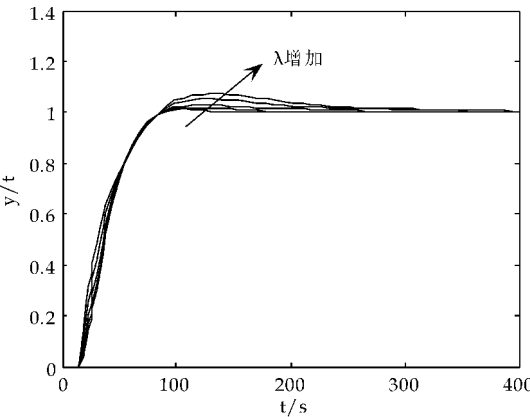


图 2 例 1 不同分数阶次的闭环标称响应

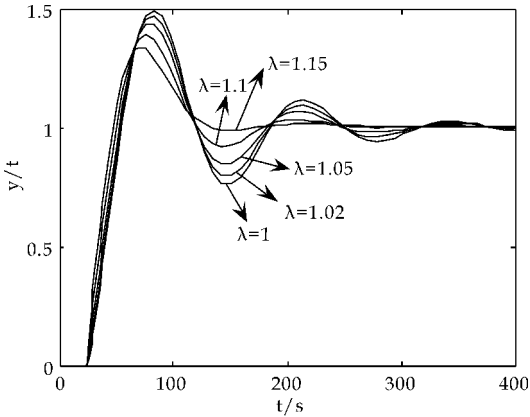


图 3 例 1 不同分数阶次对参数变化的鲁棒性

所示,闭环系统的标称阶跃响应如图 4 所示.

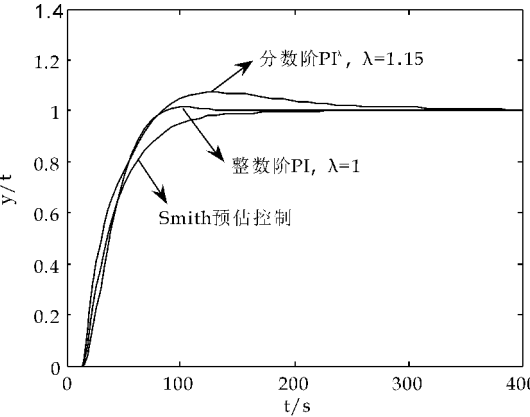


图 4 例 1 三种控制方法闭环标称响应比较

为了比较这三种控制方法的鲁棒性,假设对象参数 K 、 T 和 L 同时变化 +50%,仿真结果如图 5 所示.

图 4 表明,这三种控制方法具有相近的响应速度,整数阶 PI 控制响应速度最快. 图 5 表明,分数阶 PI^λ 控制对控制对象参数变化具有最强的鲁棒

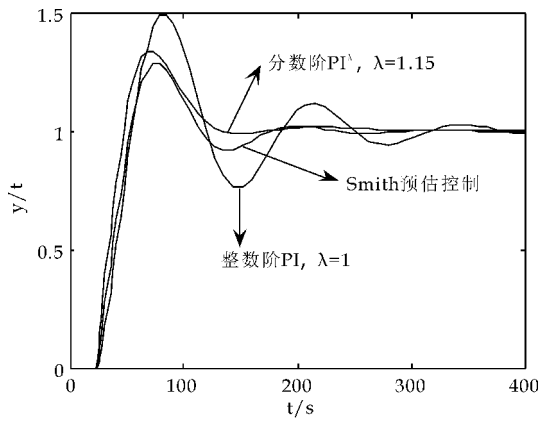


图 5 例 1 三种控制方法对参数变化的鲁棒性

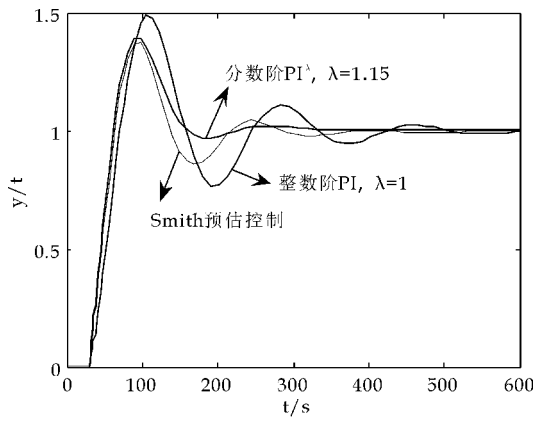


图 7 例 2 三种控制方法对参数变化的鲁棒性

性,闭环系统的阶跃响应的调节时间最短.而整数阶 PI 控制的鲁棒性最差.文献[11]指出,当对象参数 $L>T$ 时,Smith 预估控制效果好于整数阶 PI 控制,这和本文的结论是一致的.

例 2 考虑以下形式的一阶大时滞对象:

$$P(s)=\frac{1}{10s+1}e^{-20s}$$

给定相位裕度 $\varphi_m=65^\circ$,增益穿越频率 $\omega_c=0.02\text{ rad/s}$.取 $\lambda=1.15$,结合式(9)和式(10)可得 $K_p=0.400\ 9, T_i=34.793\ 5$.采用同样的指标设计整数阶 PI 控制器,结合式(16)和式(17)可得 $K_p=0.159\ 0, T_i=34.793\ 5$.选取 $\lambda=28$ 来设计 Smith 预估控制器.闭环系统的阶跃响应如图 6 所示.为了比较这三种控制方法的鲁棒性,假设对象参数 K, T 和 L 同时变化 $+50\%$,仿真结果如图 7 所示.

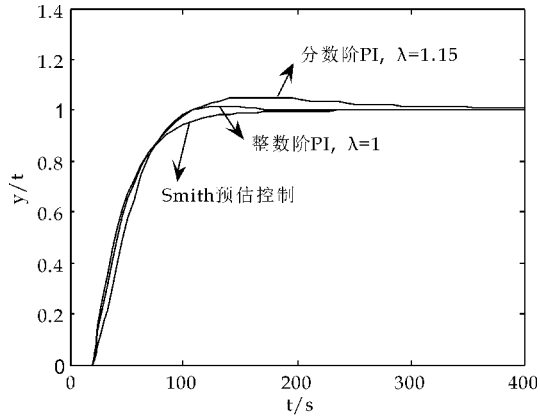


图 6 例 2 三种控制方法闭环标称响应比较

图 6 表明,这三种控制方法具有相近的目标值跟踪性能;图 7 表明,分数阶 PI^λ 控制对系统参数变化具有最强的鲁棒性.

3 结论

本文针对一阶大时滞对象,提出了一种分数阶 PI^λ 控制器设计方法,基于相位裕度指标设计控制器,并通过优化分数阶次 λ 来增强系统对控制对象参数变化的鲁棒性.本文同时设计了整数阶 PI 控制和 Smith 预估控制,并基于相近的标称性能,比较了这三种控制方法对控制对象参数变化的鲁棒性.仿真结果表明,分数阶 PI^λ 控制对系统参数变化具有最好的鲁棒性.

参考文献

[1] Podlubny I. Fractional-order systems and PI^λD^μ controllers[J]. IEEE Transactions on Automatic Control,1999, 44(1):208-214.

[2] Luo Y,Chao H Y,Di L,et al. Lateral directional fractional order (pi)^α control of a small fixed-wing unmanned aerial vehicles;controller designs and flight tests[J]. IET Control Theory and Applications,2011,5(18):2 156-2 167.

[3] Tavozoei M S. From traditional to fractional PI control:A key for generalization[J]. IEEE Industrial Electronics Magazine, 2012,6(3):41-51.

[4] Monje C A,Vinagre B M,Chen Y Q,et al. On fractional PI^λ controllers;Some tuning rules for robustness to plant uncertainties[J]. Nonlinear Dynamics,2004, 38(1): 369-381.

[5] Luo Y,Chen Y Q. Stabilizing and robust fractional order PI controller synthesis for first order plus time delay systems[J]. Automatica,2012,48(9):2 159-2 167.

[6] Chen Y Q,Bhaskaran T,Xue D. Practical tuning rule development for fractional order proportional and integral controllers[J]. ASME Journal of Computational and Nonlinear Dynamics,2008,3(2):1-8.

* 文章编号:1000-5811(2015)06-0172-07

一类网络化串级控制系统的预测控制

高鹏娥, 李庆奎*

(山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

摘要:研究了具有随机时延和数据包丢失的一类网络化串级控制系统的预测控制问题, 利用网络的包传输特性和时戳技术, 设计有效的预测控制机制来补偿随机时延和数据包丢失对系统的影响. 通过引入误差变量, 将闭环系统建模为一类离散时间切换系统. 根据切换系统理论, 得到具有 H_∞ 给定性能的系统渐近稳定的充分条件. 最后, 通过一个仿真例子说明本文所提方法的有效性.

关键词:网络化系统; 串级控制; 随机时延; 预测机制

中图分类号:TP13 **文献标志码:** A

Predictive control for a class of networked cascade control systems

GAO Peng-e, LI Qing-kui*

(School of Mathematical Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: This paper is concerned with the predictive control problem of a class of networked cascade control systems (NCCSs) with random delays and packet dropouts. Using the packet-based transmission and time-stamp technique, the effective predictive control scheme is proposed to compensate the effect of random delays and packet dropouts in the NCCSs framework. By introducing error variables, the resulting closed-loop system is formulated as a discrete time switched linear system. Based on switched system theory, a sufficient condition is obtained to ensure that the closed-loop system is asymptotically stable with the prescribed H_∞ performance. Finally, a simulation example of a NCCS for the main steam temperature is given to illustrate the effectiveness of the construction approach.

