

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

陕西科技大学学报（自然科学版）

Shaanxi Keji Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)
（双月刊 1982年创刊） 第34卷 第5期 2016年10月25日出版

Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Natural Science Edition Bimonthly Started in 1982)
Vol. 34 No. 5 Oct. 2016

主管单位：陕西省教育厅
主办单位：陕西科技大学

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

主 编：李志健
副 主 编：杨 军

Chief Editor Li Zhi-jian
Associate Editor Yang Jun

编辑出版：《陕西科技大学学报》编辑部
国内发行：天津市大寺泉集北里别墅17号
联订服务部（邮政编码300385）
国外发行：中国国际图书贸易总公司
北京2920信箱（邮政编码100048）

Edited By Editorial Board of Journal of Shaanxi
University of Science & Technology
Distributed Abroad By China International Book Trading Corporation
Box 2920, Beijing (100048)

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

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

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

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

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



陕西科技大学学报（自然科学版）

第三十四卷 第五期（总第168期）

二〇一六年十月



- 中国期刊方阵“双效期刊”
- 中国科技核心期刊
- 陕西省优秀科技期刊

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

陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

5

自然科学版
Natural Science Edition

第34卷 第5期
VOL. 34 NO. 5

2016

陕西科技大学主办



目 次

· 轻工技术与工程 ·

- 基于分形理论的微纤维玻璃棉绝热纸的结构与性能研究 王海毅, 田耀斌, 郑新苗(1)
- 不同超声波处理方式对纤维素酸水解选择性的影响 李金宝, 吴修莉, 董慧玲, 等(5)
- 超声处理对对位芳纶纤维分散性能及成纸性能的影响
..... 张美云, 苏治平, 陆赵情, 等(12)
- 采用 Image J 软件分析硅酸钙填料在纸张中的 Z 向分布
..... 宋顺喜, 李 琳, 杨 强, 等(17)
- 表面羧基化纳米 ZnO 的制备及应用 高党鸽, 吕磊红, 吕 斌, 等(22)
- 端羟基超支化聚异氰脲酸酯-酯的合成与表征 任龙芳, 张 华, 李梦函(28)
- 核桃壳动态吸附氨氮的影响因素及动力学研究 谢林花, 丁绍兰, 董凌霄, 等(34)
- 多孔污泥炭吸附剂的制备及其表征 王家宏, 何登吉(39)
- 造纸废水特征有机污染物对活性污泥微生物活性的影响
..... 王 森, 张 丹, 王学川, 等(44)

· 材料科学与工程 ·

- 钙离子掺杂对 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷介电性能的影响
..... 王 卓, 王 春, 房明瑞, 等(50)
- 二氧化钛/氧化铝复合光催化材料的制备与性能研究 ... 刘 辉, 李梦妍, 吕 婷, 等(55)
- “蝉蛹状”Ce 掺杂纳米 ZnO 的制备及光催化性能研究
..... 刘俊莉, 惠爱平, 李 妍, 等(60)
- Ag 含量对 $\text{Ag}/\text{Sm}(\text{OH})_3$ 形貌和光催化性能的影响 ... 殷立雄, 刘长青, 冉云飞, 等(65)
- Si_3N_4 -hBN 陶瓷材料的常、热压制备和摩擦行为分析 ... 陈 威, 张 达, 艾 旭, 等(69)

· 化学与化学工程 ·

酮肼交联改性水性聚氨酯/聚丙烯酸酯的制备与性能研究 沈一丁, 郭丹慧, 王海花, 等(77)

一种阳离子双子有机硅表面活性剂的制备及其性能 黄良仙, 张 乐, 朱 雨, 等(83)

水性聚氨酯/四氧化三铁纳米复合材料的制备与性能 ... 费贵强, 张静文, 王海花, 等(88)

GCI-Z1 型泡排剂的制备及室内评价 赖小娟, 闫 蓓, 王 磊(94)

污泥基活性炭的制备及表征 刘 羽, 侯庆林, 牛志睿(99)

近井改造对低渗透稠油油藏有效动用半径的影响 陈民锋, 陈 璐, 王兆琪, 等(103)

西峰油田延长组长 8 油层组油气运移特征研究 张富昌, 林承焰, 何金先, 等(109)

致密砂岩中的油气水三相渗流规律研究 田 巍, 王 明, 朱维耀, 等(114)

• 生命科学与工程 •

黑果枸杞多糖的分离及 LRP-80 的单糖组成 刘树兴, 杜 丁, 郭林新, 等(119)

运动发酵单胞菌发酵苹果渣产乙醇工艺研究 李 慧, 史政豪, 龚国利, 等(123)

海红果酒多糖的结构鉴定及降血糖活性验证 花俊丽, 杨 辉, 杜 丁, 等(129)

富硒茶多糖的分离纯化及抗氧化性研究 冯丽琴, 杨芙莲, 董文宾(133)

吡啶衍生物的 3D-QSAR 研究和分子设计 全建波, 占 培, 李凌霄, 等(137)

• 机械工程 •

基于刚柔耦合模型的平行分度凸轮机构动力学分析 葛正浩, 张正钧, 张兴钰(142)

悬架参数对车辆平顺性的影响研究 张功学, 叶 东(147)

• 电气工程与信息技术 •

基于蓝牙与 MQTT 服务器的 DALI 智能照明系统设计 ... 张玉杰, 郭向阳, 李 栋(152)

一种氧气分析仪激光器的温度控制系统研究 张根宝, 程震晨(157)

关于人体颈动脉硬化斑块诊断优化仿真 杨 云, 董 雪, 齐 勇(162)

基于 WSN 的湿地水环境监测系统拓扑控制算法研究 陈 红(168)

• 物理与数学科学 •

具有指数型发生率的离散 SIS 模型的动力学研究 毛红艳, 曹 慧, 蔺小林(174)

异方差模型两阶段估计的一种新方法 崔 蕾, 张晓琴(179)



Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Natural Science Edition)

2016

Vol. 34

No. 5

Sum No. 168

CONTENTS

Study on the structure and properties of glass microfibers paper based on fractal theory	WANG Hai-yi, TIAN Yao-bin, ZHENG Xin-miao(1)
Effect of different ultrasonic treatments on selective acid hydrolysis of cellulose	LI Jin-bao, WU Xiu-li, DONG Hui-ling, et al(5)
Effect of ultrasonic treatment on the dispersion capability and sheet forming performance of para-aramid fiber	ZHANG Mei-yun, SU Zhi-ping, LU Zhao-qing, et al(12)
Characterization of filler distribution in Z direction of calcium silicate filled paper by Image J software	SONG Shun-xi, LI Lin, YANG Qiang, et al(17)
Preparation and application of surface carboxyl-functioned nano ZnO	GAO Dang-ge, LV Lei-hong, LV Bin, et al(22)
Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated hyperbranched poly isocyanurate-ester	REN Long-fang, ZHANG Hua, LI Meng-han(28)
Study on influencing factors and kinetics of dynamic adsorption of ammonia nitrogen on walnut shell	XIE Lin-hua, DING Shao-lan, DONG Ling-xiao, et al(34)
Study on preparation of porous sludge carbon-based adsorbent and its characterization	WANG Jia-hong, HE Deng-ji(39)
The influence of characteristic organic pollutants on microbial activity of aerobic activated sludge in papermaking wastewater	WANG Sen, ZHANG Dan, WANG Xue-chuan, et al(44)
Effects of calcium-doping on the dielectric properties of Ba(Fe _{0.5} Nb _{0.5})O ₃ ceramics	WANG Zhuo, WANG Chun, FANG Ming-rui, et al(50)
Preparation and characterization of TiO ₂ /Al ₂ O ₃ composite materials	LIU Hui, LI Meng-yan, LV Ting, et al(55)
Preparation of cicada pupa-like cerium doped zinc oxide and its photocatalytic performance	LIU Jun-li, HUI Ai-ping, LI Yan, et al(60)
Influences of addition amount of Ag on morphology and photocatalytic activity of Ag/Sm(OH) ₃	YIN Li-xiong, LIU Chang-qing, RAN Yun-fei, et al(65)
The preparation of atmospheric, hot pressing and analysis of friction chemical behavior about Si ₃ N ₄ -hBN compound ceramics	CHEN Wei, ZHANG Da, AI Xu, et al(69)
Study on properties and synthesis of ketone hydrazine crosslinking modified waterborne polyurethane/polyacrylate emulsion	SHEN Yi-ding, GUO Dan-hui, WANG Hai-hua, et al(77)
Preparation and properties of the cation gemini organic silicon surfactant	HUANG Liang-xian, ZHANG Le, ZHU Yu, et al(83)

Preparation and properties of waterborne polyurethane/ferroferriic oxide nanocomposites	FEI Gui-qiang , ZHANG Jing-wen , WANG Hai-hua , et al(88)
Preparation and laboratoty evaluation of GCI-Z1 foam drainage agent	LAI Xiao-juan , YAN Bei , WANG Lei(94)
Preparation and characterization of sludge-based activated carbon	LIU Yu , HOU Qing-lin , NIU Zhi-rui(99)
The effect of near wellbore stimulation on effective drainage radius in low-permeable heavy-oil reservoirs	CHEN Min-feng , CHEN Lu , WANG Zhao-qi , et al(103)
Study on the migration of crude oil in chang-8 subsection of the Yanchang formation, Xifeng oilfield	ZHANG Fu-chang , LIN Cheng-yan , HE Jin-xian , et al(109)
Study on the oil-gas-water three-phase seepage law for tight sandstone	TIAN Wei , WANG Ming , ZHU Wei-yao , et al(114)
Isolation of polysaccharides from Lycium ruthenicum Murr. and monosaccharide composition of LRP-80	LIU Shu-xing , DU Ding , GUO Lin-xin , et al(119)
Study on producing ethanol of <i>Zymomonas mobile</i> using apple pomace	LI Hui , SHI Zheng-hao , GONG Guo-li , et al(123)
Structure and hypoglycemic activity characterization of polysaccharide from Malus micromalus Makino wine	HUA Jun-li , YANG Hui , DU Ding , et al(129)
Purification and antioxidant activities of polysaccharides from selenium enriched tea	FENG Li-qin , YANG Fu-lian , DONG Wen-bin(133)
3D-QSAR and molecular design of indole derivatives	TONG Jian-bo , ZHAN Pei , LI Ling-xiao , et al(137)
Dynamic analysis of parallel indexing cam mechanism based on rigid flexible coupling model	GE Zheng-hao , ZHANG Zheng-jun , ZHANG Xing-yu(142)
Study on the influence of suspension parameters on the vehicle ride comfort	ZHANG Gong-xue , YE Dong(147)
Design of DALI intelligent lighting system based on bluetooth and MQTT server	ZHANG Yu-jie , GUO Xiang-yang , LI Dong(152)
Study of a temperature control system of laser on oxygen analyzer	ZHANG Gen-bao , CHENG Zhen-chen(157)
Research on carotid atherosclerotic plaque diagnosis basd on SVM	YANG Yun , DONG Xue , QI Yong(162)
Topology control of wireless sensor networks oriented wetland water environment monitoring	CHEN Hong(168)
The dynamics of discrete-time SIS model with exponential occurrence rate	MAO Hong-yan , CAO Hui , LIN Xiao-lin(174)
A new method of two-stage estimation about heteroscedastic model	CUI Lei , ZHANG Xiao-qin(179)

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0001-04

基于分形理论的微纤维玻璃棉绝热纸的结构与性能研究

王海毅, 田耀斌, 郑新苗

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:利用压汞仪研究微纤维玻璃棉绝热纸的孔隙结构特性,探讨微纤维玻璃棉纸的分形特征.研究得出:微纤维玻璃棉纸页结构的分形维数在 2.0~3.0 之间变化,纸页结构具有明显的分形特征;随着纤维原料打浆度的增大,纸页分形维数增大,并且分形维数与纤维原料的打浆度之间存在着高度的正相关性;分形维数越大,微纤维玻璃棉纸页的孔隙率越高,孔隙结构越复杂,透气度越低,导热系数越小;分形维数与微纤维玻璃棉纸的孔隙率、透气度、导热系数之间均有较强的相关性,说明分形维数可以表征微纤维玻璃棉纸孔隙结构的特性,同时在一定程度上可以反映纸页的宏观性能.

关键词:分形维数;玻璃棉;孔隙率

中图分类号:TS 761.2 **文献标志码:**A

Study on the structure and properties of glass microfibers paper based on fractal theory

WANG Hai-yi, TIAN Yao-bin, ZHENG Xin-miao

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

Abstract: The pore structure characteristics of glass microfibers insulation paper had been measured by the mercury. The fractal characteristics of the sheet had been investigated. Study results showed that the fractal dimension of glass microfibers insulation paper changed among 2.0 and 3.0, and the sheet structure had obvious fractal characteristics. With the increase of the beating degree of the fiber material, the fractal dimension increased, and there was obviously positive correlation between fractal dimension and beating degree of glass microfibers. With the fractal dimension increasing, the higher the porosity of glass microfibers paper, the more complex pore structure, the lower the air permeability, the smaller thermal conductivity. Fractal dimension and porosity had a strong correlation. So did the air permeability and thermal conductivity. The fact indicated that the fractal dimension could characterize the properties of glass microfibers paper pore structure, and it may reflect the extent of the macroscopic properties of the sheet.

Key words: fractal dimension; glass wool; porosity

* 收稿日期:2016-04-25
基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(15JS014)
作者简介:王海毅(1964—),男,陕西咸阳人,教授,研究方向:低温绝热材料

0 引言

微纤维玻璃棉绝热纸以微纤维玻璃棉为原料,利用湿法造纸工艺抄造而成。微纤维玻璃棉绝热纸的孔隙结构是其微观结构的关键部分,直接影响绝热纸的容重、导热性能、强度性能等宏观性能。但是由于微纤维玻璃棉是将熔融玻璃纤维化,形成棉状材料,其纤维直径粗细悬殊,平均直径小。在微纤维玻璃棉的成纸结构中,粗细纤维随机分布,排列无序,纤维之间形成了大量的孔隙结构,且孔隙的大小不同和形状随机,难以用传统的欧式几何理论来描述,从而难以表征和研究其多孔结构特征以及与宏观性能之间的联系。

1975 年美国学者 Mandelbrot 提出了分形(Fractal)的概念^[1]。分形指的是具有自相似性的一类形状,即这类形状的组成部分以某种方式与整体相似^[2]。孔隙结构的复杂程度可以通过孔隙结构的分形维数定量地描述^[2]。

目前,分形理论已经渗透到很多领域,其应用受到了国内外学者的极大重视,成为研究热点^[3],但是关于微纤维玻璃棉纸的分形研究少有报道。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1)主要原料:6 种微纤维玻璃棉(打浆度为 29 °SR、34 °SR、39 °SR、44 °SR、49 °SR、54 °SR),重庆市垫江卧龙化工有限责任公司提供。

(2)主要仪器:SE003 型标准纤维疏解机,瑞典 L&W 公司;ZQJ1-B-Ⅱ 型纸页成形器,陕西科技大学机械厂;DC-HJY03 型电脑测控厚度紧度仪,四川省长江仪器厂;A292301100 型落筒式透气度测试仪,日本东洋精机制造所;S-4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司;TC-3000 热线法通用导热系数仪,西安夏溪电子科技有限公司;Atuo Pore IV9500 型压汞仪(MIP),Micromeritics 公司。

1.2 微纤维玻璃棉纸的制备

用于绝热结构的微纤维玻璃棉绝热纸通常为低定量的薄页纸,根据前期的研究工作,过低或过高的定量都很难满足纸页部分性能的比较研究^[4],且过低定量的纸页各项性能非常不稳定,因此在多次实验的基础上,确定出最佳定量为 40 g/m²。分别以 6 种打浆度的微纤维玻璃棉为原料(如图 1(a)所示),采用正交优化所得的最佳工艺条件,制备分散状态良好的微纤维玻璃棉悬浮液,然后通过

标准纤维疏解机在转数 5 000 r 下进行疏解(如图 1(b)所示),将疏解好的浆料置入纸页成形器的贮浆室内(如图 1(c)所示),再加水稀释,打开抽吸室的阀门,使纤维在成形网上成形(如图 1(d)所示)。将细纹白布覆盖于成形后的湿纸页上,揭纸后,使用伏辊轻轻在覆盖着湿纸页的白布上滚压,接着将白布和湿纸页放入真空干燥器内加热使纸页水分减少,干燥温度为 105 °C,干燥约 2 min 后,取出没有完全干燥的手抄片,轻轻揭去白布,将手抄片放入电热恒温鼓风干燥箱(105 °C)内,烘干 10 h,使手抄片达到完全干燥的状态,如图 1(e)所示,以备下一步检测使用。

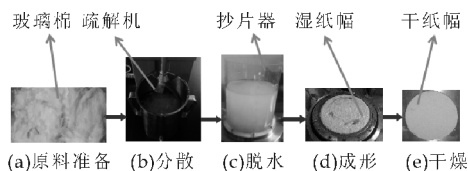


图 1 微纤维玻璃棉纸的制备过程

1.3 测试表征

1.3.1 MIP 检测纸页的孔隙结构参数

采用压汞仪测量,能对微纤维玻璃棉纸页的孔隙结构进行较好的表征。使用 Auto Pore IV 9500 型压汞仪测试玻璃棉纸的孔隙结构。将样品在恒温电热鼓风干燥箱(105 °C)下干燥 24 h,分别称取 0.06 g 左右的纸样装入固体膨胀计内,密封,称量膨胀计组件,然后将其放入低压站内分析。低压分析过程中,通过抽真空将汞在负压抽吸的作用下注入膨胀计,膨胀计抽真空至 50 μmHg,汞填充压力为 2.00 Psi(1 Mpa=145 Psi)。低压分析完成后,进行高压分析,试样中的大孔和小孔分别在低压分析过程和高压分析过程中被汞填充。

1.3.2 微纤维玻璃棉纸松厚度和透气度的检测

本文利用压汞仪研究微纤维玻璃棉纸的多孔结构,得出微纤维玻璃棉纸的分形维数,并探讨了分形维数与孔隙率、纤维原料打浆度以及纸页宏观性能之间的关系。松厚度(B_u)指的是单位质量的纸的体积,单位为 cm³/g,按式(1)计算:

$$B_u = \frac{d_a \times 1\,000}{q} \quad (1)$$

式(1)中: d_a —纸页厚度(mm); q —纸页的定量(g/m²)。

按照国家标准检测方法及行业标准测定玻璃棉手抄片的厚度,按照式(1)计算纸页的松厚度。

按照国家标准检测方法及行业标准测定玻璃棉手抄片的透气度。

1.3.3 微纤维玻璃棉纸导热系数的测定

样品经过充分干燥之后,使用 TC-3000 热线法通用导热系数仪测定微纤维玻璃棉纸的导热系数.采用快速采集模式,采集时间为 0.5 s,测试温度为 20 ℃,测试电压为 0.5 V.

1.4 分形维数的计算

孔隙率、孔径、总孔体积、总孔面积等是从不同角度表征微纤维玻璃棉纸页孔隙结构的参数,但难以综合评价孔隙结构的分布与构型等特性,分形维数 D 能够定量地刻画并表征材料内部的孔隙结构,综合反映孔隙结构的分布及其复杂程度.

根据 Menger 海绵模型^[5]模拟汞压入纸页孔隙的过程,汞先浸入纸页的大孔中,随着压力的逐渐增大,再逐渐浸入小孔^[6],得到孔半径的分布函数,即

$$-\frac{dV}{dR}=k_1R^{(2-D)} \tag{2}$$

Washbum 方程,

$$P=\frac{-2rcos\theta}{R} \tag{3}$$

汞压入过程中遵循 Washbum 方程,将式(3)带入式(2)中,并两边同取对数得到分形维数的关系式^[7]:

$$\ln \frac{dV}{dR}=(D-4)\ln P+K \tag{4}$$

式(4)中: K 为常数.

利用压汞仪测试微纤维玻璃棉纸孔隙结构参数的原始数据,根据汞压入量 V 和压力 P 之间的关系,得出 $\ln(dV/dP)$ 和 $\ln P$ 的关系曲线,求其斜率,即可得到分形维数 D .

2 结果与讨论

2.1 分形维数与微纤维玻璃棉打浆度的影响

图 2 表示微纤维玻璃棉纸页孔隙结构的分形维数与微纤维玻璃棉打浆度之间的关系.由图 2 可以看出,随着纤维原料打浆度的增大,纸页结构的分形维数呈现出逐渐增大的趋势,且当打浆度较低时,分形维数增幅不大,而当打浆度逐渐增大时,分形维数的增幅增大,但打浆度从 49 °SR 增大为 54 °SR 时,增速变缓.图 2 也显示出纤维原料的打浆度与纸页的分形维数之间存在着良好的相关性, $R^2=0.9337$.这是因为打浆度越大的微纤维玻璃棉原料,所含的细纤维组分含量越高,纤维平均直径越小,纤维的卷曲指数越大,扭结指数越小,纤维之间形成的孔隙尺寸越小,数量越多,孔隙结构越

趋于复杂^[8].由此,可以说明纤维原料的特性会直接影响微纤维玻璃棉成纸孔隙结构的分形维数.

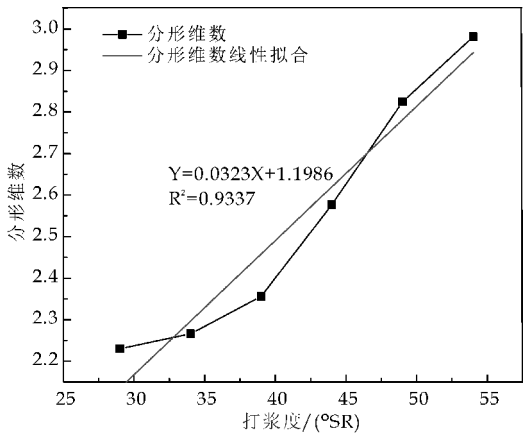


图 2 微纤维玻璃棉打浆度与其纸页孔隙分形维数之间的关系

2.2 分形维数与微纤维玻璃棉纸页孔隙率的关系

孔隙率是表征纸页孔隙结构的重要参数,是孔隙的尺寸和数量的综合反映^[8].图 3 表示微纤维玻璃棉纸的分形维数与纸页孔隙率的关系.由图 3 可以看出,分形维数越大,纸页的孔隙率越高,并且分形维数与孔隙率之间存在着高度的正相关,其相关系数 $R=0.9892$.

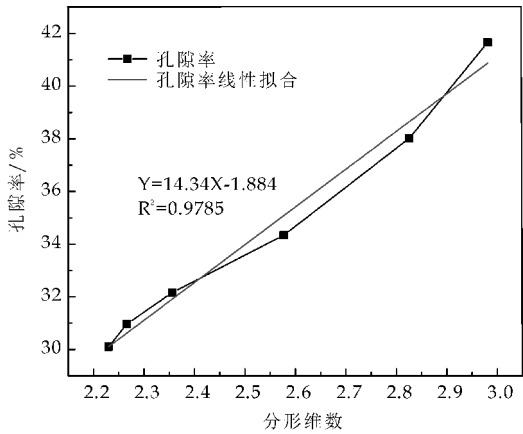


图 3 分形维数与微纤维玻璃棉纸页孔隙率的关系

分形维数是表征多孔材料内部结构复杂程度的参数,分形维数越大,材料内部结构就越复杂^[9].多孔材料的孔隙结构的分形维数 D 一般介于 2~3 之间^[10],分形维数越接近于 2,孔隙结构越简单均匀;反之,分形维数越靠近 3,就表示孔隙结构呈现更加复杂的构型^[2].微纤维玻璃棉纸孔隙率越大,孔隙的尺寸越小数量越大,而大量小孔使纸页孔隙结构变得更加复杂,从而使分形维数呈现出更大的数值^[11].

2.3 分形维数与微纤维玻璃棉纸页透气度的关系

透气度是应用于真空绝热结构中的微纤维玻璃棉纸一项重要性能指标. 图 4 表示分形维数与微纤维玻璃棉纸透气度的关系. 由图 4 可以看出, 分形维数越大^[12-15], 纸页的透气度越小, 并且分形维数与透气度存在着高度的负相关, 相关系数为 0.96. 分形维数越大, 说明了微纤维玻璃棉纸页结构越复杂, 孔隙率越高, 小孔数量增多, 使得气流通过纸页内部的孔隙时, 与纤维碰撞的几率增大, 穿过纸页时所受的阻力增大^[16], 流速降低, 使得单位时间内通过纸页的气流量减少, 透气度降低. 一般来说, 松厚度越高, 透气度的增加会使透气度降低. 打浆度的提高会使得空隙率降低, 从而使得透气率降低. 但是打浆度提高从而使得透气率降低的原因是: 打浆度提高会使得纤维分丝帚化, 纤维之间的结合力增加, 组织紧密从而空隙率降低, 导致透气率下降. 然而微细玻璃棉, 是一种无机纤维, 本身不含有一般植物纤维具有的羟基, 打浆度的提高不会增加纤维之间的结合力, 反而会使纤维之间的切断效果很明显, 短纤维含量增多, 使得最终纸张的空隙增多.

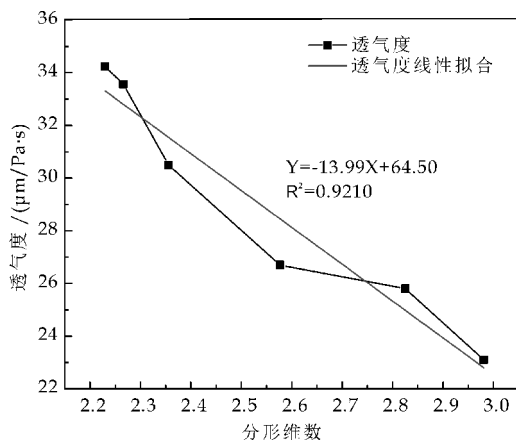


图 4 分形维数与微纤维玻璃棉纸页透气度的关系

2.4 分形维数与微纤维玻璃棉纸页导热系数的关系

导热系数是衡量微纤维玻璃棉纸绝热性能的一项重要指标, 图 5 表示分形维数与微纤维玻璃棉纸导热系数之间的关系. 由图 5 可以看出, 分形维数越大, 纸页的导热系数越小, 并且导热系数与分形维数之间的相关性很强, 其相关系数 $R=0.96$. 分形维数越大, 说明微纤维玻璃棉纸页的内部孔隙在空间分布上的复杂程度增大, 大孔逐渐被分割成小孔, 小孔所占的体积份额增大, 使得孔隙之间相互连通程度减小, 阻碍了纸页内部气体的对流传

热. 同时小孔的数量增多, 气孔体积占材料总体积的比例高, 空气具有比微纤维玻璃棉小很多的导热系数, 因此纸页中通过传导损失的热量减少, 使得导热系数相应减小.

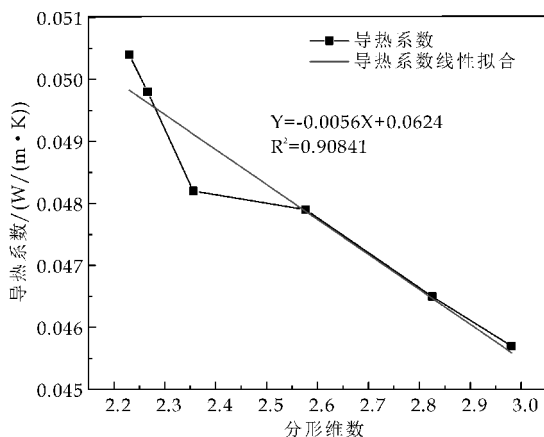


图 5 分形维数与微纤维玻璃棉纸页导热系数的关系

3 结论

(1) 采用压汞法分析微纤维玻璃棉纸页的孔隙结构, 得到纸页分形维数在 2.0~3.0 之间变化, 表明微纤维玻璃棉纸的结构呈现出分形特性, 且其特征明显. 随着纤维原料打浆度的增大, 分形维数增大, 并且分形维数与纤维原料的打浆度之间存在着高度的正相关性.

(2) 分形维数越大, 微纤维玻璃棉纸页的孔隙率越高, 孔隙结构越复杂, 分形维数与微纤维玻璃棉纸的孔隙率之间的相关性很强, 说明分形维数可以表征微纤维玻璃棉纸孔隙结构的特性.

(3) 分形维数越大, 微纤维玻璃棉纸的透气度越小, 并且两者之间存在着良好的负相关性, 说明分形维数可以在一定程度上反映纸页的透气度.

(4) 分形维数越大, 微纤维玻璃棉纸的导热系数低, 两者之间的相关性良好, 说明分形维数能够在一定程度上反映微纤维玻璃棉纸的导热性能.

参考文献

- [1] Mandelbrot B B. Self-affine fractal sets, I: The basic fractal dimensions[C]//Fractals in Physics. Amsterdam: North-Holland, 1986: 1-3.
- [2] 朱 华, 姬翠翠. 分形理论及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 22-23.
- [3] 郁伯铭, 徐 鹏, 邹明清, 等. 分形多孔介质输运物理[M]. 北京: 科学出版社, 2014.

(下转第 11 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0005-07

不同超声波处理方式对纤维素 酸水解选择性的影响

李金宝, 吴修莉, 董慧玲, 宋 特, 张美云

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究超声波预处理和协同酸水解共处理两种不同方式对纤维素酸水解选择性的影响, 对提高微晶纤维素产品质量具有重要的意义. 本文通过纤维质量分析仪、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FTIR)及其二阶导数的分峰拟合等表征手段对不同超声处理下水解纤维素的尺寸分布、微观形貌、聚合度、比表面积、结晶结构、化学结构及氢键类型等的变化进行了对比研究, 探讨了不同超声波处理方式对纤维素酸水解选择性的作用效果. 结果表明:超声辅助酸水解提高了纤维素酸水解对无定形区的选择性, 保护了结晶区, 水解纤维素结晶度显著增加;与纤维素分子内氢键相比, 超声辅助酸水解对纤维素分子间氢键的断裂具有更好的选择性;另外, 超声处理有利于降低水解纤维素的聚合度和平均长度, 提高尺寸均一性和比表面积, 而纤维素的化学结构和晶型不发生变化.

关键词:选择性酸水解; 超声波; 纤维素; 微晶纤维素

中图分类号:TQ353.4⁺1 **文献标志码:**A

Effect of different ultrasonic treatments on selective acid hydrolysis of cellulose

LI Jin-bao, WU Xiu-li, DONG Hui-ling, SONG Te, ZHANG Mei-yun

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

Abstract: The different ultrasonic treatments including pretreatment and synergy with acid were not only influence the selective hydrolysis of cellulose, but also had important significance in improving the quality of microcrystalline cellulose product. The effect of selectivity of acid hydrolysis on cellulose under different ultrasonic treatment was discussed in this paper. Characterization methods such as fiber quality analyzer, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), fourier infrared spectrometer (FTIR) and peak fitting were used to analyze the size distribution, micro morphology, degree of polymerization, specific surface area, crystalline structure, chemical structure and types of hydrogen bond of hydro-cellulose under different ultrasonic treatment. The results showed that it could improve the

* 收稿日期:2016-05-11

基金项目:教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20126125130001); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(20150708145)

作者简介:李金宝(1976—),男,陕西周至人,副教授,博士,研究方向:纤维素功能材料

selectivity of amorphous region and protect the crystalline region of cellulose, as a result to improve the crystallinity of hydrocellulose under the synergistic effect of ultrasonic treatment, which also had better selectivity of rupturing the intermolecular hydrogen bond of cellulose. Moreover, not only lower degree of polymerization and average length, but also higher size uniformity and specific surface area of hydrocellulose were obtained by acid hydrolysis of cellulose under ultrasonic treatment without changing the chemical structure and crystal type of cellulose.

Key words: selective acid hydrolysis; ultrasonic; cellulose; microcrystalline cellulose

0 引言

微晶纤维素 (Microcrystalline cellulose, MCC) 是纤维素经稀酸水解至极限聚合度 (15~375) 后得到的短棒或粉末状功能化纤维素产品, 具有良好的流动性、生物相容性及可生物降解等特点. 不溶于水、稀酸、有机溶剂和油脂; 在羧甲基化、乙酰化、酯化过程中具有较高的反应活性. 基于上述特性, MCC 被广泛应用于医药、食品、制革、日化、氯碱工业等领域^[1]. 常规的纤维素酸水解技术对纤维素无定形区的选择性较差, 结晶区损失较大, 最终对 MCC 产品的性能和得率影响很大. 如何在酸水解过程中促进无定形区降解的同时, 又能保护结晶区尽可能少地受到破坏, 实现纤维素的选择性水解? 这是制备高性能 MCC 的关键技术^[2]. 近年来有关纤维素酸水解制备 MCC 的研究主要在开拓原料资源、工艺优化、降低成本方面做了大量卓有成效的工作^[3-5], 在此方面鲜有报道.

本课题前期研究中采用过渡金属离子^[6,7]、超声波协同作用^[8]等助催化技术来提高酸水解过程对纤维素无定形区的选择性, 取得了较好的效果, 水解纤维素的结晶度明显提高. 本课题在此基础上, 对比研究超声波预处理和协同酸水解共处理两种不同方式对水解纤维素的尺寸分布、微观形貌、聚合度、比表面积、结晶结构、化学结构及氢键类型等的影响, 分析超声波处理方式对纤维素酸水解选择性的作用效果.

1 实验部分

1.1 原料及药品

溶解浆, 购自山东巴普贝博浆纸有限公司, α -纤维素含量 92.66%, 聚合度 661, 结晶度 58.92%, 灰分含量 0.08%; 三氯化铁、37% 浓盐酸均为分析纯.

1.2 水解纤维素制备方式

1.2.1 超声波协同酸水解

称取 10 g (绝干重) 溶解浆, 置于三口烧瓶中, 通过 KQ2200 型超声波清洗器进行协同水解反应, 同时开动搅拌器, 确保反应均匀. 超声波功率 300 W, 盐酸浓度 2.5 mol/L, Fe^{3+} 浓度 0.3 mol/L, 水解时间 50 min, 温度 80 °C, 固液比 1 : 15. 反应结束立即抽滤水解纤维素产物并用去离子水洗至中性, 干燥用于检测.

1.2.2 超声波预处理后酸水解

称取 15 g 绝干溶解浆, 以固液比 1 : 25 分散于水中, 置于超声波清洗器中进行预处理, 超声波功率 300 W, 处理时间 50 min, 预处理后原料按照 1.2.1 中酸水解工艺进行 (此过程不加超声处理).

1.3 分析与表征

采用 HITACHI S4800 型和 TESCAN VEGA 3 LM 型扫描电镜观察水解纤维素微观形貌; 采用纤维质量分析仪 (MorFi Compat) 分析样品长度分布; 采用 Bruker V70 傅里叶变换红外光谱分析仪获取样品的红外谱图, 其二阶导数及高斯分峰拟合采用 Origin 9.0 软件进行; 采用 D/max2200PC 型 X-射线衍射仪获得样品 X-射线衍射图, Cu 、 $\text{K}\alpha$ 射线源 ($\lambda = 0.1518 \text{ nm}$), 2θ 范围 5 °~60 °, Ni 滤波; 结晶度根据峰面积法由 MDI Jade 5.0 软件分峰拟合得到, 晶粒尺寸根据 Scherrer 公式^[9] 计算; 聚合度测定参照 GB/T1548-2004 进行; 比表面积采用 BET 法通过 Gemini VII2390 型比表面积分析仪测定.

2 结果与讨论

2.1 超声作用对水解纤维素形态尺寸的影响

不同处理条件下水解纤维素的长度分布如图 1 所示. 由图 1 可知, 未经超声波处理的水解纤维素平均长度为 49 μm , 长度分布范围较广, 主要分

布在 10~60 μm , 占比 75.7%, 大于 100 μm 的组分也占有较大比例; 超声波预处理水解纤维素平均长度为 37 μm , 长度分布也主要在 10~60 μm , 占比 79.1%; 而协同处理的水解纤维素平均长度 29 μm , 分布范围较窄, 主要在 10~40 μm , 占比达 84.4%。由此可知, 纤维素酸水解剧烈程度依次为: 协同处理>预处理>未处理, 超声波处理有利于降低水解纤维素的平均长度, 提高尺寸均一性。

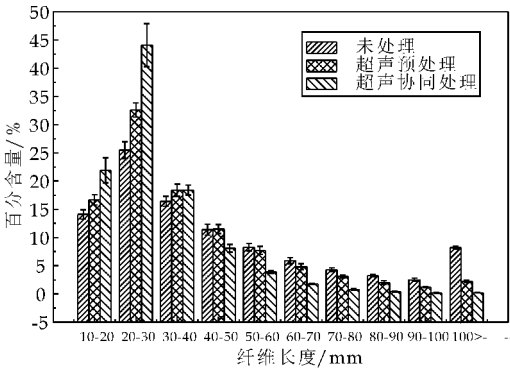
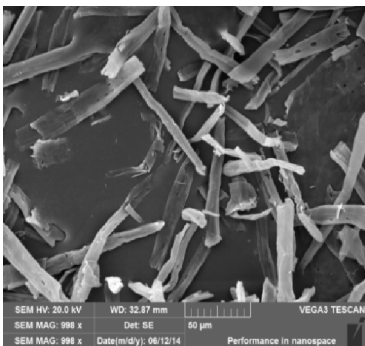
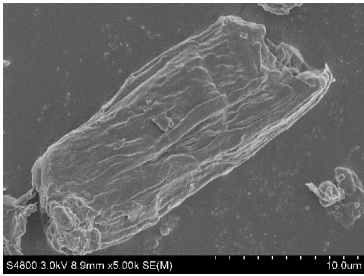


图 1 不同超声波处理方式下水解纤维素的长度分布

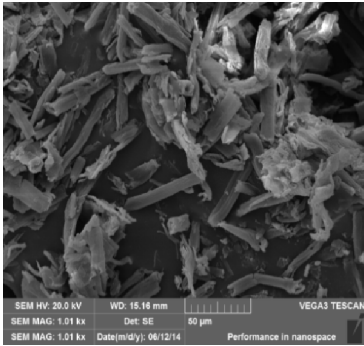
不同处理条件下水解纤维素的微观形貌如图 2 所示。由图 2 可以看出, 未超声处理水解纤维素呈棒状, 为原料纤维横向断裂后产生, 长度显著降低, 表面光滑致密, 鲜有分丝现象 (如图 2(a)、2(b) 所示)。超声预处理后水解纤维素, 长度比未超声处理水解纤维素明显下降, 水解纤维素表面较光滑致密, 但可看出表面出现了表层剥蚀现象 (如图 2(c)、2(d) 所示)。而超声协同处理后水解纤维素平均尺寸在三者中最小, 呈现不规则的短棒状形态, 断裂面不规整, 表面发生严重的剥层现象 (如图 2(e)、2(f) 所示)。三种不同处理条件下 SEM 图表明, 超声波产生的冲击波和空化泡作用于纤维素纤维表面, 可使纤维细胞壁无定形区和部分结晶区表面发生形变, 促进微细纤维间结合氢键断裂, 加速水分子迁入和酸的扩散渗透, 从而增加纤维的润胀性能和反应活性提高酸水解反应效率^[10]。



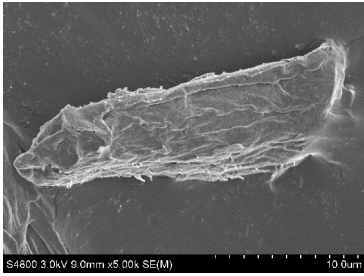
(a) 未超声处理($\times 1\ 000$)



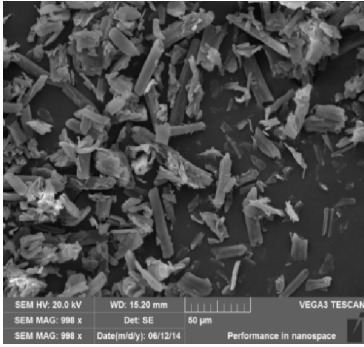
(b) 未超声处理($\times 5\ 000$)



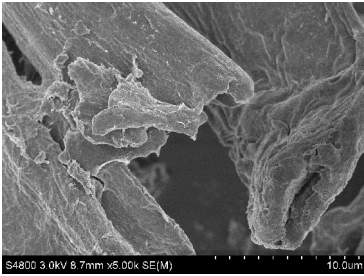
(c) 预处理($\times 1\ 000$)



(d) 预处理($\times 5\ 000$)



(e) 协同处理($\times 1\ 000$)

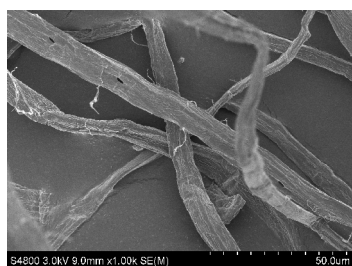


(f) 协同处理($\times 5\ 000$)

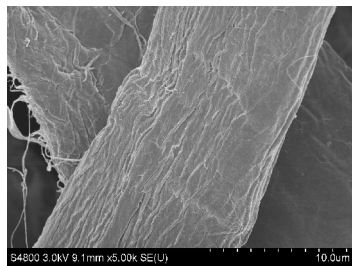
图 2 不同超声波处理方式下水解纤维素 SEM 图

为了进一步探索单独超声波处理对纤维素纤维的作用, 将纤维原料和经 300 W、20 min 超声处

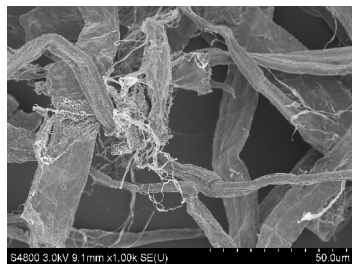
理的纤维的微观形貌进行对比(如图 3 所示). 可以看出, 原料纤维较为完整, 形态挺硬, 表面光滑致密, 仅存在少量微细纤维缠分离现象(如图 3(a)、3(b)所示); 超声处理后的纤维产生了明显的细纤维化, 表面出现剥离、分丝帚化和撕裂现象, 分离出大量的细小纤维, 纤维表层变得疏松, 纤维形状扭曲, 柔然性增强, 但是长度基本保持不变(如图 3(c)、3(d)所示). 表明超声处理可以大量断裂纤维素纤维细胞壁表层微细纤维间的氢键结合, 促使其相互分离而产生蓬松化现象, 有利于提高后续酸水解反应对纤维的可及度, 加快水解速率, 使纤维素酸水解反应更加充分和有效^[11].



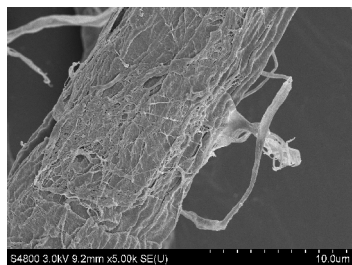
(a)原料纤维($\times 1\ 000$)



(b)原料纤维($\times 5\ 000$)



(c)超声处理($\times 1\ 000$)



(d)超声处理($\times 5\ 000$)

图 3 原料纤维和超声处理后纤维 SEM 图

2.2 超声作用对水解纤维素比表面积、聚合度和得率的影响

纤维素作为天然高聚物, 具有很大的聚合度,

并且呈多分散性. 纤维素纤维在酸水解过程中聚合度不断下降, 降到 200 以下时即呈粉末状. 纤维素的水解速率和水解程度与其比表面积直接相关. 不同超声处理下的水解纤维素聚合度依次下降, 分别为 112、99、90; 比表面积依次增加, 分别为 $1.657\ 4\ \text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.971\ 7\ \text{m}^2/\text{g}$ 和 $2.235\ 8\ \text{m}^2/\text{g}$; 水解纤维素得率也稍有降低, 分别为 95.8%、94.6% 和 94.1%, 但下降幅度不大(如图 4 所示). 可见, 超声波处理有助于提高酸水解反应效率, 加速纤维素纤维水解断裂为更小尺寸的固相产物. 这是因为超声波处理时, 反应体系的固-液相界面超声空化极不对称, 使得超声波产生的空化泡破裂、崩溃, 纤维表面受到空化泡崩溃产生的高速微射流冲击而发生变化, 纤维表面因大量的氢键断裂而产生许多裂缝与空隙, 增加了有效比表面积, 提高了酸液的可及性^[12]. 在纤维素分子链排列不整齐、松弛无规则的无定形区, 超声波的这种活化冲击作用更为明显, 大量的酸溶液首先被吸附到高度蓬松的非晶区, 使得非晶区的氢键不断被打开, 加快了酸水解反应的进行, 故纤维素聚合度下降, 比表面积增加, 得率略有降低.

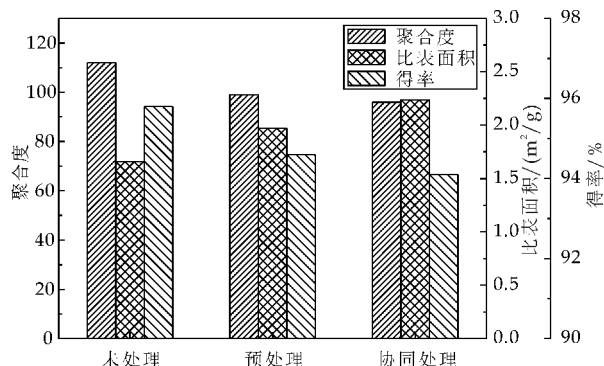


图 4 不同超声波处理方式下水解纤维素的聚合度、比表面积和得率

2.3 超声作用对水解纤维素结晶结构的影响

图 5 为未处理、超声波预处理和协同处理水解纤维素的 X 射线谱图. 由图 5 可以看出, 三种水解纤维素保持基本一致的衍射特征峰, 均为纤维素 I 型, 表明超声处理方式及酸水解均不会改变纤维素的晶型结构. 衍射角 2θ 在 15.34° 、 16.87° 、 23.08° 、 34.92° 附近出现的衍射峰分别对应纤维素的 101 、 $10\bar{1}$ 、 002 、 040 晶面也相一致. 从图中还可看出, 超声波预处理和协同处理水解得到的水解纤维素在 101 、 $10\bar{1}$ 和 002 晶面处的衍射峰都比未超声处理的衍射强度大. 由表 1 结晶度结果可知, 超声处理后水解纤维素结晶度均有所增加, 由未超声

处理的 69.69% 分别增至预处理的 78.9% 和协同处理的 79.6%, 表明超声波处理作用可有效增加水解试剂对纤维素无定形区的选择性降解, 尤其是协同处理方式效果更佳。

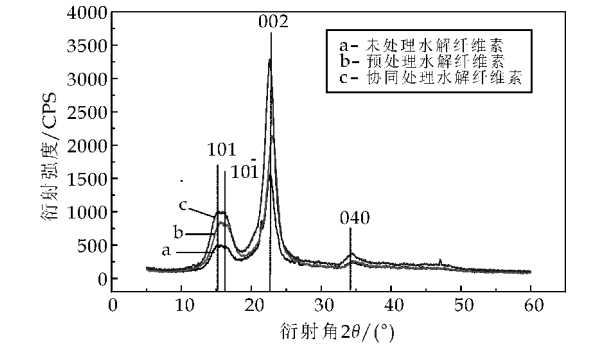


图 5 不同超声波处理方式下水解纤维素的 XRD 图

由 Scherrer 公式可计算得到纤维素原料和水解纤维素垂直于 002 面的晶粒尺寸, 如表 1 所示。从结果可看出, 未超声处理和预处理水解纤维素的晶粒尺寸由原料晶粒尺寸的 4.90 nm 分别增加至 5.01 nm 和 5.26 nm, 表明酸水解和超声预处理可以使水解纤维素晶粒尺寸增大, 结晶度提高, 但超声协同处理后的晶粒尺寸却显著减小。这可能与协同作用下酸水解反应剧烈程度增加, 无定形区水解更彻底, 导致水解纤维素粒径尺寸趋于短小均一有关。

表 1 不同处理方式下水解纤维素晶粒尺寸及结晶度				
样品	2θ (002)	β (002)	L_{040} /nm	C_r /%
纤维素原料	22.718	1.726	4.90	58.8
未处理试样	22.231	1.691	5.01	69.7
预处理试样	22.669	1.609	5.26	78.9
协同处理试样	22.821	1.911	4.43	79.6

2.4 超声作用对水解纤维素化学结构和氢键的影响

不同纤维素产品的红外吸收光谱如图 6 所示。由图 6 可以看出, 三种水解纤维素红外光谱的特征峰形状和位置基本相同, 仅 3 315 cm^{-1} 处吸收峰强度发生了少量变化, 表明不同处理方式前后纤维素化学结构未发生改变。图中 3 315 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基的伸缩振动; 2 901 cm^{-1} 和 1 368 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动; 1 164 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 β -(1,4)-糖苷键上 C—O、C—O—C 的伸缩震动, 这些特征吸收峰的存在表明水解纤维素仍为糖环结构^[13]。在酸和金属离

子催化选择性酸水解作用下, 水解纤维素在 3 315 cm^{-1} 处的羟基吸收峰强度有所增加, 这是因为水解纤维素更大的比表面积暴露出更多的游离羟基。

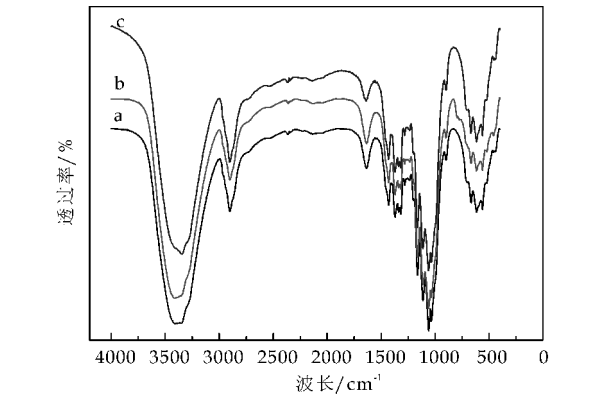
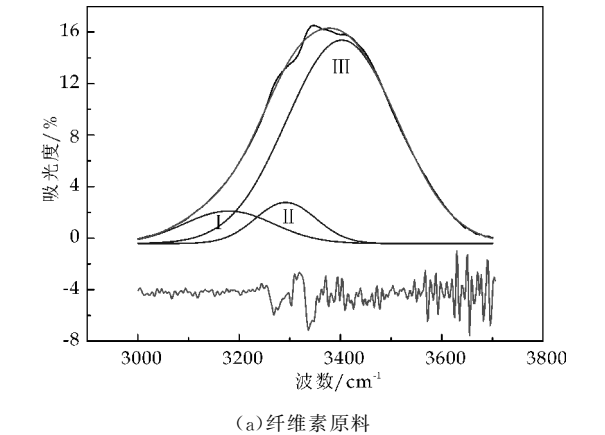


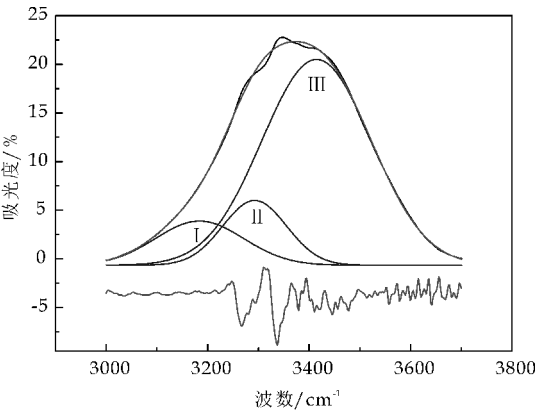
图 6 不同超声波处理方式下水解纤维素的 FT-IR 谱图

纤维素大分子之间、大分子内部、以及与水分子之间均可以形成氢键。虽然单个氢键的作用力比化学键如 C—O 和 C—C 键小, 但由于纤维素的聚合度大, 氢键数量多, 使得纤维素内的氢键力十分巨大, 甚至决定纤维素的多种特性, 如结晶性、吸水性、可及性和化学活性等, 这些性质都会对纤维素的酸水解造成影响^[14]。纤维素 I 型分子内氢键($\text{O}_2-\text{H}\cdots\text{O}_6$)、($\text{O}_3-\text{H}\cdots\text{O}_5$)和分子间氢键($\text{O}_6-\text{H}\cdots\text{O}_3'$)的特征吸收峰分别在 3 455~3 410 cm^{-1} , 3 375~3 340 cm^{-1} 和 3 310~3 230 cm^{-1} 处, 因此对各种纤维素 3 000~3 700 cm^{-1} 氢键区域红外图谱的二阶导数进行高斯分峰拟合(如图 7 所示), 可获得其不同氢键类型(图中峰 I、II、III)的含量比例。

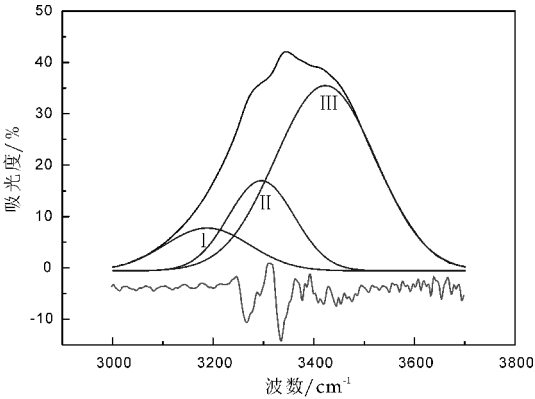
表 2 列出了分峰拟合结果。由表 2 可以看出, 不同处理方式下的分子间氢键($\text{O}_6-\text{H}\cdots\text{O}_3'$)(III)占比均有所下降, 由纤维原料的 80.72% 降为最小



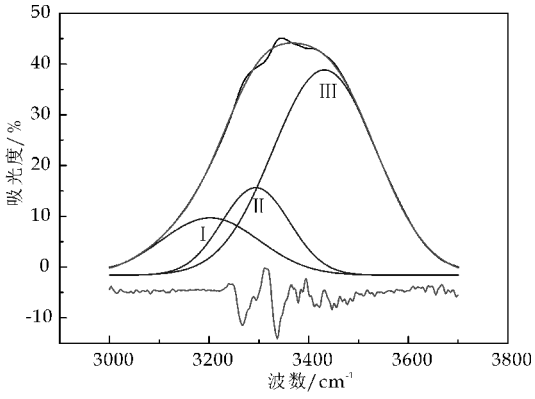
(a) 纤维素原料



(b) 未处理水解样品



(c) 预处理水解样品



(d) 协同处理水解样品

图 7 不同纤维素试样红外图谱氢键拟合

值的协同处理水解纤维素的 64.81%；分子内氢键 ($\text{O}_2-\text{H}\cdots\text{O}_6$) (I)，($\text{O}_3-\text{H}\cdots\text{O}_5$) (II) 含量均有所增加，其中，($\text{O}_2-\text{H}\cdots\text{O}_6$) 比例由原料的 10.36% 最大增加至协同处理的 17.09% (I)，($\text{O}_3-\text{H}\cdots\text{O}_5$) (II) 比例由原料的 8.92% 最大增加至预处理的 21.08%。表明分子间氢键是纤维素聚集态结构的主要氢键类型，与纤维素分子内氢键相比，超声辅助酸水解对纤维素分子间氢键具有更好的选择性，促使其更多更快地断裂，有利于反应试剂的渗透和可及，更有效地降解无定形区，最终达到保留更多结晶区、提高水解纤维素结晶度的目

的。

表 2 不同处理方式下水解纤维
素红外图谱氢键拟合结果

样品	红外结晶 指数/%	分峰	波数 / cm^{-1}	分峰 面积	吸光度 /%
原料	58.8	I	3 180	556	10.36
		II	3 292	479	8.92
		III	3 403	4 332	80.72
未处理试样	69.7	I	3 184	989	12.76
		II	3 292	1 050	13.55
		III	3 415	5 714	73.69
预处理试样	78.9	I	3 188	1 757	12.85
		II	3 296	2 881	21.08
		III	3 422	9 030	66.07
协同处理试样	79.6	I	3 202	2 781	17.09
		II	3 294	2 946	18.10
		III	3 432	10 545	64.81

3 结论

(1) 超声波预处理或协同酸水解均不改变纤维素的化学结构，但促进了纤维素的酸水解反应，使水解纤维素平均聚合度下降，由未处理的 112 降低至预处理的 99 和协同处理的 90；超声波处理也不改变纤维素的晶型，水解纤维素仍然保持天然纤维素的纤维素 I 型结构，但提高了酸水解对纤维素无定形区的选择性，水解纤维素结晶度显著增加，由未处理的 69.7% 增加至预处理的 78.9% 和协同处理的 79.6%。

(2) 超声波处理有利于降低水解纤维素的平均长度，提高尺寸均一性和比表面积。其中，平均长度由未处理的 $49\text{ }\mu\text{m}$ 下降至预处理的 $37\text{ }\mu\text{m}$ 和协同处理的 $29\text{ }\mu\text{m}$ ，且长度分布范围依次变窄；比表面积由未处理的 $1.6574\text{ m}^2/\text{g}$ 增大至预处理的 $1.9717\text{ m}^2/\text{g}$ 和协同处理的 $2.2358\text{ m}^2/\text{g}$ 。

(3) 超声波的空化作用可使纤维素纤维细胞壁结构中微细纤维间的结合氢键断裂，纤维表面出现蓬松化，有利于酸反应试剂的渗透与可及，提高了酸水解反应效率。与纤维素分子内氢键相比，超声辅助酸水解对纤维素分子间氢键具有更好的选择性，促使其更多更快地断裂，更有效地降解无定形区，保留结晶区、最终提高了水解纤维素的结晶度。

参考文献

[1] Abber M. Adel, Zeinab H. Abd El Wahab, Atef A. Ibrahim, et al. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II : Physico-chemical properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 2011(83): 676-657.

- [2] Sharifah Bee Abd Hamid, Zaira Zaman Chowdhury, Md. Ziaul Karim. Catalytic extraction of microcrystalline cellulose (MCC) from a *elaeis guineensis* using central composite design (CCD)[J]. *Bioresources*, 2014, 9(4): 7 403-7 426.
- [3] M. Sarwar Jahan, Abrar Saeed, Zhibin He, et al. Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose[J]. *Cellulose*, 2011, 18(2): 451-459.
- [4] Ejikeme P. M. Investigation of the physicochemical properties of microcrystalline cellulose from agricultural wastes I: Orange mesocarp[J]. *Cellulose*, 2008, 15(1): 141-147.
- [5] M K Mohamad Haafiz, S J Eichhorn, Azman Hassan, et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2013, 93(2): 628-634.
- [6] Li Jinbao, Xiu Huijuan, Zhang Meiyun, et al. Enhancement of cellulose acid hydrolysis selectivity using metal ion catalysts[J]. *Current Organic Chemistry*, 2013, 17(15): 1 617-1 623.
- [7] Li Jinbao, Zhang Xiangrong, Zhang Meiyun, et al. Optimization of selective acid hydrolysis of cellulose for microcrystalline cellulose using FeCl_3 [J]. *Bioresources*, 2014, 9(1): 1 334-1 345.
- [8] Jinbao Li, Dandan Qiang, Meiyun Zhang, et al. Joint action of ultrasonic and Fe^{3+} to improve selectivity of acid hydrolysis for microcrystalline cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015(129): 44-49.
- [9] Alireza Shakeri, Mark Staiger. Phase transformations in regenerated microcrystalline cellulose following dissolution by an ionic liquid[J]. *BioResources*, 2010, 5(2): 979-989.
- [10] Zhou G, Huang G B, Wang S P. Changes of structure and its dissolution in phosphoric acid of cellulose after pretreated with ultrasonic[J]. *Applied Chemical Industry*, 2008, 37(6): 677-679.
- [11] Wang X L, Fang G Z, Hu C P. Influence of ultrasonic wave-activating treatment on structure and oxidation reactivity of microcrystalline cellulose[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2007, 28(3): 565-567.
- [12] Tang Y J, Yang S J, Zhang N, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose via low-intensity ultrasonic-assisted sulfuric acid hydrolysis[J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 335-346.
- [13] Kumar S, Negi Y S, Upadhyaya J S. Studies on characterization of corn cob based nanoparticles[J]. *Advanced Materials Letters*, 2010, 3(1): 246-253.
- [14] 张景强, 林 鹿, 孙 勇, 等. 纤维素结构与解结晶的研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2008, 28(6): 109-114.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第4页)

- [4] 李 杰. 微纤维玻璃棉及其制备隔热纸性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [5] Coppens M O, Froment G F. Diffusion and reaction in a fractal catalyst pore-II diffusion and first order reaction[J]. *Chemical Engineering Science*, 1995, 50(6): 1 027-1 039.
- [6] 李永鑫, 陈益民, 贺行洋, 等. 粉煤灰-水泥浆体的孔体积分形维数及其与孔结构和强度的关系[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(8): 774-779.
- [7] Leon C A. New perspectives in mercury porosimetry[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, 77: 341-372.
- [8] 张美云, 江 明, 陆赵情, 等. 分形维数对芳纶纸基材料结构和性能的表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(4): 96-101.
- [9] Ms Rahman. Physical meaning and interpretation of fractal dimensions of fine particles measured by different method[J]. *J. of Food Engineering*, 1997, 32: 447-456.
- [10] 刘永忠, 陈三强, 孙 皓. 冻干物质孔隙特性表征的分型模型与分形维数[J]. *农业工程学报*, 2004, 20(6): 41-45.
- [11] 陈三强, 刘永忠, 程光旭, 等. 用压汞法计算冻干物料的表面积分形维数[J]. *食品科学*, 2004, 25(7): 25-28.
- [12] Cheng Dong Li, Zhao Feng Chen. Effect of beating revolution on dispersion of flame attenuated glass wool suspension and tensile strength of associated glass fiber wet-laid mat[J]. *Powder Technology*, 2015(279): 221-227.
- [13] 陈 清, 陈照峰, 李承东, 等. 分散剂对玻璃纤维浆料分散性的影响[J]. *宇航材料工艺*, 2014(2): 29-32, 74.
- [14] 杨德清, 孙红兰, 刘温霞. 玻璃纤维改性及其配抄性能的提高[J]. *造纸化学品*, 2009, 21(2): 1-5.
- [15] 陈 清. 玻纤浆料 Zeta 电位研究及其工艺参数的神经网络优化[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
- [16] 肖宏晓, 李新禹. 玻璃纤维针刺毡过滤材料的研发[J]. *玻璃纤维*, 2011(5): 25-28.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0012-05

超声处理对对位芳纶纤维分散性能及成纸性能的影响

张美云, 苏治平, 陆赵情, 王茹楠, 刘俊华

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

摘要:研究了超声波处理对对位芳纶短切纤维和浆粕纤维分散性能及成纸性能的影响,利用光学显微镜(OM)、红外光谱(FT-IR)、X-射线衍射(XRD)和动态接触角分析(DCAA)从表面形貌、化学结构、聚集态结构和表面润湿性能等方面探究了超声处理对对位芳纶纤维的分散机理。结果表明,超声处理时间分别为 9 min 和 12 min 时,对位芳纶短切纤维和浆粕纤维的分散性能最好,成纸的抗张指数和撕裂指数分别提高了 22.6%和 15.6%。超声处理对比表面积、表面活性基团及表面润湿性能的提高是改善对位芳纶短切纤维和浆粕纤维分散性能、提高对位芳纶纸机械强度的主要原因。

关键词:对位芳纶纤维; 超声处理; 分散性能; 分散机理; 成纸性能

中图分类号:TS722 **文献标志码:**A

Effect of ultrasonic treatment on the dispersion capability and sheet forming performance of para-aramid fiber

ZHANG Mei-yun, SU Zhi-ping, LU Zhao-qing, WANG Ru-nan, LIU Jun-hua

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

Abstract:In this paper, the effect of ultrasonic treatment on the dispersion capability and sheet forming performance of para-aramid chopped fiber and pulp were studied. To explore the dispersion mechanisms of para-aramid chopped fiber and pulp, the surface morphology, surface chemical structure,super molecular structure,and surface wettability of para-aramid chopped fiber and pulp were investigated by optical microscope(OM),fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR),X-ray diffraction(XRD),and dynamic contact angle(DCA),respectively. The results showed that para-aramid chopped fiber and pulp presented the best dispersion capability when treated by ultrasound for 9 min and 12 min,respectively. Meanwhile,in this condition,the tensile index and tear index of para-aramid paper were improved by 22.6% and 15.6%,respectively. The improvement of dispersion capability of para-aramid chopped fiber and pulp and the increase in mechanical properties of para-aramid paper prima-

* 收稿日期:2016-04-09
基金项目:陕西省教育厅产业化培育计划项目(15JF012); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS018); 陕西省科技厅科技新星专项项目(2015KJXX-34)
作者简介:张美云(1957—),女,山西临猗人,教授,博士生导师,研究方向:功能纸基材料

rily thanks to the enhancement in specific surface area, surface active groups, and surface wettability by ultrasonic treatment.

Key words: para-aramid fiber; ultrasonic treatment; dispersion capability; dispersion mechanism; sheet forming performance

0 引言

对位芳纶纤维的全称是聚对苯二甲酰对苯二胺纤维(PPTA),具有高强度、高模量以及优良的热稳定性等优点.以对位芳纶短切纤维和浆粕通过湿法造纸成型,再经热压工艺制备的对位芳纶纸基材料具有良好的机械性能、热学性能和电气性能,已经广泛应用于交通、电力、电子等领域.

改善芳纶纤维的分散性能是湿法抄造芳纶纸过程中一个重要环节.芳纶纤维在水中分散性能的好坏与否不仅会影响湿法抄造过程中纸页的滤水性能,而且会影响芳纶纸基材料中纤维的分布,对芳纶纸基材料的性能有着极大的影响.芳纶短切纤维表面非常光滑,比表面积小,表面活性基团少,亲水性差,这不仅影响其分散性能,而且限制了其用作复合材料增强体时与树脂基体的结合强度.因此对芳纶纤维进行表面改性得到了广泛研究,Caixia Jia 等^[1]利用等离子体对芳纶纤维进行表面改性,结果显示等离子体处理对芳纶纤维的表面形貌和表面化学组成有很大的影响.Lixin Xing 等^[2]通过研究发现,经高能伽马射线辐射后可以增加芳纶纤维表面的极性基团,提高其润湿性能.Tie-min Liu 等^[3]基于 Friedel-Crafts 反应利用化学法对芳纶纤维进行了表面改性,发现该方法不仅可以增加芳纶纤维表面的活性基团,增强其与树脂基体的界面结合强度,而且不会影响芳纶纤维的固有强度.Gang Li 等^[4]利用磷酸对芳纶纤维进行了功能化处理后增加了纤维表面的极限基团,使得其与树脂复合体的强度增加.周雪松等^[5]通过研究得出表面活性剂 B 可以改善芳纶浆粕的分散均一性,APAM 可以提高芳纶浆粕的分散能力和稳定性.但是化学改性工艺复杂,处理工艺很难控制,也会造成一定的污染;等离子处理对真空度要求较好,伽马射线辐射法能耗较高,均不适合大规模商业化生产.超声波处理操作简单,而且因其频率高、波长短,所以具有定向直线传播、空化作用和机械作用,可以促进固体的分散^[6].

本文利用超声波分别对对位芳纶短切纤维和浆粕纤维进行处理,研究了超声处理对对位芳纶纤维分散性能及成纸性能的影响,利用 OM、FT-IR、

XRD、DCA 探究了超声波处理对 PPTA 纤维分散性能的影响机理.

1 实验部分

1.1 实验原料

对位芳纶短切纤维、对位芳纶浆粕纤维:重均长度分别为 5.25 mm 和 0.614 mm,由河北硅谷化工有限公司提供.二碘甲烷:分析纯,购于海凌风化学试剂有限公司.

1.2 实验设备

BILON-1200Y 超声波细胞粉碎机,上海比朗仪器有限公司;PMB5-223IPL-5 光学显微镜,麦克奥迪实业集团有限公司;Verte70 傅里叶红外光谱仪,美国 Bruker 公司;D/max2200PC XRD 衍射仪,日本理学公司;DCAT21 动态接触角测量仪,德国 Dataphysics 有限公司;Gemini VII2390 比表面积分析仪,美国麦克默瑞提克公司.

1.3 实验内容

1.3.1 超声处理 PPTA 短切纤维和浆粕纤维

在超声功率 500 W,频率 20 kHz,超声工作时间 7 s,间歇时间 2 s 下,分别对浓度为 0.4% 的 PPTA 短切纤维和浆粕纤维悬浮液处理 0 min、3 min、6 min、9 min、12 min 和 15 min.将上述不同处理时间的芳纶纤维悬浮液加入 500 mL 的量筒中,静置 24 h,芳纶纤维的分散度按式(1)计算:

$$f = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: f —分散度; v_0 —纤维悬浮液初始体积,mL; v_1 —沉降 24 h 后上清液的体积,mL.

1.3.2 表观形貌观察

根据 TAPPI 标准(T401 cm-93)用赫氏试剂对芳纶纤维染色、制片,采用光学显微镜观察不同超声波处理时间下 PPTA 短切纤维和浆粕纤维的表面形貌.

1.3.3 FT-IR 分析

分别将超声处理前后的 PPTA 短切纤维和浆粕纤维充分干燥处理,剪成粉末.以 KBr:芳纶纤维=150:1 的质量比混合均匀,于玛瑙研钵中研磨,压片获得透明的固体 KBr 薄片,利用 FT-IR 对

样品进行检测,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$.

1.3.4 XRD 分析

将超声处理前后的 PPTA 短切纤维和浆粕纤维充分干燥处理,在 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波,扫描范围 $5^\circ\sim60^\circ$,扫描步长 0.02° ,计数时间 0.3 sec/step ,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$,管压 40 kV ,管流 40 mA 条件下对样品进行检测.得到样品 X 射线衍射强度曲线,并用分峰法计算结晶度.

1.3.5 DCA 测定及表面能计算

将单根芳纶纤维固定在动态接触角测量仪的铂金片上,通过升降平台实现纤维与待测液的接触或分离,测试液为去离子水(极性溶剂)和二碘甲烷(非极性溶剂),采用 Wilhelmy 力学法^[7]测定其接触角.表 1 为测试液的各项参数.芳纶纤维的表面能按照式(2)和式(3)^[8]计算:

$$\gamma_i(1 + \cos\theta) = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^p \gamma_i^p} + 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \gamma_i^d} \tag{2}$$

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \tag{3}$$

式(2)~(3)中: γ_i —测试液的表面能, mJ/m^2 ; γ_s —纤维的表面能, mJ/m^2 ; γ_i^p, γ_s^p —测试液、纤维的极性分量, mJ/m^2 ; γ_i^d, γ_s^d —测试液、纤维的色散分量, mJ/m^2 ; θ —纤维的接触角.

表 1 测试液的各项参数 ^[9] (20 ℃)		
表面能 $\gamma_i/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	色散分量 $\gamma_i^d/(\text{mJ}/\text{m}^2)$	极性分量 $\gamma_i^p/(\text{mJ}/\text{m}^2)$
去离子水	72.3	20.0
二碘甲烷	50.8	0

1.3.6 比表面积测定

采用氮气吸附法测定超声处理前后 PPTA 短切纤维和浆粕纤维的比表面积.测定前,样品在氮气环境, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下吹扫 120 min .

1.3.7 对位芳纶纸的制备及性能检测

分别以超声处理前后的 PPTA 芳纶纤维为原料(短切纤维和浆粕的比例为 $3:7$),按照 Tappi 标准(T 205 sp-95)抄造定量为 $55\text{ g}/\text{m}^2$ 的对位芳纶纸.然后进行热压,热压温度在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,压力为 $12\sim16\text{ MPa}$.按照 Tappi 标准(T 494 om-01)测定对位芳纶纸的抗张指数、撕裂指数.

2 结果与讨论

2.1 超声处理对 PPTA 纤维分散性能的影响

分散度法是沉降体积分数法中的一种表示方法,该法较为简便和直观,分散效果的好坏与分散度的大小成正比关系^[10].

图 1 显示了超声波处理时间对 PPTA 短切纤

维和浆粕纤维分散度的影响,得出当超声处理时间分别为 9 min 和 12 min 时短切纤维和浆粕纤维的分散性能最好.原因是超声波在液体内的传播过程中,由空化作用产生的局部高温、高压,降低了水的界面张力,减小了自由基的体积,有效地防止了纤维的团聚,使其在水相分散地更均匀^[11].但是继续延长超声处理时间,短切纤维和浆粕纤维的分散度均呈下降趋势,产生该现象的原因有以下两方面:一方面,超声处理时间过长会造成纤维悬浮液的温度迅速升高,空化泡在声波膨胀相内的增长过大导致其在声波压缩相内来不及发生崩溃而影响空化效果;另一方面,过热超声搅拌时,随着热能和机械能的增加,提高了纤维间的碰撞几率,导致分散好的纤维重新交织和絮聚,降低了悬浮液的稳定性.

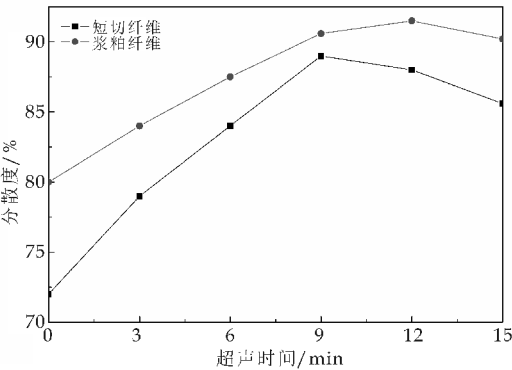


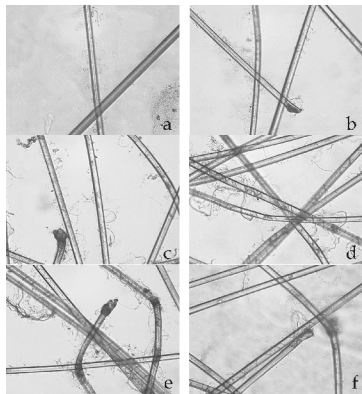
图 1 超声时间对 PPTA 纤维悬浮液分散度的影响

2.2 超声处理对 PPTA 纤维分散机理的探究

2.2.1 超声处理对 PPTA 纤维表观形貌的影响

图 2 为经过不同超声时间处理后 PPTA 短切纤维的表观形貌.可以看出,未经超声波处理的短切纤维呈刚性伸直棒状,表面十分光滑.经超声波处理后,超声作用会使得液体内产生大量气泡,当压力足够大时,气泡会猛烈崩溃,此时产生的高速微射流、冲击波对纤维有冲击和剪切作用^[12],刻蚀纤维表面,使纤维表面变得粗糙并产生细纤维化现象.当超声处理时间为 9 min 时,短切纤维表面细纤维化程度最强.继续延长超声处理时间,由于持续的高温高压作用,导致空化泡在声波压缩相内来不及发生崩溃而影响空化效果^[13],减弱了空化作用对纤维表面的刻蚀作用,同时也由于超声处理时间过长而造成短切纤维表面产生的微细纤维脱落,短切纤维表面粗糙度和细纤维化程度也随之降低,从而影响其在水中的分散性能.

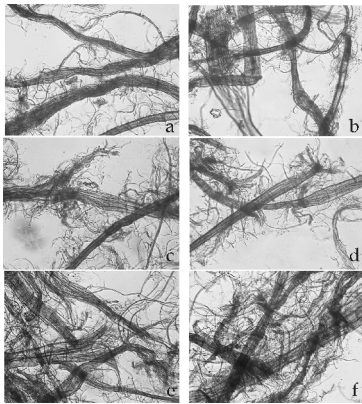
图 3 为经过不同超声时间处理后 PPTA 浆粕纤维的表观形貌.可以看出相对于 PPTA 短切纤



(a)0 min (b)3 min (c)6 min (d)9 min (e)12 min (f)15 min

图 2 不同超声处理时间下短切纤维的表面形貌(×400 倍)

维,超声处理对浆粕纤维表观形貌改变更加显著,随着处理时间的延长浆粕纤维细纤维化程度不断增强,当处理时间达到 9 min 以后,浆粕纤维末端开始出现分丝帚化现象,处理时间达到 12 min 时浆粕纤维细纤维化和丝状化程度进一步增强,这是改善浆粕纤维在水中分散性能的主要原因.但是随着处理时间进一步延长,由于浆粕纤维的固有形貌破坏较为严重,过度细纤维化作用导致纤维形貌变得杂乱无章,纤维间的交织作用增强,从而影响其分散效果.



(a)0 min (b)3 min (c)6 min (d)9 min (e)12 min (f)15 min

图 3 不同超声处理时间下浆粕纤维的表面形貌(×400 倍)

2.2.2 超声处理对 PPTA 纤维表面化学结构的影响

从图 4 中可以得出,超声波处理前后短切纤维和浆粕纤维特征峰的出峰位置基本没有变化,表明超声波处理并没有改变其固有的化学结构.但是超声处理后两者的 C=O 伸缩振动峰($1\,710\text{ cm}^{-1}$)、—NH 键和—CN 键耦合振动峰($1\,510\text{ cm}^{-1}$)以及

—NH 键和—CN 键耦合振动峰($1\,250\text{ cm}^{-1}$)的强度均有所增强,表明超声波的空化作用 and 高温下刻蚀作用一定程度上改变了 PPTA 纤维表面的化学结构,使纤维表面暴露出了更多氨基、酰胺基等活性基团,增强了纤维的亲水性,从而改善了 PPTA 纤维的分散性能.

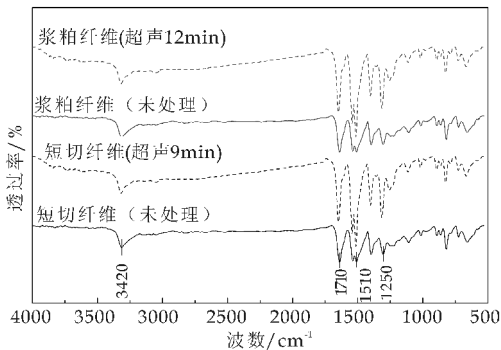


图 4 超声波处理前后 PPTA 纤维红外光谱图

2.2.3 超声处理对 PPTA 纤维聚集态结构的影响

纤维的结晶结构也称为纤维的二次结构、聚集态结构或超分子结构,指处于平衡时组成该纤维的高聚物长链分子相互间的几何排列特征,纤维的很多物理性能都与其结晶结构有关^[14].

从图 5 中可以看出,超声处理前后 $2\theta = 20.6^\circ, 23.0^\circ, 29.2^\circ$ 均存在衍射峰,其分别对应 PPTA 纤维(110), (200), (004) 晶面的衍射峰,而且衍射峰的形状和强度也基本相同.试样的结晶度通过 MDI Jade 6.0 软件进行分峰拟合,分离结晶区与无定形区获得两区域各自的面积,结晶度的值根据公式(4)进行计算^[15].

$$CI(\%) = \frac{Fa}{Fa + Fc} \times 100\% \quad (4)$$

式(4)中: Fa —PPTA 纤维结晶区的积分面积; Fc —PPTA 纤维无定形区的积分面积.

通过计算得到超声处理前后 PPTA 短切纤维的结晶度分别为 78.56% 和 77.84%, PPTA 浆粕纤维的结晶度分别为 49.44% 和 48.63%,可以看出结晶度基本没有发生变化.以上分析得出超声波处理对 PPTA 短切纤维和浆粕纤维聚集态结构影响不大.