Key words: networked system; cascade control; random delays; predictive scheme

0 引言

在实际过程控制中, 串级控制系统具有快速克服副回路中的扰动, 显著改善系统控制性能的特

点^[1], 被广泛应用于电力系统^[2]、机器人系统^[3]、车辆系统^[4]、航空系统^[5]等. 随着互联网技术的不断发展, 控制系统的相关信号主要通过通信网络进行传输和交换, 而不是传统的点对点的直接连接. 将

* 收稿日期: 2015-10-21

基金项目: 山西省科技厅自然科学基金项目(2013011035-3); 山西省留学回国人员科技活动择优资助项目(2014); 教育部留学回国人员科研启动基金项目(2013-47)

作者简介: 高鹏娥(1989—), 女, 山西吕梁人, 在读硕士研究生, 研究方向: 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、供应链系统, sdlqk01@sxu.edu.cn

网络引入串级控制系统,使其控制回路的实时信息通过网络传输,便形成了网络化串级控制系统^[6].

网络化串级控制系统具有网络化控制系统和串级控制系统的双重优点,既可以降低成本,减小功耗,实现资源共享,进行远程操作,又可以充分利用副回路有效地克服内干扰的影响,改善控制性能.然而,通讯网络的引入也带来了一些不可避免的问题,例如数据传输时延,数据包丢失,数据包错序等^[7,8].一般而言,数据传输时延和数据包丢失通常会降低系统的性能,甚至引起系统的不稳定,如何处理这些问题引起了人们广泛的关注^[9,10].值得注意的是,现有关于这些问题的研究成果主要针对单回路网络控制系统,基于多回路网络控制系统的分析与控制虽已取得一定进展,但尚有不足.文献[11]仅针对带有时延的网络化串级控制系统进行系统的分析和建模,并没有研究相应的控制器的设计问题.文献[1]假设控制回路随机时延小于一个采样周期,对这类系统进行了分析.文献[12]表明,通讯时延对网络化串级控制系统的控制性能具有影响,随着通讯时延的增加系统性能逐渐降低.针对过程控制中广泛存在的网络化串级控制系统,我们有必要对其控制回路中出现较长时延和数据包丢失的情形展开讨论.在现有处理单回路网络控制系统中的这些问题的方法中^[13-15],预测控制被认为是补偿较长时延和数据包丢失对系统影响的一种有效方法^[16,17].那么,如何设计合适的预测控制机制来补偿时延和丢包对网络化串级控制系统的影响具有重要意义.

本文采用预测控制的方法来补偿随机时延和数据包丢失对一类网络化串级控制系统的影响.由于实际中系统的状态往往不可以直接量测,我们采用基于观测器的预测策略.充分利用网络的包传输特性和时戳技术,构造有效的预测控制机制.通过主气温系统的数值仿真证明所提方法的有效性.具体组织结构如下:第 2 节给出所考虑系统的模型和采用的预测控制机制.第 3 节分析了闭环系统的鲁棒稳定性和 H_∞ 性能.第 4 节做数值模拟以检验本文预测机制的有效性.第 5 节总结全文.

1 问题描述和预测机制

基于实际的工业过程控制,我们考虑一典型的网络化串级控制系统见图 1 所示.主次传感器分别与主次对象直接连接,传输主次对象的输出变量.控制信号直接驱动次对象从而控制主对象来

达到控制目的.实时的网络分别存在于主传感器与主控制器之间、次传感器与次控制器之间及次控制器与执行器之间.显然,网络的引入会引起数据传输时延和数据包丢失,我们将设计合适的预测控制机制来积极地补偿其对系统的影响.

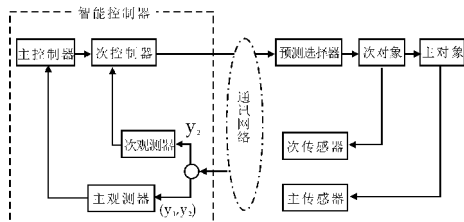


图 1 预测控制下的 NCCS

本文考虑的主对象是离散时间线性时不变的,其状态空间为:

$$\begin{cases} \mathbf{x}_1(k+1) = \mathbf{A}_1 \mathbf{x}_1(k) + \mathbf{B}_1 \mathbf{y}_2(k) \\ \mathbf{y}_1(k) = \mathbf{D}_1 \mathbf{x}_1(k) + \mathbf{F}_1 \boldsymbol{\omega}(k) \end{cases} \quad (1)$$

其中 $\mathbf{x}_1(k) \in R^{n_{x_1}}$ 和 $\mathbf{y}_1(k) \in R^{n_{y_1}}$ 分别表示主对象的状态和输出, $\boldsymbol{\omega}(k) \in R^{n_\omega}$ 是外部扰动输入,主要存在于内环中, $\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1, \mathbf{D}_1$ 和 \mathbf{F}_1 分别为具有适当维数的常矩阵.次对象也是离散时间线性时不变的,其状态空间为:

$$\begin{cases} \mathbf{x}_2(k+1) = \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2(k) + \mathbf{B}_2 \mathbf{u}_2(k) + \mathbf{C}_2 \boldsymbol{\omega}(k) \\ \mathbf{y}_2(k) = \mathbf{D}_2 \mathbf{x}_2(k) + \mathbf{F}_2 \boldsymbol{\omega}(k) \end{cases} \quad (2)$$

其中 $\mathbf{x}_2(k) \in R^{n_{x_2}}$, $\mathbf{y}_2(k) \in R^{n_{y_2}}$ 和 $\mathbf{u}_2(k) \in R^{n_{u_2}}$ 分别表示次对象的状态,输出和控制输入, $\mathbf{A}_2, \mathbf{B}_2, \mathbf{C}_2, \mathbf{D}_2$ 和 \mathbf{F}_2 分别为具有适当维数的常矩阵.

设计如下状态反馈控制器:

$$\begin{cases} \mathbf{u}_1(k) = \mathbf{K}_1 \mathbf{x}_1(k) \\ \mathbf{u}_2(k) = \mathbf{u}_1(k) + \mathbf{K}_2 \mathbf{x}_2(k) \end{cases} \quad (3)$$

本文假设串级系统完全可控,通过极点配置方法,可以找到控制器增益 \mathbf{K}_1 和 \mathbf{K}_2 使得系统在没有网络的情形下是稳定的.

为了研究方便,给出如下基本假设:

假设 1 反馈通道中的随机时延为 d_k 满足 $0 \leq d_k \leq d$; 为了避免数据包错序,假设 $d_{k+1} \leq d_k + 1$. 前馈通道中的随机时延为 h_k 满足 $0 \leq h_k \leq h$.

假设 2 经网络传输的数据包都带有时间戳.

设数据包在传感器与控制器之间通过网络传输时发生的最大连续丢包数为 N . 充分利用网络的包传输特性,在 k 时刻,可测输出数据 $y_m(k-i)$ ($m \in \{1, 2\}, i \in \{0, 1, \dots, N\}$) 和它们的时间戳装在同一个包中通过网络进行传输.在控制器端嵌入一个缓冲器来存储测量输出数据.当新的数据包到达时,观测器端通过比较新来数据包和储存数据包的

时间戳计算出连续丢失的数据包个数 $j (j \in \{0, 1, \dots, N\})$, 依次选择从时刻 $k - d_k - j$ 到 $k - d_k$ 的测量输出数据往前预测状态, 观测器端最后一步的状态预测为:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}_1(k - d_k + 1 | k - d_k) = \\ \mathbf{A}_1 \hat{\mathbf{x}}_1(k - d_k) + \mathbf{B}_1 \mathbf{y}_2(k - d_k) + \\ \mathbf{L}_1(\mathbf{y}_1(k - d_k) - \mathbf{D}_1 \hat{\mathbf{x}}_1(k - d_k)) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}_2(k - d_k + 1 | k - d_k) = \\ \mathbf{A}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k - d_k) + \mathbf{B}_2 \mathbf{u}_2(k - d_k) + \\ \mathbf{L}_2(\mathbf{y}_2(k - d_k) - \mathbf{D}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k - d_k)) \end{aligned} \quad (5)$$

本文假设串级系统完全可观测, 通过标准观测器设计方法可以得到观测器增益矩阵 \mathbf{L}_1 和 \mathbf{L}_2 . $\hat{\mathbf{x}}_m(k - d_k) (m \in \{1, 2\})$ 表示基于时刻 $k - d_k - 1$ 的输出信息对时刻 $k - d_k$ 的状态预测值. $\hat{\mathbf{x}}_m(k - i | k - l) (i < l, m \in \{1, 2\})$ 表示基于时刻 $k - l$ 的输出信息对时刻 $k - i$ 的状态预测值.

注 1 d_k 表示运行时刻 k 和输出数据包从传感器端发送时刻之间的差值. h_k 表示运行时刻 k 和预测控制包从控制器端发送时刻之间的差值. 当 k 时刻有新的数据包到达控制器端, 而 $k + 1$ 时刻没有新的数据包到达或出现数据包丢失时, $k + 1$ 时刻使用 k 时刻到达的输出数据包, 即, $d_{k+1} = d_k + 1$.

基于可利用的输出信息, 观测器端往前预测到时刻 $k - d_k + 1$ 对应的状态. 从时刻 $k - d_k + 2$ 到 $k + h$ 的状态预测值由下面的式子给出:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}_1(k - d_k + i | k - d_k) = \\ \mathbf{A}_1 \hat{\mathbf{x}}_1(k - d_k + i - 1 | k - d_k) + \\ \mathbf{B}_1 \mathbf{D}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k - d_k + i - 1) \quad i \in \{2, \dots, d_k + h\} \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}_2(k - d_k + i | k - d_k) = \\ \mathbf{A}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k - d_k + i - 1 | k - d_k) + \\ \mathbf{B}_2 \mathbf{u}_2(k - d_k + i - 1) \quad i \in \{2, \dots, d_k + h\} \end{aligned} \quad (7)$$

由(1), (2), (4)和(5)式可得, 状态误差方程为:

$$\begin{cases} \mathbf{e}_1(k + 1) = (\mathbf{A}_1 - \mathbf{L}_1 \mathbf{D}_1) \mathbf{e}_1(k) - \mathbf{L}_1 \mathbf{F}_1 \boldsymbol{\omega}(k) \\ \mathbf{e}_2(k + 1) = (\mathbf{A}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{D}_2) \mathbf{e}_2(k) + (\mathbf{C}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{F}_2) \boldsymbol{\omega}(k) \end{cases} \quad (8)$$

其中 $\mathbf{e}_m(k) = \mathbf{x}_m(k) - \hat{\mathbf{x}}_m(k | k - 1) (m \in \{1, 2\})$ 表示 $\mathbf{x}_m(k)$ 和 $\hat{\mathbf{x}}_m(k | k - 1)$ 之间的误差.

由(4)和(6)式可得:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}_1(k + h | k - d_k) = \mathbf{A}_1^{d_k+h} \hat{\mathbf{x}}_1(k - d_k) + \\ \mathbf{A}_1^{d_k+h-1} \mathbf{B}_1 \mathbf{y}_2(k - d_k) + \\ \sum_{j=1}^{d_k+h-1} \mathbf{A}_1^{d_k+h-j-1} \mathbf{B}_1 \mathbf{D}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k - d_k + j) + \end{aligned}$$

$$\mathbf{A}_1^{d_k+h-1} \mathbf{L}_1(\mathbf{y}_1(k - d_k) - \mathbf{D}_1 \hat{\mathbf{x}}_1(k - d_k)) \quad (9)$$

由(5)和(7)式可得:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{x}}_2(k + h | k - d_k) = \mathbf{A}_2^{d_k+h} \hat{\mathbf{x}}_2(k - d_k) + \\ \sum_{j=1}^{d_k+h} \mathbf{A}_2^{d_k+h-j} \mathbf{B}_2 \mathbf{u}_2(k - d_k + j - 1) + \\ \mathbf{A}_2^{d_k+h-1} \mathbf{L}_2(\mathbf{y}_2(k - d_k) - \mathbf{D}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k - d_k)) \end{aligned} \quad (10)$$

从而, 预测控制值为:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_2(k + h) = \mathbf{K}_1 \hat{\mathbf{x}}_1(k + h | d_k) + \\ \mathbf{K}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k + h | k - d_k) \end{aligned} \quad (11)$$

或者,

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_2(k) = \mathbf{K}_1 \hat{\mathbf{x}}_1(k | k - h - d_{k-h}) + \\ \mathbf{K}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k | k - h - d_{k-h}) \end{aligned} \quad (12)$$

在 k 时刻, 控制器端发送的预测控制值序列为:

$$\mathbf{u}_2(k) = [\mathbf{u}_2^T(k) \quad \mathbf{u}_2^T(k + 1) \cdots \mathbf{u}_2^T(k + h)]^T \quad (13)$$

综上所述, $\mathbf{u}_2(k + h)$ 是最新计算出来的预测控制值, 而 $\mathbf{u}_2(k + i) (i \in \{0, 1, \dots, h - 1\})$ 与前面的数据包中的值是相同的. 同样, 在执行器端嵌入一个缓冲器来存储未来的预测控制值. 基于前馈通道中的实际时延 h_k , 预测选择器从控制值序列中选择匹配的控制值, 然后发送给执行器.

2 稳定性分析

为了书写方便, 下面用 p 代替 $h + d_{k-h}$. 基于本文提出的预测控制机制, 次对象状态为:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_2(k + 1) = \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2(k) + \mathbf{B}_2 \mathbf{u}_2(k) + \mathbf{C}_2 \boldsymbol{\omega}(k) = \\ \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2(k) + \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 \hat{\mathbf{x}}_1(k) + \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k) + \mathbf{C}_2 \boldsymbol{\omega}(k) = \\ (\mathbf{A}_2 + \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_2) \mathbf{x}_2(k) + \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 \mathbf{x}_1(k) - \\ \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1(\mathbf{x}_1(k) - \hat{\mathbf{x}}_1(k)) - \\ \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_2(\mathbf{x}_2(k) - \hat{\mathbf{x}}_2(k)) + \mathbf{C}_2 \boldsymbol{\omega}(k) \end{aligned} \quad (14)$$

由(1), (4)和(6)式可得:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_1(k) - \hat{\mathbf{x}}_1(k | k - p) = \mathbf{A}_1 \mathbf{x}_1(k - 1) + \\ \mathbf{B}_1 \mathbf{y}_2(k - 1) - (\mathbf{A}_1 \hat{\mathbf{x}}_1(k - 1) + \mathbf{B}_1 \mathbf{D}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k - 1)) \\ \vdots \\ = \mathbf{A}_1^{p-1} (\mathbf{A}_1 - \mathbf{L}_1 \mathbf{D}_1) \mathbf{e}_1(k - p) + \\ \mathbf{H} (\mathbf{A}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{D}_2) \mathbf{e}_2(k - p) + \\ \sum_{i=1}^p \boldsymbol{\Theta}_i \boldsymbol{\omega}(k - i) \end{aligned} \quad (15)$$

其中

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = \mathbf{A}_1^{p-2} \mathbf{B}_1 \mathbf{D}_2 + \mathbf{A}_1^{p-3} \mathbf{B}_1 \mathbf{D}_2 \mathbf{A}_2 + \cdots + \mathbf{B}_1 \mathbf{D}_2 \mathbf{A}_2^{p-2} \\ \boldsymbol{\Theta}_1 = \mathbf{B}_1 \mathbf{F}_2 \\ \boldsymbol{\Theta}_i = \mathbf{A}_1 \boldsymbol{\Theta}_{i-1} + \mathbf{B}_1 \mathbf{D}_2 \mathbf{A}_2^{i-2} \mathbf{C}_2 \quad i \in \{2, \dots, p - 1\} \\ \boldsymbol{\Theta}_p = \mathbf{H} (\mathbf{C}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{F}_2) - \mathbf{A}_1^{p-1} \mathbf{L}_1 \mathbf{F}_1 \end{aligned}$$

由(2), (5)和(7)式可得:

$$\begin{aligned}
& \mathbf{x}_2(k) - \hat{\mathbf{x}}_2(k | k-p) = \\
& \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2(k-1) + \mathbf{B}_2 \mathbf{u}_2(k-1) + \mathbf{C}_2 \boldsymbol{\omega}(k-1) - \\
& (\mathbf{A}_2 \hat{\mathbf{x}}_2(k-1) + \mathbf{B}_2 \mathbf{u}_2(k-1)) \\
& \vdots \\
& = \mathbf{A}_2^{p-1} (\mathbf{A}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{D}_2) \mathbf{e}_2(k-p) - \\
& \mathbf{A}_2^{p-1} \mathbf{L}_2 \mathbf{F}_2 \boldsymbol{\omega}(k-p) + \sum_{j=1}^p \mathbf{A}_2^{j-1} \mathbf{C}_2 \boldsymbol{\omega}(k-j) \quad (16)
\end{aligned}$$

由(14),(15)和(16)式可得:

$$\begin{aligned}
& \mathbf{x}_2(k+1) = (\mathbf{A}_2 + \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_2) \mathbf{x}_2(k) + \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 \mathbf{x}_1(k) - \\
& \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 \mathbf{A}_1^{p-1} (\mathbf{A}_1 - \mathbf{L}_1 \mathbf{D}_1) \mathbf{e}_1(k-p) - \\
& \mathbf{B}_2 (\mathbf{K}_1 \mathbf{H} + \mathbf{K}_2 \mathbf{A}_2^{p-1}) (\mathbf{A}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{D}_2) \mathbf{e}_2(k-p) + \\
& (\mathbf{B}_2 \mathbf{K}_2 \mathbf{A}_2^{p-1} (\mathbf{L}_2 \mathbf{F}_2 - \mathbf{C}_2) - \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 \boldsymbol{\Theta}_p) \boldsymbol{\omega}(k-p) - \\
& \mathbf{B}_2 \sum_{i=1}^{p-1} (\mathbf{K}_2 \mathbf{A}_2^{i-1} \mathbf{C}_2 + \mathbf{K}_1 \boldsymbol{\Theta}_i) \boldsymbol{\omega}(k-i) + \mathbf{C}_2 \boldsymbol{\omega}(k)
\end{aligned} \quad (17)$$