2.2.4 超声处理对 PPTA 纤维润湿性能的影响

纤维表面自由能及其极性基团的大小对纤维的表面吸附^[16]、润湿^[17]、界面相容等有重要的影响.从表 2 中得出,超声波处理后 PPTA 短切纤维和浆粕纤维在水和二碘甲烷中的动态接触角明显

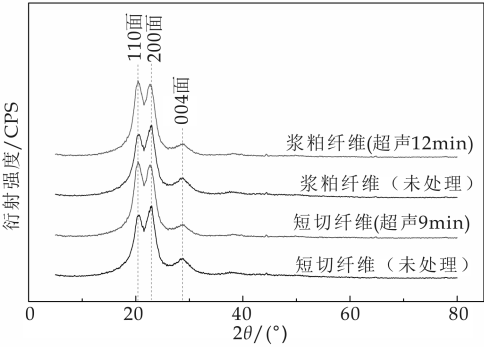


图 5 超声波处理前后 PPTA 纤维的 XRD 图

减小,其表面自由能得到显著提高. 超声波处理后短切纤维和浆粕纤维表面能分别增加了 67. 03%、73. 95%,且短切纤维和浆粕纤维的极性分量分别增加了 17. 44 mJ/m²、22. 98 mJ/m²,这显著增强了短切纤维和浆粕纤维的表面润湿性,改善了其分散性能. 产生这一现象的原因是在超声波的空化效应下纤维表面暴露出了更多极性基团,从而提高了芳纶纤维表面自由能和极性分量,改善了纤维的表面浸润性.

表 2 短切纤维与浆粕纤维的表面能 (20 ℃)

	接触角 $\theta/(^{\circ})$		表面能 /(mJ/m ²)
	去离子水	二碘甲烷	
原短切纤维	89. 93	76. 87	24. 45
原浆粕纤维	78. 56	54. 01	29. 67
处理 9 min 短切纤维	61. 34	49. 92	40. 84
处理 12 min 后浆粕纤维	46. 72	38. 54	51. 61

2. 3 超声处理对 PPTA 纤维造纸性能的影响

表 3 列出了由未经超声处理的 PPTA 纤维抄造的对位芳纶纸和经最佳超声处理时间(短切纤维:9 min,浆粕纤维:12 min)处理后的 PPTA 纤维抄造的对位芳纶纸的力学性能. 可以看出,超声处理后对位芳纶纸的抗张指数和撕裂指数分别提高了 22. 6%和 15. 6%,其原因有以下两点:首先,超声处理增强了 PPTA 纤维的表面润湿性,改善了其在水中的分散性能,湿法成型过程中纤维的分布更加均匀,从而提高了纸张的力学性能;其次,超声处理对 PPTA 纤维的表面粗糙度、细纤维化程度均有所增强,因此提高了其比表面积.

从表 4 中得出,经过最佳超声处理时间处理后 PPTA 短切纤维和浆粕纤维的比表面积分别提高了 58. 6%和 31. 1%,比表面积的增加提高了短切纤维和浆粕纤维之间的交织力,增强了短切纤维/浆粕纤维界面间的机械联锁作用,从而提高了对位芳纶纸的力学性能.

表 3 超声处理前后对位芳纶纸力学性能比较

	定量/ (g·m ⁻²)	抗张指数/ (N·m·g ⁻¹)	撕裂指数/ (mN·m ² ·g ⁻¹)
超声处理前	55. 1	9. 2	5. 8
超声处理后	55. 0	11. 3	6. 7

表 4 超声处理前后对位芳纶纤维的比表面积

	比表面积/(m ² /g)	
	短切纤维	浆粕纤维
超声处理前	0. 58	6. 68
超声处理后	0. 92	8. 76

3 结论

(1)超声处理能够增强对位芳纶纤维的表面细纤维化程度,增加表面活性基团和表面能,改善纤维的表面润湿性,从而提高对位芳纶短切纤维和浆粕纤维的分散性能. 超声处理时间分别为 9 min 和 12 min 时短切纤维和浆粕纤维的分散性能最佳,较超声处理前分别提高了 23. 6%和 16. 9%.

(2)超声处理对对位芳纶纤维比表面积和表面粗糙度的提高,可以增加短切纤维和浆粕纤维之间的交织力,增强短切纤维/浆粕纤维界面间的机械联锁作用,从而提高对位芳纶纸的力学性能. 超声处理后成纸的抗张指数和撕裂指数较处理前分别提高了 22. 6%和 15. 6%.

参考文献

[1] Caixia Jia, Ping Chen, Wei Liu, et al. Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 4 165-4 170.

[2] Lixin Xing, Li Liu, Yudong Huang, et al. Enhanced interfacial properties of domestic aramid fiber-12 via high energy gamma ray irradiation[J]. Composites: Part B, 2015, 69: 50-57.

[3] Tie-min Liu, Yuan-suo Zheng, Jie Hu, et al. Surface modification of aramid fibers with new chemical method for improving interfacial bonding strength with epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(5): 2 541-2 552.

[4] Gang Li, Chen Zhang, Yang Wang, et al. Interface correlation and toughness matching of phosphoric acid functionalized kevlar fiber and epoxy matrix for filament winding composites [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(15-16): 3 208-3 214.

[5] 周雪松, 王习文, 胡 健, 等. 芳纶纤维分散性能的研究 [J]. 造纸科学与技术, 2004, 23(6): 46-49.

[6] 钟 洲. 制备芳纶纸的方法及由该方法获得的芳纶纸 [P]. 中国专利: 201110044279. X, 2011-02-24.

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0017-05

采用 Image J 软件分析硅酸钙 填料在纸张中的 Z 向分布

宋顺喜^{1,2}, 李 琳¹, 杨 强¹, 张美云^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘 要:填料在纸张 Z 向分布的表征方法研究对于优化纸页结构,提升纸品性能方面具有重要意义.采用分层抄造后层合的方法获得不同硅酸钙填料在纸张中的 Z 向分布曲线,利用 Image J 软件对加填纸张填料 Z 向分布的 SEM 图像进行了数字化表征与分析.结果表明,采用分层抄造方法可用于调控填料在纸张的 Z 向分布.利用 Image J 软件对填料 Z 向分布的 SEM 图像进行数字化处理后,能较好地反映出填料在纸张 Z 向的分布情况,该方法在研究纸张填料 Z 向分布与成纸性能的关系方面具有一定的借鉴意义.

关键词:填料分布; SEM 图像; 纸张; 图像分析

中图分类号:TS71⁺2 **文献标志码:**A

Characterization of filler distribution in Z direction of calcium silicate filled paper by Image J software

SONG Shun-xi^{1,2}, LI Lin¹, YANG Qiang¹, ZHANG Mei-yun¹

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

Abstract: Characterization of filler distribution in paper Z direction is essential to the optimization of paper structure and improvement of paper quality. Various filler distribution curves were obtained by layered handsheets filled with calcium silicate. Image J was employed to analyze SEM images of the handsheets with different filler distribution curves. Results showed that the filler distribution curves can be regulated by layered handsheets. Filler distribution in Z direction of paper can be described accurately after digitization of SEM images. The analysis method can be used to study the relationship between filler distribution and paper properties.

Key words: filler distribution; SEM image; paper; image analysis

* 收稿日期:2016-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(31670593); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201506,201601); 陕西省教育厅自然科学专项科研项目(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

无机矿物填料作为纸张的重要组成部分之一,在降低生产成本,改善纸张表面性能、光学性能以及印刷适性,降低能源消耗等方面发挥了重要作用^[1]. 常用造纸填料主要有轻质碳酸钙、重质碳酸钙、高岭土和滑石粉. 此外,还有二氧化钛、硅酸钙、镁铝水滑石等功能性填料. 填料种类、粒径及其在纸张中的含量不同,对纸张性能影响很大. 即使采用同一种填料,填料粒子在纸张中的分布状态、絮聚程度的不同,也会造成最终成纸性能的差异^[2,3]. 因此,研究填料在纸张中的分布,不仅有利于优化纸张性能,而且有利于了解填料湿部絮聚行为及其对纸张强度的影响机理.

研究填料在纸张 Z 向分布的常用方法是采用特制胶带或 Beloit 纸页喷射法将纸张从厚度方向分为有限的薄层,然后对各层纸页灰分进行分析,得到填料在纸页的 Z 向分布. 然而,该方法所分离的纸页层数有限,同时难以控制各层的均一性,进而影响结果的稳定性和精确度,这对于分析较薄的纸张时尤为明显^[4]. 由于传统分析方法耗时较长且制样复杂,因此国外研究人员采用图像处理软件对填料 Z 向分布方法进行了研究. Rafik 等^[5]利用扫描电子显微镜获取加填纸张截面图像,采用自编软件对图像进行处理,可获得填料 Z 向质量分布信息. 王伦等^[6]采用 Image Pro Plus 软件对纸张截面 SEM 图像进行了处理分析,利用填料面积占纸张面积的百分比,分析了未涂布纸和白卡纸中的填料分布情况.

Image J 是基于 Java 的公共图像处理软件,由美国 National Institutes of Health 开发,并免费向大众提供软件下载. 该软件除了可以对图像进行常用操作外,还可以对图像指定区域和像素进行统计和傅里叶变换等. 此外, Image J 软件还带有大量插件,可满足使用者的不同需求,因此广泛应用于生物、医学影像、冶金、纺织等领域^[7-9]. 因此,本文采用 Image J 软件对造纸填料在纸张 Z 向质量分布的表征方法进行介绍,以期所高校、企业科研人员提供借鉴.

1 实验部分

1.1 原料

阔叶木浆板,取自加拿大某浆厂,经 PFI 磨浆机磨至游离度为 405 mL CSF,平衡水分 24 h 后使

用. 硅酸钙造纸填料,平均粒径为 27 μm ,由国内某火力发电厂提供,填料配置成浓度为 5% 的悬浮液备用. 抄纸所用的助留剂为阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM),型号为 Percol[®] 182,由巴斯夫公司提供.

1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜, JSM-6400, JEOL; PFI 磨浆机, The Norwegian Pulp and Paper Research Institutes; 游离度仪, 2580-B, Robert Mitchell Company Limited; Tappi 抄片器, Lorentzen & Wettre.

1.3 实验方法

1.3.1 手抄片的制备与检测

传统抄片器采用重力脱水,手抄片填料分布曲线较为单一. 因此,实验采用分层抄造后对湿纸页层合的方法获得具有不同填料分布曲线的手抄片,以研究填料 Z 向分布情况.

手抄片目标定量为 120 g/m^2 ,分三层抄造,每层定量为 40 g/m^2 . 助留剂 CPAM 用量为 0.03%. 填料在最终层合纸页的含量固定为 25%,根据每层填料含量的不同,调整填料的加入量来达到目标填料含量. 每张层合纸页根据 Tappi 方法 T205 sp-95 进行抄造、压榨. 干燥方式采用风干干燥. 纸张填料含量根据 TAPPI T211 方法进行测定计算.

1.3.2 填料分布曲线设计

手抄片分三层抄造,各层填料质量分布如表 1 所示.

表 1 层合纸页中每层纸页填料分布设计

编号	上层(T)		中层(T)		下层(B)	
	纤维/g	填料/g	纤维/g	填料/g	纤维/g	填料/g
1	1.8	0.6	—	—	—	—
2	0.6	0.2	0.6	0.2	0.6	0.2
3	0.2	0.4	0.5	0.1	0.5	0.1
4	0.5	0.3	0.7	0.1	0.6	0.2
5	0.7	0.1	0.4	0.4	0.7	0.1

注:1 号样品未进行分层抄造.

1.3.3 图像获取与表征

采用 SEM 对纸张 Z 向的分布情况进行观察. 对样品进行喷碳后,采用背散射模式 (Back Scattering Imaging, BEI) 获取填料在纸张 Z 向的分布图像. 获取图像采用的加速电压为 15 kV. 移动样品台,拍摄 5~7 张连续的 SEM 图像. 移动图像过程中,由于无法保证每张图像能恰好相接,故在拍摄时每张图像之间保留一定的重合部分. 采用软件进行后续合成处理,如图 1 所示. 图像像素为 1 600 \times 1 600. 用填料面积,纤维面积和孔隙面积大小来

间接表示填料、纤维以及孔隙的分布情况.

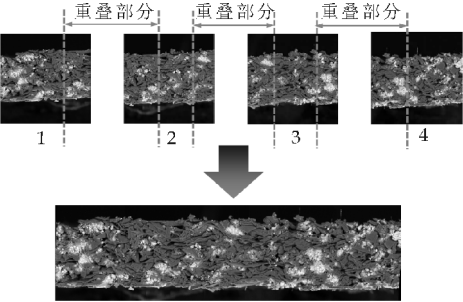


图 1 加填纸张横截面图像重构

2 结果与讨论

2.1 填料在纸张 Z 向分布的定性表征

纸张填料含量控制的准确与否对纸张性能有一定影响,因此实验需先通过调整每层纸页纤维质量以及纸张定量实现填料含量的控制,然后再进行层合.由于层合后无法检测纸样每层填料含量,故测定最终层合纸页填料含量,其结果如表 2 所示.结果表明,实验对成纸填料含量的控制较为准确,均在 25%左右,基本满足实验设计的要求.

表 2 纸张填料含量

编号	填料含量/%	松厚度/(cm ³ /g)
空白样	0	1.41
1	24.95	2.41
2	24.81	2.48
3	24.81	2.45
4	25.51	2.48
5	25.46	2.42

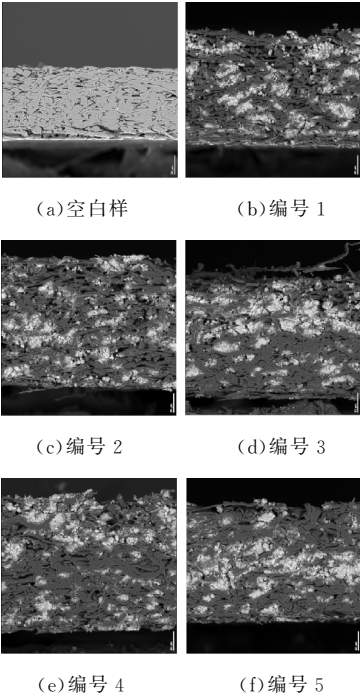


图 2 纸张 Z 向填料分布 SEM 图像

图 2 列出了不同层合纸页(表 1)Z 向填料的分布情况.由图 2 可知,采用层合方法抄造的纸页各层之间结合较好,未观察出较为明显的界限.所设计的填料 Z 向分布情况与 SEM 图像基本一致.另外,在相同的放大倍数下($\times 180$),与未加填纸样相比,添加硅酸钙填料可显著增加纸张的松厚度;当填料含量相近时,填料分布的变化对成纸松厚度也有一定影响.

2.2 填料在纸张 Z 向分布的数字化表征

2.2.1 表征方法

(1)图像的分层

获得图像后,通过设置感兴趣区域 AOI(area of interest)采用预先设置的分层模板根据纸张厚度,将纸张 Z 向等分为 9 层,如图 3 所示.

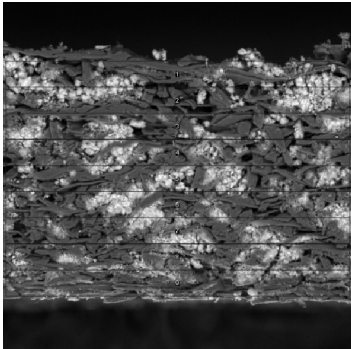


图 3 分层模板将图像分为 9 层

(2)分离填料区域

通过采用自动调节对比度和阈值(如图 4 所示),可将图像中的填料部分(白色区域)分离出来,如图 5 所示.

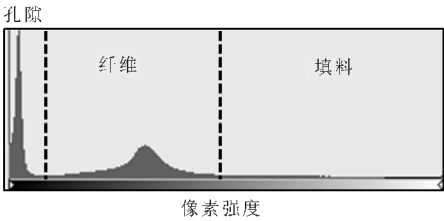


图 4 图像灰度直方图

对已经分离出来的填料图像进行分层切片,如图 6 所示.将每个切片转化为二值图像,由软件自动标出填料选区(如图 7(b)所示).采用统计功能对填料选区面积进行计算,结果如图 8(a)所示.对纸张横截面孔隙的分析方法与填料分析类似,结果如图 7(c)和图 8(b)所示.

(3)填料含量与孔隙率的计算

统计报告中可以得到选区面积(Total Area),选区平均尺寸大小(Average Size)以及选区占每层切片图像面积的百分比(% Area)等数据.为了计

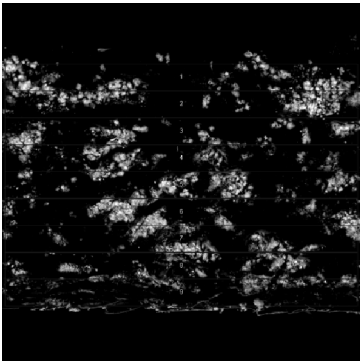


图 5 分离出的填料部分

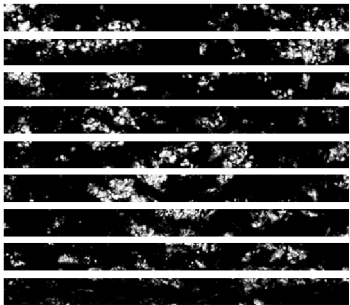


图 6 图像切片

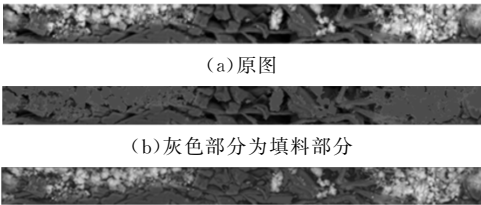


图 7 切片转换为二值图像后
所选则的分析区域

Summary						
File	Edit	Font				
Slice	Count	Total Area	Average Size	%Area	Circ.	Solidity
layer 2 x200-2 cm3	282	3372.608493268	11.959604586	27.715872656	0.812628277	0.854637454
6						

(a) 填料面积统计结果

Summary						
File	Edit	Font				
Slice	Count	Total Area	Average Size	%Area	Circ.	Solidity
layer 2 x200-2 cm3	282	3372.608493268	11.959604586	27.715872656	0.812628277	0.854637454
6						

(b) 孔隙面积统计结果

图 8 填料与孔隙部分统计结果

算填料在纸张 Z 向的分布情况,这里规定所分析的纸张 Z 向图像中只含有孔隙、纤维和填料三种元素.因此,

$$A_{\text{sheet}} = A_{\text{fiber}} + A_{\text{filler}} + A_{\text{pores}} \quad (1)$$

式(1)中: A_{fiber} —纤维选区面积; A_{filler} —填料选区面积; A_{pores} —孔隙选区面积.

每层切片中,填料含量 C 定义为^[5]:

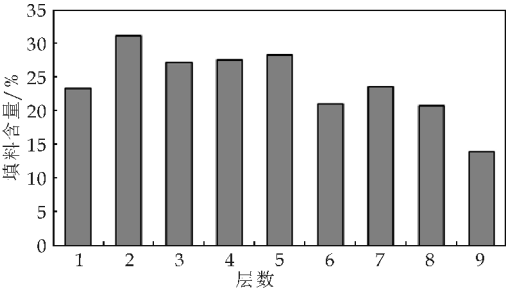
$$C = \frac{M_{\text{filler}}}{M_{\text{filler}} + M_{\text{fiber}}} \cdot 100 = \frac{\rho_{\text{filler}} \cdot A_{\text{filler}}}{\rho_{\text{filler}} \cdot A_{\text{filler}} + \rho_{\text{fiber}} \cdot A_{\text{fiber}}} \cdot 100 \quad (2)$$

式(2)中: C —填料含量(%); M_{fiber} —纤维质量(g); M_{filler} —填料质量(g); ρ_{fiber} —纤维细胞壁密度,分析采用 $1.2(\text{g}/\text{cm}^3)$; ρ_{filler} —实验填料密度,分析采用 $1.3(\text{g}/\text{cm}^3)$; A_{fiber} —纤维选区面积; A_{filler} —填料选区面积.

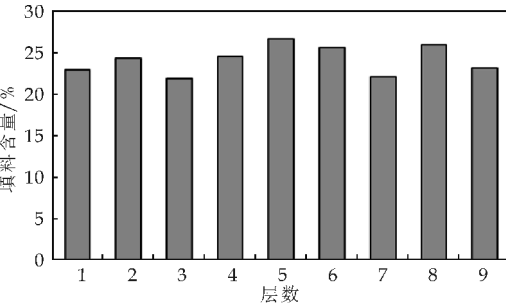
2.2.2 填料 Z 向分布柱状图

SEM 图像仅能从视觉上辨别填料分布的差异性,而当填料分布情况相似时,则需要通过定量表征才可分析填料分布对纸张结构与性能的影响.采用图像处理方法定量分析填料的 Z 向分布主要是基于面积法进行计算的.虽然将填料和纤维的密度引入计算,但由于人眼判断和计算机通过灰度值判断孔隙的不同以及纤维与填料重合部分的差异会导致分析填料含量时存在一定的误差.

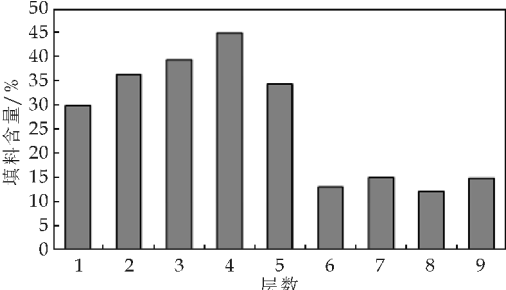
在对纸张 Z 向填料含量进行分析时,所分层数越多就越接近真实的填料分布曲线.虽然通过控制三层纸页各层的填料含量可以控制整体的填料分布曲线,但每层纸页在成形过程中填料也有各自的 Z 向分布曲线,所以最终的分析结果不可能与实验设计曲线完全一致.从图 9 的结果来看,填料在纸张 Z 向的分布趋势与实验设计基本吻合.



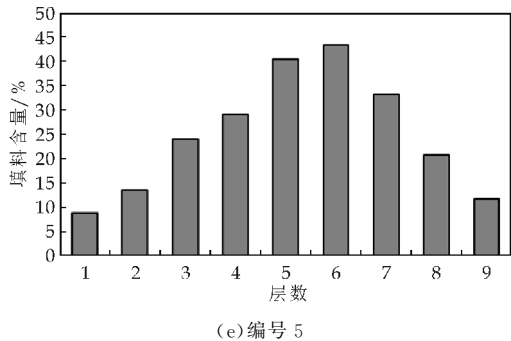
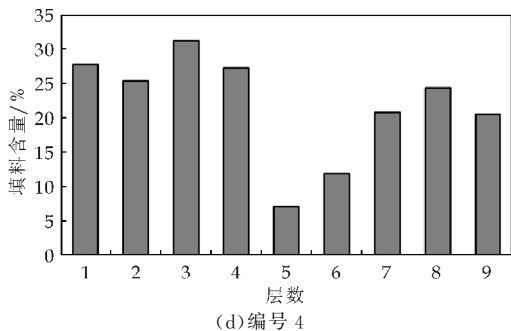
(a) 编号 1



(b) 编号 2



(c) 编号 3



注:从第 1 层到第 9 层表示从纸样的正面到反面

图 9 不同层合纸页 Z 向填料含量分布柱状图

由图 9 可知,采用常规方法加填的纸张(编号 1)中,填料含量在靠近成形网的部分较低,而在纸页中间部分的含量较高,这主要是机械留着作用的结果.在纸张成形初期,由于填料单个粒子或填料聚集体的粒径($20\sim 50\text{ }\mu\text{m}$)小于实验成形网网孔($76\text{ }\mu\text{m}$),故部分填料流失到网下白水中.随着纤维滤层在成形网上的形成,填料粒子通过机械截留作用留在纤维层上,造成填料含量的提高.

纸张表面填料含量的提高有利于改善纸张的光学性能^[10].如图 10 所示,若将分析结果的第一层填料含量作为纸张表面的填料含量,可以发现,随着层合纸页上层纸页填料用量的提高,其纸张表面填料含量也有升高的趋势.

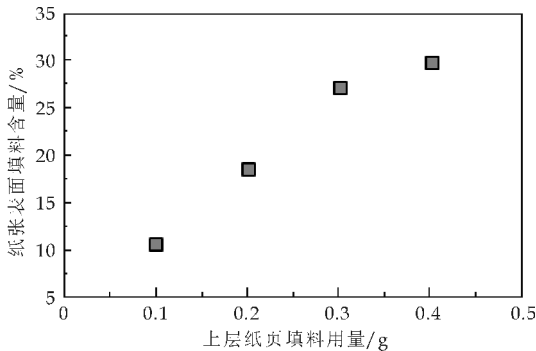


图 10 层合纸页(上层)填料用量与成纸表面填料含量关系

3 结论

采用分层抄造的方法模拟不同填料 Z 向分布曲线,介绍了采用 Image J 软件对纸张 Z 向填料分布的表征与分析方法.与传统测定方法对纸张逐层剥离,分别测定灰分相比,该方法具有便捷、高效的特点.同时,结合填料与纤维密度的差异性,利用面积法对填料分布的 SEM 图像进行数字处理与分析,可反映出填料在纸张 Z 向的质量分布情况.该方法在研究填料分布与纸张性能的关系方面具有一定的借鉴意义.

参考文献

- [1] Chauhan V. S., Sharma A., Chakrabarti S. K., et al. Energy savings through increased filler loading in paper[J]. IPPTA, 2011, 23(3): 171-176.
- [2] 潘 诚,付建生,袁世炬,等. 填料和助剂预聚聚对填料留着和成纸抗张强度的影响[J]. 中国造纸, 2012, 31(11): 30-33.
- [3] Haggblom Ahnger U. M., Pakarinen P. I., Odell M. H., et al. Conventional and stratified forming of office paper grades[J]. Tappi Journal, 1998, 81(4): 149-158.
- [4] Parker J., Mil W. A new method for sectioning and analyzing paper in the transverse direction[J]. Tappi Journal, 1964, 47(5): 255-258.
- [5] Rafik A. An improved image analysis technique for measuring the z-direction distributions of structural elements of paper[R]. Montreal: FPInnovations, 2001.
- [6] 王 伦,韩 卿. 计算机图像处理技术在纸页 Z 向结构分析中的应用研究[J]. 中华纸业, 2010, 31(12): 46-49.
- [7] 冯爱芬,张永久. 应用 Image J 软件进行图像处理统计纤维孔隙率[J]. 针织工业, 2015, 44(1): 9-11.
- [8] 蒋丽琼,何小寒,刘桂琴,等. 利用 Image J 软件测量眼眶脂肪体积[J]. 中国 CT 和 MRI 杂志, 2016, 14(3): 11-13, 17.
- [9] 朱骥飞,张 立,徐 涛,等. 基于 Image J 软件的硬质合金显微组织参数化定量分析[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(1): 26-31.
- [10] Puurtinen A. Controlling filler distribution for improved fine paper properties[J]. Appita Journal, 2004, 57(3): 204-208.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0022-06

表面羧基化纳米 ZnO 的制备及应用

高党鸽, 吕磊红, 吕 斌, 张 乔

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用硅烷偶联剂 A-151 对纳米氧化锌进行改性,得到表面含双键的纳米 ZnO,进而将其与甲基丙烯酸(MAA)通过自由基聚合法制备表面含有羧基的纳米 ZnO. 采用动态激光光散射(DLS)、傅里叶红外变换光谱(FT-IR)和透射电镜(TEM)对表面羧基化纳米 ZnO 的结构和形貌进行了表征. 结果表明:表面羧基化的 ZnO 的粒径约为 100 nm,该粒子具有良好的亲水性. 将表面羧基化的纳米 ZnO 配合铬粉应用于制革鞣制工艺中,应用结果表明:当 $m_{\text{ZnO}} : m_{\text{MAA}}$ 为 1 : 2 时,制备的表面羧基化纳米 ZnO 鞣制后坯革有较好的收缩温度和增厚率,且鞣制后的坯革对金黄色葡萄球菌具有良好的抑菌性能.

关键词:甲基丙烯酸; 纳米 ZnO; 表面羧基化; 鞣剂

中图分类号:TQ94 **文献标志码:** A

Preparation and application of surface carboxyl-functioned nano ZnO

GAO Dang-ge, LV Lei-hong, LV Bin, ZHANG Qiao

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

Abstract: The nano ZnO was modified by silane coupling agent A-151 to obtain nano ZnO with double bonds on the surface, and then the surface carboxyl-functioned nano ZnO were prepared by the modified nano ZnO and methacrylic acid (MAA) through free radical polymerization. The structure and morphology of the surface carboxyl-functioned nano ZnO were investigated using dynamic light scattering (DLS), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM), its shows that the particle size was about 100 nm, and the surface carboxyl-functioned nano ZnO was hydrophilic. The surface carboxyl-functioned nano ZnO fit with chrome were applied to the leather tanning process, it turns out that the crust leather has a better shrinkage temperature and thickness increment rate when the $m_{\text{ZnO}} : m_{\text{MAA}}$ was 1 : 2, and the crust leather has good antimicrobial activity against *S. aureus*.

Key words: methacrylic acid; nano ZnO; carboxyl-functioned; tanning agent

* 收稿日期:2016-03-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21406135); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2015JM2061); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-03)

作者简介:高党鸽(1982—),女,陕西咸阳市人,教授,博士,研究方向:高分子助剂的合成

0 引言

2015 年 4 月,国务院正式发布《水污染防治行动计划》,明确指出专项整治十大重点行业,其中包括制革行业实施铬减量化和封闭循环利用技术改造.制革行业可持续发展的重要途径之一是利用高新技术改造传统制革行业,纳米材料就是备受人们关注的新型材料之一.纳米材料可以提高皮革的强度和韧性,同时赋予皮革特殊的性能使皮革功能化.然而若将未改性的纳米粒子引入到胶原纤维中,纳米粒子易团聚,不利于充分发挥纳米效应,因此制革工作者将少量的纳米粒子分散在聚丙烯酸基体中,获得聚丙烯酸基纳米复合材料,将其应用于鞣制工序,可以改善皮革的强度和韧性^[1].

纳米氧化锌由于晶粒尺寸的细微化,使其表面电子结构和晶体结构发生变化,具有特殊的性能和用途^[2],在催化降解材料^[3,4]、抗菌材料^[5-8]、化工电子^[9,10]等领域具有重要的应用价值.实际使用中通常要对纳米氧化锌进行改性,使其表面带有氨基^[11,12]、双键^[13,14]、环氧基^[15]等基团,从而提升纳米氧化锌的分散性能,同时增强其与基体之间的相互作用,然而有关在纳米氧化锌表面引入羧基官能团的文献却鲜见报道.

羧基常常被引入高分子鞣剂中,不仅能与胶原纤维中的氨基、羟基发生作用,同时可与铬离子形成配位作用,有利于提高皮革的性能.本文采用硅烷偶联剂 A-151 对纳米氧化锌改性,在纳米粒子表面引入双键,进而与丙烯酸通过自由基聚合制备表面含有羧基的纳米 ZnO,其反应机理如图 1 所示,并将其应用于皮革鞣制工艺中,对鞣制后的坯革性能进行考察.

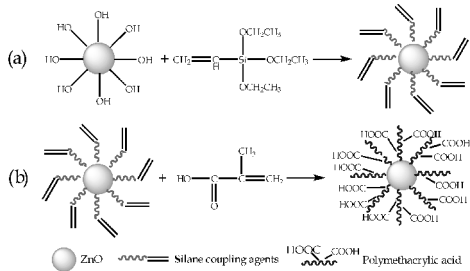


图 1 纳米 ZnO 表面羧基化改性反应示意图

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1)实验材料:甲基丙烯酸(MAA,分析纯,天津市福晨化学试剂厂),过硫酸铵(APS,分析纯,天

津市恒兴化学试剂制造有限公司),亚硫酸氢钠(RH,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司),纳米 ZnO(秦皇岛太极环纳米制品有限公司),乙烯基三乙氧基硅烷(A-151,工业级,曲阜市万达化工有限公司).

(2)实验仪器:MJD-A300 台式有机玻璃控温试验转鼓,锡山市东北塘矿山皮革机械厂;MSW-YD4 数字式皮革收缩温度测定仪,陕西科技大学阳光电子研究所;MH-YD1 数字皮革厚度测定仪,陕西科技大学阳光电子研究所;BROOKFIELD DV-II + 可编程控制式旋转黏度计,美国博勒飞公司;ZS90 纳米粒度表面电位分析仪,英国 Malvern 公司;VECTOR22 傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司;G2 F20 透射电子显微镜,美国 FEI 公司.

1.2 表面羧基化纳米 ZnO 的制备

将 2.5 g 纳米 ZnO 超声分散于 60 g 水中,调节 pH 为 6.5,将 ZnO 分散液倒入装有搅拌和冷凝回流装置的三口烧瓶中,加入 1.25 g A-151,85 ℃ 水浴恒温反应 2 h;加入 MAA、APS 及 RH 水溶液反应 3.5 h,冷却至室温后,用蒸馏水离心洗涤 3 次,冷冻干燥得到白色粉末.

1.3 应用测试

表面羧基化纳米 ZnO 配合 3% 标准铬粉鞣制山羊酸皮的工艺条件如下,酸皮称重,增重 100% 作为计量基础,在转鼓中进行回水和鞣制操作:

(1)回水:常温下,称量增重后酸皮质量 200% 的水和 8% 的工业盐,转 1 h 后,排液.

(2)鞣制:25 ℃ 下,加入增重后酸皮质量 100% 的水和 8% 的工业盐,用小苏打溶液调节 pH 至 5.5.加入不同增重后酸皮质量的羧基化 ZnO,转 3.5 h;然后用增重后酸皮质量约 3.5% 的甲酸溶液(质量分数为 1%)调节 pH 至 3.0.加入增重后酸皮质量 3% 的铬粉,转 4 h,再用小苏打溶液调节 pH 至 4.0,转 30 min.

1.4 性能及表征

1.4.1 表面羧基化纳米 ZnO 的性能检测

(1)亲水性检测:分别准确称取 0.5 g 的 ZnO 和表面羧基化的纳米 ZnO 置于蒸馏水中,超声分散 15 min 后,静置 1 h,观察.

(2)单体转化率:表面羧基化的纳米 ZnO 3~4 g,放入已经恒重的称量瓶中,后用丙酮溶液洗涤提纯 3 次,将称量瓶及试样在 105 ℃ 下干燥至恒质量,转化率按式(1)计算:

$$X_z = \frac{m_1}{m_0 \times w_d} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中: X_z —转化率; m_0 一起始试样质量,g; m_1 —干燥恒质量后试样质量,g; w_d —配方中单体的质量分数.

1.4.2 坯革性能检测

(1)收缩温度:采用皮革收缩温度测定仪测定坯革的收缩温度,以水或甘油为加热介质,加热速度为 2℃/min,每张坯革在不同部位至少选取 2 个测量点,计算平均值.

(2)增厚率:采用皮革厚度测定仪测定坯革各部分的厚度,每张坯革在不同部位至少选取 9 个测量点,计算平均值.

(3)物理机械性能:依据 QB/T2710-2005 对鞣制后坯革进行物理机械性能测定.

(4)抗菌性能:采用抗菌标准 GB/T20944.1-2008 晕圈法进行抗菌性能的定性测试,检测鞣制后坯革对金黄色葡萄球菌的抑菌性能.

1.4.3 表征

(1)动态激光光散射(DLS)表征:将纳米 ZnO 和表面羧基化的纳米 ZnO 超声分散在水溶液中稀释至一定浓度,用纳米粒度分析仪测试纳米 ZnO 和表面羧基化的纳米 ZnO 的粒径和 Zeta 电位.

(2)傅立叶红外光谱(FT-IR)表征:将 1~2 mg 表面羧基化的纳米 ZnO 放入玛瑙研钵中,加入 100~200 mg 细磨干燥的 KBr,粉末混合均匀并研细后,在压片机上加压制成厚度为 0.5~1 mm 的透明薄片,用傅立叶红外光谱仪对其进行测定,其波数范围在 400~4 000 cm⁻¹.

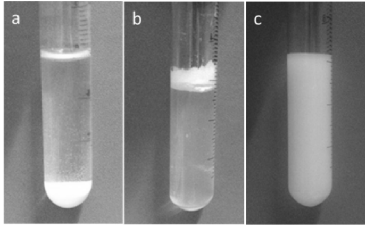
(3)透射电镜(TEM)表征:将纳米 ZnO 和表面羧基化的纳米 ZnO 超声分散在水溶液中稀释至一定浓度,铜网制样后用透射电镜观察纳米 ZnO 和表面羧基化纳米 ZnO 的形貌.

2 结果与讨论

2.1 亲水性

图 2 为纳米 ZnO、A-151 改性纳米 ZnO、表面羧基化纳米 ZnO 在水中的分散照片,纳米 ZnO 在水中润湿沉淀在试管底部,如图 2(a)所示;A-151 改性纳米 ZnO 漂浮在水面上如图 2(b)所示;表面羧基化纳米 ZnO 与水形成了均一的溶液如图 2(c)所示. 纳米 ZnO 表面带有羟基,具有一定的亲水性,容易润湿,但是由于纳米粒子比表面积大,易团聚,因此未改性的纳米粒子沉淀在试管底部. 当采用硅烷偶联剂 A-151 改性纳米 ZnO 后,如图 1(a)

所示,硅烷偶联剂乙氧基发生水解,与纳米氧化锌表面的羟基缩合,纳米氧化锌表面带有双键,使改性纳米氧化锌的亲水性降低,所以超声后改性纳米氧化锌漂浮在水面上. 当 MAA 在纳米 ZnO 表面引发聚合后,如图 1(b)所示,纳米 ZnO 表面带有大量的羧基,亲水性大大增强,表面的羧基对 ZnO 起到分散的作用,因此与水形成均一的溶液.



(a)纳米 ZnO (b)A-151 改性纳米 ZnO (c)表面羧基化纳米 ZnO

图 2 纳米 ZnO 在水中分散照片

2.2 转化率

图 3 为不同 MAA 用量对纳米 ZnO 表面羧基化转化率的影响. 随着 MAA 用量的增加,有利于 MAA 在纳米 ZnO 表面引发聚合的发生,单体的转化率有所增加,当 mZnO : mMAA 为 1:2 时,单体的转化率达 95.2%,MAA 用量进一步增加时,单体的转化率变化不大.

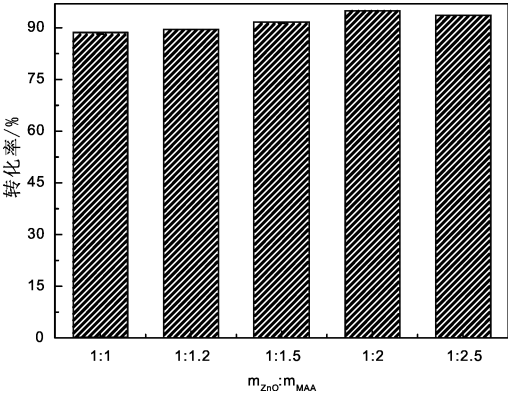


图 3 MAA 用量对纳米 ZnO 表面羧基化转化率的影响

2.3 DLS

表 1 为 MAA 用量对表面羧基化纳米 ZnO Zeta 电位和粒径的影响,由表 1 可知,纳米 ZnO 表面带有正电,Zeta 电位为 +14.6,A-151 改性后的纳米 ZnO 表面显负电性,且粒径明显增大,羧基化纳米 ZnO 带负电,这是因为羧基化纳米 ZnO 表面有大量带负电的羧基.随着 MAA 用量的增加,纳米 ZnO 表面引入的羧基增多,羧基化纳米 ZnO 的电位绝对值和粒径均增加.