因此,闭环系统为:

$$\begin{cases}
\mathbf{x}_1(k+1) = \mathbf{A}_1 \mathbf{x}_1(k) + \mathbf{B}_1 \mathbf{D}_2 \mathbf{x}_2(k) + \mathbf{B}_1 \mathbf{F}_2 \boldsymbol{\omega}(k) \\
\mathbf{x}_2(k+1) = (\mathbf{A}_2 + \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_2) \mathbf{x}_2(k) + \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 \mathbf{x}_1(k) - \\
\mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 \mathbf{A}_1^{p-1} (\mathbf{A}_1 - \mathbf{L}_1 \mathbf{D}_1) \mathbf{e}_1(k-p) - \\
\mathbf{B}_2 (\mathbf{K}_1 \mathbf{H} + \mathbf{K}_2 \mathbf{A}_2^{p-1}) (\mathbf{A}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{D}_2) \mathbf{e}_2(k-p) + \\
\bar{\boldsymbol{\Omega}} \boldsymbol{\omega}(k) \\
\mathbf{e}_1(k+1-j) = (\mathbf{A}_1 - \mathbf{L}_1 \mathbf{D}_1) \mathbf{e}_1(k-j) - \\
\mathbf{L}_1 \mathbf{F}_1 \boldsymbol{\omega}(k-j) \\
\mathbf{e}_2(k+1-j) = (\mathbf{A}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{D}_2) \mathbf{e}_2(k-j) + \\
(\mathbf{C}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{F}_2) \boldsymbol{\omega}(k-j) \quad j \in \{0, 1, \dots, d+h\}
\end{cases}$$

其中

$$\begin{aligned}
\bar{\boldsymbol{\Omega}} &= [\bar{\boldsymbol{\Omega}}_0 \quad \bar{\boldsymbol{\Omega}}_1 \cdots \bar{\boldsymbol{\Omega}}_p \overbrace{\mathbf{0}_{n_{x_2} \times n_w} \cdots \mathbf{0}_{n_{x_2} \times n_w}}^{d+h-p}] \\
\bar{\boldsymbol{\Omega}}_0 &= \mathbf{C}_2 \\
\bar{\boldsymbol{\Omega}}_i &= -\mathbf{B}_2 (\mathbf{K}_2 \mathbf{A}_2^{i-1} \mathbf{C}_2 + \mathbf{K}_1 \boldsymbol{\Theta}_i) \quad i \in \{1, 2, \dots, p-1\} \\
\bar{\boldsymbol{\Omega}}_p &= \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_2 \mathbf{A}_2^{p-1} (\mathbf{L}_2 \mathbf{F}_2 - \mathbf{C}_2) - \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 \boldsymbol{\Theta}_p \\
\bar{\boldsymbol{\omega}}(k) &= [\boldsymbol{\omega}^T(k) \quad \boldsymbol{\omega}^T(k-1) \cdots \boldsymbol{\omega}^T(k-d-h)]^T
\end{aligned}$$

该闭环系统是离散时间切换系统,描述为:

$$\begin{cases}
\mathbf{X}(k+1) = \boldsymbol{\Phi}_{\sigma(k)} \mathbf{X}(k) + \bar{\boldsymbol{\Omega}}_{\sigma(k)} \bar{\boldsymbol{\omega}}(k) \\
\mathbf{y}_1(k) = \mathbf{D}_1 \mathbf{x}_1(k) + \mathbf{F}_1 \boldsymbol{\omega}(k)
\end{cases} \quad (18)$$

其中切换信号 $\{\sigma(k) | k=0, 1, \dots\}$ 在有限的离散集 $\ell = \{1, 2, \dots, d+1\}$ 上取值,当 $\sigma(k)=i$ ($i \in \ell$)时,表示 $p=h+i-1$,有

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}(k) &= [\mathbf{x}_1^T(k) \quad \mathbf{x}_2^T(k) \quad \mathbf{E}_1^T(k) \quad \mathbf{E}_2^T(k)]^T \\
\mathbf{E}_1(k) &= [\mathbf{e}_1^T(k) \quad \mathbf{e}_1^T(k-1) \cdots \mathbf{e}_1^T(k-d-h)]^T \\
\mathbf{E}_2(k) &= [\mathbf{e}_2^T(k) \quad \mathbf{e}_2^T(k-1) \cdots \mathbf{e}_2^T(k-d-h)]^T
\end{aligned}$$

$$\boldsymbol{\Phi}_i = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{B}_1 \mathbf{D}_2 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 & \mathbf{A}_2 + \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_2 & \mathbf{A}_{11} & \mathbf{A}_{12} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{A}_{21} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{A}_{31} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_{11} &= [\overbrace{\mathbf{0} \cdots \mathbf{0}}^p - \mathbf{B}_2 \mathbf{K}_1 \mathbf{A}_1^{p-1} (\mathbf{A}_1 - \mathbf{L}_1 \mathbf{D}_1) \quad \overbrace{\mathbf{0} \cdots \mathbf{0}}^{d+h-p}] \\
\mathbf{A}_{12} &= [\overbrace{\mathbf{0} \cdots \mathbf{0}}^p - \mathbf{B}_2 (\mathbf{K}_1 \mathbf{H} + \mathbf{K}_2 \mathbf{A}_2^{p-1}) (\mathbf{A}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{D}_2) \\
&\quad \overbrace{\mathbf{0} \cdots \mathbf{0}}^{d+h-p}]
\end{aligned}$$

$$\mathbf{A}_{21} = \text{diag} [\overbrace{\mathbf{A}_1 - \mathbf{L}_1 \mathbf{D}_1 \cdots \mathbf{A}_1 - \mathbf{L}_1 \mathbf{D}_1}^{d+h+1}]$$

$$\mathbf{A}_{31} = \text{diag} [\overbrace{\mathbf{A}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{D}_2 \cdots \mathbf{A}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{D}_2}^{d+h+1}]$$

$$\bar{\boldsymbol{\Omega}}_i = [\bar{\boldsymbol{\Xi}}_1^T \quad \bar{\boldsymbol{\Xi}}_2^T \quad \bar{\boldsymbol{\Xi}}_3^T \quad \bar{\boldsymbol{\Xi}}_4^T]^T$$

$$\bar{\boldsymbol{\Xi}}_1 = [\mathbf{B}_1 \mathbf{F}_2 \overbrace{\mathbf{0}_{n_{x_1} \times n_w} \cdots \mathbf{0}_{n_{x_1} \times n_w}}^{d+h}]$$

$$\bar{\boldsymbol{\Xi}}_2 = \bar{\boldsymbol{\Omega}}$$

$$\bar{\boldsymbol{\Xi}}_3 = \text{diag} [\overbrace{-\mathbf{L}_1 \mathbf{F}_1 \cdots -\mathbf{L}_1 \mathbf{F}_1}^{d+h+1}]$$

$$\bar{\boldsymbol{\Xi}}_4 = \text{diag} [\overbrace{\mathbf{C}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{F}_2 \cdots \mathbf{C}_2 - \mathbf{L}_2 \mathbf{F}_2}^{d+h+1}]$$

定义 在任意的切换信号下,给定正常数 $\gamma > 0$,如果:1) $\boldsymbol{\omega}(k) \equiv \mathbf{0}$ 时,系统(18)是渐近稳定的;2)在零初始条件下, $\forall \boldsymbol{\omega}(k) \neq \mathbf{0}$,且 $\boldsymbol{\omega}(k) \in l_2(0, \infty)$ 满足 $\|\mathbf{y}_1(k)\|_2 \leq \gamma \|\bar{\boldsymbol{\omega}}(k)\|_2$,则系统(18)是渐近稳定的并且具有给定的 H_∞ 性能指标 γ .

定理 给定正常数 $\gamma > 0$,若存在适当维数的矩阵 $\mathbf{P}_i > \mathbf{0}$,使得 $\forall i \in \ell$,满足下面的矩阵不等式:

$$\begin{pmatrix} -\mathbf{P}_j^{-1} & \boldsymbol{\Phi}_i & \bar{\boldsymbol{\Omega}}_i & \mathbf{0} \\ * & -\mathbf{P}_i & \mathbf{0} & \bar{\mathbf{D}}^T \\ * & * & -\gamma^2 \mathbf{I} & \bar{\mathbf{F}}^T \\ * & * & * & -\mathbf{I} \end{pmatrix} < \mathbf{0} \quad (19)$$

其中 $\boldsymbol{\Phi}_i$ 和 $\bar{\boldsymbol{\Omega}}_i$ 定义于(18)式,

$$\bar{\mathbf{D}} = [\mathbf{D}_1 \quad \mathbf{0}_{n_{y_1} \times n_{x_2}} \quad \mathbf{0}_{n_{y_1} \times (d+h+1)n_{x_1}} \quad \mathbf{0}_{n_{y_1} \times (d+h+1)n_{x_2}}]$$

$$\bar{\mathbf{F}} = [\mathbf{F}_1 \overbrace{\mathbf{0}_{n_{y_1} \times n_w} \cdots \mathbf{0}_{n_{y_1} \times n_w}}^{d+h}]$$

则离散时间切换系统(18)在任意的切换信号下是渐近稳定的,并且具有给定的 H_∞ 性能指标 γ .