表 1 MAA 用量对表面羧基化纳米 ZnO Zeta 电位和粒径的影响

ZnO	A-151 改性 ZnO	表面羧基化 ZnO				
		1:1	1:1.2	1:1.5	1:2	1:2.5
Zeta /mV	+14.6 -16.3	-24.9	-22.9	-27.1	-28.2	-44.8
粒径 /nm	106.0 403.5	487.3	504.7	570.6	684.9	696.5

2.4 FT-IR

图 4 为改性纳米 ZnO 和表面羧基化纳米 ZnO 的 FT-IR 谱图. 纳米 ZnO 在 478 cm⁻¹ 出现强的吸收峰,为氧化锌的本征晶格吸收,在 1 450 cm⁻¹ 附近为 Zn—O 键的振动吸收,3 415 cm⁻¹ 附近为表面羟基的吸收峰. A-151 改性纳米 ZnO 在 2 995 cm⁻¹ 处为 C—H 振动吸收峰,990 cm⁻¹ 为 Si—O—Zn 的出峰^[16],表明 A-151 对纳米 ZnO 的成功改性. 表面羧基化的纳米 ZnO 的 FT-IR 曲线中除了具有纳米 ZnO 的特征吸收峰外,3 415 cm⁻¹ 处出现强且宽的吸收峰,为 O—H 伸缩振动吸收峰,1 705 cm⁻¹ 处为 C=O 吸收峰,1 407 cm⁻¹、766 cm⁻¹ 处均为 O—H 吸收峰,1 380 cm⁻¹ 左右有一—CH₃ 吸收峰,表明纳米 ZnO 含有大量羧基.

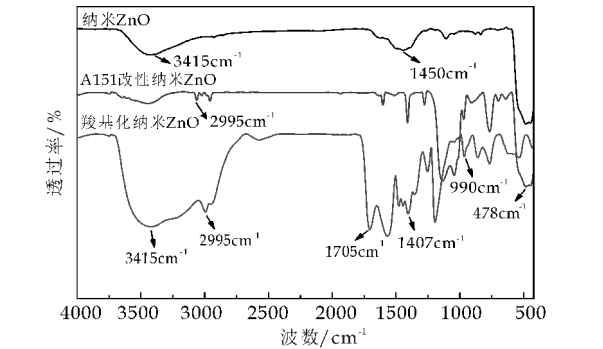
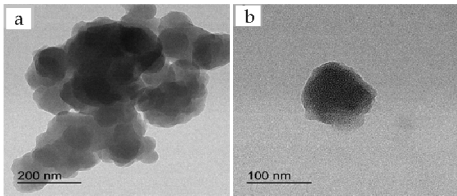


图 4 改性纳米 ZnO 和羧基化纳米 ZnO 的 FT-IR 谱图

2.5 TEM

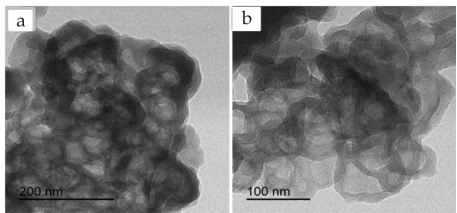
图 5 为表面羧基化纳米 ZnO 的透射照片. 由图 5 可以看出,纳米 ZnO 的粒径约为 100 nm,与 DLS 的检测结果一致. 然而纳米 ZnO 表面的羧基化无法观察到. 为了进一步观察纳米粒子表面的羧基,采用等量的十六烷基二甲基溴化铵(1631)与羧基化的纳米 ZnO 表面的羧基相互作用,利用 1631 中的 N⁺ 与—COO⁻ 之间的离子键作用,在 ZnO 表面形成聚集体,从而通过 TEM 观察纳米粒子表面羧基的存在. 图 6 为与 1631 相互作用后的表面羧基化纳米 ZnO 透射电镜照片. 从图 6 中可以观察到,ZnO 周围包覆了一层,即为纳米 ZnO 表面羧基

与季铵盐中的 N⁺ 形成的聚集体,表明羧基化纳米 ZnO 表面有大量羧基的存在.



(a)低倍 (b)高倍

图 5 羧基化纳米 ZnO 的透射电镜照片



(a)低倍 (b)高倍

图 6 与 1631 相互作用后的表面羧基化纳米 ZnO 透射电镜照片

2.6 应用结果

2.6.1 坯革的收缩温度和增厚率

将不同 MAA 用量制备的表面羧基化纳米 ZnO 配合 3% 铬粉应用于制革鞣制工艺. 图 7 为 MAA 用量对表面羧基化纳米 ZnO 鞣制后坯革性能的影响. 收缩温度可以表征坯革的耐湿热稳定性,反映材料与皮胶原的交联程度^[17]. 收缩温度越高,鞣剂与皮胶原纤维的交联度越高,即坯革的耐湿热稳定性越好. 增厚率能反映出坯革的丰满性,增厚率越大,坯革的丰满性越好^[18]. 单独用 3% 铬粉鞣制时,坯革的收缩温度增加值和增厚率分别为 35 ℃ 和 35.5%.

由图 7 可知,随着 MAA 用量的增加,收缩温度增加值呈先增加后降低的趋势,增厚率呈先增加后趋于平稳的趋势. 当 $m_{\text{ZnO}} : m_{\text{MAA}}$ 为 1:2 时,鞣制革样的收缩温度增加值和增厚率达到最大. 随着 MAA 用量的增加,纳米 ZnO 表面的羧基增多,能够有效与胶原纤维中的氨基形成离子键作用,从而有效提高鞣制革样的收缩温度和增厚率. 然而当 $m_{\text{ZnO}} : m_{\text{MAA}}$ 为 1:2.5 时,革样的增厚率变化不大,收缩温度有所降低. 结合 DLS 的结果可知,与 $m_{\text{ZnO}} : m_{\text{MAA}}$ 为 1:2 时纳米 ZnO 的粒径(684.9 nm)相比,纳米 ZnO 的粒径(696.5 nm)变化不大,因此在胶原纤维中的填充性能相当;与 $m_{\text{ZnO}} : m_{\text{MAA}}$ 为 1:2 时纳米 ZnO 的 Zeta 电位(-28.2 mV)相比,纳米 ZnO 的电位(-44.8 mV)增大,纳米 ZnO 表

面的羧基增多,但是与胶原纤维中氨基、铬离子形成多点结合的作用减弱,因此导致革样的收缩温度增加值降低。

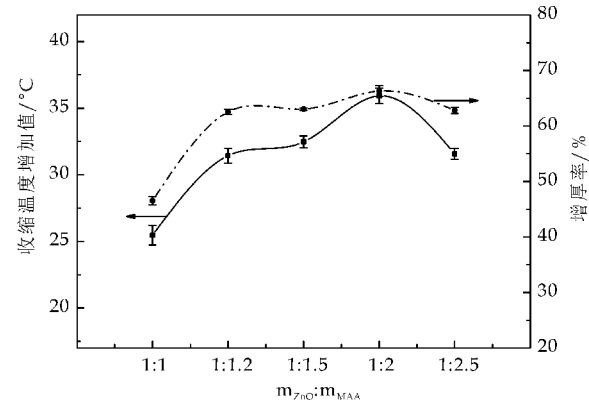


图 7 MAA 用量对表面羧基化纳米 ZnO 鞣制后坯革性能的影响

2.6.2 坯革的机械性能

图 8 为 MAA 用量对表面羧基化纳米 ZnO 鞣制后坯革机械性能的影响,单独 3% 铬粉鞣制时坯革的抗张强度、断裂伸长率和撕裂强度分别为 9.317 MPa、68.76% 和 65.57 N/mm。从图 8 中可以看出,采用表面羧基化纳米 ZnO 配合 3% 铬粉应用于鞣制工序后,坯革的机械性能优于 3% 单独铬粉鞣制的坯革。随着 MAA 用量的增加,纳米 ZnO 表面的羧基量增加,有利于与皮革纤维的交联,坯革的抗张强度和断裂伸长率均增加,MAA 用量继续增加,羧基与铬配位,降低了铬与胶原纤维的结合,使坯革的机械性能减低。当 $m_{ZnO} : m_{MAA}$ 为 1 : 2 时,鞣制革样的抗张强度和断裂伸长率最大。

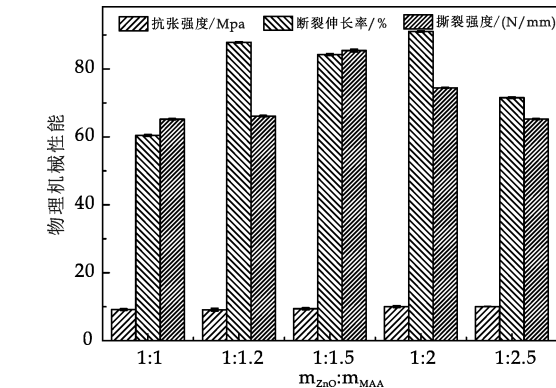
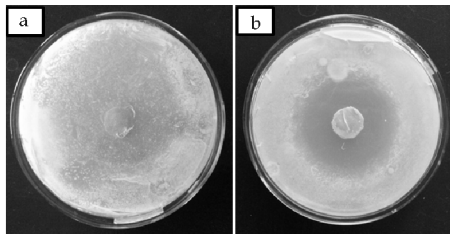


图 8 MAA 用量对表面羧基化纳米 ZnO 鞣制后坯革机械性能的影响

2.6.3 坯革的抗菌性能

图 9 为坯革对金黄色葡萄球菌的抑菌效果,空白组为未添加羧基化 ZnO 鞣制的坯革,用羧基化的纳米 ZnO 鞣制后的坯革有明显的抑菌圈,抑菌

圈的宽度约为 12 mm。使用表面羧基化的纳米 ZnO 鞣制后赋予了坯革良好的抗菌性能。



(a) 空白组 (b) 羧基化纳米 ZnO 鞣制坯革

图 9 坯革对金黄色葡萄球菌的抑菌效果

3 结论

利用甲基丙烯酸与改性纳米 ZnO 表面的双键通过自由基聚合获得表面羧基化的纳米 ZnO。与纳米 ZnO 相比,将羧基引入纳米 ZnO 表面,羧基化纳米 ZnO 表面带负电荷,粒径增加,亲水性大大提高,能够在水中均匀分散。通过 TEM 观察到纳米 ZnO 表面的羧基与十六烷基三甲基氯化铵的氮正离子形成聚集体。将表面羧基化纳米 ZnO 配合 3% 铬粉应用于皮革鞣制工艺中,当 $m_{ZnO} : m_{MAA}$ 为 1 : 2 时,制备的表面羧基化纳米 ZnO 鞣制的坯革有较好的收缩温度和增厚率,坯革对金黄色葡萄球菌表现出了良好的抑制效果。

参考文献

[1] Ana M, Diez P, Angel L, et al. Development of nanocomposites reinforced with carboxylated poly (ether ether ketone) grafted to zinc oxide with superior antibacterial properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(5): 3 729-3 741.

[2] Sumetha S, Pongsaton A, Phuwadol B, et al. Physical and chemical properties of multifunctional ZnO nanostructures prepared by precipitation and hydrothermal methods[J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 975-983.

[3] Chang C J, Lin C Y, Hsu M H. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, 45(4): 1 954-1 963.

[4] 鞠剑峰, 吴东辉, 石玉军. ZnO-TiO₂ 纳米纤维的制备及亚甲基蓝的太阳光催化降解[J]. 精细化工, 2012, 29(7): 700-716.

[5] Amna S, Shahrom M, Azman S, et al. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism[J]. Nano-Micro Letters, 2015, 7(3): 219-242.

[6] Raju K, Srinivasan A, Kaliyan H, et al. Efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalyst for antibacterial applications[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6(15): 13 138-13 148.

- [7] Nasrin T, Seyedeh M A, Monir D. Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties [J]. *Journal of Photo Chemistry and Photobiology B: Biology*, 2013, 120: 66-73.
- [8] Trilok K P, Vinod K, Purohit L P. Sputtered Al-N codoped p-type transparent ZnO thin films suitable for optoelectronic devices [J]. *Optik*, 2016, 127(2): 603-607.
- [9] Ma J Z, Lv X J, Gao D G, et al. Nanocomposite-based green tanning process of suede leather to enhance chromium uptake [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 72: 120-126.
- [10] 张永爱, 褚子航, 郑泳, 等. 平栅极氧化锌场致发射电子源的制备及性能研究 [J]. *功能材料*, 2015, 46(23): 124-127.
- [11] Prasun P, Shouvik M, Amarto D G, et al. Simple synthesis of biocompatible biotinylated porous hexagonal ZnO nanodisc for targeted doxorubicin delivery against breast cancer cell: In vitro and in vivo cytotoxic potential [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, 133: 88-98.
- [12] Nicolay A, Lanzutti A, Poelman M, et al. Elaboration and characterization of a multifunctional silane/ZnO hybrid nanocomposite coating [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327: 379-388.
- [13] Amir A, Shadpour M, Sedigheh B. Preparation, characterization and surface morphology of novel optically active poly(ester-amide)/functionalized ZnO bionanocomposites via ultrasonication assisted process [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(15): 6 725-6 733.
- [14] Gao D G, Chen C, Ma J Z, et al. Preparation, characterization and antibacterial functionalization of cotton fabric using dimethyl diallyl ammonium chloride-allyl glycidyl ether-methacrylic/nano-ZnO composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258: 85-92.
- [15] 高党鸽, 李运, 马建中, 等. 制革鞣制用减少铬污染关键材料的研究进展 [J]. *功能材料*, 2013, 44(24): 3 534-3 545.
- [16] Gao Dangge, Duan Xiyang, Chen Chen, et al. Synthesis of polymer quaternary ammonium salt containing epoxy group/nano ZnO long-acting antimicrobial coating for cotton fabrics [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, 54(43): 10 560-10 567.
- [17] 吕斌, 李蕊, 高党鸽, 等. 多官能团环氧树脂的制备及其与皮胶原的作用 [J]. *中国皮革*, 2015, 44(3): 1-5.
- [18] 鲍艳, 马建中. 丙烯酸树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备与鞣制性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(3): 112-115.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 16 页)

- [7] Iliev, Stanimir, Pesheva, et al. Dynamic meniscus profile method for determination of the dynamic contact angle in the wilhelmy geometry [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, 2011, 385(1-3): 144-151.
- [8] 王志玲, 王正, 阎昊鹏. 麦秆表面自由能及其分量研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(3): 207-210.
- [9] Jacob N. Israelachvili. Intermolecular and surface forces [M]. Third edition. New York: Academic, 2011.
- [10] 王春晓, 刘文忠, 李杰, 等. 聚合物分散剂的性能评价和分散机理的研究方法 [J]. *河北化工*, 2004(4): 12-16.
- [11] Donggy Sohn, D. Lynn Johnson. Microwave curing effects on the 28-day strength of cementitious materials [J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(2): 241-247.
- [12] 富永祥, 林广义, 汪传生. 超声分散制备环氧树脂/纳米 SiO₂ 复合材料研究 [J]. *工程塑料应用*, 2009, 37(5): 5-8.
- [13] Koblinski P, PhilPot S R, Chou S U, et al. Mechanisms of heat flow in suspensions of nanonized articles (nanofluids) [J]. *Journal of Heat and Mass Trasfer*, 2002, 45(4): 855-863.
- [14] 魏家瑞, 唐爱民, 孙智华. 超声波预处理对对位芳纶纤维结构的影响 [J]. *材料工程*, 2009(4): 61-66.
- [15] Yong Sun, Lu Lin, Haibo Deng, et al. Structural changes of bamboo cellulose in formic acid [J]. *Bioresources*, 2008, 3(2): 297-315.
- [16] 罗晓斌, 朱定一, 石丽敏. 基于接触角法计算固体表面张力的研究进展 [J]. *科学技术与工程*, 2007, 7(19): 4 997-5 004.
- [17] Paul E Luner, Euichaul Oh. Characterization of the surface free energy of cellulose ether films [J]. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 181(1-3): 31-38.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0028-06

端羟基超支化聚异氰脲酸酯-酯的合成与表征

任龙芳, 张 华, 李梦函

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以二乙醇胺(DEA)、丙烯酸甲酯(MA)为原料,通过 Michael 加成反应合成 AB_2 单体,再以三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯(THEIC)为核, AB_2 单体为支化单元,通过酯交换反应合成端羟基超支化聚异氰脲酸酯-酯(HPICE).通过单因素和正交试验优化出合成 HPICE 的最佳条件:即反应时间为 4.5 h,反应温度为 115 $^{\circ}C$, $n(AB_2):n(THEIC)$ 为 3.25:1,催化剂用量为 1.5%,采用红外光谱(FI-IR)、核磁氢谱(1H -NMR)对产物结构进行了表征,并通过热分析法对产物的热稳定性进行了表征.结果表明:反应按预期设计路线进行,且产物具有良好的热稳定性.

关键词:异氰脲酸酯;端羟基超支化聚合物;合成;表征

中图分类号:O631.5

文献标志码:A

Synthesis and characterization of hydroxyl-terminated hyperbranched poly isocyanurate-ester

REN Long-fang, ZHANG Hua, LI Meng-han

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

Abstract: AB_2 monomer was synthesized by Michael addition of diethanolamine (DEA) and methyl acrylate (MA). And then the hydroxyl-terminated hyperbranched poly isocyanurate-ester (HPICE) was prepared via transesterification of three-(2-hydroxyethyl) isocyanurate (THEIC) and AB_2 monomer in which THEIC was used as the core and AB_2 monomer as the branching unit. The synthesis conditions were optimized by single-factor and orthogonal experiments. The optimum conditions were that the reaction time was 4.5 h, the reaction temperature was 115 $^{\circ}C$, $n(AB_2):n(THEIC)$ was 3.25:1 and the dosage of catalyst was 1.5%. The structure of HPICE were characterized by Fourier transform infrared spectra (FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectra (1H -NMR), as well as the thermal stability analysis of the product was also characterized. The results prove that the reaction is carried out as the expected route, and the product exhibits good thermal stability.

Key words: isocyanurate; hydroxyl-terminated hyperbranched polymers; synthesis; characterization

* 收稿日期:2016-05-11

基金项目:陕西省科技厅科研创新团队计划项目(2013KCT-08);陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1090);陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04)

作者简介:任龙芳(1981—),女,山东聊城人,教授,博士,研究方向:环保型皮革与合成革绿色化学品

0 引言

高度支化聚合物可分为树枝状聚合物(dendrimers)和超支化聚合物(hyperbranched polymers)^[1]. 由于它们具有高度的支化结构和独特的性能,引起了研究者的广泛兴趣,已成为高分子化学领域的热门话题之一^[2]. 超支化聚合物的性质介于完美的树枝状聚合物和线性聚合物之间,且可通过“一步法”或“准一步法”直接获得,合成工艺简单,成本低,因而具有更好的商业应用前景^[3-8]. 超支化聚合物具有溶解性好、黏度低、化学反应活性高等特点,而且可以通过末端改性合成各种性能的高分子材料,在纳米、发光材料,胶粘剂、环境保护、生命科学、医药载体、催化剂等方面有着广泛的应用前景和重要价值^[9-15].

近年来,超支化聚合物的研究得到巨大的发展,各种合成方法也相继被报道,主要有 AB_x 缩聚法、AB_x + B_y 缩聚法、自缩合乙烯聚合法、开环聚合法等^[16,17]. 其中自缩合乙烯聚合生成的超支化聚合物一般很难通过核磁直接分析支化度,且产物的分子量分布较宽,不具有活性聚合的特征;AB_x 法最常用的单体是 AB₂ 型单体,但是利用 AB_x 法制备超支化聚合物时,AB_x 单体需要经过特殊的设计,纯度要求较高,且在超支化聚合物的制备过程中,为了提高产物的纯度和产率,需通过减压蒸馏、分馏等方法除去缩合反应中生成的小分子,这些都限制了 AB_x 法的应用. 而 AB_x+B_y 缩聚法是在 AB_x 体系中加入成“核”分子 B_y($y \geq 3$),形成 AB_x+B_y 体系,与 AB_x 体系相比,该体系可以通过调节 B_y 与 AB_x 的比例,从而较好地控制超支化聚合物的分子量,同时由于 B_y 单体的添加,形成的超支化聚合物不再有焦点单元,从而可以更好地控制聚合物的几何形状.

本文通过“一步法”用二乙醇胺(DEA)和丙烯酸甲酯(MA)作为原料合成 AB₂ 单体,然后以 AB₂ 单体为支化单元,三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯(THEIC)为核,通过接枝共聚法合成端羟基超支化聚异氰脲酸酯-酯(HPICE),优化合成条件,并对产物的结构进行表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

(1)主要试剂:二乙醇胺(DEA)、对甲苯磺酸(P-TSA)、吡啶,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸甲酯(MA),AR,天津市大茂化学试剂厂;无水甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、邻苯

二甲酸酐,AR,天津市天力化学试剂有限公司;三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯(THEIC),AR,东京化成工业株式会社.

(2)主要仪器:VERTE70 傅立叶变换红外光谱,德国 Bruker 公司;ADVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;NDJ-1 旋转粘度计,上海昌吉地质仪器有限公司;TGAQ500 热重分析仪,美国 TA 公司.

1.2 HPICE 的合成

在室温下,称取 0.1 mol DEA 完全溶解于 10 mL CH₃OH 溶液中,按照 DEA 与 MA 摩尔比为 1:2 的比例,滴加 MA,滴加完毕后升温至 35 °C,搅拌下保温反应 3.5 h,即得 AB₂ 单体粗品;将 AB₂ 单体粗品经真空抽滤后,用乙醚萃取洗涤除去 CH₃OH 溶液,得到无色透明油状的 N,N-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯. 将 13.1 g THEIC 完全溶解在 DMF 的溶液中,加入催化剂 P-TSA 1.5% (以 AB₂ 单体与 THEIC 质量总和为准),最后将 31.0 g AB₂ 单体缓慢滴加到此体系中,于 115 °C 下反应 4.0 h,即可得到 HPICE 粗品;将制得的 HPICE 粗品经真空抽滤后,再将 HPICE 经丙酮溶解、二氯甲烷重沉淀、乙醚萃取洗涤,重复操作 3 次,将得到的上层液体在旋转蒸发仪上减压蒸馏除去溶剂,即得一代 HPICE, G₁(OH)₆,其合成反应式见图 1.

1.3 表征

1.3.1 羟值的测定

测试方法参见文献[18].

1.3.2 黏度的测定

测试方法参见文献[19].

1.3.3 红外光谱

采用德国 BRUKER 公司的 VERTE70 傅立叶变换红外光谱仪,通过 KBr 涂膜法制样.

1.3.4 核磁分析

¹H-NMR 由 ADVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪测得,以氘代水(D₂O)为核磁溶剂.

1.3.5 热重分析

在氮气保护下,对 HPICE 进行 TG 分析,测试温度范围为 25 °C ~ 600 °C,升温速率为 10 °C · min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 温度的优化

固定 $n(\text{AB}_2) : n(\text{THEIC})$ 为 3:1,为了避免

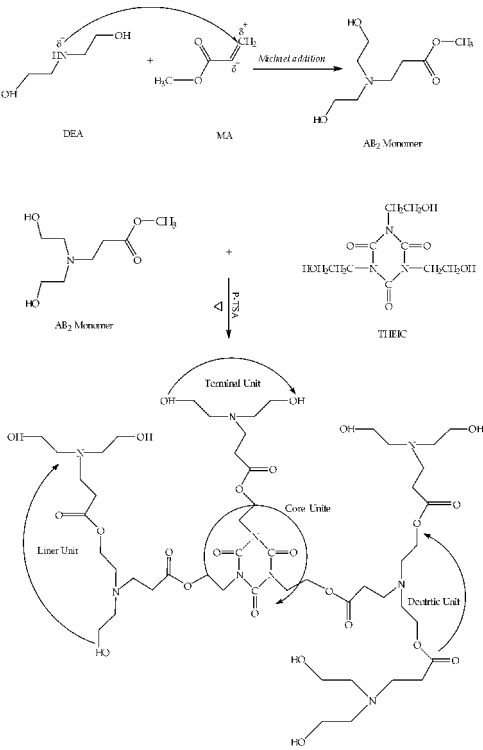


图 1 一代端羟基超支化聚(异氰脲酸酯-酯)的合成反应式

AB₂ 单体的自聚反应,所以反应刚开始就控制核物质过量,因此采用向核 THEIC 中滴加 AB₂ 单体的加料方式,催化剂用量为 2%(以 AB₂ 单体及核 THEIC 的总质量为基准),反应时间为 4 h,以羟值为考察指标,探讨反应温度对 HPICE, G₁ (OH)₆ 的影响,结果见图 2 所示。

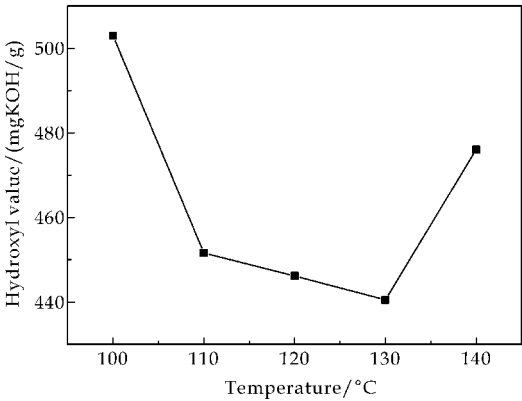


图 2 不同反应温度对 G₁ 羟值的影响

由图 2 可以看出,随着反应温度的逐渐升高,羟值呈现先下降后上升的趋势,这是因为在反应过程中,THEIC 结构中的羟基与 AB₂ 单体中的酯基发生了酯交换反应,生成的小分子物质甲醇又不断被排出反应体系,故导致体系的羟值下降;在温度为 130 ℃ 时,羟值为 440.52 mg KOH/g,达到最小值,而在温度高于 130 ℃ 时,羟值又呈现上升的趋势。

结合表 1 可知,当温度为 130 ℃ 时,产物颜色加深,黏度增大;温度为 140 ℃ 时,产物颜色为棕色,黏度明显增大,且在丙酮中的溶解性变差.这是因为,在同一反应体系中,原料 THEIC 和生成的产物 HPICE 与 AB₂ 单体存在竞争反应,过高的温度可能使 HPICE 与 AB₂ 单体继续发生反应,生成更高代数的端羟基超支化聚合物,从而导致体系的黏度明显增大;而当温度高于 130 ℃ 时,羟值又呈现上升的趋势,这可能是因为由于 HPICE 结构中存在支化单元,与 AB₂ 单体发生酯交换反应时存在空间位阻等影响,导致酯交换的反应速率较原料 THEIC 与 AB₂ 单体的酯交换反应速率缓慢,所以导致羟值有上升的趋势.综合考虑,选择最佳反应温度为 120 ℃.

表 1 反应温度对产物物理性质的影响

反应温度 /℃	颜色	$\eta(24\text{ }^{\circ}\text{C})\cdot 10^3$ /(mpa·s)	溶解性	
			水	丙酮
100	亮黄色	2.078	良好	优良
110	深黄色	3.562	良好	优良
120	泛红色	4.653	良好	优良
130	深红色	5.112	良好	良好
140	棕色	7.393	良好	较差

2.1.2 反应时间的优化

固定 $n(\text{AB}_2) : n(\text{THEIC})$ 为 3 : 1,采用向核物质 THEIC 中滴加 AB₂ 单体的方式,催化剂用量为 2%(以 AB₂ 单体及核 THEIC 的总质量为基准),反应温度为 120 ℃,以羟值为考察指标,探讨反应时间的影响,结果见图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着反应时间的延长,G₁ 的羟值不断下降,这是因为在反应过程中,THEIC 结构中的羟基与 AB₂ 单体中的酯基发生酯交换反应,生成的小分子物质甲醇又不断被排出反应体系,故导致体系的羟值下降;结合表 2 可知,随着反应时间的增加,产物的颜色不断加深,黏度不断增大,且当反应时间为 6 h 时,产物在丙酮中的溶解性变差.这是由于随着反应时间的延长,AB₂ 单体与 THEIC 不断发生酯交换反应,使产物的分子量不断增加.考虑到在反应时间为 3~5 h 范围内羟值下降速率缓慢,在反应时间为 4~6 h 范围内,黏度增加的速率减小,所以结合耗能等综合因素,确定最佳反应时间为 4 h.

2.1.3 催化剂用量优化

固定 $n(\text{AB}_2) : n(\text{THEIC})$ 为 3 : 1,采用向核物质 THEIC 中滴加 AB₂ 单体的方式,于 120 ℃ 下反应 4 h,考察不同催化剂用量对 G₁ 羟值的影响,

结果见图 4 所示.

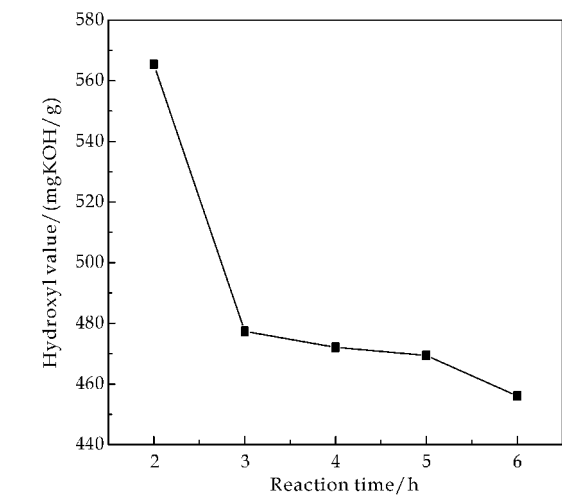


图 3 不同反应时间对 G_1 羟值的影响

从图 4 可以看出,随着催化剂用量的增加,羟值先下降后上升,在催化剂用量为 2% 时羟值达到最低值. 催化剂是促进酯交换反应的,但过量的催化剂,在促进酯交换反应进行的同时,也促进了如 AB_2 单体与 HPICE 的酯交换等副反应的发生,所以催化剂用量应控制恰当,才能发挥应有的作用. 结合表 3 可知,随着催化剂用量的增加,产物的颜色不断加深,黏度不断增加,溶解性逐渐变差,说明有副反应发生. 所以综合考虑,选择催化剂用量为 2%.

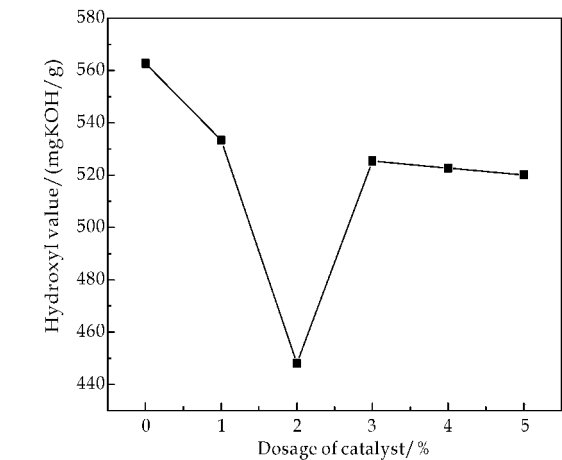


图 4 不同催化剂用量对 G_1 羟值的影响

2.1.4 $n(AB_2) : n(THEIC)$ 的优化

采用向核物质 THEIC 中滴加 AB_2 单体的方式,固定催化剂用量为 2% (以 AB_2 单体及核 THEIC 的总质量为基准),反应温度为 120 $^{\circ}C$,反应时间为 4 h,考察不同 $n(AB_2) : n(THEIC)$ 对 G_1 羟值的影响,结果见图 5 所示.

表 2 反应时间对产物物理性质的影响

反应时间 /h	颜色	$\eta(24\text{ }^{\circ}C) \cdot 10^3$ /($\text{mpa} \cdot \text{s}$)	溶解性	
			水	丙酮
2	亮黄色	1.561	良好	优良
3	黄色	2.534	良好	优良
4	深黄色	4.092	良好	优良
5	泛红色	4.681	良好	良好
6	深红色	5.126	良好	较差

表 3 催化剂用量对产物物理性能的影响

催化剂用量 /%	颜色	$\eta(24\text{ }^{\circ}C) \cdot 10^3$ /($\text{mpa} \cdot \text{s}$)	溶解性	
			水	丙酮
0	淡黄色	0.766	良好	优良
1	亮黄色	1.528	良好	优良
2	深黄色	4.323	良好	优良
3	泛红色	7.891	良好	良好
4	深红色	9.685	良好	较差
5	棕色	10.578	良好	较差

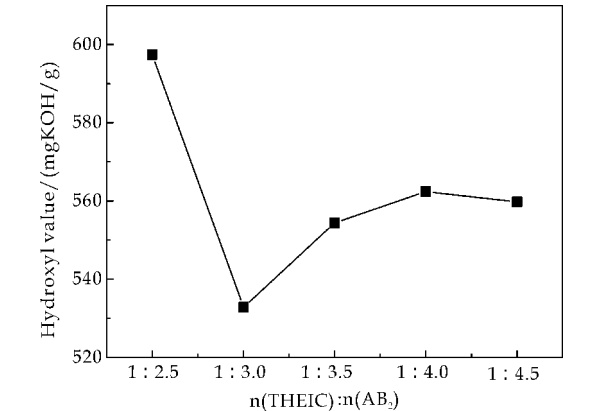


图 5 不同摩尔比对 G_1 羟值的影响

由图 5 可以看出,当 $n(AB_2) : n(THEIC)$ 在 2.5 : 1~4.5 : 1 范围内时, G_1 的羟值先下降后上升,最后趋于稳定. 其中当 $n(AB_2) : n(THEIC)$ 在 2.5 : 1~3.0 : 1 范围内时,羟值急速下降,这是由于在反应过程中, THEIC 结构中的羟基与 AB_2 单体结构中的酯基发生了酯交换反应,生成的甲醇又不断被排出反应体系,故导致体系羟值的下降. 而当 $n(AB_2) : n(THEIC)$ 在 3.0 : 1~4.5 : 1 范围内时, G_1 的羟值先上升后趋于稳定,其中羟值明显上升的原因是, AB_2 单体过量,使羟值的测定值增大. 结合表 4 可知,随着 $n(AB_2) : n(THEIC)$ 的增大,产物的颜色不断加深,黏度不断增大. 这是由于随着 AB_2 单体用量的增加,过量的 AB_2 单体与 HPICE 继续发生酯交换反应,所以产物的分子质量不断增加,从而导致体系黏度增大. 所以考虑,确定最佳的 $n(AB_2) : n(THEIC)$ 为 3 : 1.

表 4 反应摩尔比对产物物理性能的影响

$n(AB_2) :$ $n(THEIC)$	颜色	$\eta(24\text{ }^{\circ}C) \cdot 10^3$ /($\text{mpa} \cdot \text{s}$)	溶解性	
			水	丙酮
2.5	亮黄色	0.879	良好	优良
3	黄色	2.935	良好	优良
3.5	深黄色	4.726	良好	优良
4	深黄色	6.786	良好	良好
4.5	泛红色	8.896	良好	良好

2.2 正交试验

在单因素实验结果的基础上,用正交试验法确定 HPICE 的制备条件. 设定四因素、三水平的正交试验,选择 $L_9(3^4)$ 正交安排表,正交因素水平设计如表 5 所示. 正交试验结果如表 6 所示.

表 5 因素和水平表

因素	A 反应时间 /h	B 反应温度 /℃	C 催化剂用量 /%	$D n(AB_2) :$ $n(\text{THEIC})$
1	3.5	115	1.5	2.75
2	4.0	120	2.0	3.0
3	4.5	125	2.5	3.25

表 6 正交试验结果和分析

试验号	A	B	C	D	羟值 /(mg KOH/g)
1	1	1	1	1	489.78
2	1	2	2	2	546.30
3	1	3	3	3	479.08
4	2	1	2	3	484.40
5	2	2	3	1	516.69
6	2	3	1	2	481.71
7	3	1	3	2	485.75
8	3	2	1	3	476.33
9	3	3	2	1	516.69
K_1	505.03	486.64	482.61	507.72	
K_2	494.27	513.11	515.80	504.58	
K_3	492.92	492.47	493.80	479.92	
R	12.11	26.46	33.19	27.81	
较优组合	$A_3B_1C_1D_3$				

由正交试验结果得出最佳合成条件组合是 $A_3B_1C_1D_3$,即反应时间 4.5 h,反应温度 115 ℃,催化剂用量 1.5%, $n(AB_2) : n(\text{THEIC})$ 为 3.25 : 1. 由极值 R 可知,各因素对羟值的影响顺序依次为: 催化剂用量> $n(AB_2) : n(\text{THEIC})$ >反应温度>反应时间. 补做正交试验所得最佳合成条件下的实验,测的产物的羟值为 472.29 mg KOH/g,这是体系羟值的最小值,说明此正交实验的结果是有效的.

2.3 表征

2.3.1 红外光谱

THEIC 与 HPICE 的红外光谱图如图 6 所示. 由图 6 可知,THEIC 在 $3\,365\text{ cm}^{-1}$ 左右的尖峰与 HPICE 在 $3\,367\text{ cm}^{-1}$ 左右的宽峰,都是一 OH 的特征吸收峰,说明 HPICE 结构中羟基含量增加,多羟基(—OH)由于氢键缔合而形成宽峰; THEIC 谱图中 $1\,684\text{ cm}^{-1}$ 强而尖的峰与 HPICE 谱图中 $1\,683\text{ cm}^{-1}$ 的峰都是酰胺基中 C=O 基的吸收峰,而在 HPICE 谱图中 $1\,612\text{ cm}^{-1}$ 是酯基(O=C—O)中 C=O 基的吸收峰,说明 THEIC 与 AB_2 单体发生酯化反应,反应按预期设计路线进

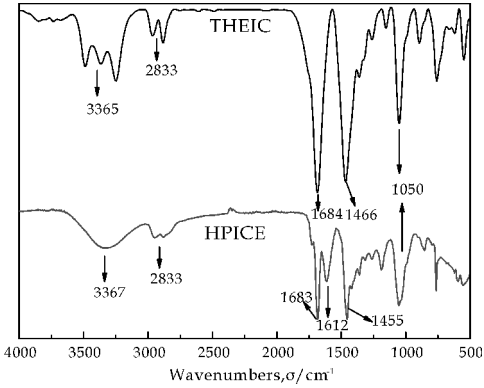


图 6 THEIC 和 HPICE 的红外谱图

行. 而且,THEIC 谱图中 $1\,466\text{ cm}^{-1}$ 强而尖的峰与 HPICE 谱图中的 $1\,455\text{ cm}^{-1}$ 相对应,都是酰胺基特征吸收峰, $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰是 C—N 键的特征峰,谱图中 $2\,883\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰是 C—H 的特征峰.

2.3.2 热重分析

图 7 是在氮气保护下,在 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下测得的 HPICE 的热失重曲线.

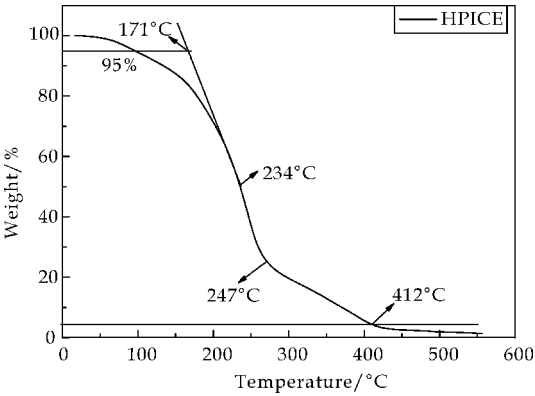


图 7 HPICE 的热重图

由图 7 可以看出,HPICE 的起始分解温度为 $171\text{ }^\circ\text{C}$,最大失重率的温度为 $234\text{ }^\circ\text{C}$,且在 $247\text{ }^\circ\text{C}$ 出现第二次失重,分解终止温度为 $412\text{ }^\circ\text{C}$,由此可以得出产物 HPICE 具有良好的热稳定性. 这是因为产物中不但具有热稳定性能良好的异氰脲酸酯键等,而且还具有高度支化的分子结构,聚合物末端大量极性的羟基可以使分子内部的氢键作用加强,热稳定性提高^[20]. 其中第一阶段的失重由酯基的降解所引起的,支化单元离解成小分子醇类、胺类、氨基丙酸酯类;第二阶段的失重主要是由异氰脲酸酯中脲键的断裂所引起的;最大失重率可能是氨基丙酸酯类继续离解成烷基、 CO_2 等所造成的^[21,22];在 $412\text{ }^\circ\text{C}$ 左右几乎全部分解,这主要是由于 HPICE 属于脂肪族物质,因此温度较高时都可以完全分解.