证明:构建如下李雅普诺夫函数

$$\mathbf{V}(\mathbf{x}(k)) = \mathbf{X}^T(k) \mathbf{P}_{\sigma(k)} \mathbf{X}(k) \quad (20)$$

令 $\sigma(k)=i$,无扰动时,沿系统(18)轨线的差分为,

$$\begin{aligned}
\Delta \mathbf{V}(\mathbf{x}(k)) &= \mathbf{V}_j(\mathbf{x}(k+1)) - \mathbf{V}_i(\mathbf{x}(k)) = \\
& \mathbf{X}^T(k+1) \mathbf{P}_j \mathbf{X}(k+1) - \mathbf{X}^T(k) \mathbf{P}_i \mathbf{X}(k) = \\
& \mathbf{X}^T(k) (\boldsymbol{\Phi}_i^T \mathbf{P}_j \boldsymbol{\Phi}_i - \mathbf{P}_i) \mathbf{X}(k) = \\
& \mathbf{X}^T(k) \boldsymbol{\Theta}_i \mathbf{X}(k)
\end{aligned} \quad (21)$$

由Schur补引理可得,

$$\boldsymbol{\Theta}_i = \begin{pmatrix} -\mathbf{P}_j^{-1} & \boldsymbol{\Phi}_i \\ \boldsymbol{\Phi}_i^T & -\mathbf{P}_i \end{pmatrix} \quad (22)$$

由(19)式可知, $\boldsymbol{\Theta}_i < \mathbf{0}$,即无扰动时,满足 $\Delta \mathbf{V}(\mathbf{x}(k)) < 0$,系统(18)是渐近稳定的.

为了给出系统(18)的 H_∞ 性能分析,定义性能指标为:

$$J = \sum_{k=0}^{\infty} [\mathbf{y}_1^T(k) \mathbf{y}_1(k) - \gamma^2 \bar{\boldsymbol{\omega}}^T(k) \bar{\boldsymbol{\omega}}(k)] \quad (23)$$

由零初始条件,有 $\mathbf{V}(\mathbf{x}(0))=0$,对于任意的 $N>0$, $\mathbf{V}(\mathbf{x}(N))>0$,则

$$\begin{aligned} J_N &= \sum_{k=0}^N [\mathbf{y}_1^T(k) \mathbf{y}_1(k) - \gamma^2 \bar{\boldsymbol{\omega}}^T(k) \bar{\boldsymbol{\omega}}(k)] = \\ &\sum_{k=0}^N [\mathbf{y}_1^T(k) \mathbf{y}_1(k) - \gamma^2 \bar{\boldsymbol{\omega}}^T(k) \bar{\boldsymbol{\omega}}(k) + \Delta \mathbf{V}(\mathbf{x}(k))] + \\ &\mathbf{V}(\mathbf{x}(0)) - \mathbf{V}(\mathbf{x}(N+1)) \leqslant \\ &\sum_{k=0}^N [\mathbf{y}_1^T(k) \mathbf{y}_1(k) - \gamma^2 \bar{\boldsymbol{\omega}}^T(k) \bar{\boldsymbol{\omega}}(k) + \Delta \mathbf{V}(\mathbf{x}(k))] \end{aligned} \quad (24)$$

令 $\boldsymbol{\xi}(k)=[\mathbf{X}^T(k) \quad \bar{\boldsymbol{\omega}}^T(k)]^T$,在有限能量的非零扰动和零初始条件下,有

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{V}(\mathbf{x}(k)) &+ \mathbf{y}_1^T(k) \mathbf{y}_1(k) - \gamma^2 \bar{\boldsymbol{\omega}}^T(k) \bar{\boldsymbol{\omega}}(k) = \\ &(\boldsymbol{\Phi} \mathbf{X}(k) + \bar{\boldsymbol{\Omega}} \bar{\boldsymbol{\omega}}(k))^T \mathbf{P}_j (\boldsymbol{\Phi} \mathbf{X}(k) + \bar{\boldsymbol{\Omega}} \bar{\boldsymbol{\omega}}(k)) - \\ &\mathbf{X}^T(k) \mathbf{P}_i \mathbf{X}(k) - \gamma^2 \bar{\boldsymbol{\omega}}^T(k) \bar{\boldsymbol{\omega}}(k) + \\ &(\mathbf{D}_1 \mathbf{x}_1(k) + \mathbf{F}_1 \bar{\boldsymbol{\omega}}(k))^T (\mathbf{D}_1 \mathbf{x}_1(k) + \mathbf{F}_1 \bar{\boldsymbol{\omega}}(k)) = \\ &\boldsymbol{\xi}^T(k) \left[\begin{pmatrix} \boldsymbol{\Phi}_i^T \\ \bar{\boldsymbol{\Omega}}_i^T \end{pmatrix} \mathbf{P}_j \begin{pmatrix} \boldsymbol{\Phi}_i & \bar{\boldsymbol{\Omega}}_i \end{pmatrix} + \right. \\ &\left. \begin{pmatrix} -\mathbf{P}_i & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\gamma^2 \mathbf{I} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{D}}^T \\ \bar{\mathbf{F}}^T \end{pmatrix} (\bar{\mathbf{D}} \quad \bar{\mathbf{F}}) \right] \boldsymbol{\xi}(k) = \\ &\boldsymbol{\xi}^T(k) \boldsymbol{\Pi}_i \boldsymbol{\xi}(k) \end{aligned} \quad (25)$$

令

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Pi}_i &= \begin{pmatrix} \boldsymbol{\Phi}_i^T \\ \bar{\boldsymbol{\Omega}}_i^T \end{pmatrix} \mathbf{P}_j \begin{pmatrix} \boldsymbol{\Phi}_i & \bar{\boldsymbol{\Omega}}_i \end{pmatrix} + \\ &\begin{pmatrix} -\mathbf{P}_i & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\gamma^2 \mathbf{I} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{D}}^T \\ \bar{\mathbf{F}}^T \end{pmatrix} (\bar{\mathbf{D}} \quad \bar{\mathbf{F}}) \end{aligned} \quad (26)$$

利用 Schur 补引理,由(19)式可得 $\boldsymbol{\Pi}_i < 0$. 显然,当 $N \rightarrow \infty$ 时,

$$J \leqslant \sum_{k=0}^{\infty} \boldsymbol{\xi}^T(k) \boldsymbol{\Pi}_i \boldsymbol{\xi}(k) < 0. \quad (27)$$

从而可得, $\|\mathbf{y}_1(k)\|_2 \leqslant \gamma \|\bar{\boldsymbol{\omega}}(k)\|_2$. 证毕.

当控制回路中的时延为定常时延时,闭环系统转化为如下形式:

$$\begin{cases} \mathbf{X}(k+1) = \boldsymbol{\Phi} \mathbf{X}(k) + \bar{\boldsymbol{\Omega}} \bar{\boldsymbol{\omega}}(k) \\ \mathbf{y}_1(k) = \mathbf{D}_1 \mathbf{x}_1(k) + \mathbf{F}_1 \bar{\boldsymbol{\omega}}(k) \end{cases} \quad (28)$$

针对(28)式给出的闭环系统,有如下的结论.

推论 给定正常数 $\gamma > 0$,若存在适当维数的矩阵 $\mathbf{P} > 0$,满足下面的矩阵不等式:

$$\begin{pmatrix} -\mathbf{P}^{-1} & \boldsymbol{\Phi} & \bar{\boldsymbol{\Omega}} & \mathbf{0} \\ * & -\mathbf{P} & \mathbf{0} & \bar{\mathbf{D}}^T \\ * & * & -\gamma^2 \mathbf{I} & \bar{\mathbf{F}}^T \\ * & * & * & -\mathbf{I} \end{pmatrix} < 0 \quad (29)$$

其中 $\boldsymbol{\Phi}$ 和 $\bar{\boldsymbol{\Omega}}$ 定义于(18)式, $\bar{\mathbf{D}}$ 和 $\bar{\mathbf{F}}$ 定义于(19)式, p 为定常数,则系统(28)是渐近稳定的并且具有给定的 H_∞ 性能指标 γ .

证明过程相似于上面的定理,这里省略了详细的证明.

注 2 显然(19)和(29)式不是线性矩阵不等式,不可以直接利用 MATLAB 线性矩阵不等式工具箱来求解.类似于文献[18],我们把矩阵不等式转化为带有线性矩阵不等式约束的非线性最小化问题.在 \mathbf{K}_m 和 $\mathbf{L}_m (m \in \{1, 2\})$ 提前设计好的情形下,可以找到可行解 $\mathbf{P}_i (i \in \ell)$.

3 仿真例子

在本节中,我们选取文献[1]中的主气温控制系统为实例模型.取采样间隔为 1 s,系统的参数矩阵为:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= \begin{bmatrix} 0.688 \ 7 & -0.009 \ 3 \\ 0.835 \ 6 & 0.995 \ 1 \end{bmatrix}, \mathbf{B}_1 = \begin{bmatrix} 0.835 \ 6 \\ 0.443 \ 7 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{D}_1 &= [0 \quad 0.011 \ 1], \mathbf{F}_1 = 0.1. \\ \mathbf{A}_2 &= \begin{bmatrix} -0.034 \ 2 & -0.436 \ 4 & -0.034 \ 2 \\ 0.342 \ 5 & 0.684 \ 9 & -0.025 \ 4 \\ 0.254 \ 2 & 0.876 \ 2 & 0.989 \ 9 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{B}_2 &= \begin{bmatrix} 0.342 \ 5 \\ 0.254 \ 2 \\ 0.100 \ 8 \end{bmatrix}, \mathbf{C}_2 = \begin{bmatrix} -0.010 \ 4 \\ 0.048 \ 3 \\ 0.085 \ 1 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{D}_2 &= [0 \quad 0 \quad 0.1], \mathbf{F}_2 = 0.2. \end{aligned}$$

主次对象的初始状态分别为 $\mathbf{x}_1(0)=[0.1 \quad 0]^T$ 和 $\mathbf{x}_2(0)=[1 \quad 1 \quad 0]^T$.扰动主要存在于内环中,并且随机地分布在区间 $[-0.01, 0.01]$ 上.给定 H_∞ 性能指标 $\gamma=0.2$,通过极点配置方法,分别取矩阵 $\mathbf{K}_1, \mathbf{L}_1$ 和 $\mathbf{K}_2, \mathbf{L}_2$ 为:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_1 &= \begin{bmatrix} -0.497 \ 4 \\ -0.016 \ 5 \end{bmatrix}^T, \mathbf{L}_1 = \begin{bmatrix} 30.180 \ 2 \\ 124.666 \ 7 \end{bmatrix}^T, \\ \mathbf{K}_2 &= \begin{bmatrix} -0.188 \ 5 \\ -1.748 \ 6 \\ 0.051 \ 4 \end{bmatrix}^T, \mathbf{L}_2 = \begin{bmatrix} -0.717 \ 5 \\ -0.123 \ 7 \\ 9.406 \ 0 \end{bmatrix}^T \end{aligned}$$

下面给出三种情形下的数值仿真以说明本文所提方法的有效性:

(1)情形一:本地控制,即串级系统中没有网络,仿真结果如图 2 所示.

(2)情形二:串级系统中引入网络,但是没有采用预测控制.设反馈通道中存在两步定常时延,前馈通道中存在一步定常时延.图 3 的仿真结果表明,闭环系统是发散的.

(3)情形三:串级系统中引入网络,而且采用预测控制. 首先,针对情形二下的时延,采用预测控制机制后的仿真结果如图 4 所示. 其次,针对反馈通道具有最大时延界 3 和前馈通道具有最大时延界 2 的随机时延,仿真结果如图 5 所示.

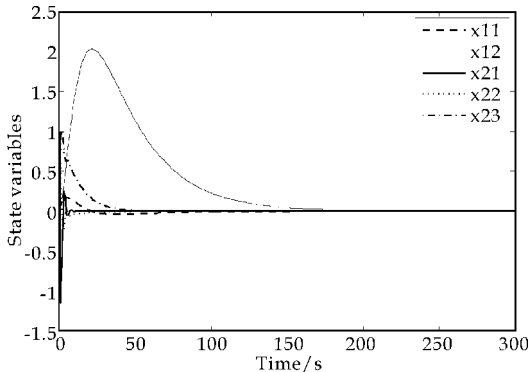


图 2 本地控制

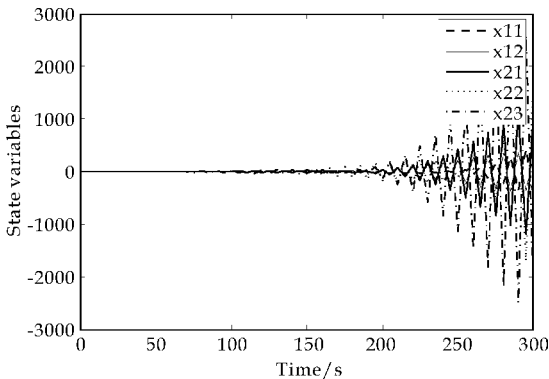


图 3 定常时延下无补偿的状态响应

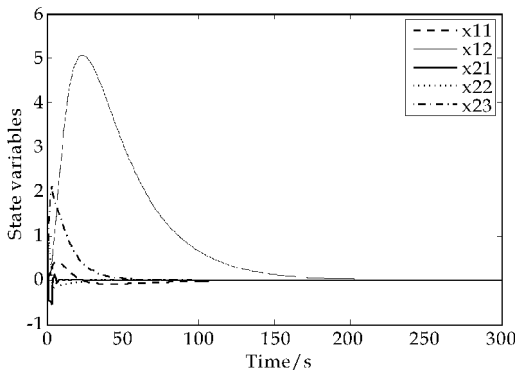


图 4 定常时延下有补偿的状态响应

由图 2 可知,控制回路中存在一定的时延时,闭环系统是不稳定的. 然而,采用本文所提出的预测控制机制,对控制回路中的时延进行补偿后,获得了理想的效果. 比较图 2 和图 4 可以看出,进行补偿后的效果与没有网络延迟的本地控制效果几乎一样. 由图 2、图 4 和图 5 可知,次对象在 100 s 时几乎达到稳定状态,而主对象在 200 s 时才能几乎达到稳定状态. 显然,内环比外环具有更快速的

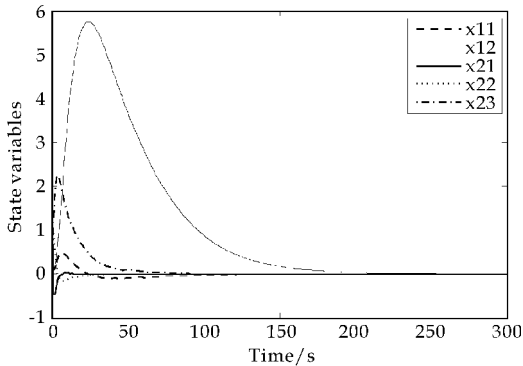


图 5 随机时延下有补偿的状态响应

响应,次对象的状态提前反映出响应趋势,驱动主对象的状态趋向稳定.

4 结论

本文采用了预测控制方法来补偿随机时延和数据包丢失对网络化串级控制系统的影响. 充分利用网络的包传输特性和时戳技术,设计了有效的预测控制机制. 基于切换系统理论,分析了所建立的离散时间切换系统的鲁棒稳定性和 H_∞ 性能. 以主气温控制系统模型为例子,证明了本文所设计的预测控制机制能有效地补偿时延和丢包对这类网络化串级控制系统的影响.

参考文献

- [1] Huang C Z, Bai Y, Liu X J. H-infinity state feedback control for a class of networked cascade control systems with uncertain delay[J]. IEEE Transactions on Industrial Information, 2010, 6(1): 62-72.
- [2] Zhang J H, Zhang F F, Ren M F, et al. Cascade control of super heated steam temperature with neuro-PID controller [J]. International Society of Automation Transactions, 2012, 51: 778-785.
- [3] Yu C J, Zhu J H, Hu J C, et al. Experimental modeling using modified cascade correlation RBF networks for a four DOF tilt rotor aircraft platform [J]. Neurocomputing, 2006, 69(15): 1 802-1 805.
- [4] Attia R, Orjuelar R, Basset M. Nonlinear cascade strategy for longitudinal control in automated vehicle guidance[J]. Control Engineering Practice, 2014, 29: 225-234.
- [5] Guo H B, Liu Y G, Liu G R, et al. Cascade control of a hydraulically driven 6-DOF parallel robot manipulator based on a sliding mode[J]. Control Engineering Practice, 2008, 16: 1 055-1 068.
- [6] Huang C Z, Bai Y., Li X L. Fundamental issues in networked cascade control systems[C]//IEEE International Conference on Automation and Logistics. Qingdao: IEEE

- Conference Publications, 2008; 3 014-3 018.
- [7] Zhang L X, Gao H J, Kaynak O. Network-induced constraints in networked control systems-a survey[J]. IEEE Transactions on Industrial Informatics, 2013, 9(1): 403-416.
- [8] Heemels W P M H, Teel A R, Wouw N V D E, et al. Networked control systems with communication constraints: Tradeoffs between transmission intervals, delays and performance[J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2010, 55(8): 1 781-1 796.
- [9] Yue D, Han Q L, Lam J. Network-based robust control of systems with uncertainty[J]. Automatica, 2005, 41: 999-1 007.
- [10] Quevedo D E, Jurado I. Stability of sequence-based control with random delays and dropouts[J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 2014, 59(5): 1 296-1 302.
- [11] 黄从智, 白 焰. 一类网络化串级控制系统的分析与建模[J]. 微计算机信息, 2009, 25(2): 155-157.
- [12] Fadaei A, Salahshoor K. Evaluation study of the transmission delay effects in a practical networked cascade control system[C]//16 th Mediterranean Conference on Control and Automation Congress Centre. Ajaccio: IEEE Conference Publications, 2008: 1 598-1 603.
- [13] Sun X M, Liu G P, Wang W, et al. L_2 -gain of systems with input delay and controller failure: Zero-order hold model[J]. IEEE Transactions on Control System Technology, 2011, 19(3): 699-706.
- [14] Yue D, Han Q L, Peng C. State feedback controller design of networked control systems[J]. IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs, 2004, 51(11): 640-644.
- [15] Sun X M, Wu D, Liu G P, et al. Input-to-state stability for networked predictive control with random delays in both feedback and forward channels[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2014, 61(7): 3 519-3 526.
- [16] Yang R N, Liu G P, Shi P, et al. Predictive output feedback control for networked control systems[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2014, 61(1): 512-520.
- [17] Liu G P. Predictive controller design of networked systems with communication delays and data loss[J]. IEEE Transactions on Circuits and System-II: Express Briefs, 2010, 57(6): 481-485.
- [18] Ghaoui L E, Oustry F, Aitrami M. A cone complementary linearization algorithm for static output-feedback and related problems[J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 1997, 42(8): 1 171-1 176.

(上接第 171 页)

- [7] Malek H, Luo Y, Chen Y Q. Identification and tuning fractional order proportional integral controllers for time delayed systems with a fractional pole[J]. Mechatronics, 2013, 23(7): 746-754.
- [8] Luo Y, Chen Y Q. Fractional order [proportional derivative] controller for a class of fractional order systems[J]. Automatica, 2009, 45(10): 2 446-2 450.
- [9] Vahid Badri, Mohammad Saleh Tavazoei. On tuning fractional order [proportional-derivative] controllers for a class of fractional order systems[J]. Automatica, 2013, 49(7): 2 297-2 301.
- [10] Feliu Batlle V, Rivas Perez R, Sanchez Rodriguez L. Fractional robust control of main irrigation canals with variable dynamic parameters[J]. Control Eng Practice, 2007, 15(6): 673-686.
- [11] Hägglund T. An industrial dead-time compensating PI controller[J]. Control Engineering Practice, 1996, 4(6): 749-756.
- [12] Oustaloup A, Moreau X, Nouillant M. The crone suspension[J]. Control Engineering Practice, 1996, 4(8): 1 101-1 108.