2.3.3 核磁分析

图8为HPICE与重水(D_2O)进行氢交换的核磁氢谱图(1H -NMR).

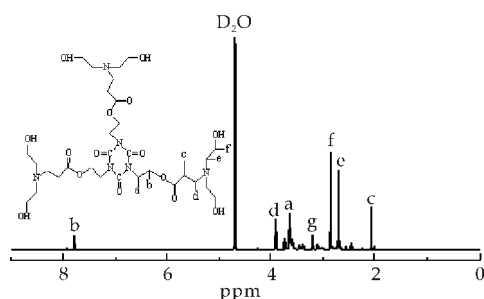


图8 HPICE的核磁氢谱图

由图8可知,谱图中的各峰位与HPICE结构中的各种不同环境的氢所对应.由图可以得出,在HPICE的核磁共振氢谱图中, $\delta=4.70$ 处为重水(D_2O)溶剂峰, $\delta=3.66$ 处的多重峰是HPICE结构中(a所示的位置)与脲基相连的亚甲基($-N-CO-N-CH_2-$)的质子峰; $\delta=7.79$ 处的三重峰是HPICE结构中(b所示的位置)与脲基相连的次甲基($-N-CO-N-CH_2-CH_2-$)的质子峰; $\delta=2.07$ 处的三重峰是HPICE结构中(c所示的位置)与酯基相连的亚甲基($-O-CO-CH_2-$)的质子峰; $\delta=3.92$ 处的三重峰是HPICE结构中(d所示的位置)与酯基相连的次甲基($-O-CO-CH_2-CH_2-$)的质子峰; $\delta=2.72$ 处的三重峰是HPICE结构中(e所示的位置)来自二乙醇胺中与N相连的亚甲基($N-CH_2-$)的质子峰; $\delta=2.87$ 处的多重峰是HPICE结构中(f所示的位置)来自二乙醇胺中与N相连的次甲基($N-CH_2-CH_2-$)的质子峰; $\delta=3.21$ 处的多重峰是HPICE结构中(g所示的位置)是单体中羟基上的H原子的质子峰.由此可以得出,AB₂单体与THEIC按照预期设计路线,通过酯交换反应制备出端羟基聚异氰脲酸酯-酯(HPICE).

3 结论

(1)通过DEA与MA反应合成AB₂单体,再通过引入中心核THEIC,在 t -PSA催化的条件下,利用“准一步法”合成端羟基超支化聚异氰脲酸酯-酯(HPICE).

(2)通过单因素和正交试验优化出HPICE的最佳合成条件:反应时间为4.5 h,反应温度为115 $^{\circ}C$,催化剂用量为1.5%, $n(AB_2):n(THEIC)$ 为3.25:1.

(3)通过FI-IR、 1H -NMR对产物结构进行了表征,结果表明,反应按预期设计路线进行;通过热分析法TG得出HPICE的起始分解温度为171 $^{\circ}C$,最大失重率的温度为234 $^{\circ}C$,终止分解温度为412 $^{\circ}C$,表明产物具有良好的热稳定性.

参考文献

- [1] Androulaki K, Chrissopoulou K, Prevosto D, et al. Dynamics of hyperbranched polymers under confinement: A dielectric relaxation study[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 23(7): 12 387-12 398.
- [2] Dunjic B, Tasic S, Bozic B, et al. Rheological properties of hydroxyl-terminated and end-capped aliphatic hyperbranched polyesters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(7): 41-45.
- [3] Zhou Q, Jie S, Li B G. Preparation of hydroxyl-terminated polybutadiene with high cis-1,4 content[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(46): 17 884-17 893.
- [4] Florian P, Jena K K, Allauddin S, et al. Preparation and characterization of waterborne hyperbranched polyurethane-urea and their hybrid coatings[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(10): 4 517-4 527.
- [5] 梅锦岗, 杨建军, 吴明元, 等. 超支化水性聚氨酯的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(6): 16-20.
- [6] De B, Gupta K, Mandal M, et al. Biodegradable hyperbranched epoxy from castor oil-based hyperbranched polyester polyol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 3(2): 445-453.
- [7] 韩文松. 紫外光固化超支化聚酯丙烯酸酯/二氧化硅杂化材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(12): 160-164.
- [8] Wiedemann T, Voit G, Tchernook A, et al. Monofunctional hyperbranched ethylene oligomers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(5): 2 078-2 085.
- [9] 单宁, 陈华林, 刘白玲, 等. 端羧基超支化聚酯的合成及阻垢性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1): 1-6.
- [10] Schull C, Nuhn L, Mangold C, et al. Linear-hyperbranched graft-copolymers via grafting-to strategy based on hyperbranched dendron analogues and reactive ester polymers[J]. Macromolecules, 2012, 45(15): 5 901-5 910.
- [11] Stumpe K, Eichhorn K J, Voit B. Characterisation of thin composite films from hyperbranched polyphenylene and thermolabile hyperbranched polycarbonate[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2008, 209(17): 1 787-1 796.

(下转第43页)

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0034-05

核桃壳动态吸附氨氮的影响因素及动力学研究

谢林花, 丁绍兰, 董凌霄, 马蕊婷

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用天然核桃壳作为反应柱载体对模拟废水中氨氮进行动态吸附实验. 考察了吸附时间、吸附柱沿程高度、进水流速和水样初始 pH 等因素对核桃壳载体反应柱吸附氨氮效果的影响. 结果表明,核桃壳载体反应柱对氨氮的去除率大于陶粒载体反应柱,氨氮去除率随载体装填高度增加显著. 进水样初始 pH 为 7.0,流速为 20.83 mL/min 时的氨氮去除率较高. Thomas 模型能较好地反映吸附过程特征. 从吸附穿透曲线中可见,吸附时间为 165 min 达到吸附穿透点,600 min 达到吸附衰竭点.

关键词:动态吸附; 核桃壳; 氨氮

中图分类号:X832 **文献标志码:** A

Study on influencing factors and kinetics of dynamic adsorption of ammonia nitrogen on walnut shell

XIE Lin-hua, DING Shao-lan, DONG Ling-xiao, MA Rui-ting

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

Abstract:Dynamic adsorption experiment of ammonia nitrogen in wastewater was carried out by using natural walnut shell as the carrier of the reaction column. The effects of adsorption time, the height of the adsorption column, the influent flow rate and the initial pH on the adsorption of ammonia nitrogen in the reaction column of walnut shell were investigated. The results show that the removal rate of ammonia nitrogen is much larger than that of the column, and the removal rate of ammonia nitrogen increases significantly with the increase of the loading height. The initial pH was 7, and the removal rate of ammonia nitrogen was higher when the flow rate was 20.83 mL/min. Thomas model can better reflect the characteristics of the adsorption process. From the adsorption breakthrough curve, the adsorption time was 165 min to reach the breakthrough point, and 600 min reached the point of exhaustion.

Key words:dynamic adsorption; walnut shell; ammonia nitrogen

* 收稿日期:2016-06-18

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1100); 陕西科技大学科研项目(ZX11-08)

作者简介:谢林花(1974—),女,陕西咸阳人,讲师,在读博士研究生,研究方向:废水生物处理

0 引言

我国是核桃生产大国,每年都产生大量的核桃壳废弃物,除少量作为农家燃料,其余绝大部分被丢弃,不仅造成资源的极大浪费且增加环境负担. 如何将其充分利用,使之资源化、高值化,成为当前科技工作者的主要任务. 纵观目前国内外学者对利用核桃壳处理废水方面的研究,主要集中在以下三个方面:一是制备活性炭用于水处理^[1,2];二是作为滤料处理油田污水^[3,4];三是直接或改性做吸附剂吸附处理某些重金属或染料等^[5-11].

氨氮是水相无机氮的主要形态,以非离子氨(NH₃)和离子铵(NH₄⁺)两种形式存在. 氨氮加快湖泊和河流的水体富营养化,也给生活和工业废水处理带来很大的困难. 近年来,许多国家对废物含氮排放标准提出了更高的要求,因此,发展经济的、可持续的废水除氮技术,降低废水中氮含量,引起了人们的广泛关注^[12,13].

利用核桃壳吸附去除废水氨氮,以废治废具有很好的经济和环境效益. 丁绍兰等^[14,15]分别用核桃壳和改性核桃壳,对废水中氨氮的进行吸附研究,考察了氨氮初始浓度、吸附时间等多种因素对氨氮吸附效果的影响. 结果表明:核桃壳和改性核桃壳对 NH₃-N 均有吸附效果. 同时该作者对改性核桃壳吸附氨氮机理进行了初步研究^[16],发现改性核桃壳对氨氮的吸附除物理吸附外,还存在氧化还原的作用,改性核桃壳是具有利用价值的生物质吸附剂.

以上研究都是基于静态条件下的研究,而对以核桃壳作载体,对氨氮废水在动态条件下吸附性能的研究还未见报道. 本研究尝试以天然核桃壳作反应柱载体,同时以陶粒作为对比,进行核桃壳柱动态吸附废水中氨氮的实验研究,明确核桃壳动态吸附对氨氮去除率的影响以及动力学研究,以期核桃壳作吸附剂提供一些数据支撑.

1 实验部分

1.1 实验材料和预处理

所用核桃壳类购自当地农贸市场,用自来水洗去杂质和灰尘,去瓢留壳后破碎,分别过筛,用蒸馏水清洗筛余物,除去浮于水中的残余和杂质,重复多次,将核壳(粒径 4~7 mm)用蒸馏水浸泡 24 h,经上述处理的核桃壳在 105 ℃ 烘干 2 h,冷却,然后装入样品袋备用.

陶粒购置与江西全兴化工填料公司,清洗、浸泡、烘干后备用.

1.2 实验方法和实验效果表征

氨氮的测定方法采用纳氏试剂分光光度法,并采用单因素变量法,考察各种因素对处理效果的影响. 吸附实验效果表征采用氨氮的去除率 D 来表征.

$$D = \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \times 100\%$$

(1)

式(1)中: C_0 是吸附前氨氮的浓度,mg/L; C_e 是吸附后氨氮的浓度,mg/L.

1.3 实验装置图及载体装填性质

实验室内自制两个反应柱,材质为有机玻璃的. 反应柱的内径为 85 mm,高 1.25 m,总容积为 6 L,有效容积为 5 L. 以自来水作为进水,分别加入核桃壳和陶粒作为反应柱载体,装置如图 1 所示. 装填载体高度为 60 cm. 测定核桃壳的堆积密度、空隙率等基本性质. 反应柱进水连接蠕动泵,调节入水流速. 整个装置底部进水,顶部出水.

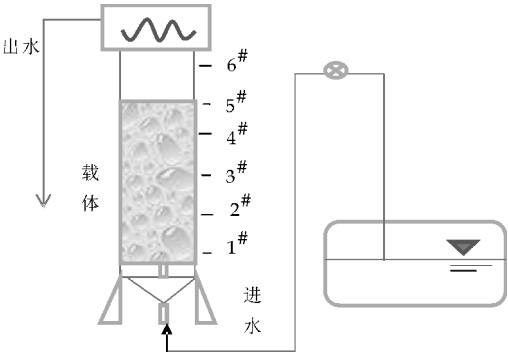


图 1 实验装置示意图

1.4 实验仪器与试剂

(1) 仪器:紫外-可见分光光度计(UV2310II)、pH 计(PHS-2F 型)、蠕动泵(BT100-2J).

(2) 试剂:硫酸银(AR)、硫酸汞(AR)、硫酸(AR)、重铬酸钾(AR)、硫酸亚铁铵(AR)、七水合硫酸亚铁(AR)、氯化铵(AR)、氢氧化钠(AR)、碘化钾(AR)、碘化汞(AR)、酒石酸钾钠(AR).

2 结果与讨论

2.1 反应柱装填载体的基本性质

核桃壳和陶粒的基本性质如表 1 所示.

表 1 核桃壳和陶粒基本性质

载体	堆积密度 /(g/cm ³)	堆积空隙 率/%	粒径 /mm	装填质量 /g	装填高度 /cm
核桃壳	0.38	34.88	4~7	1 446	50
陶粒	0.89	37.32	4~6	3 815	50

2.2 吸附时间对氨氮去除率的影响

从反应柱底部通入 70 mg/L 的模拟氨氮废水,进行动态吸附实验,每 0.5 h 取一次样进行分析,测试出水中氨氮浓度的影响.实验结果如图 2 所示.

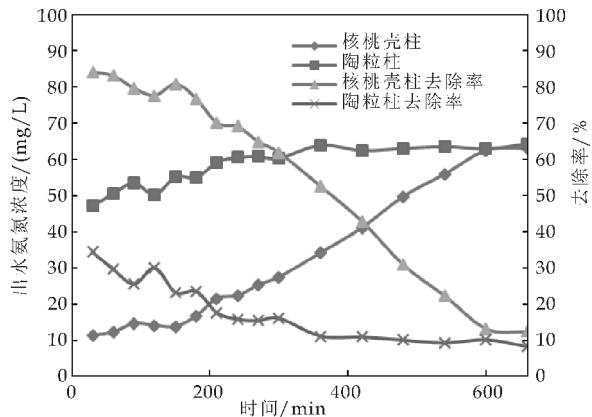


图 2 吸附时间对出水氨氮浓度和去除率的影响

由图 2 可见,在最初吸附的 60 min 内,核桃壳柱和陶粒柱对氨氮的最大吸附量可达 60.48 mg/L,陶粒的最大吸附量为 24.70 mg/L,去除率达到最高,分别为 84.17%和 34.3%.核桃壳对氨氮的去除率远远大于陶粒的.随着吸附时间的增加,核桃壳柱和陶粒柱对氨氮的吸附量均持续减小,去除率逐渐降低,并稳定在 20%内.原因是核桃壳为短片状,层层堆积,较球形陶粒更能吸附截留氨氮,因此在初期很短的时间内氨氮吸附量达到很高.0~180 min 内,核桃壳对氨氮去除率稳定在 76%~84%之间.随后,核桃壳表面吸附位点减少,出水氨氮浓度越来越高,吸附量逐步降低,去除率下降.

2.3 水样初始 pH 对吸附效果的影响

将氨氮浓度 70 mg/L 的模拟废水通入吸附柱,调节进水的初始 pH 分别为 4、6、6.5、7.0、7.5、8.0、8.5、9、11 后,进行动态吸附,测定氨氮去除率,明确水样初始 pH 对氨氮吸附的影响.实验结果如图 3 所示.

由于是连续进水,核桃壳吸附氨氮趋于饱和,因此,改变进水 pH,载体的氨氮去除率变化微小.尽管如此,仍由图 3 可见,随着 pH 的增大,核桃壳和陶粒对氨氮的去除率呈先上升后下降的趋势,且 pH 对核桃壳的影响大于陶粒.当模拟水样初始 pH 为 7.0 时,核桃壳和陶粒的氨氮去除率均为最大,分别为 17%和 15%,当 pH 为 4.0 时,核桃壳对氨氮的去除率几乎为 0,由此可见水样的初始 pH 对氨氮的吸附有非常大的影响.这是因为 pH

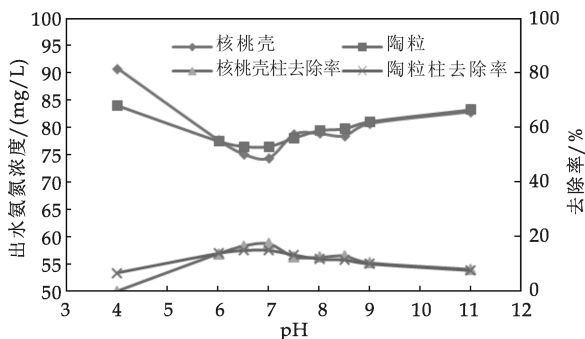


图 3 初始 pH 对出水氨氮浓度和去除率的影响

不仅对水样中 NH_4^+ 的存在状态有影响,而且对核桃壳吸附剂上的吸附位点也有影响.可能是由于当 pH 较低或较高时,水样中 H^+ 与 OH^- 的浓度和活性较高,与 NH_4^+ 之间存在吸附竞争,导致 NH_4^+ 吸附量较低.综合考虑,pH 为 7.0 时,氨氮去除率最大,吸附效果最好.

2.4 吸附流速对吸附效果的影响

调节水样的 pH 为 7、进水氨氮浓度为 70 mg/L,加入吸附柱,吸附流速分别为 6.94、8.33、10.41、13.88、20.83 和 27.77 mL/min 分析出水中氨氮的去除率,得到流速对载体去除氨氮的效果.实验结果如图 4 所示.

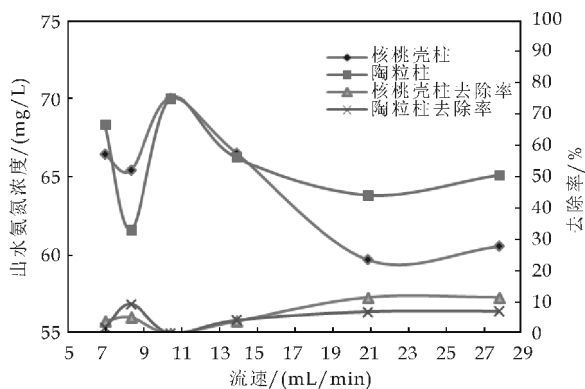


图 4 吸附流速对出水氨氮浓度和去除率的影响

由图 4 可知,给定流速对氨氮去除率有影响,但核桃壳柱和陶粒柱去除率均在 20%以下.流速对氨氮吸附的影响过程可分为两个阶段,第一阶段为低流速阶段,氨氮的去除率表现为先增加后减少.流速对氨氮去除率的影响:核桃壳柱<陶粒柱;第二阶段为快流速阶段,氨氮去除率总体表现为缓慢上升并稳定,流速对氨氮去除率的影响:核桃壳柱>陶粒柱.可能因为吸附流速小,动态吸附进行的慢,有利于大比表面积的球形陶粒吸附剂与氨氮接触充分,吸附更完全;吸附流速越快,水流冲刷加

剧,不规则的扁平的核桃壳载体对氨氮的附着力更强,不易脱附,因而核桃壳柱的氨氮去除率强于陶粒柱的。

2.5 反应柱高度对吸附效果的影响

进水氨氮浓度为 70 mg/L,调节吸附流速、水样的初始 pH,沿反应柱不同高度取水样,测定氨氮的去除率,明确反应柱不同高度对氨氮吸附的影响。实验结果如图 5 所示。

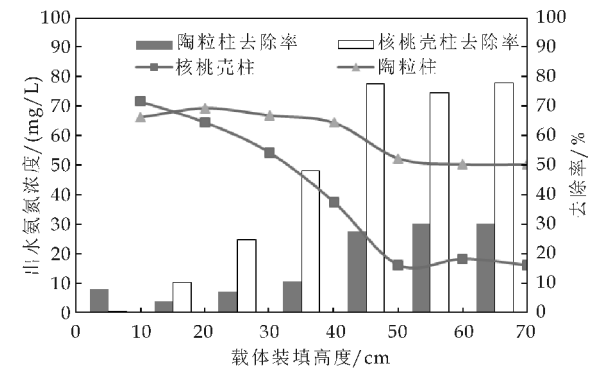


图 5 氨氮去除率沿程变化

由图 5 可知,从反应器底部开始,随着吸附柱高度的增加,氨氮去除率沿程逐渐增加。核桃壳柱对氨氮去除率除吸附柱最底层外,均显著优于陶粒柱的。当吸附高度大于 50 cm 时,载体对氨氮的去除率几乎不变,这是由于吸附柱内吸附剂的填充高度为 50 cm。综合考虑,吸附剂对氨氮的吸附量随反应柱高度的增加而明显增加,核桃壳对氨氮的吸附量远远大于陶粒,载体装填高度为 50 cm 时,核桃壳柱对氨氮去除率达到 77.56%,陶粒柱对氨氮去除率为 27.31%。

2.6 吸附穿透曲线

吸附穿透曲线是评价动态吸附操作过程的主要方法之一。该曲线反映了流动相与固定相之间的吸附平衡关系、吸附动力学及传质机理,是吸附过程设计和操作的主要依据^[17]。

穿透曲线的穿透点取固定床出水中吸附质的质量浓度超过相关限制标准或为初始质量浓度的某一值时的点^[18],本研究中以出水浓度允许达到最大值 15 mg/L(《污水综合排放标准》(GB8978-1996)允许的氨氮最大检出浓度)时所在的点 A 作为吸附穿透点,以出水氨氮浓度达到进水氨氮浓度 89%的点 B 作为吸附衰竭点。核桃壳的动态吸附活性穿透曲线如图 6 所示。

由图 6 可以看出,由于核桃壳表面粗糙,孔隙多,具有一定的吸附能力,所以在反应器运行初期,大部分氨氮被吸附,出水中只有极少的氨氮存在。

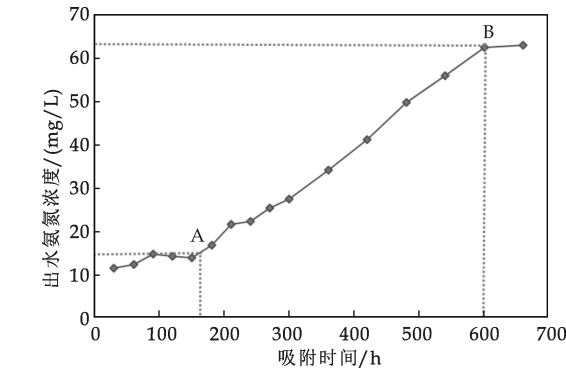


图 6 核桃壳的动态吸附穿透曲线

随着吸附时间的不断延长,核桃壳下层区吸附容量逐渐趋于饱和而不能再起吸附作用。随后吸附区逐步上移,出水氨氮浓度逐渐增大;当吸附区上移至核桃壳吸附柱顶部时,出水氨氮浓度为进水氨氮浓度的 89%。经计算分析可知:吸附 165 min 时达到 15 mg/L,到达穿透点;吸附至 600 min 时,出水氨氮浓度达到进水氨氮浓度的 89%(即 62.38 mg/L),柱吸附衰竭。

2.7 Thomas 模型线性拟合

Thomas 吸附动力学模型通常用来描述吸附柱的动态吸附曲线。模型如下^[18]:

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_T(q_0 m - c_0 V)/\theta]} \quad (2)$$

式(2)中: K_T 是 Thomas 速率常数, mL/(min · mg); q_0 是平衡时单位质量吸附剂吸附吸附质的量, mg/g; m 是吸附柱中吸附剂的质量, g; V 是流出体积, mL; θ 是水样流出速率, L/min; C_0 是吸附质的初始浓度, mg/L; C_e 是吸附质的流出浓度, mg/L。

公式修正如下:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{K_T}{\theta} q_0 m - \frac{K_T}{\theta} V C_0 \quad (3)$$

因 $V = \theta t$, 得到公式(4)

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{K_T}{\theta} q_0 m - K_T C_0 t \quad (4)$$

以 $\ln(C_0/C_e - 1)$ 对 t 作图,如图 7 所示,从斜率和截距以及公式(4)可以计算得到饱和吸附容量 q_0 和吸附速率常数 K_T 。

由图 7 可知,拟合系数 $R^2 = 0.9769$,由此可见本研究的实验数据与 Thomas 吸附动力学模型较好地拟合。由斜率和截距,以及核桃壳的装填量和流速计算出核桃壳作为载体对氨氮的吸附容量 $q_0 = 16.69$ mg/g,吸附速率常数 $K_T = 1.87 \times 10^{-3}$ 。

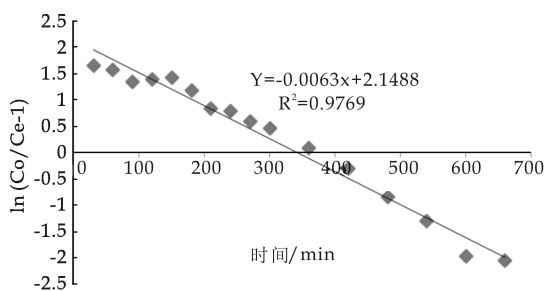


图 7 Thomas 模型线性拟合

3 结论

(1)核桃壳载体动态吸附氨氮,氨氮的去除率远远大于陶粒载体的,动态吸附 60 min 内氨氮去除效果最佳,去除率分别为 84.17% 和 34.3%。氨氮去除率随载体装填高度增加明显。

(2)pH 对核桃壳载体和陶粒载体去除氨氮均有影响,但 pH 对核桃壳吸附氨氮影响大于陶粒的,pH 为 7 时两者的氨氮去除率都最高。

(3)流速对核桃壳和陶粒载体氨氮去除率有影响。低流速阶段,流速对氨氮去除率的影响:核桃壳柱<陶粒柱;快速阶段流速对氨氮去除率的影响:核桃壳柱>陶粒柱。

(4)吸附穿透曲线,吸附时间为 165 min 时达到吸附穿透点,600 min 达到吸附衰竭点。

(5)吸附过程符合 Thomas 吸附动力学模型。

核桃壳来源丰富、廉价易得,因而用其处理氨氮废水成本较低,并且在核桃壳吸附氨氮饱和后可直接加工成氮肥,被微生物分解,无需考虑再生及二次污染问题,因此推广前景广阔。

参考文献

- [1] Srinivasana, Viraraghavan T. Removal of oil by walnut shell media[J]. Bio. Resource Technol. 2008, 99 (17): 8 217-8 220.
- [2] 张逢玉,姜安玺,张 雷,等. 低压稳流核桃壳过滤器的开发及在油田废水处理中的应用[J]. 现代化工, 2007, 27 (1): 53-56.
- [3] 李 梁,李 芬,杨光辉,等. 核桃壳制备碳质吸附剂及脱除 H_2S 的研究[J]. 黑龙江大学学报(自然科学版), 2015, 32(1): 95-100.

- [4] 王力臻,闻红丽,孙淑敏,等. 以核桃壳为碳源微波加热制备介孔活性炭[J]. 功能材料, 2014, 45 (18): 18 144-18 147, 18 152.
- [5] 鲁秀国,黄燕梅,曹禹楠. 氨基改性核桃壳对废水中 Cr(VI) 的静态吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2014, 30(6): 491-498.
- [6] 鲁秀国,党晓芳,鄢培培,等. 核桃壳对废水中 Ni^{2+} 的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2014, 30(1): 49-56.
- [7] 鲁秀国,鄢培培,党晓芳. 核桃壳对模拟废水中 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(1): 1-4.
- [8] 何元渊,祁彩菊,仲万军,等. 核桃壳负载纳米零价铁吸附废水中 Pb^{2+} [J]. 精细化工, 2014, 31(4): 80-85.
- [9] Ding D, Zhao Y, Yang S, et al. Adsorption of cesium from aqueous solution using agricultural residue-Walnut shell: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies [J]. Water Research, 2013, 47(7): 2 563-2 571.
- [10] Dahri M K, Kooh M R R, Lim L B L. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium kinetics thermodynamic and regeneration studies[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, 2(3): 1 434-1 444.
- [11] Xie R, Wang H, Chen Y, et al. Walnut shell-based activated carbon with excellent copper(II) adsorption and lower chromium(VI) removal prepared by acid-base modification[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2013, 32(3): 688-696.
- [12] Mulder A, Graaf Van De, Robertson L A, et al. Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor[J]. FEMS Microbiol Ecol, 1999, 16 (3): 177-184.
- [13] Slikers A O, Derwort N, Campos Gomez J L, et al. Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor[J]. Water Research, 2002, 36(10): 2 475-2 482.
- [14] 丁绍兰,齐泽宁,谢林花. 核桃壳吸附废水氨氮的动力学影响因素研究[J]. 环境工程学报, 2016, 10(2): 242-247.
- [15] 屈振宇,丁绍兰,李苗苗,等. 改性核桃壳处理模拟制革废水中氨氮[J]. 中国皮革, 2011, 40(1): 17-19.
- [16] 丁绍兰,屈振宇,杨 鹏. 改性核桃壳吸附废水中氨氮的机理研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12): 277-281.
- [17] 叶振华. 化工吸附分离过程[M]. 北京: 中国化学工业出版社, 1992: 45-46.
- [18] 近藤精一,石川达雄. 吸附科学[M]. 北京: 中国化学工业出版社, 2005: 70-71.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0039-05

多孔污泥炭吸附剂的制备及其表征

王家宏, 何登吉

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以城市污水处理厂的脱水污泥为原料,经过化学活化,高温碳化,氢氟酸浸泡,制备多孔污泥炭.通过实验确定了多孔污泥炭的最佳制备条件:固液比为 1:2,碳化温度为 400 ℃,碳化时间为 60 min.在此实验条件下制备的多孔污泥炭的碘值为 682.99 mg/g,各因素对制备的多孔污泥炭的碘值影响大小顺序依次为:碳化温度>固液比>碳化时间.综合扫描电镜观察和比表面积测定的结果可以得知,氢氟酸浸泡去除了污泥炭中的灰分,制得的多孔污泥炭微孔更加丰富,比表面积为 194.72 m²/g,平均孔径为 4.25 nm,孔容积为 0.196 5 cm³/g.

关键词:脱水污泥; 制备; 多孔污泥炭; 表征
中图分类号:TQ424.2 **文献标志码:**A

Study on preparation of porous sludge carbon-based adsorbent and its characterization

WANG Jia-hong, HE Deng-ji

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

Abstract:The porous sludge carbon (PSC) was prepared from dewatered sludge of urban sewage treatment through chemical activation,the high temperature carbonization,hydrofluoric acid soaking. It was found that the optimum preparation conditions were ascertained;the ratio of activation reagent to sludge was 2:1,the carbonation temperature was 400 ℃ and the carbonation time was 60 min. On this condition, the iodine value of the PSC was 682.99 mg/g. The effect of various factors on the iodine value of porous carbon sludge was in the order of carbonized temperature>solid liquid ratio>carbonization time. The characterized results from SEM and surface area showed that the ash components in the sludge carbon were removed after hydrofluoric acid soaking,which made the micropore of PSC richer, and the specific surface area,average pore diameter and pore volume of PSC were 194.72 m²/g,4.25 nm and 0.196 5 cm³/g,respectively.

Key words:dewatered sludge; preparation; porous sludge carbon; characterization

* 收稿日期:2016-07-11
基金项目:国家自然科学基金项目(21107065); 陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2013K13-01-07); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1095)
作者简介:王家宏(1979—),男,河南信阳人,副教授,博士,研究方向:环境功能材料

0 引言

污泥是废水处理过程的副产品,包括筛余物、沉泥、浮渣和剩余污泥等。污泥体积约占处理水量的 0.3%~0.5%左右,如果废水进行深度处理,污泥量还可能增加 0.5~1 倍。随着工业用水和生活用水的增多,废水和污水的量也逐渐增大,所产生的污泥量也逐渐增大。污泥中含有大量有害物质,包括重金属、细菌、病原体等,如处理不当,可能会对环境造成较大的影响。因此必须根据污泥的特点,选择合适的处置方法,实现减量化、稳定化、无害化^[1-3]。目前污泥处置方式主要有三种:填埋、土地利用、焚烧,但是传统的处置方式都存着一定的限制因素,如填埋的填坑中含有各种有毒有害物质,经雨水的浸蚀和渗漏作用会污染土壤环境和水环境;污泥用于土地利用时,其中的有毒有害物也可能对土壤或水体造成二次污染;污泥的燃烧需要对尾气进行处理,增加了处置成本,致使其处置成本为其他处置方式成本的 2~4 倍^[4-8]。因此,寻找低成本的污泥处理新技术,就成了各国研究者关心的热点问题^[9-14]。

本研究以城市污水处理厂的脱水污泥为原料,采用化学活化,高温碳化,再用氢氟酸浸泡去除无机灰分,来制备多孔污泥炭。通过正交试验和单因素实验探究活化剂的量、烧制时间、炭化温度等对吸附剂吸附特性的影响,以期对脱水污泥的资源化提供技术参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

以城市污水处理厂的脱水污泥(西安市某污水处理厂)为原料,经过化学活化,高温碳化,氢氟酸浸泡,制备多孔污泥炭;氢氟酸,天津市福晨化学试剂有限公司,其它试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 多孔污泥炭的制备

将脱水污泥在 105 ℃ 条件下干燥 24 h,研磨,过 60 目筛,与一定浓度的 ZnCl_2 溶液均匀混合,活化 24 h,再将其干燥,磨碎,装入瓷舟,放入管式电阻炉中升温炭化,维持一定时间。炭化过程中通 N_2 (80 mL/min),升温速率控制在 10 ℃/min。将炭化所得的污泥炭在 80 ℃ 的热水浴中浸泡 2 h,去离子水冲洗去除残留的 ZnCl_2 ,干燥至恒重,用 2 M HF 溶液浸泡 12 h,离心,收集上清液留待下一步

实验使用,将沉淀洗至中性,干燥即得多孔污泥炭。

1.2.2 多孔污泥炭的表征

通过扫描电镜(S-3400N)对样品的表面形态进行观察,通过比表面积测定仪(ASAP2200)对多孔污泥炭的孔径分布和比表面积进行测定。以分析此吸附剂的化学组成及结构特点。

1.2.3 吸附性能测定

碘吸附值的测定是表征活性炭材料的一种重要手段,污泥多孔炭的碘值测定可参照中华人民共和国国家标准 GB/T 12496.8-1999《木质活性炭试验方法-碘吸附值的测定》。具体步骤为:称取干燥试样 0.5 g(称准至 0.4 mg),放入干燥的 100 mL 碘量瓶中,准确加入(1+9)盐酸 100 mL,使试样湿润,放在电炉上加热至沸,微沸(30±2)S,冷却至室温后,加入 50.0 mL 的 0.1 mol/L 碘标准溶液。立即塞好瓶盖,振荡 15 min,迅速过滤到干燥烧杯中。然后,用移液管吸取 100 mL 滤液,放入 250 mL 碘量瓶中,加入 100 mL 水,用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液进行滴定,在溶液呈淡黄色时,加 2 mL 淀粉指示液,继续滴定使溶液变成无色,记录下使用的硫代硫酸钠体积。按式(1)计算试样的碘吸附值。

$$A = \frac{5(10c_1 - 1.2c_2V_2) \times 127}{m} \times D \quad (1)$$

式(1)中:A 为试样的碘吸附值,mg/g; c_1 为碘标准溶液的浓度, mol/L; c_2 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L; V_2 为硫代硫酸钠溶液消耗的量, mL; m 为污泥活性炭试样质量, g;127 为碘的摩尔质量, g/mol; D 为校正系数。

2 结果与讨论

2.1 单因素对污泥炭碘值的影响

2.1.1 炭化温度对污泥炭碘值的影响

在固液比为 1:2,炭化时间为 60 min 条件下,探究炭化温度对污泥炭和去除灰分的多孔污泥炭性能的影响,选取碘吸附值为衡量指标,在 300 ℃~700 ℃之间设定 5 个温度梯度。实验结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着温度的升高污泥炭和多孔污泥炭的碘值,呈现出先增加后降低的趋势,都在 400 ℃时到达峰值。这是因为在温度低于 400 ℃时,随着温度的升高,污泥中的有机成分分解就越充分,这样就会转化为更多的碳,进而形成更多的微孔。当温度高于 400 ℃时,随着温度的升高,氯化锌的蒸汽压升高,在同样时间持续高温炭化过程中,活化剂的损失量就会随温度的升高而增

加,导致最终起作用的氯化锌相对减少.另外,随着温度的升高,污泥中的有机成分会发生更彻底的分解,导致最终生成的污泥炭中的固定碳含量降低,进而使其吸附性能降低.从图 1 还可以看出相同条件下制备多孔污泥炭的碘值高于污泥炭的碘值,说明 HF 浸泡提高了污泥炭的吸附性能,两者碘值的峰值都在 400 ℃.

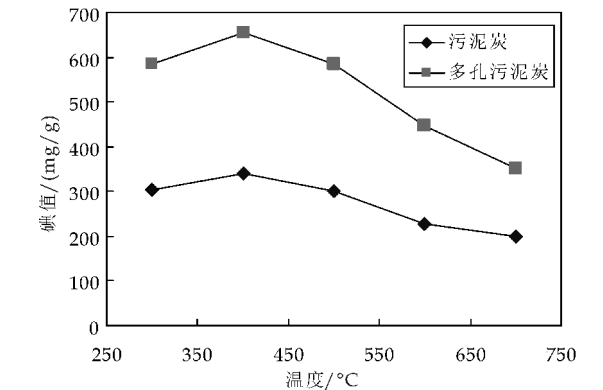


图 1 碳化温度对污泥炭和多孔污泥炭碘值的影响

2.1.2 活化剂用量对污泥炭碘值的影响

在碳化温度为 400 ℃,碳化时间为 60 min 条件下,探究活化剂用量对污泥炭和去除灰分的多孔污泥炭性能的影响.选取碘吸附值为衡量指标,设置活化剂与干污泥的质量比分别为 1、1.5、2、2.5 和 3,5 个比例梯度.实验结果如图 2 所示.本研究选用质量分数为 30% 的氯化锌作为活化剂,其主要作用是:在浸泡活化过程中使污泥脱水、润胀,在热解炭化过程中防止产生焦油;另外,在污泥炭化过程中,氯化锌能催化污泥中的纤维成分脱水,促进纤维素降解,提高污泥炭的碳转化率,增加微孔结构^[15].由于脱水污泥中的碳含量较低,正如图 2 所示,活化剂的用量对污泥炭和多孔污泥炭的碘值影响较小.但是,氯化锌的比例过大,会导致在洗涤材料时,氯化锌去除不干净,造成堵塞污泥炭的微孔结构.

2.1.3 炭化时间对污泥炭碘值的影响

在固液比为 1 : 2,碳化温度为 400 ℃条件下,探究炭化时间对污泥炭和去除灰分的多孔污泥炭性能的影响.选取碘吸附值为衡量指标,设置 30、60、90、120、180 min 五个时间梯度.实验结果如图 3 所示.由图 3 可知,炭化时间过短或过长污泥炭和多孔污泥炭的碘值都不高,在炭化时间为 60 min 时两种污泥炭的碘值最高,分别为 382.53 mg/g 和 682.99 mg/g.因为炭化时间过短,污泥没有充分热解,碳的转化率低,不能形成丰富的微孔

结构;炭化时间过长,会造成污泥中碳的损失,还会使已形成的微孔烧结,导致吸附性能下降.

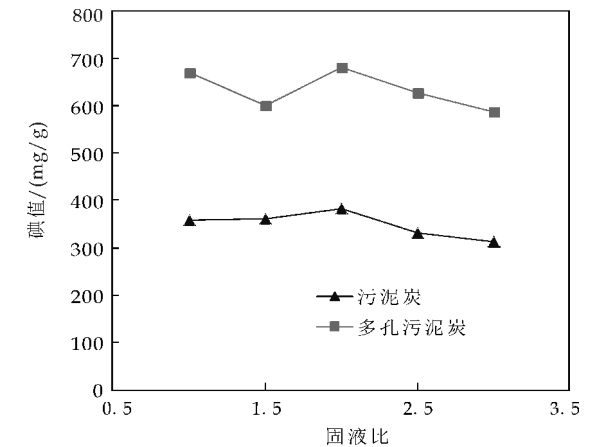


图 2 活化剂对污泥炭和多孔污泥炭碘值的影响

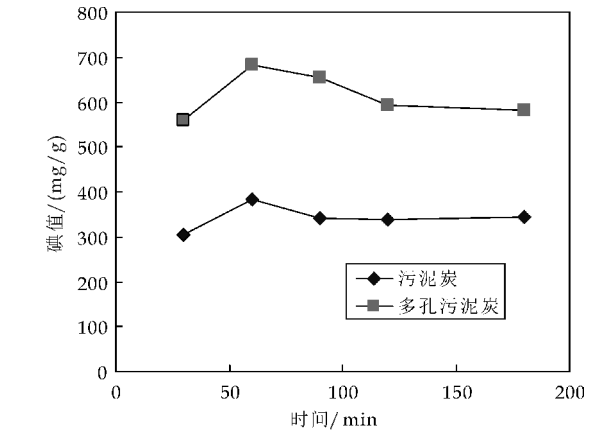


图 3 炭化时间对污泥炭和多孔污泥炭碘值的影响

2.2 正交试验探究最佳制备条件

正交试验在多因素、多水平的实验中具有高效、快速的特点,能够综合反映各因素对实验结果的影响.在单因素分析的基础上,本研究采用 L₉ (3⁴) 正交试验,探究固液比(D)、炭化温度(T)、炭化时间(t)三个因素对多孔污泥炭性能的影响.选择碘值大小作为衡量指标,确定最佳制备条件.正交试验因素水平列于表 1 中.

表 1 制备多孔污泥炭正交试验因素水平表			
水平	D(1 : X)	T/℃	t/min
1	1	400	60
2	2	500	90
3	2.5	600	120

正交试验结果如表 2 所示.由分析结果可知,对于多孔污泥来说,各个因素的三个水平中 K 值最大的依次为:K₂(D)、K₁(T)、K₁(t),污泥炭的实验结果与多孔污泥炭相同,因此两种材料最佳制备条件组合为 D₂T₁t₁,即最佳条件确定为:固液比为

1 : 2, 碳化温度为 400 ℃, 碳化时间为 60 min, 与单因素实验的结果相吻合. 在此试验条件下制备的污泥炭的碘值为 382. 53 mg/g, 所制备的多孔污泥炭的碘值为 682. 99 mg/g. 然而, 各因素对制备两种材料的碘值影响大小顺序并不完全相同, 各因素对污泥炭碘值影响的大小顺序依次为: 炭化温度(T) > 炭化时间(t) > 固液比(D), 而各因素对多孔污泥炭碘值影响的大小顺序依次为: 炭化温度(T) > 固液比(D) > 炭化时间(t), 从表中的数据也可以看出, 两种材料碳化温度对应的极差值都远大于其它两种因素所对应的极差值, 说明炭化温度是在制备过程中影响两种材料性能关键因素. 另外, 纵向对比表中数据可以发现, 在相同条件下制得的多孔污泥炭的碘值都大于污泥炭的碘值, 说明氢氟酸处理后制得的多孔污泥炭吸附能力更强.

表 2 正交试验结果

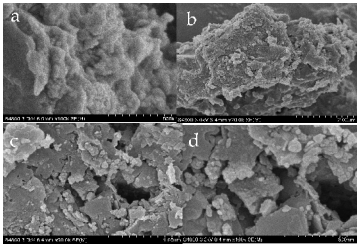
序号	$D(1 : X)$	$T/^\circ\text{C}$	t/min	$I_1/(\text{mg/g})$	$I_2/(\text{mg/g})$
1	1	400	60	670. 39	359. 12
2	1	500	90	560. 03	284. 66
3	1	600	120	363. 71	201. 04
4	2	400	90	654. 09	341. 99
5	2	500	120	514. 36	287. 64
6	2	600	60	440. 19	239. 77
7	2. 5	400	120	621. 41	338. 75
8	2. 5	500	60	496. 48	274. 09
9	2. 5	600	90	376. 36	219. 60
K_{11}	531. 38	648. 63	535. 69		
K_{12}	536. 21	523. 62	530. 16		
K_{13}	498. 08	393. 42	499. 83		
R_1	38. 13	255. 21	35. 86		
K_{21}	281. 61	346. 62	290. 99		
K_{22}	289. 80	282. 13	282. 08		
K_{23}	277. 48	220. 14	275. 81		
R_2	12. 32	126. 48	15. 18		

注: D 为固液比; T 为碳化温度; t 为炭化时间; I_1 为多孔污泥炭碘值; I_2 为污泥炭碘值; K_{ij} 为多孔污泥炭该因素同一水平的平均碘值; R_1 为多孔污泥炭的极差; K_{2i} 为污泥炭该因素同一水平的平均碘值; R_2 为污泥炭的极差.

2. 3 材料的表征

2. 3. 1 表面形态观察

通过扫描电镜对污泥、污泥炭和多孔污泥炭的表面进行观察, 对比不同处理对材料的结构产生的影响. 由图 4 可以看出, 污泥的表面比较光滑, 几乎没有缝隙和微孔; 污泥炭的表面比较粗糙, 有大量缝隙和少量微孔, 这是污泥经化学活化, 高温热解过程, 污泥中的有机物挥发形成的; 经氢氟酸处理后, 多孔污泥炭表面出现大量不同形状的孔隙, 这是由于污泥炭中的硅酸盐等灰分成分充当了天然模板, 经氢氟酸浸泡后, 其中的部分灰分溶解, 形成更加丰富的孔结构.



(a) 污泥 (b) 污泥炭 (c)、(d) 多孔污泥炭
图 4 污泥、污泥炭和多孔污泥炭的表面形态

2. 3. 2 比表面积及孔径分布

从图 5 可以看出, 在相同的压力下多孔污泥炭对氮气的吸附容量高于污泥炭的, 说明多孔污泥炭的孔结构更发达, 表明氢氟酸浸泡去除灰分后, 丰富了污泥炭的孔结构; 图 6 中, 污泥炭和多孔污泥炭在 2~5 nm 范围内都有峰, 但是多孔污泥炭多了一个 5~60 nm 的宽峰, 说明经过氢氟酸浸泡, 污泥炭中的灰分溶解使得原来的微孔连通形成了孔径更大的孔^[16].

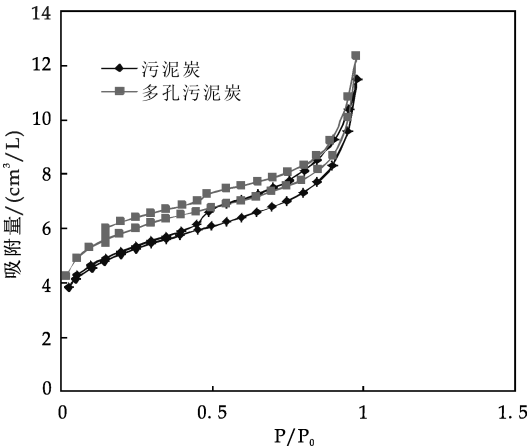


图 5 污泥炭和多孔污泥炭的氮气吸附/脱附曲线

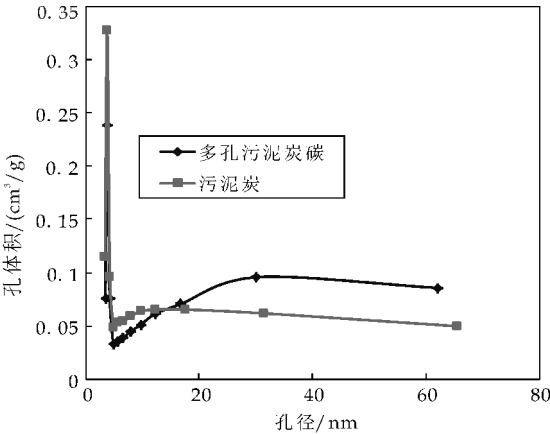


图 6 污泥炭和多孔污泥炭的孔径分布

3 结论

(1)氢氟酸处理污泥炭能够改善其各项性能.通过单因素实验和正交试验的方法,研究了污泥活性炭的制备.在单因素试验中,碳化温度,固液比,碳化时间是制备污泥活性炭的重要因素.正交试验中各因素对多孔污泥炭的碘值影响大小顺序依次为:碳化温度>固液比>碳化时间,最终确定最佳制备条件固液比为 1:2,碳化温度为 400 ℃,碳化时间为 60 min.

(2)最佳条件下制得的多孔污泥炭的碘值为 682.99 mg/g,BET 表面积为 194.72 m²/g,总孔容积为 0.196 5 cm³/g,平均孔径为 4.25 nm.

参考文献

[1] 张光明,张信芳,张盼月.城市污泥资源化技术进展[M].北京:化学工业出版社,2006:32-41.
[2] 赵庆祥.污泥资源化技术[M].北京:化学工业出版社,2002:16-21.
[3] 史昕龙,陈绍伟.城市污水污泥的处置与利用[J].环境保护,2001(3):45-46.
[4] 刘健.废水污染源在线监控系统理论与实践[M].郑州:黄河水利出版社,2007.
[5] 张增强,殷宪强.污泥土地利用对环境的影响[J].农业环境科学学报,2004,23(6):1 182-1 187.

[6] 罗景阳,冯雷雨,陈银广.泥中典型新兴有机污染物的污染现状及对污泥土地利用的影响[J].化工进展,2012,31(8):1 820-1 827.
[7] 李小玲,李巧巧,杨帆.持久性环境污染物 PFOA 和 PFOS 的污染状况及毒理学研究进展[J].按摩与康复医学,2011(17):60.
[8] 潘碌亭,王键,束玉宝,等.污泥减量化与资源化研究进展[J].环境污染与防治,2008,30(4):72-76.
[9] 陈涛,孙水裕,刘敬勇,等.城市污水污泥焚烧二次污染物控制研究进展[J].化工进展,2010,29(1):157-162.
[10] 朱石清,尹炳奎,朱南文,等.污泥改性活性炭技术及其应用进展[J].中国给水排水,2006,22(24):19-22.
[11] 王学魁,赵斌,张爱群,等.城市污水处理厂污泥处置的现状 & 研究进展[J].天津科技大学学报,2015,30(4):1-7.
[12] 安顺乐,杨义飞.浅谈我国剩余污泥处理处置的研究进展[J].能源环境保护,2013,27(2):14-18.
[13] 文丰玉,唐植成.剩余污泥处理处置技术及展望[J].绿色科技,2012(2):138-140.
[14] 祁振.污水剩余污泥的处理及其合理化利用[J].广东化工,2013,40(3):118-119.
[15] 陶冬民,孟冠华,欧成慧,等.污泥活性炭的制备及其在焦化废水中的应用[J].安徽工业大学学报,2009,26(3):267-270.
[16] Zou Jinlong,Dai Ying,Wang Xue,et al. Structure and adsorption properties of sewage sludge-derived carbon with removal of inorganic impurities and high porosity[J]. Bioresource Technology,2013,142:209-217.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 33 页)

[12] 孙宁,冯春云,陈婵,等. UV 固化超支化聚氨酯丙烯酸酯的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2015,31(2):22-26.
[13] Pergal M V,Džunuzović J V,Poreba R,et al. Microstructure and properties of poly (urethane-siloxane) s based on hyperbranched polyester of the fourth pseudo generation [J]. Progress in Organic Coatings,2013,76(4):743-756.
[14] 张晓辉,杨建军,吴庆云,等. 有机氟改性超支化水性聚氨酯的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2015,31(10):17-21.
[15] Lu D D,Yang L Q,Shi X L,et al. Synthesis and characterization of amphiphilic biodegradable hyperbranched-linear-hyperbranched copolymers based on PEG, PLA, and BHP[J]. International Journal of Polymeric Materials,2012,61(5):384-394.
[16] 余志强. 多功能超支化聚酰胺-胺的合成及应用[D]. 合

肥:中国科学技术大学,2013.
[17] 刘青. PH 响应性超支化聚合物的合成及其生物应用[D]. 合肥:中国科学技术大学,2014.
[18] GB/T 12008-2009,羟值的测定[S].
[19] GB/T 12008-2010,黏度的测定[S].
[20] 孙宁,陈婵,冯春云,等. 热重-傅立叶变换红外光谱联用法研究超支化聚氨酯/丙烯酸酯的热性能及热分解机理[J]. 分析测试学报,2015,34(8):887-893.
[21] 任龙芳,郭子东,王学川. PAMAM 型树枝状水性聚氨酯的合成及表征[J]. 功能材料,2015,46(1):1 061-1 065.
[22] Kantheti S,Narayan R,Raju K V. Click chemistry engineered hyperbranched polyurethane-urea for functional coating applications[J]. Industrial& Engineer-ring Chemistry Research,2014,53(20):8 357-8 365.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0044-06

造纸废水特征有机污染物对活性污泥微生物活性的影响

王 森¹, 张 丹¹, 王学川¹, 张安龙¹, 王建华²

(1. 陕西科技大学 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 浙江永泰纸业集团股份有限公司, 浙江 富阳 311421)

摘 要:通过 2,4,6-TCP 对驯化污泥的破坏性试验,研究了各浓度 2,4,6-TCP 对 TTC-脱氢酶活性(TTC-ETS)、比耗氧速率(SOUR)及 COD 去除率的影响,并对水中 2,4,6-TCP 的残留量进行了测定.试验结果表明,废水中特征有机物 2,4,6-TCP 对活性污泥微生物活性有一定的毒害和抑制作用,而且浓度越大,这些不良作用越强,COD 的去除率就越低,水中残留浓度也越高.在好氧条件下,当废水中 2,4,6-TCP 质量浓度大于 80 mg/L 时,其对脱氢酶活性的抑制率一直大于 25%,为中度抑制.当废水中 2,4,6-TCP 质量浓度为 160 mg/L 时,经过 6 天的好氧生物处理,COD 的去除率平均值不足 60%,好氧生物降解率低至 56.9%,水中残留浓度达到 68.87 mg/L.

关键词:造纸废水; 2,4,6-三氯苯酚; 微生物活性; 抑制作用; 残留

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A

The influence of characteristic organic pollutants on microbial activity of aerobic activated sludge in papermaking wastewater

WANG Sen¹, ZHANG Dan¹, WANG Xue-chuan¹, ZHANG An-long¹, WANG Jian-hua²

(1. Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Zhejiang Yongtai Paper Group Co., Ltd., Fuyang 311421, China)

Abstract: The paper reported the effect of the different 2,4,6-TCP concentration on the TTC-ETS, SOUR and the treatment rate for COD. Additionally, the 2,4,6-TCP residual concentration had also detected, when the activated sludge were researched. The experimental results showed the 2,4,6-TCP in the wastewater could poison and inhibit the activity of activated sludge microbial, with the more concentration, the bigger adverse effects were and the lower removal ratio of COD was, the residual concentration was the highest in the

* 收稿日期:2016-04-19
基金项目:陕西省科技厅协同创新计划项目(2015XT-14); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(16JS015); 华南理工大学制浆造纸国家重点实验室开放基金项目(201455); 咸阳市科技计划项目(2015k02-14); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-09)
作者简介:王 森(1979—),男,陕西咸阳市人,副教授,博士,研究方向:工业废水生物处理技术

wastewater. Under aerobic condition, when the mass concentration of 2,4,6-TCP was above 80 mg/L, the inhibition rate was always above 25%, moderate inhibition. when the mass concentration of 2,4,6-TCP was 160 mg/L, the average treatment rate for COD was lower than 60% under aerobic condition after 6 days of reaction, while the biodegradation rate of aerobiont was only 56.9% and the residual concentration was 68.87 mg/L.

Key words: papermaking wastewater; 2,4,6-TCP; microbial activity; inhibition; residue

0 引言

制浆中段废水作为造纸废水的主要来源,其中有机污染物种类繁多,数量巨大,对环境污染较重^[1]. 陈永静等^[2]通过气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析检测造纸废水中的有机污染物,发现氯代酚类有机化合物是其主要的有机污染物种类,它作为纸浆漂白过程中的木素降解产物,其毒性较强,化学性质稳定并且通过常规方法难于去除,进入到自然环境中,将会影响整个生态环境的稳定性,这些有机污染物还对活性污泥微生物的新陈代谢都会产生一定的影响,甚至导致死亡,而且还会在氧化降解过程中直接转化产物,如毒性更大的氯代二甲苯,这些污染物的毒性大小主要取决于自身的化学性质,而且在有机物结构上引入氯原子,这将会大大加强有机污染物的毒性^[3-6].

这些有机化合物的危害性,主要以含氯芳香族有机化合物为主,许多国家将其列入优先控制的污染物(Priority Pollutant)名单中^[7,8]. 本文选择 2,4,6-三氯苯酚(2,4,6-TCP)为挥发酚类中具有代表性的物质作为研究对象,研究其生物处理过程中对活性微生物活性及处理效果的影响,对环境治理具有十分重要的现实意义.

1 实验部分

1.1 水样来源与特性

实验废水取自陕西某造纸厂一沉池,该厂主要以麦草化学浆生产生活用纸,废水取回保存备用,其水样指标如表 1 所示.

表 1 水样指标			
项目	pH	COD _{Cr} /(mg/L)	2,4,6-TCP /(mg/L)
指标	6.8~7.6	1 304~1 470	0.161~0.294

1.2 实验主要药品及仪器设备

- (1) 主要药品: 2,3,5-氯化三苯基四氮唑(TTC)、三(羟甲基)氨基甲烷、甲醛等.
- (2) 主要仪器设备: 可见光分光光度计、COD快速测定仪、溶氧仪、电导率仪、空气泵等.

1.3 实验装置

采用间歇式反应装置为 2 L 带有搅拌器的反应瓶,将曝气头通入反应瓶内,连续曝气使水中溶解氧的质量浓度保持在 3.0 mg/L 左右即可.

1.4 接种污泥的来源与驯化

实验所用活性污泥取自西安第五污水处理厂和陕西某造纸厂生化池剩余污泥,采用人工配制污水混合造纸废水进行驯化培养.

1.5 实验方法

每个实验瓶注入一定体积的活性污泥,控制污泥质量浓度约 3 g/L 左右. 向实验瓶中分别投加质量浓度为 0 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、80 mg/L、160 mg/L 的 2,4,6-TCP,然后将实验瓶放在水浴恒温振荡器上恒温培养,之后连续 6 d 测定实验瓶中污泥的 TTC-脱氢酶活性、比耗氧速率 SOUR 和处理后 COD 浓度,并计算脱氢酶活性的抑制率和 COD 去除率.

1.6 分析测试方法

(1)COD 采用重铬酸钾法(GB11893-89),DO 采用溶解氧仪检测,挥发酚的测定采用 4-氨基安替林直接光度法^[9].

(2)TTC-脱氢酶活性(TTC-ETS)、比耗氧速率(SOUR)和氮摄取速率(AUR)的测定.

脱氢酶活性反应了微生物进行各种生物化学反应的动力和强度,对污水的处理效率有重要影响. SOUR 在污水处理中评价活性污泥稳定的定量指标,是指单位质量的活性污泥在单位时间内的耗氧量^[10-12].

脱氢酶活性的抑制率的计算公式为:

抑制率 = (A - B) / B × 100% (1)

式(1)中:A—不加有机物的活性污泥的 TTC-ETS,mg TF / (mg TSS · h);B—加有机物的活性污泥的 TTC-ETS,mg TF / (mg TSS · h).

当抑制率为 5%~25%属轻度抑制,25%~60%属中度抑制,大于 60%属重度抑制^[13,14].

2 结果与讨论

2.1 2,4,6-TCP 对 TTC-脱氢酶活性的影响

废水中不同 2,4,6-TCP 质量浓度对活性污泥 TTC-ETS 的影响如表 2、图 1、图 2 所示,脱氢酶活性抑制率按照式(1)计算得出.

表 2 不同 2,4,6-TCP 质量浓度对 TTC-ETS 的影响

时间/d	2,4,6-TCP/(mg·L ⁻¹)					
	0	10	20	40	80	160
1	4.02	3.87	3.56	3.01	2.24	1.51
2	3.68	3.45	3.05	2.47	1.72	1.11
3	2.83	2.62	2.32	1.84	1.26	0.77
4	2.31	2.15	1.87	1.49	1.01	0.61
5	1.92	1.81	1.60	1.29	0.89	0.55
6	1.59	1.51	1.36	1.12	0.79	0.50

注:TTC-脱氢酶活性单位为 mg TF / (mg TSS · h)

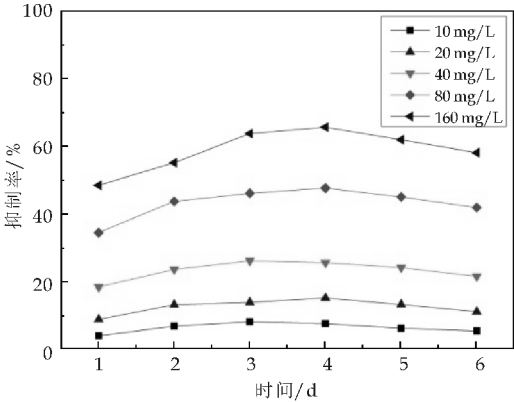


图 1 2,4,6-TCP 对脱氢酶活性抑制率随时间推移的变化情况

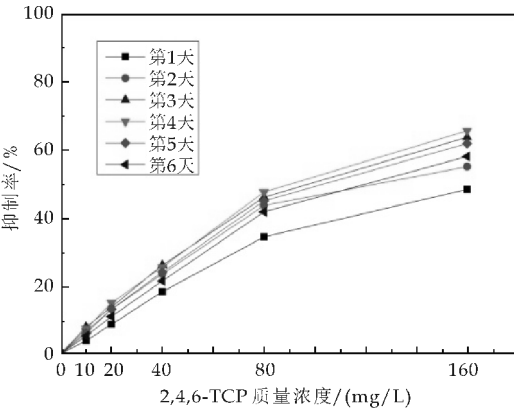


图 2 处理时间对脱氢酶活性抑制率随 2,4,6-TCP 浓度的变化情况

由表 2 实验结果可知,2,4,6-TCP 是对微生物具有很强毒性的有机物质,对微生物的脱氢酶活性有较强的抑制作用.

从图 1 发现,随着处理时间的延长,2,4,6-TCP 对微生物脱氢酶活性抑制率的影响趋势为先升后降,这可能是微生物适应 2,4,6-TCP 的毒性还有一个过程,刚开始第 1 天时,投加到废水中的

2,4,6-TCP 才开始溶解,所以它还没有完全对脱氢酶活性进行抑制,但随着时间的延长,2,4,6-TCP 完全溶解开始与微生物反应,对其脱氢酶活性的抑制作用逐渐增大,在各种不同质量浓度下,基本都是在中间阶段抑制作用达到最大,这主要因为在 2,4,6-TCP 投加到中期时,完全溶解后直接与微生物反应.

随后到了后期,也就是第 5 天和第 6 天,各种不同 2,4,6-TCP 质量浓度下,其对脱氢酶活性的抑制作用逐渐变弱,但是抑制率没有达到最小值,这主要是在最后阶段虽然有部分的 2,4,6-TCP 与微生物已经进行了反应,但 2,4,6-TCP 本身是一种毒性很强的有机物,再加上到了第 6 天还有大量的 2,4,6-TCP 残留,故对脱氢酶活性的抑制还比较强烈,而且随着 2,4,6-TCP 质量浓度的增大,到了反应后期,其对微生物脱氢酶活性的抑制率降低的越少.这主要是因为低浓度的 2,4,6-TCP 在菌体还没有感应到毒性时已经大部分转化成其他物质,使得 2,4,6-TCP 浓度降低,对菌体毒性不大,而当 2,4,6-TCP 浓度较高时(80 mg/L 和 160 mg/L),对微生物毒性较大,使部分菌体分解,使得胞外聚合物的总量增加^[15,16].

由图 2 还可以看出,在这 6 天的周期里,每天脱氢酶活性的抑制率随着 2,4,6-TCP 质量浓度的增加而逐渐增大,当 2,4,6-TCP 的质量浓度为 10 mg/L 时,抑制率平均值为 5.72%,刚过 5%,属于无抑制或者轻度抑制;当 2,4,6-TCP 质量浓度增加到 40 mg/L,就会大幅度的增加脱氢酶活性抑制率,有的抑制率已超过 25%,属于中度抑制;而当 2,4,6-TCP 质量浓度为 160 mg/L 时,2,4,6-TCP 对微生物脱氢酶活性的抑制率平均值接近 60%,在第 4 天里达到最大,为 65.57%,属于重度抑制^[13].由以上结果可知,2,4,6-TCP 对微生物活性的抑制作用很强烈,尤其是在高浓度时更为明显.

2.2 2,4,6-TCP 对活性微生物 SOUR 的影响

废水中不同 2,4,6-TCP 浓度在不同周期内对活性污泥微生物 SOUR 的影响如图 3、图 4 所示.

从图 3 可知,随着处理时间的延长,在 2,4,6-TCP 质量浓度为 0~40 mg/L 的条件下,活性污泥 SOUR 基本都是先上升后下降,当 2,4,6-TCP 投加在第 1 天时,活性污泥 SOUR 达到最大(除投加 2,4,6-TCP 质量浓度为 0 mg/L 之外,它是在第 2 天达到最高点),这可能因为第 1 天时 2,4,6-TCP 投加进去还没完全溶解在水里,还没真正对活性污泥微生物起到毒害和抑制作用.

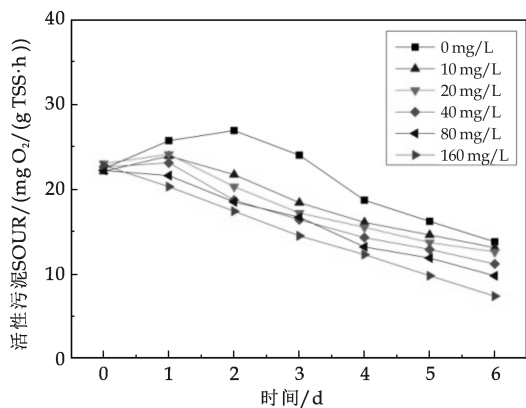


图 3 2,4,6-TCP 对活性污泥 SOUR 随时间推移的变化情况

但随着时间的延长,2,4,6-TCP 对活性污泥微生物起到毒害和抑制作用更加明显,活性污泥 SOUR 随之下降,而且会随着 2,4,6-TCP 质量浓度的增大下降趋势越发明显.但当 2,4,6-TCP 质量浓度大于 80 mg/L 以上时,活性污泥 SOUR 都是直接下降,这主要是因为活性污泥中 2,4,6-TCP 质量浓度达到某一程度后,它在第 1 天投加进去后就对活性污泥微生物有强烈的毒害和抑制作用,所以活性污泥 SOUR 会直接下降而不会增加.

当 2,4,6-TCP 质量浓度为 160 mg/L 时,活性污泥 SOUR 在第 6 天最低,为 7.4mg O₂/(g TSS · h). 同时还可看出,处理到第 6 天后,各个不同 2,4,6-TCP 质量浓度条件下,活性污泥 SOUR 比起在前 5 天时相差较大,这主要是因为随着时间推移和质量浓度的增大,废水中的 2,4,6-TCP 一部分被氧化降解,但废水中还是会残留大部分,由于废水中可被活性微生物利用的有机物浓度逐渐降低,这就会导致各组分中微生物的耗氧速率相差逐渐增大,当低浓度的 2,4,6-TCP 在菌体还没有感应到毒性时已经大部分转化成其他物质,使得 2,4,6-TCP 浓度降低,对菌体毒性不大,而当 2,4,6-TCP 浓度较高时(80 mg/L 和 160 mg/L),对微生物毒性较大,使部分菌体分解,细胞自溶物渗透至胞外,使得胞外聚合物的总量增加.

由图 4 可以看出,随着 2,4,6-TCP 质量浓度的增大,活性污泥 SOUR 值在反应周期内很少有高于原水的,这说明 2,4,6-TCP 对于微生物的毒害和抑制作用是非常强的.同时,活性污泥 SOUR 在 2,4,6-TCP 质量浓度变化时每天都会下降,除第 1 天外,它是不规则的忽高忽低,因为在第 1 天,2,4,6-TCP 投入到废水后,其在废水中的溶解程度有所不同,其对活性污泥 SOUR 的抑制也略有

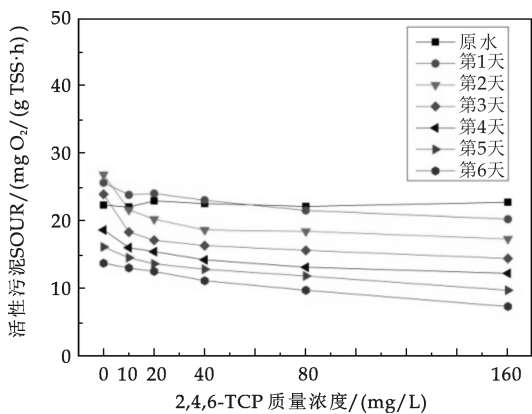


图 4 处理时间对活性污泥 SOUR 随 2,4,6-TCP 浓度的变化情况

差异,所以即使随着 2,4,6-TCP 质量浓度的增加,在第 1 天里活性污泥 SOUR 的下降趋势还是最为缓慢的,而在其他时间周期里,下降趋势都是比较快的,尤其是在反应中期,下降趋势最为明显,这主要是在这个阶段,各种浓度的 2,4,6-TCP 都在废水中完全溶解,其对活性污泥微生物 SOUR 的影响也是最大的.

以上实验结果可以说明,大多数化学物质在浓度较低时对生物活性有一定的刺激作用(或促进作用),当浓度较高时,开始产生抑制作用.说明 2,4,6-TCP 对好氧生物降解具有抑制作用,在低浓度时发生在反应后期,高浓度时发生在反应初期.这可能是活性污泥微生物在体内有一个毒性积累过程,高浓度下毒性强,积累时间短,抑制作用强烈.

2.3 2,4,6-TCP 对废水处理效果的影响

原水的 COD_{Cr} 浓度为 1 352 mg/L,不同 2,4,6-TCP 质量浓度对废水 COD_{Cr} 去除效果的影响如表 3、图 5、图 6 所示.

表 3 不同 2,4,6-TCP 浓度对 COD_{Cr} 去除效果的影响

时间/d	2,4,6-TCP/(mg · L ⁻¹)					
	0	10	20	40	80	160
1	348	379	459	513	565	664
2	261	343	403	462	536	628
3	192	302	365	427	517	612
4	179	253	307	395	469	593
5	170	227	271	366	438	572
6	162	211	246	324	406	548

注:COD_{Cr}单位为 mg/L.

由表 3 可知,当原水的 COD_{Cr} 浓度为 1 352 mg/L 时,只有在不投加 2,4,6-TCP 的条件下,经过 6 天的好氧生物处理,废水的处理效果最好,出水 COD_{Cr} 最低可达 162 mg/L,这对于二级生化处理系统来讲,效果是十分理想的.但随着投加 2,4,

6-TCP 质量浓度的增加,去除率会随之下下降,尤其而当废水中 2,4,6-TCP 质量浓度为 160 mg/L 时,经过 6 天的好氧生物处理,出水的 COD_{Cr} 在 500 mg/L 以上,这样的处理效果对于后续的三级处理是非常不利的. 这主要因为 2,4,6-TCP 的质量浓度越大,微生物新陈代谢作用越弱,其降解有机物的能力也越弱,COD_{Cr} 的降解越缓慢,而且当投加 2,4,6-TCP 被氧化降解为其它物质时,它也是 COD_{Cr} 上升的主要原因,所以投加 2,4,6-TCP 浓度越大,上清液 COD_{Cr} 也越大.

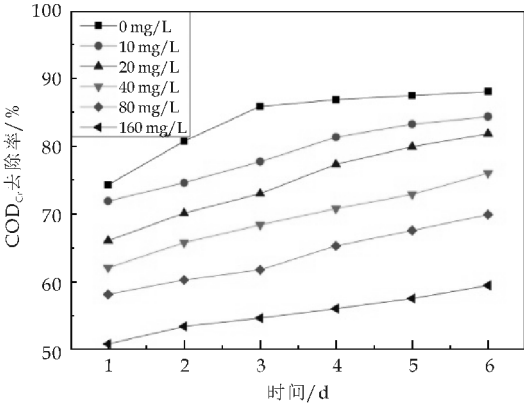


图 5 2,4,6-TCP 对 COD_{Cr} 去除率
随时间推移的变化情况

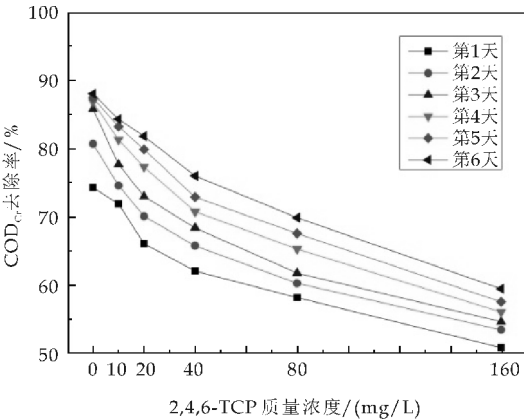


图 6 处理时间对 COD_{Cr} 去除率
随 2,4,6-TCP 增加的变化情况

由图 5 还可以看出,各种不同质量浓度条件下,随着处理周期的延长,总的 COD_{Cr} 的去除率都会上升,但是各种浓度增加的幅度都是不一样的,当 2,4,6-TCP 质量浓度小于 40 mg/L 时,COD_{Cr} 的去除率的增加幅度较大,由于投加 2,4,6-TCP 质量浓度低,其对活性污泥微生物的毒害和抑制作用不是很强,所以在这 6 天周期里微生物的新陈代谢速度就快,对有机物的去除效果就很明显,平均 COD_{Cr} 的去除率基本都在 80% 左右.

当 2,4,6-TCP 质量浓度大于 80 mg/L 时,

COD_{Cr} 的去除率的增加幅度明显下降,这主要由于 2,4,6-TCP 质量浓度过大,在废水中残留的过多,其对活性污泥微生物的毒害和抑制作用就越大,微生物的新陈代谢作用就变弱,所以他们的周期平均 COD_{Cr} 去除率都很低,2,4,6-TCP 质量浓度为 160 mg/L 时,经过 6 天的好氧生物处理后,总 COD_{Cr} 的去除率不足 60%,出水水质是非常差的.

由图 6 可知,COD_{Cr} 的去除率随着 2,4,6-TCP 质量浓度的增加一直下降,而且在第 1 天会随着 2,4,6-TCP 质量浓度的增加下降幅度会很大,因为 2,4,6-TCP 质量浓度越大,在水中溶解的量越多,对微生物的毒害和抑制就越快越大,这与前面分析的基本一致,2,4,6-TCP 对好氧生物降解具有抑制作用,在低浓度时发生在反应后期,高浓度时发生在反应初期.

这可能是活性污泥微生物在体内有一个毒性积累过程,高浓度下毒性强,积累时间短,抑制作用强烈. 所以在第 1 天里,总 COD_{Cr} 的去除率从 74.3% 下降到 50.9%. 而且越往后,COD_{Cr} 的去除率下降幅度越大,因为 2,4,6-TCP 在低浓度时,它会随着时间的延长降解掉,而浓度过大,降解不完全,其在废水中残留越多,它对微生物的毒害和抑制作用还会继续,处理效果一直会受到影响.

所以,当低浓度的 2,4,6-TCP 在菌体还没有感应到毒性时已经大部分转化成其他物质,使得 2,4,6-TCP 浓度降低,对微生物毒性不大,COD_{Cr} 的去除率就不会受到很大影响,而当 2,4,6-TCP 浓度较高时(≥ 80 mg/L),对微生物毒性较大,使部分菌体分解,细胞自溶物渗透至胞外,胞外聚合物的总量增加,出水水质就会明显变差.

2.4 2,4,6-TCP 在活性污泥中的生物降解情况

向已有活性污泥和溶液的实验瓶中分别投加质量浓度为 10 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、80 mg/L、160 mg/L 的 2,4,6-TCP,然后将实验瓶放在水浴恒温振荡器上恒温培养 6 d 后,按照 4-氨基安替林直接光度法测定计算可得实验瓶中废水中的 2,4,6-TCP 质量浓度,并计算 2,4,6-TCP 在每个质量浓度下的降解率,结果如表 4、图 7 所示.

表 4 活性污泥微生物对 2,4,6-TCP 的降解情况

投加浓度/(mg · L ⁻¹)	10	20	40	80	160
残留浓度/(mg · L ⁻¹)	0.96	2.73	7.91	24.19	68.87

由表 4 和图 7 可以看出,经过 6 天的活性污泥处理,活性污泥微生物对 2,4,6-TCP 的降解率会随着投加 2,4,6-TCP 质量浓度的增加而降低,当 2,4,6-TCP 质量浓度小于 40 mg/L 时,2,4,6-

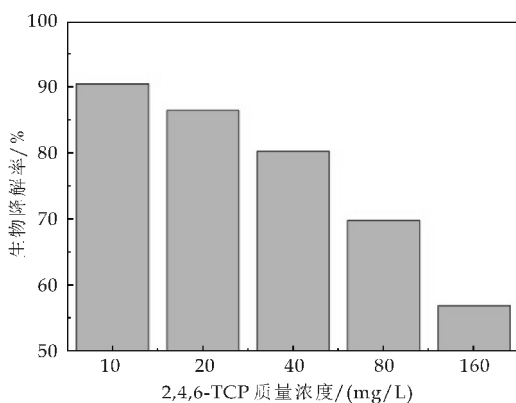


图 7 2,4,6-TCP 降解率随投加浓度的变化情况

TCP 的降解率下降幅度较小,而当 2,4,6-TCP 质量浓度增加到 40 mg/L 以上时,其降解率下降幅度随之增大。这主要是因为 2,4,6-TCP 是一种毒性很强的有机物质,其投加到水中以后对活性污泥微生物有强烈的毒害和抑制作用,在一定程度上会严重影响微生物的新陈代谢,当浓度较小时,对微生物活性影响较小,微生物降解能力还较强,水中残留 2,4,6-TCP 浓度较小,但当投加浓度较大时,其对微生物活性的影响随之增大,微生物降解能力随之很快变弱,水中的 2,4,6-TCP 残留浓度增大,其对活性污泥的毒害和抑制作用会大幅增大,所以处理后的废水水质很差。

3 结论

(1)造纸废水中 2,4,6-TCP 是对微生物具有很强毒性的特征有机物质,对微生物的脱氢酶活性有很强抑制作用,而且浓度越大,这些不良作用越强。在好氧条件下,当 2,4,6-TCP 质量浓度在 40 mg/L 以下时,其对脱氢酶活性的抑制为轻度抑制;当 2,4,6-TCP 质量浓度大于 80 mg/L 时,其对脱氢酶活性的抑制为中度抑制。

(2)2,4,6-TCP 对微生物耗氧速率也有影响。随着 2,4,6-TCP 质量浓度的增大,活性污泥 SOUR 值在反应周期内很少有高于原水的,随着作用时间的延长,其对污泥耗氧速率的影响逐渐减小。

(3)废水中 2,4,6-TCP 含量越高,对微生物的毒害和抑制作用就越强,微生物新陈代谢作用越弱,有机物的降解速率就越慢。当废水中不投加 2,4,6-TCP 时,经过 6 天的好氧生物处理后,COD_{Cr}总去除率为 88.0%;而当投加 2,4,6-TCP 浓度为 160 mg/L 时,COD_{Cr}总去除率不足 60%。

(4)由于 2,4,6-TCP 对微生物新陈代谢作用

的不良影响,水中的 2,4,6-TCP 残留浓度会随着投加浓度的增加而增大,对活性污泥的毒害和抑制作用也会大幅增大,所以处理后的水质也就越来越差。

参考文献

[1] 方战强,成文,宋照风.苇浆 CEH 漂白废水中关键毒性物质的鉴别[J].中国造纸学报,2008,23(3):84-89.