* 文章编号:1000-5811(2015)06-0179-04

基于混沌三次指数平滑模型的 CPI 预测研究

杨文光, 严 哲, 于 健

(华北科技学院 基础部, 河北 三河 065201)

摘 要:提出了一种新的混沌三次指数平滑算法,该算法加入了遗传算法的变异算子,可以实现混沌优化选择三次指数平滑模型中的平滑系数.同时,引入了遗传算法的种群概念,提高了算法的并行性运算能力.通过 CPI 序列数据预测研究,进行了算法的有效性验证.试验结果表明混沌三次指数平滑模型可以通过多次混沌迭代搜索,得到全局最优的平滑系数,提高了最终预测精度.

关键词:混沌优化;三次指数平滑模型;变异算子;CPI

中图分类号:C81

文献标志码:A

CPI forecasting based on chaotic cubic exponential smoothing model

YANG Wen-guang, YAN Zhe, YU Jian

(Department of Basic Course, North China Institute of Science and Technology, Sanhe 065201, China)

Abstract:A new chaotic cubic exponential smoothing algorithm is proposed in this paper, which joined the mutation operator of genetic algorithm, and can be used to select the smoothing coefficient of cubic exponential smoothing model. At the same time, the concept of population genetic algorithm is introduced to improve the parallel computing ability of the algorithm. The validity of the algorithm is verified by CPI sequence data prediction. The experiment results show that the global optimal smoothing coefficient can be got by the chaotic cubic exponential smoothing model with many times of iteration, and the final prediction accuracy is improved.

Key words:chaotic optimization; cubic exponential; mutation operator; CPI

0 引言

居民消费价格指数(Consumer Price Index, CPI)是一个反映居民家庭一般所购买的消费商品和服务价格水平变动情况的宏观经济指标.它是消

费商品及服务项目的价格水平随时间而变动的相对数,是直观反映居民家庭购买消费商品及服务的价格水平的变动情况.研究和预测 CPI 对于监测和指导经济分析、决策具有非常重要的参考价值.不同的文献分别使用小波分解自回归模型^[1]、GM

* 收稿日期:2015-09-17

基金项目:中央高校基本科研业务费资助项目(3142015040, 3142014127);华北科技学院高等教育科学研究资助项目(HKJYZD201213, HKJYZD201336);华北科技学院重点学科项目(HKXJZD201402)

作者简介:杨文光(1981—),男,河北涿水人,讲师,硕士,研究方向:模糊系统与神经网络

(1,1)模型^[2]、灰色加权马尔科夫模型^[3]、混沌神经网络模型^[4]、贝叶斯时间序列预测模型^[5]、T-S 模糊神经网络组合模型^[6]等. 指数平滑法(ES)是由美国学者布朗(Robert G. Brown)首先提出,它是在移动平均法的基础上发展出的一种时间序列分析法,在经济、管理等预测方面获得了广泛应用^[7]. 例如,用于中短期经济发展趋势预测,库存预测,以及生产预测等.

指数平滑模型分为一次指数平滑、二次指数平滑和三次指数平滑. 当数据无明显趋势变化时,可使用一次指数平滑模型. 二次指数平滑模型是对一次指数平滑的再平滑,它适合具有线性趋势的时间序列. 三次指数平滑模型是在二次指数平滑模型的基础上再平滑,几乎可以适用于所有时间序列数据预测问题. 指数平滑法兼具了全期平均和移动平均所长,既不舍弃过去的的数据,又能够随着数据的远离,逐渐减少过去的影响力. 其基本原理是,任一期的指数平滑值是本期实际观察值与前期指数平滑值的加权平均^[8]. 本文对于 CPI 预测引入三次指数平滑模型,以期进一步提高预测精度.

在指数平滑模型中,平滑系数的选择是各期影响程度的重要体现,它取值的大小直接关系到各期数据预测的精确度^[9]. 目前,平滑系数的选择还存在很大的困难,有关平滑系数的确定涌现出了很多方法,比如,试算法、经验判断法、差分一比率一均值法等^[9,10]. 但是这些方法对平滑系数的选择存在很大的局限性,或者具有很大的随意性、片面性与不确定性,或者计算非常的繁琐.

本文将引用混沌优化算法作用于平滑系数的选择上,建立基于混沌优化算法的三次指数平滑模型. 在具体实施过程中,为了保证搜索到全局最优的平滑系数,将结合遗传算法的种群与变异算子改进传统的混沌优化算法,提高计算的并行性,加快搜索速度. 最后结合中国 CPI 序列数据,建立了改进的混沌三次指数平滑 CPI 模型,通过与 VAR 模型、T-S 模糊神经网络组合模型预测结果进行比较,突出了本文所构建模型的有效性和可行性.

1 指数平滑法

指数平滑法来源于移动平均法,且融合了时间序列各时期权数的加权平均内容,根据使用对象和环境不同的需要,可以分别采用一次指数平滑法、二次指数平滑法与三次指数平滑法,甚至是更高次的指数平滑法. 下面对三次指数平滑法做一简单介

绍.

三次指数平滑预测是对二次指数平滑的再平滑. 它设计的基本思想是,预测值是以前观测值的加权求和,且对不同的数据给予不同的权重,新数据给予较大的权重,旧数据给予较小的权重.

1.1 一次指数平滑法公式

$$S_t^1 = \alpha y_t + (1 - \alpha) S_{t-1}^1 \tag{1}$$

S_t^1 是第 t 期的一次指数平滑值, y_t 是第 t 期的实际观测值, α 是平滑系数 ($0 \leq \alpha \leq 1$), t 为周期数.

1.2 二次指数平滑法公式

$$\begin{aligned} S_t^2 &= \alpha S_t^1 + (1 - \alpha) S_{t-1}^2 \\ Y_{t+T} &= a_t + b_t \cdot T \end{aligned} \tag{2}$$

其中, $a_t = 2S_t^1 - S_t^2$, $b_t = \frac{1-\alpha}{\alpha}(S_t^1 - S_{t-1}^2)$.

1.3 三次指数平滑法公式

$$\begin{aligned} S_t^3 &= \alpha S_t^2 + (1 - \alpha) S_{t-1}^3 \\ Y_{t+T} &= a_t + b_t \cdot T + c_t \cdot T^2 \end{aligned} \tag{3}$$

其中,

$$\begin{aligned} a_t &= 3S_t^1 - 3S_t^2 + S_t^3, \\ b_t &= \frac{\alpha[(6 - 5\alpha)S_t^1 - 2(5 - 4\alpha)S_t^2 + (4 - 3\alpha)S_t^3]}{2(1 - \alpha)^2} \\ c_t &= \frac{\alpha^2}{2(1 - \alpha)^2}(S_t^1 - 2S_t^2 + S_{t-1}^3). \end{aligned}$$

在指数平滑模型中,平滑系数选择是相当重要的,它体现了各期的影响程度,关系到对各期数据预测的影响^[3]. 平滑系数的确定现在涌现出了很多方法,比如,试算法、经验判断法、差分一比率一均值法等^[3,4]. 但是这些方法对平滑系数的选择存在很大的局限性,本文引用混沌体系作用于平滑系数的选择上.

2 基于三次指数平滑模型的混沌优化算法

混沌现象是指发生在确定性系统中显现出类随机性、遍历性、不确定性、不可预测性的不规则运动. 但是混沌并不是一片混乱,而是非线性动力学的一种特有的运动形式,在无序中蕴含着有序. 基于混沌现象的遍历性特点设计的混沌优化算法是一种全局性优化算法,体现了混沌现象丰富的时空状态^[11]. 为了寻找体现全局最优的平滑系数 α ,避开主观性影响,下面对于 α 的寻优将采用混沌的遍历性.

2.1 基于三次指数平滑模型改进下的混沌优化算法

一维 Logistic 映射从数学形式上来看是一个非常简单的混沌映射,但却具有非常复杂的动力学行为,其表达式为:

$$x_n = \mu x_{n-1}(1 - x_{n-1}) \tag{4}$$

式中, $\mu \in [0, 4]$, $x_n \in [0, 1]$, $n = 0, 1, 2, \dots$, 此时系统处于混沌状态. 当 $\mu = 4$ 时, Logistic 处于完全混沌状态, 经过 N 次迭代 (N 足够的大), 系统便能够遍历区间中的所有值^[12]. 在给定初值 $x_0 = 0.01$, $\mu = 3.8$ 情况下的运行状态如图 1 所示, 表现出非常明显的混沌性、非周期性与非收敛性.