[2] 陈永静,马懿文,张春浩.废纸造纸废水有机污染物的降解研究[J].环境科学与技术,2008,31(6):127-131.

[3] Pai S L, Hsu Y L, Chong N M, et al. Continuous degradation of phenol by *rhodococcus* sp. immobilized on granular activated carbon and in calcium alginate [J]. *Bioresour Technol*, 1995, 51(4): 37-42.

[4] Hsien T Y, Lin Y H. Biodegradation of phenolic wastewater in a fixed biofilm reactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 27(3): 95-103.

[5] Gholamreza M, Behnam B, Maryam M. The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 158(3): 498-504.

[6] Li H, Han H, Du M. Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 69(2): 29-35.

[7] 中国环境优先监测研究课题组.环境优先污染物[M].北京:中国环境科学出版社,1989:35-41.

[8] 施汉昌.氯酚废水的生物处理技术的研究与进展[J].化学通报,1998,34(8):1-5.

[9] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2009:15-56.

[10] 李今,吴振斌,贺峰.生物膜活性测定中 TTC-脱氢酶活性测定法的改进[J].吉林大学学报(自然科学版),2005,26(1):37-39.

[11] 周恢,左永生,赵怀颖,等. MBR 中污泥脱氢酶活性测定方法的改进[J].中国环保产业,2006,12(3):31-33.

[12] 荣宏伟,李健中,张可方.铜对活性污泥微生物活性影响研究[J].环境工程学报,2010,4(8):1709-1713.

[13] 余容,王金泉.造纸废水中二甲苯对微生物活性的影响研究[J].工业用水与废水,2010,41(2):32-33.

[14] 戴友芝,施汉昌.含五氯酚废水的生物降解性和微生物毒性试验[J].环境科学,2000,21(2):40-45.

[15] Thiele Bruhn S, Iris Contanze B. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass [J]. *Chemosphere*, 2005, 59(4): 457-465.

[16] 王静,黄申斌,江敏,等.抗生素类污染物对活性污泥酶活的影响研究[J].环境污染与防治,2011,33(12):28-31.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0050-05

钙离子掺杂对 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷介电性能的影响

王 卓^{1,2}, 王 春¹, 房明瑞¹, 王 添¹, 肖雨佳¹, 曹 凡¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安创联电气科技(集团)有限责任公司, 陕西 西安 710065)

摘 要:采用固相法制备 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷材料,研究了 Ca^{2+} 掺杂对 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷显微结构及介电性能的影响.在 1 200 ℃ 煅烧制备出了单一物相的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.12, 0.15$) 粉体,并在 1 350 ℃ 烧结得到相对密度较高、显微结构致密的 BCFN 陶瓷.随着 Ca^{2+} 含量的增加,其晶粒尺寸呈现先减小后增大的趋势,而其介电常数则呈现相反趋势.当 $x=0.06$ 时,介电常数在 1 kHz 可达到 45 000,而其介电损耗在室温 1 kHz 下无明显变化.此外, Ca^{2+} 掺杂不仅明显提高了陶瓷的介电常数,且有效提高了其温度稳定性.

关键词: $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$; Ca^{2+} 掺杂; A 位取代; 介电性能
中图分类号: TB32 **文献标志码:** A

Effects of calcium-doping on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics

WANG Zhuo^{1,2}, WANG Chun¹, FANG Ming-rui¹, WANG Tian¹,
XIAO Yu-jia¹, CAO Fan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an ChuangLian Electronic Component(Group) Co., Ltd., Xi'an 710065, China)

Abstract: The perovskite $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (BCFN) ceramics were prepared by solid-state reaction, and the influence of Ca^{2+} doped on the microstructures and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ were investigated. The XRD results indicate that the single phase with cubic perovskite structure of BCFN were all obtained when calcined at 1 200 ℃, and the dense ceramics were sintered at 1 350 ℃. All the samples are dense and homogenous in microstructure. The average grain size of the ceramics decreased and then enhanced with increasing the content of Ca^{2+} , while the dielectric constant tended to opposite. As $x=0.06$, the dielectric constant of $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ can reach 45 000 at 1 kHz, meanwhile, the dielectric loss had no obvious difference between pure BFN and BCFN ceramics at room temperature. In addition, not only the higher dielectric constant was obtained in $\text{Ba}_{0.94}\text{Ca}_{0.06}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$

* 收稿日期:2016-03-20
基金项目:国家自然科学基金项目(51572160); 中国博士后科学基金项目(2015M572516); 陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2014KCT-06); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划青年人才项目(2016JQ5083); 陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:王 卓(1983—),女,陕西岐山人,副教授,博士,研究方向:电介质材料

Nb_{0.5})O₃ ceramics, but also the higher temperature stability can be achieved with Ca²⁺ doped.

Key words: Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃; Ca²⁺ doped; A-site adulteration; dielectric properties

0 引言

随着人们环保意识的增强,无铅电介质材料在微电子行业领域扮演着愈来愈重要的角色. 而电子材料在近些年来的发展也越来越趋于微型化、集成化和多功能化. 因此,从材料科学的角度而言,人们开展具有巨介电常数的无铅材料基础性能方面的研究是十分必要的^[1]. 研究较为广泛的无铅高介电常数材料主要有钙钛矿结构的 CaCu₃Ti₄O₁₂^[2,3], 复合钙钛矿结构的 A(Fe_{1/2}B_{1/2})O₃ (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb)^[4-6] 等. 然而,这些陶瓷材料的介电性能与传统含铅的电介质材料相比还有很大的差距. 对于复合钙钛矿结构的 Ba(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ (BFN),其首次由 Tezuka 等^[7]通过固相反应法合成. 之后,很多研究者如 Saha and Sinha^[8]、Charoenthai 等^[9]也研究了其微观结构和介电性能,发现 BFN 陶瓷具有高的介电常数以及良好的频率稳定性. 但其本身也存在诸多缺陷,如材料的介电损耗较大、环境稳定性差,且介电常数仍有一定的提升空间.

而对于一般的铁基复合钙钛矿结构的 A(Fe_{1/2}B_{1/2})O₃ (A=Ba, Sr, Ca; B=Nb, Ta, Sb)材料而言,已有很多学者研究了其 A 位掺杂对材料性能的影响. 例如, C. Y. Chung 等^[10]研究了 La 掺杂对 BFN 介电性能的影响,其对 BFN 的介电常数提升有一定贡献; K. F. Liao 等^[11]通过 Na 元素的 A 位取代获得了介电常数更高、介电损耗更小的 BFN 陶瓷; Wang 等^[12]通过制备 Sr 掺杂的 Ba_{0.4}Sr_{0.6}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 陶瓷,发现其有效改善了 BFN 材料的频率和温度稳定性;而 T. Phatungthane 等^[13]则利用 Ca²⁺ 对 Sr(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 进行 A 位掺杂,发现改性后的陶瓷在表现出高介电常数的同时,温度稳定性也显著提高. 因此,本文利用与 Ba²⁺ 半径相近的 Ca²⁺ 对 BFN 进行 A 位等价掺杂改性,探讨 Ca²⁺ 掺杂对 BFN 陶瓷的微观结构及介电性能的影响.

1 实验部分

1.1 Ba_{1-x}Ca_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 粉体及陶瓷制备

以 BaCO₃、CaCO₃、Fe₂O₃ 及 Nb₂O₅ 为原料,根据化学计量比准确称量,采用湿法球磨 4 h,粉

料烘干后在 1 200 °C 预烧 3 h 后进行二次球磨. 所得粉体经烘干、过筛、造粒后压制成坯. 生坯首先在 700 °C 排胶,后在 1 350 °C 进行烧结,保温时间为 3 h. 烧结的陶瓷进行磨片、被电极,并进行相关介电性能的测试.

1.2 表征与性能测试

用 X 射线衍射分析仪 (XRD, D/max-2200PC, Rigaku, Japan) 对粉体进行物相分析; 通过扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, Hitachi, Japan) 对经过抛光热腐蚀处理的陶瓷进行显微结构特征的观察; 采用 Explorer 天平及相关密度测定组件通过阿基米德排水法对样品的密度进行测试; 采用精密阻抗测试仪 (Agilent-E4980, USA) 对样品的介电性能进行测试分析.

2 结果与讨论

2.1 BCFN 粉体合成温度的确定

图 1 为不同温度下煅烧的 Ba_{0.85}Ca_{0.15}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 粉体的 XRD 图谱. 由图 1 可知,当 x=0.15 时,BCFN 粉体在 1 100 °C 煅烧后,其主晶相与单一立方相的 BFN 衍射峰一致,但仍有少量第二相 Ca₂FeNbO₆,表明 Ca²⁺ 已经进入 BFN 晶格. 当升高温度至 1 200 °C 时,第二相 Ca₂FeNbO₆ 消失,此时 Ca²⁺ 应已基本进入 BFN 晶格中,形成单一物相的 BCFN 固溶体. 因此,选择在 1 200 °C 下对所有组分的粉体进行煅烧.

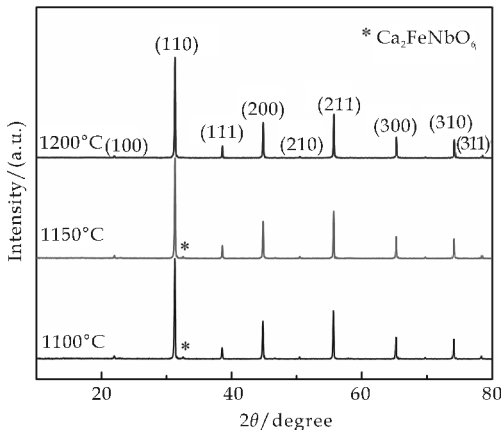


图 1 不同温度下煅烧的 Ba_{0.85}Ca_{0.15}(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 粉体的 XRD 图谱

为进一步确定钙离子在 BFN 晶体晶格中的存

在状态,对在 1 200 ℃ 煅烧的所有组分进行 XRD 分析.从图 2(a)可知,所有的组分在 1 200 ℃ 煅烧均没有出现第二相.且由图 2(b)可看出,随着 Ca^{2+} 含量的增加,主衍射峰逐渐向高角度偏移,这是由于 Ca^{2+} 半径(0.99\AA)比 Ba^{2+} 半径(0.135\AA)小,当其取代 Ba^{2+} 进入晶格后,其晶格间距变小所致.这也证明了 Ca^{2+} 置换了 BFN 晶格中 A 位的 Ba^{2+} ,形成 BCFN 固溶体.因此,本实验所选择的一系列组分粉体煅烧温度为 1 200 ℃,制备的 BCFN 粉体满足后续实验的要求.

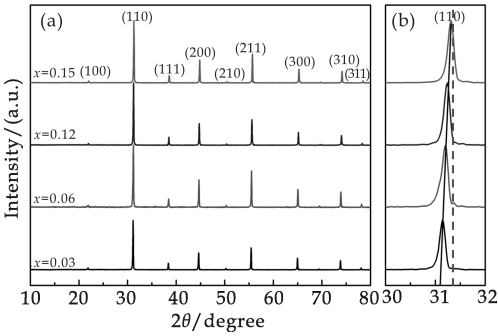


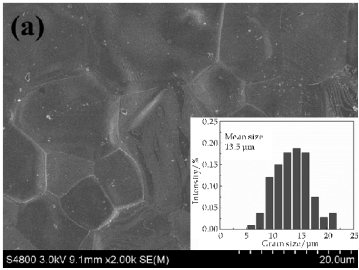
图 2 在 1 200 ℃ 煅烧的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x=0,0.03,0.06,0.12,0.15$) 粉体的 XRD 图谱

2.2 Ca^{2+} 含量对陶瓷显微结构的影响

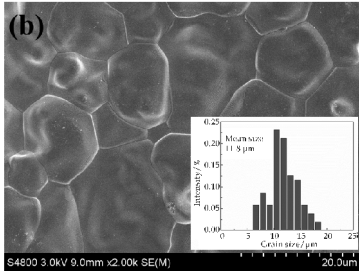
材料的显微结构决定其宏观的性能,因此,对于巨介电的陶瓷材料而言,其致密的显微结构和合适的晶粒尺寸等都会显著影响其介电性能.图 3 为在 1 350 ℃ 烧结的不同组分的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷的 SEM 照片.从图 3 中可以看出,各组分陶瓷的显微结构中均未出现明显的气孔,并且图 3(a)~(e)组分陶瓷试样的相对密度分别为 94.2%、95.9%、96.6%、96.0%、96.1%,因此陶瓷试样的致密度较高,且在 $x=0.06$ 时,陶瓷相对密度最大.此外,结合插图可以看出,(a)~(e)组分陶瓷试样的平均晶粒尺寸分别为 $13.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $11.8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $11.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $13.1\text{ }\mu\text{m}$ 和 $16.8\text{ }\mu\text{m}$.陶瓷试样的平均晶粒尺寸随着 x 的增加而减小,在 $x=0.06$ 时,平均晶粒尺寸最小,且晶粒尺寸分布相对较窄.当 x 大于 0.06 时,随着 Ca^{2+} 含量的增加,其陶瓷样品的晶粒尺寸又呈现增大的趋势,这一变化趋势对 BCFN 陶瓷的介电常数产生影响.

2.3 介电性能研究

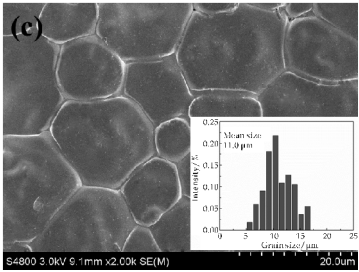
图 4 是 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x=0,0.03,0.06,0.12,0.15$) 陶瓷的室温介电性能随频率的变化关系.由图 4 可知,各组分陶瓷试样的介电常数均随着频率的增加而减小,这是介电材料的固有特性.



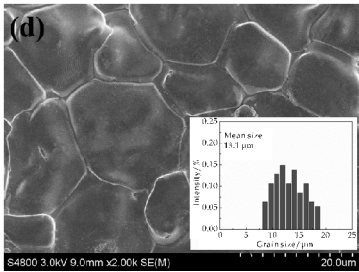
(a) $x=0$ 的 BCFN 陶瓷样品



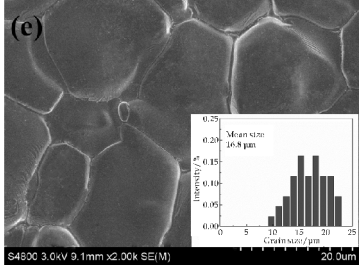
(b) $x=0.03$ 的 BCFN 陶瓷样品



(c) $x=0.06$ 的 BCFN 陶瓷样品



(d) $x=0.12$ 的 BCFN 陶瓷样品

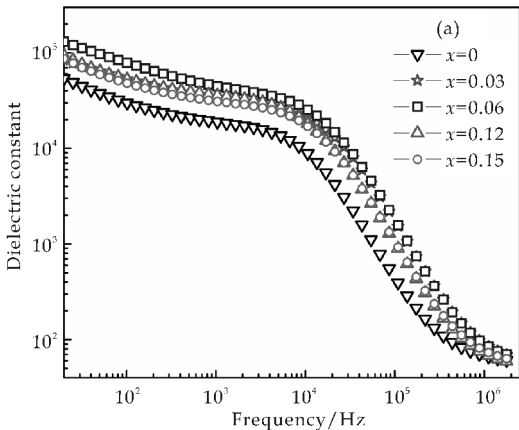


(e) $x=0.15$ 的 BCFN 陶瓷样品

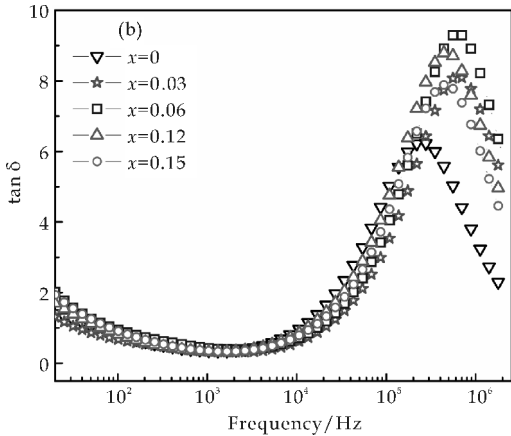
图 3 1 350 ℃ 烧结的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 陶瓷的 SEM 图 (插图为陶瓷样品的晶粒尺寸分布图)

材料在低频处的高介电常数来源于各种极化机制的贡献,如电子位移极化、离子位移极化、偶极子转向极化和空间电荷极化等^[12].而在高频时,很

多极化行为滞后于频率变化而退出对介电常数的贡献.同时,Ba_{1-x}Ca_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 陶瓷的介电常数随着 x 的增加先增大后减小,在 $x=0.06$ 时,其介电常数最大,达到 45 000 (1 kHz),而其介电损耗值在室温 1 kHz 下随 Ca²⁺ 含量的增加并无明显变化.分析图 3 可知,在 $x=0.06$ 时,陶瓷的粒径分布相对较窄且平均晶粒尺寸最小,导致陶瓷中晶界增多,对介电常数做贡献的空间电荷极化增强,故在 $x=0.06$ 时,陶瓷的介电常数最高.此外,样品在测试频率范围内均具有良好的频率稳定性.



(a)陶瓷样品的介电常数随频率的变化曲线

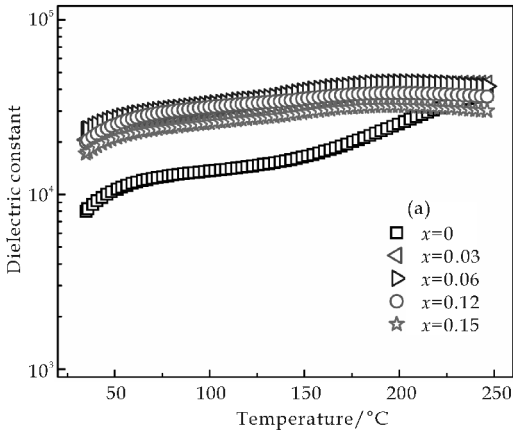


(b)陶瓷样品的介电损耗随频率的变化曲线

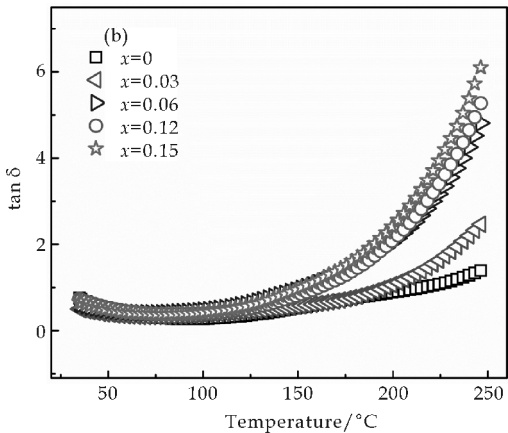
图 4 Ba_{1-x}Ca_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 陶瓷在室温下介电常数和介电损耗随频率的变化曲线

图 5 是不同组分的 Ba_{1-x}Ca_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 陶瓷在 10 kHz 时的介电常数及损耗随温度的变化关系.观察图 5 可知, $x=0.06$ 的陶瓷样品在不同的测试温度下始终保持最大的介电常数,其介电损耗的变化并不明显,这与图 4 的测试结果相对应.其次,与未掺杂 Ca²⁺ 的 BFN 陶瓷相比较,BCFN 陶瓷的介电常数随温度的变化趋势更加平缓,在测试温度范围内,BCFN 陶瓷的介电常数有良好的温度稳定性,即相比于 BFN 陶瓷而言,

BCFN 陶瓷的巨介电常数平台得到了延长.



(a)陶瓷样品的介电损耗随温度的变化曲线



(b)陶瓷样品的介电损耗随温度的变化曲线

图 5 Ba_{1-x}Ca_x(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 陶瓷在 10 kHz 时介电常数和介电损耗随温度的变化关系

为进一步讨论 BCFN 陶瓷的温度稳定性,可通过式(1)对其介电常数的变化率 $\Delta \epsilon'$ 进行计算.

$$\Delta \epsilon' = \frac{\epsilon'(T_1) - \epsilon'(T_2)}{\epsilon'(T_1)} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: $\epsilon'(T_1)$ 和 $\epsilon'(T_2)$ 分别表示为高温和低温的介电常数^[12].通过计算,其各组分陶瓷在 50 °C~250 °C 温度范围内的 $\Delta \epsilon'$ 如图 6 所示.对比发现,纯 BFN 陶瓷的 $\Delta \epsilon'$ 高达 71.90%,而加入 Ca²⁺ 后,该参数明显减小至 30% 左右,且在 $x \geq 0.06$ 时, $\Delta \epsilon'$ 基本保持不变.这一现象表明 Ca²⁺ 的掺杂能够明显提高 BFN 陶瓷的温度稳定性.综上,与未掺杂 Ca²⁺ 的 BFN 陶瓷相比, $x=0.06$ 的陶瓷样品具有很高的介电常数的同时,也具有更高的温度稳定性,这应与该组分陶瓷具有较小的晶粒尺寸和更高的致密度有关.

3 结论

通过在 1 200 °C 预烧成功制备出单一物相的 BCFN 粉体,并于 1 350 °C 烧结得到致密的陶瓷样

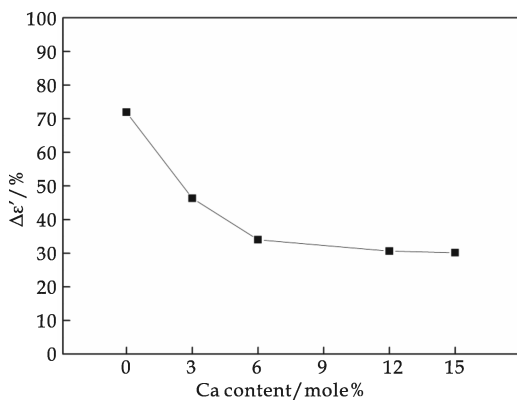


图 6 陶瓷样品在 50 °C~250 °C 温度范围的 $\Delta \epsilon'$ 随 Ca^{2+} 含量的变化关系

品. XRD 分析表明了 Ca^{2+} 是通过置换 BFN 晶格中 A 位的 Ba^{2+} 形成了 BCFN 固溶体. 在 $x=0.06$ 时, 陶瓷的晶粒尺寸最小, 致密度最高达到 96.6%, 同时其对应表现出最大的介电常数, 即在 1 kHz 时 ϵ' 可达到 45 000, 且其介电损耗值在室温 1 kHz 无明显变化. 所有的样品均表现出良好的频率稳定性, 在介电常数增加的同时, 介电损耗均无显著增加. 与 BFN 陶瓷相比, 掺杂 Ca^{2+} 后, 陶瓷的 ϵ' 减小至 30% 左右, 材料的温度稳定性明显得到提高.

参考文献

[1] West A R, Adams T B, Morrison F D, et al. Novel high capacitance materials: BaTiO_3 : La and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24 (6): 1 439-1 448.

[2] 刘蓓蓓, 王传彬, 沈 强, 等. 高介电常数 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷粉体的合成与烧结 [J]. 人工晶体学报, 2007, 36 (3): 589-591.

[3] Rai A K, Gim J, Shin E, et al. Effects of praseodymium substitution on electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Ceramics International, 2014, 40 (1): 181-189.

[4] Wang Z, Chen X M, Ni L, et al. Dielectric abnormalities of complex perovskite $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics over broad temperature and frequency range [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90 (2): 022 904 (1-3).

[5] Lv X, Wang Z, Chen X M. Structure and dielectric characteristics of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ complex perovskite ceramics [J]. Ceramics International, 2011, 37 (3): 1 033-1 037.

[6] Raevski I P, Prosandeev S A, Bogatin A S, et al. High dielectric permittivity in $\text{AFel}/2\text{B1}/2\text{O3}$ nonferroelectric perovskite ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93 (7): 4 130-4 136.

[7] Tezuka K, Henmi K, Hinatsu Y. Magnetic susceptibilities and mössbauer spectra of perovskites A_2FeNbO_5 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$) [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 154 (2): 591-597.

[8] Saha S, Sinha T P. Low-temperature scaling behavior of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ [J]. Physical Review B, 2002, 65: 134 104.

[9] Charoenthai N, Traiphol R, Rujijanagul G. Microwave synthesis of barium iron niobate and dielectric properties [J]. Materials Letters, 2008, 62 (29): 4 446-4 448.

[10] Chung C Y, Chang Y H, Chen G J. Effects of lanthanum doping on the dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramic [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96 (11): 6 624-6 628.

[11] Liao K F, Chang Y S, Chai Y L, et al. Structure and dielectric properties of sodium-doped $\text{Ba}(\text{FeNb})_{0.5}\text{O}_3$ [J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 172 (3): 300-304.

[12] Wang Z, Zhang L L, Pu Y P. $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics with extended giant dielectric constant step and reduced dielectric loss [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 586 (15): 420-425.

[13] Phatungthane T, Rujijanagul G. Preparation and dielectric properties of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$; ($x=0.0, 0.1, 0.2$) ceramics [J]. Ceramics International, 2013, 39 (1): 41-45.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0055-05

二氧化钛/氧化铝复合光催化 材料的制备与性能研究

刘 辉, 李梦妍, 吕 婷, 朱振峰

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以片状自组装氧化铝微球作为光催化载体来负载二氧化钛制备复合光催化剂,首先以 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和 NaOH 为起始原料,采用微波水热法成功制备了纳米片状自组装氧化铝微球.以所制备的氧化铝微球为催化剂载体,采用原位水解的方法制备了不同负载量的二氧化钛/氧化铝复合光催化剂.通过 XRD、TEM、SEM、UV-vis 等测试方法对产物的晶相组成和微观形貌等进行了表征,以罗丹明 B(Rh B)为目标模拟污染物测试了复合光催化剂对有机污染物的降解性能.实验结果表明:负载适量二氧化钛后,二氧化钛/氧化铝复合光催化剂的光催化降解性能有明显的提高,且以氧化铝微球为载体的复合光催化剂具有良好的固液分离特性.

关键词:微波水热法;氧化铝;二氧化钛;光催化

中图分类号:O643 **文献标志码:**A

Preparation and characterization of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite materials

LIU Hui, LI Meng-yan, LV Ting, ZHU Zhen-feng

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

Abstract: Flake self-assembly alumina microsphere was used as a carrier, and then loading titanium oxide on its surface to prepare composite photocatalyst. Firstly, flake self-assembly alumina microsphere was successfully synthesized through microwave hydrothermal method by using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CTAB, NaOH as raw materials. Then, the $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite photocatalyst with different capacity was prepared through in situ hydrolysis method, by using alumina microsphere as carrier. The phase composition and microstructure of product was well characterized by XRD, TEM, SEM, UV-vis. And the photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ microsphere was evaluated by photocatalytic decolorization of Rhodamine B(Rh B) aqueous solution at ambient temperature under simulated sunlight irradiation. The experimental results shown that after loading moderate TiO_2 , the photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ microsphere was significantly improved. And the solid-liquid separation characteristic of this composite photocatalyst is good than that of the pure TiO_2 (P25).

* 收稿日期:2016-03-18

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

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

Key words: microwave hydrothermal method; Al_2O_3 ; TiO_2 ; photocatalysis

0 引言

近年来,纳米结构材料因其广泛的应用性能而受到愈来愈多的关注^[1]. 纳米 TiO_2 由于具有光催化活性高、化学稳定性好、对人体无害等优点,成为一种较理想的环保型光催化剂^[2-4],可广泛应用于各种环境废水的处理^[5-9]. 目前市售商品级 TiO_2 (P25)在实际环境污染物的处理中已有应用,但是由于 P25 的颗粒尺寸较小,难于从液相中得以分离,容易造成二次污染,从而在一定程度上限制了 P25 的广泛应用.

氧化铝^[10]作为一种工业催化剂载体材料,因为其具有大的比表面积、化学和热稳定性等优点而得到广泛应用,而且氧化铝微粒表面有丰富的悬键和氧空位^[11],这有利于增强材料的吸附性能. 因此本文以具有良好的吸附性能的氧化铝为载体,通过负载二氧化钛来制备二氧化钛/氧化铝光催化材料,在提高材料吸附性能的同时有效的提高复合材料光催化性能.

1 实验部分

1.1 片状氧化铝自组装微球的制备

将 1.0 mmol 的 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.5 g 的十六烷基三甲基溴化铵和 1.2 g NaOH 依次加入 30 mL 配置好的水和正丁醇混合溶剂($V_{\text{水}}:V_{\text{正丁醇}}=20:1$)中,磁力搅拌至完全溶解后再加入 2.75 mL 乙酸乙酯,然后持续搅拌 30 min. 将混合溶液转入带聚四氟乙烯内衬的水热釜中,在微波水热合成仪(MDX-10)中于 160 °C 水热反应 30 min^[12-16]. 反应结束后自然冷却至室温,产物离心洗涤后备用.

1.2 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 光催化材料的制备

取一定量所制备的氧化铝在磁力搅拌状态下分散于 300 mL 的无水乙醇中,然后将不同量(0.3 mL、0.5 mL、0.7 mL)的钛酸丁酯(TBOT)缓慢加入到悬浮液中,搅拌状态下反应 12 h 后离心洗涤,将所得产物于 80 °C 的真空干燥箱中干燥后置于马弗炉中在 500 °C 下煅烧 2 h,即得到不同负载量二氧化钛/氧化铝光催化材料,分别记为 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-7}$.

1.3 测试与表征

产物的物相采用日本理学产 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行分

析,测试条件为:铜靶 $K\alpha$ 射线, X 射线波长 $\lambda=0.15418\text{ nm}$, $2\theta=15^\circ\sim70^\circ$. 产物的显微结构采用日本 JEOL 公司产 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)进行观察. 采用紫外可见吸收光谱仪 UV-VIS(Lambda 950, PerkinElmer)对样品的吸附性能进行分析;用透射电子显微镜(JEM-200CX)观察样品的微观形貌和结构. 用比表面积分析仪(KCJB-5 型)来对空隙型纳米材料比表面积进行测定. 以上海比朗仪器有限公司的光催化反应器进行光催化降解实验. 选用 500 W 长弧汞灯为光源($\lambda>400\text{ nm}$),以光催化降解 Rh B 目标污染物来研究样品的光催化活性.

1.4 催化剂的评价

将 0.01 g 光催化剂加入到 10 mL 10 mg/L 的 Rh B 溶液中,置于 30 mL 石英管中,磁力搅拌暗反应 60 min,使催化剂均匀悬浮于试液中以达到吸附-脱附平衡. 然后用 500 W 的 Hg 灯照射混合液,实验过程中不断磁力搅拌,每隔 15 min 取样一次,进行离心分离,取上清液采用美国 PE 公司紫外可见光谱仪(Lambda 950)在 $\lambda=550\text{ nm}$ 波长处测吸光度的变化,以监测 Rh B 光催化降解的程度.

2 结果与讨论

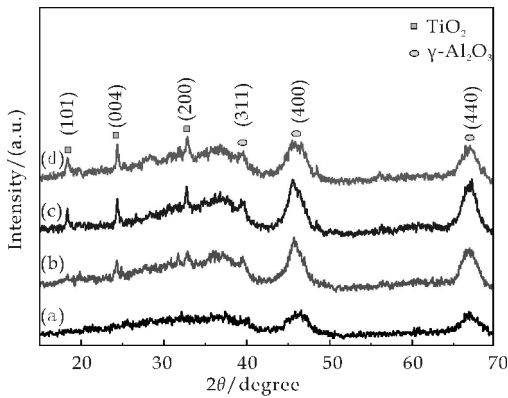
2.1 XRD 的测试

图 1 为 Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的 XRD 图谱,其中曲线 a 为 $\gamma\text{-AlOOH}$ 前驱体在空气中 500 °C 条件下煅烧 2 h 后得到的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图. 与标准卡片(JCPDS Card 21-1307)进行对比后可以得到 $\gamma\text{-AlOOH}$ 已经全部转化成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,且曲线中各衍射峰的强度较低,半峰宽较大,说明 Al_2O_3 的晶粒尺寸较小.

从曲线 b、c、d 可以看出,负载了 TiO_2 的样品均显示出 Al_2O_3 和 TiO_2 两相. 复合物在 25.2 °、37.9 °、43.1 °明显出现了对应于锐钛矿相 TiO_2 (101)、(004)、(200)晶面的特征衍射峰. 同时随着 TBOT 滴加量的增加,锐钛矿相 TiO_2 的衍射峰变得越来越尖锐,强度逐渐增大.

2.2 SEM 分析

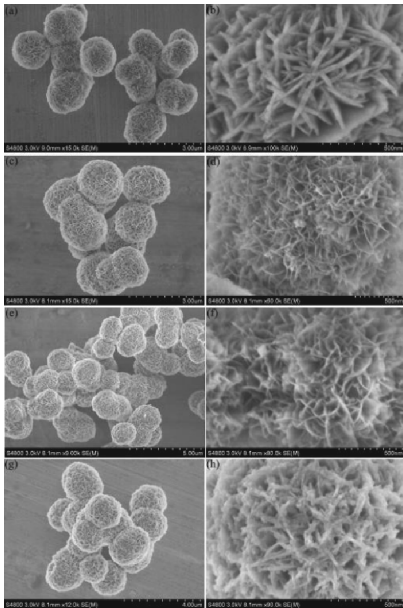
图 2 为 Al_2O_3 、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-7}$ 样品在不同放大倍率下的扫描电镜照片.



a: Al_2O_3 ; b: $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$; c: $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$; d: $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-7}$

图 1 不同样品的 XRD 图谱

从图 2 中可以看出所制备的 Al_2O_3 具有良好的球形形貌,并且负载 TiO_2 后复合微球仍然保持着载体微球的球形形貌和良好的分散性.其中氧化铝片的厚度在 30 nm 左右,微球大小约为 1.5 μm .二氧化钛颗粒随机地分散在片状氧化铝表面,并且随着滴加的 TBOT 含量增加,氧化铝表面上的 TiO_2 负载量明显增多.而且从图 2(h)可以看出,所负载的二氧化钛颗粒尺寸很小,均小于氧化铝纳米片的厚度.这种结构会使得复合光催化剂的吸附能力加强.



(a) Al_2O_3 微球整体照片 (b) Al_2O_3 微球局部放大照片 (c) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 微球整体照片 (d) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-3}$ 微球局部放大照片 (e) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 微球整体照片 (f) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 微球局部放大照片 (g) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-7}$ 微球整体照片 (h) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-7}$ 微球局部放大照片

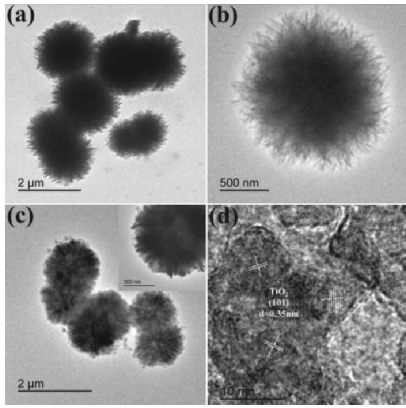
图 2 样品在 500 °C 下煅烧 2 h 的 SEM 图

2.3 TEM 分析

图 3 为 Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 的透射电镜

照片.图 3(a)和(b)表明所制备的片状自组装氧化铝微球单分散性良好,球体尺寸均一,约为 1.5 μm ,球形度良好.

从图 3 (c)及其插图可以看出负载了二氧化钛的复合微球表面变得粗糙,但微球的基本形貌没有发生变化.图 3 (d)显示氧化铝表面负载的是锐钛矿相二氧化钛颗粒,晶面间距为 0.35 nm,对应的二氧化钛的(101)晶面.



(a) Al_2O_3 微球整体图 (b) 单个 Al_2O_3 微球 (c) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 微球整体(插图是 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 局部放大图) (d) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 高分辨率透射电镜照片

图 3 样品在 500 °C 下烧结 2 h 的 TEM 图

2.4 产物的 UV-vis 分析

图 4 为滴加不同含量 TBOT 的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 光催化材料的紫外-可见漫反射光谱.从图 4 中可以看出,在 $\lambda < 380\text{ nm}$ 的紫外光区内,二氧化钛被激发,所以随着二氧化钛含量的增加,材料对紫外光的吸收逐渐增加,峰值变大,吸收边出现红移.在 $\lambda > 380\text{ nm}$ 的可见光区内,由于所制备的氧化铝为片状自组装微球,球体内含有较多的孔隙,所以在光照条件下,光线会发生散射,其吸收峰也会产生略微的变化.

2.5 产物的 BET 分析

图 5(a)为 Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 样品的氮气吸附-脱附曲线.经测量, Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 样品的比表面积分别为 270.98 m^2/g 和 206.87 m^2/g .可以看出具有较大的比表面积,是材料拥有良好吸附性能的原因之一.并且可以看出两种材料的比表面积相差不大,说明负载适量的二氧化钛,对材料的比表面积并没有较大影响.

图 5 (b)为 Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 样品的孔径分布图,从图中可以看出纯 Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 表面富含尺寸约为 3.5 nm、大小均一的密集小孔.