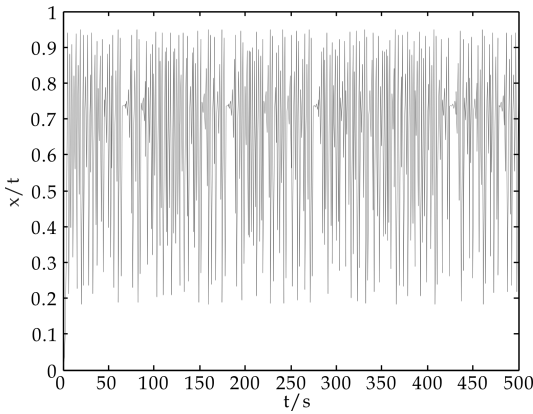


图 1 Logistic 混沌状态

基于三次指数平滑模型的混沌优化算法将在原始混沌优化算法基础上引入改进平滑系数 α , 通过与遗传算法种群、变异算子等概念的融化, 达到提高算法性能的目的^[13,14], 算法的基本实现步骤设计如下:

Step 1 随机产生一初始种群, 设种群个体数为 n 个, 状态值 $x \in [a, b]$, 选择 Logistic 映射 $x_n = \mu x_{n-1}(1 - x_{n-1})$, 将其带入目标函数 $f(x) = x \times (b - a) + a$;

Step 2 通过随机的方式产生种群的初始值 $x_{i0} \in [0, 1]$ ($i = 1, \dots, n$), 计算函数 $z_{i0} = f(x_{i0})$; 然后将 z_{i0} 带入函数 $F(z)$. 而 $F(z)$ 为三次指数平滑模型均方误差值函数, z 为平滑系数;

Step 3 根据 Logistic 映射在原有解 x_{i0} 的基础上产生新的种群 $x_i \in [0, 1]$ ($i = 1, \dots, n$). 对选择的个体加入变异算子, 变异后的个体为 x'_i , 将其带入目标函数 $f(x)$, 所得函数值在带入 $F(z)$, 选出群体中最优解 \hat{F} 和个体 z , 并保存;

Step 4 进行 m 次迭代, 产生最终的最优解 F^* 和个体 z^* ;

Step 5 进行二次载波, 缩短搜索范围, 加强局部搜索, 产生新的边界 $a = a1, b = b1$;

Step 6 类似于第一次载波, 生成种群, 进行若干次迭代, 产生最优个体 z^* , 即平滑系数. 将其带入三次指数平滑模型, 得出预测结果.

2.2 算法说明

在算法实现过程中引入遗传算法的种群概念目的在于使得算法具有并行性. 混沌优化算法可以保证算法具有全局搜索能力, 使算法保持了良好的性能. 在 Step3 中加入了遗传算法的变异算子, 其变异算子公式为:

$$a_i = \begin{cases} a_i + (a_i - a_{\max}) \cdot f(g), & r \geq 0.5 \\ a_i + (a_{\min} - a_i) \cdot f(g), & r < 0.5 \end{cases}$$

其中, a_i 是第 i 个个体, 以变异概率 P_c 对其进行变异, a_{\max} 为 a_i 上界, a_{\min} 为下界; $f(g) = r_2(1 - g/G_{\max})^2$, r_2 是一个随机数, g 是当前迭代次数, G_{\max} 是最大迭代数.

在 Step5 中, 进行第二次载波, 目的在于改变搜索尺度, 进行小范围搜索, 从次优解找到最优解. 进而选出最适平滑系数, 建立最终的三次指数平滑模型.

3 实例分析

利用上面所构建算法对中国 CPI 序列数据建立三次平滑模型, 从中国统计年鉴上选取以 2000 年 1 月到 2013 年 2 月的 CPI 数据作为训练数据, 建立适当模型, 另外选择 2013 年 3 月到 5 月的 CPI 数据作为测试数据, 以便对模型进行测试检验. 在下面的算法实施过程中的一些重要参数选择如下: 算法混沌迭代次数为 500 次, 变异概率 $P_c = 0.001$, 种群个数为 $n = 20$.

混沌三次指数平滑模型对 CPI 的拟合值和实际值比较如图 2 所示, 可以看出拟合效果比较好, 测试数据的预测结果也在小范围内波动. 图 3 给出了算法在若干次迭代后, 模型均方误差最小值的演化情况, 均方误差是一种常用的对于一种衡量预测方法精确度的变量, $MSE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N$, 其中, y_i 是真实值, \hat{y}_i 是预测值, N 为预测组数.

为了更好地研究所构建模型的特点, 本文选择向量自回归 (VAR) 模型^[15]、T-S 模糊神经网络组合模型预测结果^[6] 对于同一组 CPI 数据进行了预测比较, 比较结果如表 1 所示. 其中, 方法 1 指代 VAR 模型, 数据显示相对误差最大, 方法 2 指代 T-S 模糊神经网络组合模型, 相对误差居中, 表 1 数据显示本文方法的相对误差最小.

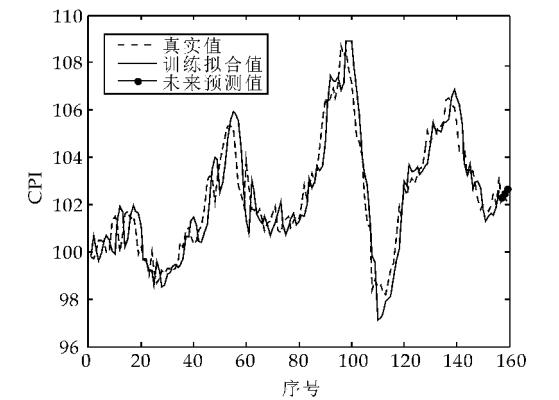


图 2 混沌三次指数平滑模型预测

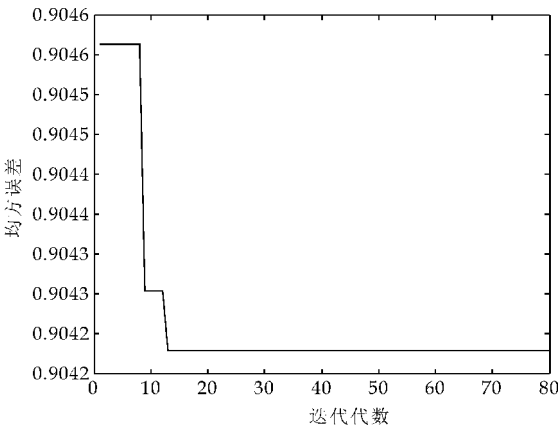


图 3 CPI 预测均方误差迭代变化值

表 1 三种预测模型比较结果

时间	真实值	预测值		
		方法 1	方法 2	本文方法
2013.03	102.1	103.239 3	102.727	102.306
2013.04	102.4	103.300 1	102.323 1	102.486
2013.05	102.1	103.347 7	102.679 2	102.707
平均相对误差		0.010 7	0.004 2	0.002 9

由上述实验证明,本文所建立模型相对于前两种模型,预测精度有了一定程度的提高,在短期预测方面具有可行性,是一种有效可行的方法.

4 结论

基于三次指数平滑模型的混沌优化算法充分利用了时间序列的全部数据的内在规律,三次指数平滑模型在处理过程中将数据进行加权,简洁方便,同时避免了人为指定平滑系数的局限,实现三次指数平滑模型性能的改善.

混沌优化算法有自己的特性,它可以遍历整个给定的空间,但混沌具有固有的不均匀性,本文在具体的处理过程中引入了遗传算法的种群概念和变异算子操作,较好地克服了这种不均匀性,并且加强了算法的并行性.

总之,用混沌优化算法选择平滑系数,建立三次指数平滑模型,结合具有非线性、时变特点的 CPI 数据进行了算法的有效性验证.结果表明本文所建立的模型具有可行性,短期预测性能优化相关文献,具有较好的推广应用价值.

参考文献

[1] 陈 升,李星野. 基于小波分解自回归模型的 CPI 预测[J]. 统计与决策,2012,28(1):18-20.

[2] 王晓东,史丽敏. 基于最小一乘准则 GM(1,1)模型的 CPI 预测[J]. 统计与决策,2015,31(3):81-83.

[3] 田红霞. 基于两次改进灰色加权马尔科夫模型的 CPI 预测[J]. 中北大学学报(自然科学版),2015,36(2):113-117.

[4] 王 维,范彦伟. 基于混沌神经网络算法的 CPI 预测[J]. 统计与决策,2012,28(10):22-24.

[5] 陈镇坤,刘金山. 基于 MCMC 的贝叶斯时间序列 CPI 预测模型[J]. 统计与决策,2015,31(3):65-67.

[6] 荀新新,张德生. 基于 T-S 模糊神经网络组合模型的 CPI 预测[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(3):173-176.

[7] 安鸿志. 时间序列分析与应用[M]. 北京:科学出版社,1983.

[8] 侯琼煌,杨 航. 基于三次指数平滑模型的雾霾天气分析与预测[J]. 环境保护科学,2014,40(6):73-77.

[9] 王长江. 指数平滑法中平滑系数的选择研究[J]. 中北大学学报(自然科学版),2006,27(6):558-561.

[10] 张雪琴. 关于“指数平滑法”的研究[J]. 内蒙古农业大学学报,2006,27(4):153-156.

[11] 王 凌,郑大钟. 混沌优化方法的研究进展[J]. 计算技术与自动化,2001,20(1):1-5.

[12] 梁瑞鑫,郑德玲. 基于区间套混沌搜索的混合优化方法[J]. 北京科技大学学报,2002,24(3):342-344.

[13] 费春国,韩正之. 一种改进的混沌优化算法[J]. 控制理论与应用,2006,23(3):471-474.

[14] 李亚东,李少远. 一种新的遗传混沌优化组合方法[J]. 控制理论与应用,2002,19(1):143-145.

[15] 倪延廷,张晋昕. 向量自回归模型拟合与预测效果评价[J]. 中国卫生统计,2014,31(1):53-56.