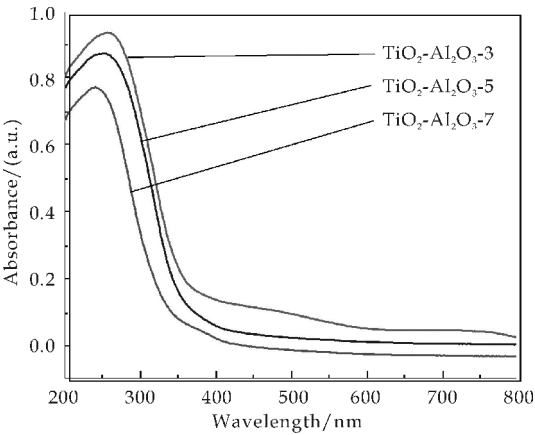
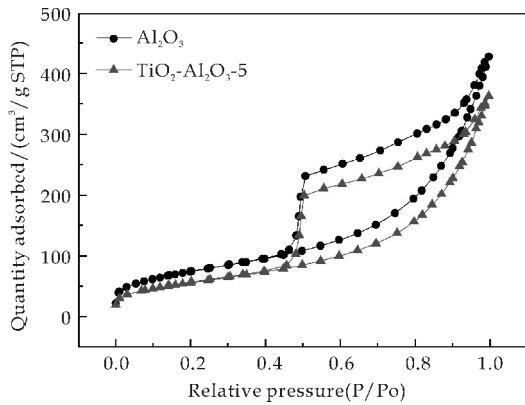
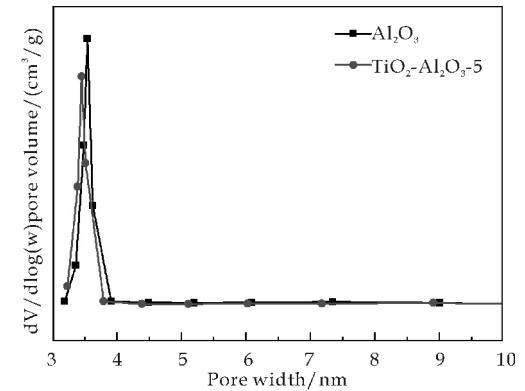


图 4 滴加不同含量 TBOT 的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 微球的紫外-可见漫反射光谱



(a) Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 的氮气吸附-脱附图



(b) Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 的孔径分布图

图 5 Al_2O_3 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 的氮气吸附-脱附图和孔径分布图

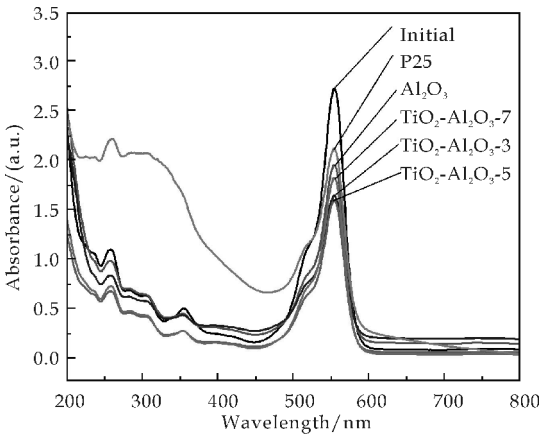
2.6 产物的光催化活性分析

图 6(a)为 100 mg 各样品的吸附曲线图。图 6(b)为 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 在 500 W 汞灯照射下光降解 Rh B 的紫外-可见吸收光谱,图 6(c)、(d)为样品的动力学-降解曲线图。

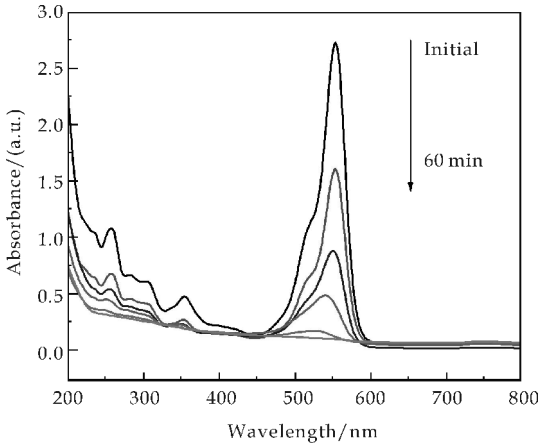
从图 6(a)的吸附曲线图中可以看出:P25 对 Rh B 的吸附量最低;与纯氧化铝相比,负载了二氧化钛的复合光催化剂的吸附性能普遍有所增强,这

可能是由于所负载的二氧化钛微粒的尺寸特别小,所以复合材料的比表面积不减反增,吸附性也随之增加。

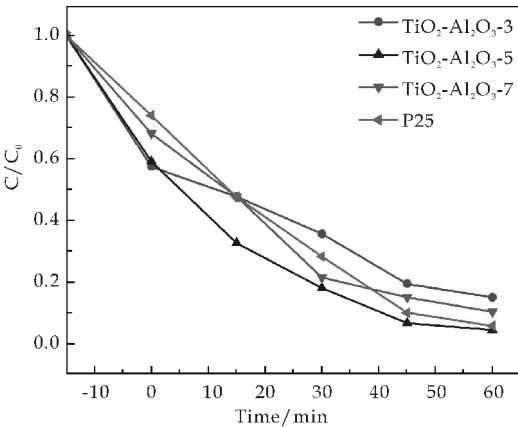
图 6(b)中 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 的光降解性能良好, Rh B 溶液在 550 nm 的特征吸收峰的强度随着光照时间的延长逐渐降低,在光照时间为 60 min 时模拟污染物有机分子 Rh B 基本被完全降解。



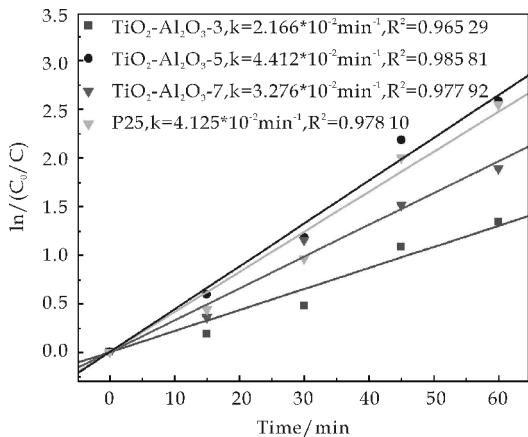
(a) 100 mg 各样品的吸附曲线图



(b) $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-5}$ 在 500 W Hg 灯照射下光降解 Rh B 的紫外-可见吸收光谱图



(c) 各样品的降解曲线图



(d)样品的降解动力学曲线图

图 6 不同样品的光催化性能对比图

图 6 (c)对比了不同材料的光催化性能,可以看出在紫外光照射 60 min 时, TiO₂-Al₂O₃-5 对 Rh B 的降解率最大,这可能是由于适量的 TiO₂ 负载在氧化铝微球表面后,有效的提高了材料的光催化性能. 然而当负载的 TiO₂ 含量过多时(如 TiO₂-Al₂O₃-7),氧化铝微球表面的部分空隙可能会被覆盖住,会导致吸附性降低;当 TiO₂ 负载量过少时(如 TiO₂-Al₂O₃-3),材料对紫外光的光响应会降低,光催化效率也会降低.

对比 P25 与 TiO₂-Al₂O₃-5,两者对 Rh B 的降解效率相当,但由于 TiO₂ 颗粒尺寸较小,在污染物处理的过程中难以达到易回收的要求会造成二次污染. 所以相比较而言 TiO₂-Al₂O₃-5 复合光催化剂的性能更加优越.

3 结论

(1)以六水合氯化铝、氢氧化钠、十六烷基三甲基溴化铵、正丁醇为原料,通过微波水热法可成功制备出片状自组装的氧化铝微球.

(2)通过加入表面活性剂、改变洗涤方式来制备分散性良好、尺寸均一的氧化铝微球.

(3)滴加不同含量的 TBOT,能够得到不同负载量的二氧化钛/氧化铝光催化材料.

(4)所制得的二氧化钛/氧化铝复合光催化材料具有良好的吸附性,并且光催化性能良好.

参考文献

[1] Ramakrishnan Kalai Selvan, Ilana Perelshtein, Nina Perkas, et al. Synthesis of hexagonal-shaped SnO₂ nanocrystals and SnO₂@C nanocomposites for electrochemical

redox supercapacitors[J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (6): 1 825-1 830.

[2] 钟 理,吕扬效,李小莹. 废水中有机污染物高级氧化过程的降解[J]. 化工进展,1998,17(4):51-53.

[3] 侯亚奇,庄大明,张 弓,等. 二氧化钛薄膜光催化性能的影响因素及提高途径[J]. 化工环保,2004,24(3):180-185.

[4] 周庆芳,吕生华,崔亚亚. 二氧化钛/氧化石墨烯纳米复合材料光催化还原六价铬[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(4):51-55.

[5] Meng Ni, Michael K H Leung, Dennis Y C, et al. A review and recent development in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(3): 401-425.

[6] Khataee A R, Vatanpour V, Amani Ghadim A L C. Decolorization of C. I. acid blue 9 solution by UV/nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electron-Fenton and electrocoagulation process: A comparative study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3): 1 225-1 233.

[7] Akira Fuiishima. TiO₂-photocatalysis and related surface phenomena[J]. The Iumrs International Coalerance in Asia, 2008, 63(12-15): 515-582.

[8] 黄艳婉, 琚行松. 纳米二氧化钛光催化降解水中有机污染物的研究进展[J]. 化工环保, 2002, 22(1): 23-27.

[9] 邱常义, 马维新. 纳米二氧化钛光催化降解有机磷农药的研究[J]. 污染防治技术, 2008, 3(1): 49-51.

[10] 张万钟, 乔学亮, 邱小林, 等. 纳米二氧化钛的光催化的机理及其在有机废水处理中的应用[J]. 人工晶体学报, 2006, 35(5): 1 028-1 030.

[11] 杨中民, 信文瑜, 王月平. 纳米粒子及纳米化学研究进展[J]. 云南化工, 2000, 27 (1): 22-25.

[12] 刘 辉, 何选盟, 李广军, 等. 微波水热合成 AlOOH 和 Al₂O₃ 片状自组装微球[J]. 功能材料, 2011, 42(5): 854-857.

[13] S A Koksharov. Role of organic solvents and surface active agents in the solemlusion-gel synthesis of spherical alumina powders[J]. J Mater Res, 2000, 15(1): 176-185.

[14] Gu Yanfang, Hu Liming, Chem Minheng. Preparation of aluminium oxide ultrafine particles via a precipitation process in aqueous solution[J]. Engineering Chemistry and Metallurgy, 1993, 1(14): 14-21.

[15] Cédric Lesaint, Goil Kleppa, David Arla, et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina materials with large pore size prepared by a double hydrolysis route[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 119(1): 245-251.

[16] Ming Boyue, Teng Xue, Wen Qian, et al. CTAB-directed synthesis of mesoporous g-alumina promoted by hydroxyl carboxylate: The interplay of tartrate and CTAB[J]. Solid State Science, 2010, 13(2): 409-416.

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0060-05

“蝉蛹状”Ce 掺杂纳米 ZnO 的制备 及光催化性能研究

刘俊莉¹, 惠爱平², 李 妍¹, 刘 辉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 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用离子掺杂的技术方法,通过微波辅助水热法成功制备了“蝉蛹状”Ce 掺杂 ZnO 光催化剂.利用 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)和紫外可见吸收光谱仪(UV-vis)对所得样品的晶相结构、表面形貌和光吸收性能进行表征.考察了 Ce 掺杂量对 ZnO 形貌和光催化性能的影响.结果表明:当 Ce 掺杂量为 1.0%时,所得样品为“蝉蛹状”,且其具有均匀的尺寸、最小的带隙宽度(3.02 eV)和高的光催化活性,在 150 W 紫外光下,光照 80 min 对罗丹明 B 溶液(10 mg/L)的降解率达到 98.92%.

关键词:ZnO; Ce 掺杂; 蝉蛹状; 光催化性能
中图分类号:TQ050.4⁺3 **文献标志码:**A

Preparation of cicada pupa-like cerium doped zinc oxide and its photocatalytic performance

LIU Jun-li¹, HUI Ai-ping², LI Yan¹, LIU hui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science of Technotogy; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Cicada pupa-like cerium doped ZnO nanoparticles were prepared by microwave-assisted hydrothermal method in this research. The phase structure, morphology and optical absorption property of the obtained samples were characterized by X-ray powder diffractometer (XRD), field-emission scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet visible spectrophotometry (UV-vis). The effect of cerium contents on the morphology and the photocatalytic performance of the obtained ZnO had been discussed in detail. The results indicate the obtained ZnO has cicada pupa-like shape, uniform size, the smallest band gap (3.02 eV) with the cerium doping concentration is 1.0%. Besides, it also has the highest photocatalytic degradation activity (98.92%) for rhodamine B solutions (10 mg/L) under 150 W UV-vis light illumination 80 min.

* 收稿日期:2016-04-11
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JQ6209); 西安市科技计划项目(CXY1430(1)); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-23)
作者简介:刘俊莉(1986—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:有机/无机复合功能涂层材料、纳米能源与环境材料

Key words: ZnO; cerium doped; cicada pupa-like; photocatalytic performance

0 引言

随着科学技术的不断发展,环境污染问题越来越引起人们的重视.在废水处理方面,半导体光催化技术处理有机污染物成为目前的研究热点之一^[1].ZnO 作为一种半导体光催化剂,具有诸多卓越性能,在波长低于 387.5 nm 的紫外光照射下,可产生光致电子空穴对,具有良好的催化特性,且来源广泛,制备操作简单,并且 ZnO 本身无毒^[2-3].ZnO 可以通过光辅助催化作用破坏各种有机污染物,且其导带上的电子具有适中的还原能力,能将水中的重金属离子还原,而不会去除水中对人体有益的矿物质元素.目前,用 TiO₂ 作为催化剂的研究较多^[4],而 ZnO 已被证实其催化性能不亚于 TiO₂,且在没有光源的情况下,ZnO 同样具有光催化活性^[5-7].但 ZnO 作为光催化剂,本身存在一些缺陷,如光源的利用率低,光生电子复合率高等,该缺点在一定程度上限制了 ZnO 的光催化性能.目前,提高纳米 ZnO 光催化活性的方法主要有掺杂改性^[8]、贵金属沉积^[9]、半导体复合^[10]、形貌调控^[4,11]等.掺杂改性是目前常见的提高纳米 ZnO 光催化性能的方法之一.该方法利用物理或化学方法,将金属或者非金属元素引入纳米 ZnO 的晶格内部,在纳米 ZnO 的晶格中引入新的原子形成缺陷或间隙型空位,或改变晶格类型和晶体形貌,或者改变纳米 ZnO 的能带结构.常见的掺杂有空价带的过渡金属元素和稀有金属元素,如 Ag^[12]、Fe^[13]、Se^[14]、Cu^[15]、Mg^[16]、Sn^[17]等.Rezaei 等^[18]利用快速模板法制备了 Ce 掺杂 ZnO 纳米结构,光催化实验结果表明,与未掺杂 ZnO 相比,Ce 掺杂 ZnO 纳米结构对亚甲基蓝降解速率最快.汪应灵等^[8]采用凝胶模板燃烧法制备了 Ce 掺杂 ZnO 纳米晶,结果表明,Ce 掺杂 ZnO 纳米晶在紫外和可见光作用下均表现出较好的光催化活性.目前,人们已成功采用各种方法制备了不同元素掺杂的纳米 ZnO,以提高纳米 ZnO 的光催化性能^[19-21].

此外,ZnO 形貌多样、结构各异,且形貌结构对其光催化性能有较大的影响^[1,4,11].目前,采用离子掺杂技术并通过调控纳米 ZnO 的形貌,来提高 ZnO 光催化性能的相关研究还鲜见报道.本文即是基于以上研究背景,采用微波辅助水热法制备了形貌可控的球状 ZnO,并在此基础上,将不同比例的 Ce 掺杂到 ZnO 的结构中,成功地制备了“蝉蛹

状”Ce 掺杂纳米 ZnO;利用 ZnO 和 Ce 的界面产生肖特基势垒,在 ZnO 块体和新形成的界面之间产生一个有效的电子通道,可以有效地减少 ZnO 中光激发产生的电子数目,从而抑制电子-空穴对再复合,降低带隙能,促进 ZnO 对光源的利用率,进而提高 ZnO 的光催化效率.

1 实验部分

1.1 试剂

六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0%)购买于广东光华科技股份有限公司,六次甲基四胺(HMTA, 99.0%)、柠檬酸钠($\text{NaC}_6\text{H}_4\text{O}_7$, 99.0%)、氨水和无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.7%)由天津市红岩化学试剂厂提供,六水合硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.5%)和罗丹明 B(99.0%)采购于阿拉丁试剂(上海)有限公司.

1.2 Ce 掺杂 ZnO 样品制备

将 1.180 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,适量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Ce}]/[\text{Zn}]$ 摩尔比分别为 0%、0.5%、1.0%和 2.0%),0.569 g HMTA,0.257 g $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{O}_7$ 和 200 mL H_2O 依次加入到 500 mL 烧杯中,搅拌均匀,用氨水调节体系 $\text{pH}=11$,将溶液转移到聚四氟乙烯内衬的水热釜中,反应温度控制为 170 °C,反应时间 2 h.具体的升温程序是:0~70 °C,升温时间 3 min,功率 600 W;70 °C~120 °C,升温时间 3 min,功率 600 W;120 °C~170 °C,升温时间 3 min,功率 600 W;170 °C,保温时间 120 min,功率 600 W.待反应停止后,收集溶液中的粉体,用蒸馏水和无水乙醇洗涤多次并离心.将离心后的试样置于烘箱中干燥 6 h,即分别得到纳米 ZnO 和 Ce 掺杂纳米 ZnO 样品.

1.3 样品表征

用 D/MAX-2200 型(XRD, Rigaku, Japan)X 射线衍射仪分析粉体的物相组成,扫描范围为 20°~70°.场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, Japan)在加速电压 3.0 kV 条件下观察纳米 ZnO 和 Ce 掺杂纳米 ZnO 的表面形貌.采用紫外可见吸收光谱仪(UV-vis, Cary100, America)测定样品的光吸收性能.

1.4 光催化性能测试

取试样(20 mg)放入装有 50 mL 浓度为 10

mg/L 的罗丹明 B 水溶液中, 超声 30 min, 接着将溶液转移到 100 mL 石英试管中. 开动磁力搅拌器, 暗反应 30 min 后, 打开汞灯光源 (BL-GHX-V, 西安比朗生物科技有限公司, 150 W) 进行光催化反应. 每隔 20 min 移取适量降解液, 在转速为 9 000 r/min 的离心机 (TG16-WS, 台式离心机北京医用离心机厂) 离心 30 min, 采用紫外-可见分光光度计 (TU-1900, 北京普析通用仪器有限责任公司) 测试溶液的吸光度. 光催化降解效率 = C/C_0 (C_0 为罗丹明 B 溶液光照前的吸光度值, C 为罗丹明 B 溶液光照 t 时间后的吸光度值).

2 结果与讨论

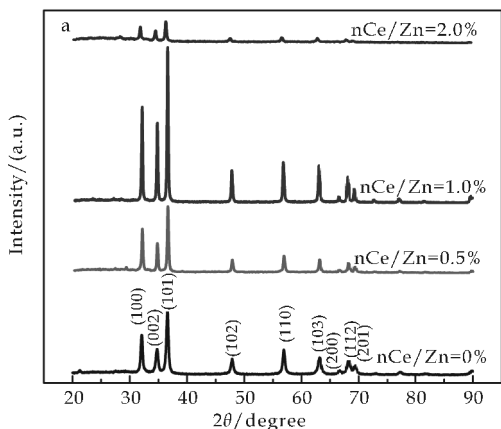
2.1 Ce 掺杂 ZnO 样品 XRD 分析

图 1(a) 为不同 Ce 掺杂量 ZnO 的 XRD 图谱. 由图 1 可知, 所有样品的衍射峰分别对应于 ZnO 的 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112) 和 (201) 晶面, 与标准卡片 (JCPDs card No. 75-1526) 一致, 属六方纤锌矿 ZnO. 除 ZnO 特征峰外, 没有观察到有其他杂质峰出现, 表明样品纯度较高. 此外, 随着 Ce 掺杂量的增加, 可以明显地看到出峰强度变化较大, 当 Ce 掺杂量为 1% 时, 样品的出峰强度最高, 这可能是因为加入适量的铈对 ZnO 的结晶性是有利的. 当掺杂量增加到 2% 时, 样品的峰强度急剧减小, 体系有可能生成 Ce_2O_3 或 CeO_2 等铈的化合物, 使得 ZnO 的纯度降低, 说明在该实验条件下, 继续增大铈的掺杂量不利于 ZnO 的有效掺杂.

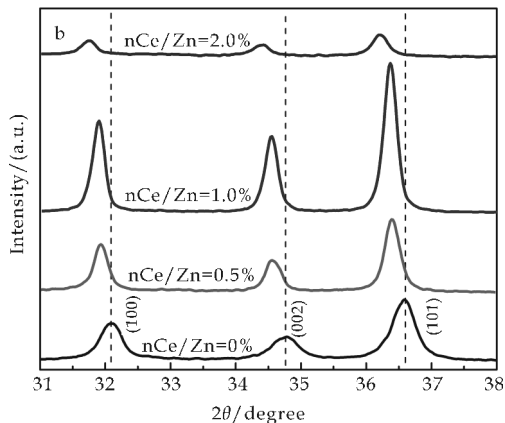
图 1(b) 为样品 XRD 图谱的局部放大图样, 可以明显地观察到衍射峰向小角度发生了偏移, 这主要是因为 Ce^{3+} (0.103 nm)、 Ce^{4+} (0.093 nm) 的离子半径略大于 Zn^{2+} (0.074 nm) 的半径, 当 Ce^{3+} 或 Ce^{4+} 进入 ZnO 晶格中, 引起晶胞参数的变化, 使得衍射峰向小角度发生移动^[5,10,18], 表明 Ce 已经成功地掺杂到 ZnO 晶体结构中.

2.2 Ce 掺杂 ZnO 样品 SEM 分析

图 2 是不同 Ce 掺杂量 (0%、0.5%、1.0%、2.0%) 所得样品的 SEM 照片. 由图 2 可知, 所得样品的形貌均为许多粒径较小的纳米粒子自组装而成的球状或类球状结构. 从图 2(a) 可知, 未掺杂 ZnO 样品由粒径较大的纳米粒子 (约 100 nm) 自组装而成直径为 2 μ m 的球状 ZnO 微球. 当 Ce 掺杂量为 0.5% 时, 样品由粒径为 10 nm 左右的纳米粒子自组装而成直径约为 2 μ m 的球状 ZnO 微球. 当



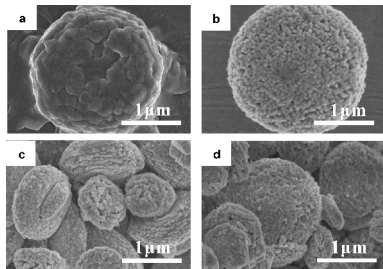
(a) Ce 掺杂 ZnO 的 XRD 图谱



(b) a 图的局部放大图样

图 1 Ce 掺杂 ZnO 样品的 XRD 图谱

Ce 掺杂量为 1.0% (图 2(c)) 时, 所得样品形貌为粒径不均一的“蟬蛹状”结构, 与其他样品相比, 其粒径较小 (1~1.5 μ m). 当 Ce 掺杂量为 2.0% 时, 所得 ZnO 样品的粒径又有增大的趋势. 对比不同 Ce 掺杂量的 ZnO 的形貌可知, Ce 掺杂对 ZnO 的形貌有一定的影响, 适量的掺杂有利于减小纳米 ZnO 的粒径. 该结果与 XRD 测试结果相吻合, 样品出现小角度偏移, 其晶粒尺寸变小^[4].



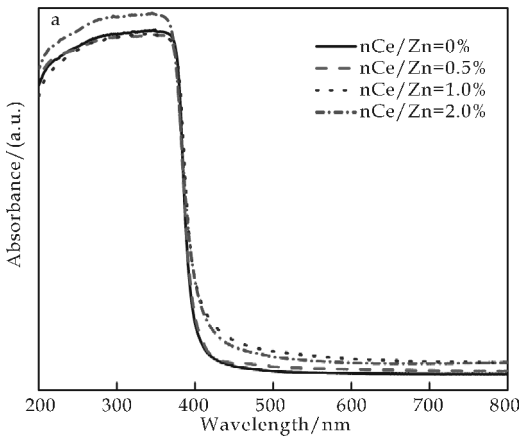
(a) 0% (b) 0.5% (c) 1.0% (d) 2.0%

图 2 不同 Ce 掺杂量 ZnO 的 SEM 照片

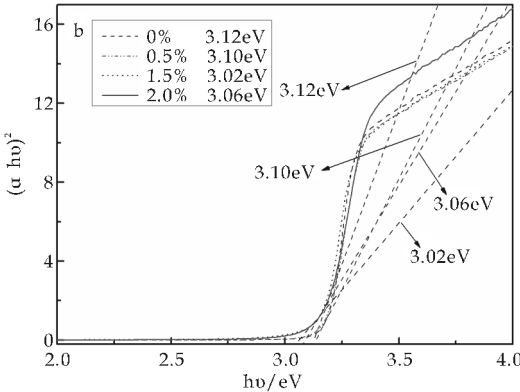
2.3 Ce 掺杂 ZnO 样品 UV-vis 分析

图 3(a) 为不同 Ce 掺杂量 ZnO 的紫外-可见漫反射光谱图. 纯 ZnO 与 Ce 掺杂 ZnO 在紫外区与

红外区都有不同程度的吸收. Ce 掺杂 ZnO 在紫外光与可见光区的光吸收强度明显比纯 ZnO 强, Ce 掺杂量为 1.0% 的样品在可见光区的光吸收能力最强, 这有利于激发电子产生更多的空穴-电子对, 从而提高光催化能力. 随着 Ce 掺杂量的增加, 样品吸收波长向长波方向移动, 表明样品的禁带宽度有减小趋势. 通过曲线切线法可求得, Ce 的掺杂量为 0%、0.5%、1.0% 和 2.0% 时, ZnO 的光激发波长分别为 397 nm、400 nm、410 nm 和 406 nm, 根据光激发波长与禁带宽度的关系 $\lambda g = 1\,240/E_g$, 计算得到对应的禁带宽度 E_g 分别为 3.12 eV、3.10 eV、3.02 eV 和 3.06 eV(图 3(b)), 这是由于吸收边的红移程度与金属离子的掺杂浓度有关. 随着 Ce 掺杂量增加(铈含量从 0% 增加到 0.5%), 更多的 Ce^{3+} 进入到 ZnO 晶格中, 吸收边红移增加, 禁带宽度降低, 提高了光响应范围. 但铈掺杂量过多时, 有效掺杂反而被阻止, 使得样品的结晶性明显的下降, 晶粒尺寸增大(结合 XRD 结果可知). 此外, 光激发电子在扩散到表面的过程中, 电荷载体不止一次地被捕获, 所以, 电子在到达光催化剂表面之前就再次结合, 反而不利于光催化性能的提高.



(a) Ce 掺杂 ZnO 的紫外-可见漫反射吸收光谱



(b) Ce 掺杂纳米 ZnO 的 $(\alpha h\nu)^2$ 和 $h\nu$ 关系图

图 3 Ce 掺杂 ZnO 样品的紫外吸收性能

2.4 Ce 掺杂 ZnO 样品光催化活性

图 4 为不同铈掺杂量的 ZnO 样品光催化降解罗丹明 B 的测试结果. 从图 4(a)可以看出, 掺杂样品的光催化性能明显的大于未掺杂 ZnO, 但随着 Ce^{3+} 掺杂量的增多, 光催化性能呈现先增大后减小的趋势. 不同铈掺杂量的 ZnO 光催化性能为: 1.0% > 0.5% > 2.0% > 0%. 当 Ce^{3+} 的掺杂量为 1.0% 时, 掺杂 ZnO 样品的光催化性能最好, 对罗丹明 B 的降解率最大, 光催化反应 80 min, 降解率达到 98.92%. 而课题组前期采用微波辅助水热法制备的花状 ZnO 在紫外光照射 4 h 后, 对罗丹明 B 的降解效率为 96.67%^[1]. 该结果表明: Ce 掺杂可以有效缩短光催化降解时间, 进而有效提高 ZnO 的光催化效率. 结合 XRD、SEM 和紫外-可见光谱的表征结果可知, 当铈掺杂量为 1.0% 时, ZnO 为“蝉蛹状”具有较小的晶粒尺寸, 在可见光下具有较强的吸收和较小的带隙能. 进一步增加铈的掺杂量(2.0%), 可以看出样品的尺寸增大, 比表面积减小, 说明对其光催化性能的提高是不利的.

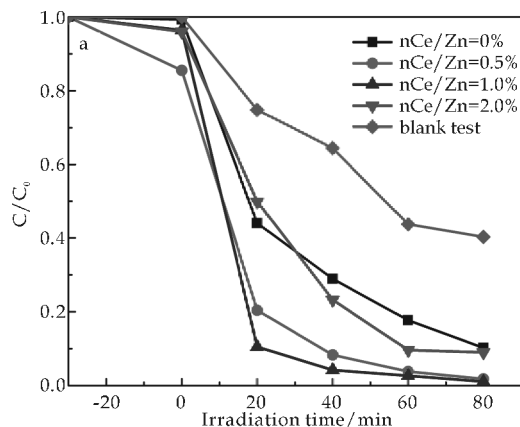
图 4(b)是降解液在 400~650 nm 范围内全波段扫描, 每间隔 20 min 测得的光催化降解罗丹明 B 溶液的吸光度值, 随着光催化时间的增加, 染料浓度逐渐降低, 可以看到罗丹明 B 的最大吸收峰为 554 nm. 暗反应半小时后, 观察到染料溶液的颜色变化不明显, 但从吸光度值可知, 染料的浓度有所下降, 说明制备的粉体对染料有一定的吸附能力.

由图 4(c) $[-\ln(C_0/C_t)]$ 与光照时间之间的关系可知, 1.0% 的铈掺杂样品表现出较快的降解速率. 在光催化前 20 min 左右, 降解速率较快, 20 min 后降解速率减慢, 之后趋于平缓. 对比不同 $[Ce]/[Zn]$ 摩尔比掺杂 ZnO 光催化降解罗丹明 B 随光照时间的变化可知, $[Ce]/[Zn]$ 摩尔比为 1.0% 的掺杂 ZnO 试样表现出较好的光催化性能. 光催化反应动力学参数及降解效率见表 1 所示.

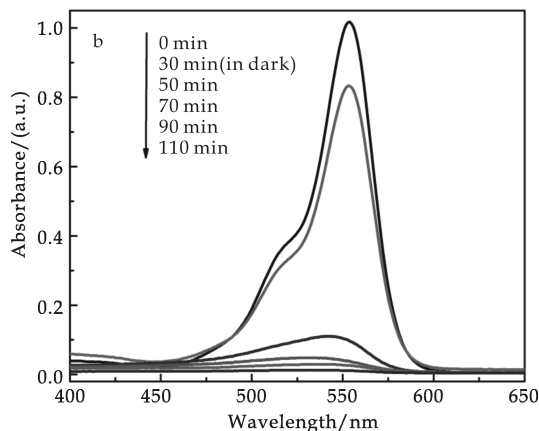
表 1 光催化反应动力学参数及降解效率

Samples	Kinetic equation	R^2	Degradation rate/%
0%	$0.006\,18t + 0.123\,8$	0.987\,32	89.82
0.5%	$0.009\,03t + 0.428\,6$	0.978\,56	98.16
1.0%	$0.028\,15t + 0.650\,6$	0.915\,29	98.92
2.0%	$0.002\,81t + 0.112\,8$	0.958\,42	91.01
blank test	$0.011\,78t + 0.028\,8$	0.969\,56	59.70

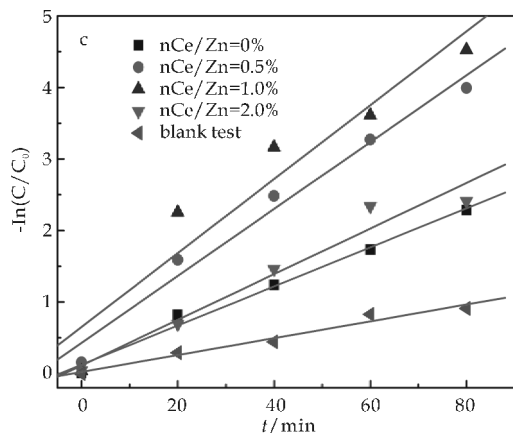
结合 Ce 掺杂 ZnO 样品的 XRD 分析(如图 1 所示)和光吸收性(如图 3 所示)可知, 将适量的 Ce^{3+} 掺杂到 ZnO 晶体结构中, 可以有效地提高



(a) Ce 掺杂纳米 ZnO 光催化降解罗丹明 B 溶液的降解效率



(b) 1.0% Ce 掺杂 ZnO 样品降解罗丹明 B 溶液的 UV-vis 吸收光谱



(c) $[-\ln(C_0/C_t)]$ 与光照时间之间的关系

图 4 Ce 掺杂纳米 ZnO 的光催化性能

ZnO 的结晶度,暴露更多的活性晶面,降低带隙能,拓宽光谱响应范围,增加其对光源的利用率,进而提高 ZnO 的光催化性能.此外, Ce^{3+} 掺杂到 ZnO 晶格中,其较强的电子捕获能力,可以有效地降低光生电子与空穴的复合几率,使得在光源的激发下,ZnO 表面产生更多的活性氧,从而提高 ZnO 的光催化性能.

3 结论

采用微波辅助水热法将 Ce 掺杂到 ZnO 晶体

结构中,可以有效降低 ZnO 光激发电子空穴对的复合和降低其带隙宽度,拓宽 ZnO 光谱响应范围,增加其对光源的利用率,进而提高 ZnO 的光催化活性.此外,在实际使用过程中, Ce^{3+} 很容易被氧化成 Ce^{4+} , Ce^{4+} 具有很强的电子捕获能力,有效抑制光生载流子的复合,进而提高 ZnO 的光催化性能^[22].当 Ce 掺杂量为 1.0% 时,成功地制备了“蝉蛹状”Ce 掺杂纳米 ZnO,该样品对罗丹明 B 的降解效率最高.

参考文献

- [1] Ma Jianzhong, Liu Junli, Bao Yan, et al. Morphology-photocatalytic properties-growth mechanism for ZnO nanostructures via microwave-assisted hydrothermal synthesis [J]. Crystal Research and Technology, 2013, 48: 251-260.
- [2] Ma Jianzhong, Hui Aiping, Liu Junli. Research progress on antibacterial materials of nano-ZnO [J]. Journal of Functional Materials, 2014, 45(24): 24 001-24 007.
- [3] Han Zhizhong, Liao Lan, Wu Yueting, et al. Synthesis and photocatalytic application of oriented hierarchical ZnO flower-rod architectures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 217-218: 100-106.
- [4] Zhang Weiguo, Liu Yang, Wang Biao, et al. Preparation of nano-crystalline TiO_2 film modified Ni-W-P electrode and its photoelectrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction [J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(40): 765-768.
- [5] Ahmad Tayyebia, Mohammad outoksha, Meysam Tayebib, et al. ZnO quantum dots-graphene composites: Formation mechanism and enhanced photocatalytic activity for degradation of methyl orange dye [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 663, 738-749.
- [6] Anat Lipovsky, Zeev Tzitrinovich, Harry Friedma, et al. EPR study of visible light-induced ROS generation by nanoparticles of ZnO [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 15 997-16 001.
- [7] Junli Liu, Jianzhong Ma, Yan Bao, et al. Nanoparticle morphology and film-forming behavior of polyacrylate/ZnO nanocomposite [J]. Composites Science and Technology, 2014, 98: 64-71.
- [8] Wang Yingling, Xie Youhai, Xue Zaikun, et al. Photocatalytic properties of Ce doped ZnO nanocrystalline [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2011, 40(4): 917-920.
- [9] He Weiwei, Kim Hyun Kyung, Wamer Wayne G, et al. Photogenerated charge carriers and reactive oxygen species in ZnO/Au hybrid nanostructures with enhanced photocatalytic and antibacterial activity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(2): 750-757.
- [10] Peng Dan, Zheng Xxuejun, Xie Shufan. Fabrication and photocatalytic performance of GaN/ZnO composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(9): 956-960.

(下转第 76 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0065-04

Ag 含量对 Ag/Sm(OH)₃ 形貌和光催化性能的影响

殷立雄¹, 刘长青¹, 冉云飞², 见飞龙²

(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 机械制造总厂, 陕西 西安 710021)

摘要:以硝酸钐(Sm(NO₃)₃ · 6H₂O)和硝酸银(AgNO₃)为原料,采用均匀沉淀法成功制备出了形貌可控的 Ag/Sm(OH)₃ 复合材料. 并利用 X-射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和场发射透射电子显微镜(TEM)对产物的物相、形貌进行表征,并研究了 Ag 含量对 Ag/Sm(OH)₃ 复合材料光催化活性的影响. 结果表明:当 Ag 的含量为 2 %、5 % 以及 8 % 时,分别得到了表面粗糙的棒状、相互交联的纳米棒以及片状的 Ag/Sm(OH)₃. 当 Ag 的含量为 5 % 时,Ag/Sm(OH)₃ 光催化性能最好,紫外光照射 30 min 后对罗丹明 B 降解率达到 99.7 %.

关键词:均匀沉淀法; Ag/Sm(OH)₃; 光催化; 形貌

中图分类号:TB381 **文献标志码:**A

Influences of addition amount of Ag on morphology and photocatalytic activity of Ag/Sm(OH)₃

YIN Li-xiong¹, LIU Chang-qing¹, RAN Yun-fei², JIAN Fei-long²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Machinery Manufacturing Factory, Changqing Oilfield Branch, Xi'an 710021, China)

Abstract: Ag/Sm(OH)₃ composite materials with controllable morphologies were successfully prepared by a precipitation method using Sm(NO₃)₃ · 6H₂O and AgNO₃ as raw materials. The influences of different addition amount of Ag on phase, morphology of Ag/Sm(OH)₃ composite materials were investigated by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM). Results show that Ag/Sm(OH)₃ with various morphologies of the rough surface of the nanorod, mutual crosslinking of nanorods and sheet can be obtained with various addition amount of Ag of 2 %, 5 % and 8 %, respectively. And the Ag/Sm(OH)₃ with an addition amount of Ag of 5 % displays the best photocatalytic to degrade Rhodamine B (RhB), which photodegradation efficiency reaches 99.7 % under UV irradiation for 30 min.

Key words: precipitation method; Ag/Sm(OH)₃; photocatalytic; morphology

* 收稿日期:2016-04-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51472152); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1106); 陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2016GY-199); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-12)

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

0 引言

镧系稀土化合物因具有独特的 4f 电子轨道结构表现出一些优异的光、电、磁和化学特性^[1,2],因此被广泛研究应用于光催化材料^[3,4]、发光材料^[5,6]、高效磁性材料^[7,8]和其他功能材料.作为一种典型的镧系功能材料,氢氧化钐在光催化性能研究方面亦受到了广泛关注^[9-11].在前期的研究中我们发现 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 不同的长径比对光催化性能有极大影响,当 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 长径比为 4 时得到的纳米晶在 40 min 内对罗丹明 B 降解率达到了 90.3 %^[3].然而, $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 属于宽禁带光半导体,良好的催化性能仅局限于紫外区,而其仅占太阳能的 5%,因此进一步研究 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 对太阳光的利用十分重要.

研究发现用贵金属银对半导体表面进行修饰可以有效提高光催化材料的活性.在紫外光照下,负载在光催化剂表面的贵金属 Ag,可以捕获光生电子,降低催化反应中光生电子和空穴的复合率,从而提高光催化的量子效率^[12-14].Gao 等^[15]采用光化学沉积法,以二氧化钛/二氧化硅胶体和银纳米粒子为原料,制备 TiO_2/Ag 纳米多孔薄膜.与 TiO_2 薄膜相比, TiO_2/Ag 纳米多孔薄膜显示出高的光催化活性.Ramesh 等^[16]合成了结晶性好的 Ag/ZnO 纳米椭球.与 ZnO 纳米花比较, Ag/ZnO 纳米椭球光催化性能更优异.因此我们尝试通过 Ag 负载途径来提高 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 的紫外光下光催化性能.

本文采用均匀沉淀法,以 AgNO_3 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,通过水浴加热处理制备出了具有多种形貌的 $\text{Ag}/\text{Sm}(\text{OH})_3$ 复合材料,并研究了银的含量对 $\text{Ag}/\text{Sm}(\text{OH})_3$ 的形貌以及光催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 $\text{Ag}/\text{Sm}(\text{OH})_3$ 的制备

向 A、B、C 三个盛有 50 mL 蒸馏水的烧杯中各加入摩尔分数为 2% (0.008 7 g)、5% (0.022 3 g)、8% (0.036 9 g) 的 AgNO_3 ,在磁力搅拌器搅拌下分别向其中加入 1.111 2 g 的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,再充分搅拌后用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Wt}\% = 10\%$) 和 HNO_3 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 调节反应体系的 pH 为 9.6,磁力搅拌一定时间后,将 A、B、C 三个烧杯,放入 80 °C 的水浴锅中反应 2 h.自然冷却至

室温,倒掉上清液,将沉淀转移至离心管,再分别用水、无水乙醇洗涤 3 次,干燥后即获得最终产物 $\text{Ag}/\text{Sm}(\text{OH})_3$.

1.2 样品的表征

采用 D/MAX-2200PC 的 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司生产)对样品的物相进行测定;利用日本日立公司生产的型号为 Hitachi S-4800 的 FE-SEM 对产物的显微结构进行分析检测(Acceleration voltage:3 kV);采用美国 FEI 公司的型号为 Tecnai G2 F20S-TWIN 的场发射透射电子显微镜(TEM)对样品显微结构进行分析测试(Acceleration voltage:200 kV);使用 BL-GHX-V 型光化学反应仪(西安比朗)和 UV-2600/2600A 型紫外可见分光光度计(上海尤尼柯)对样品的光催化性能进行测试.

1.3 光催化性能测试

以不同条件下所制备的样品为催化剂(浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),目标降解物是 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的有机染料罗丹明 B(RhB),在 500 W 汞灯或 1 000 W 氙灯照射下于光化学反应仪中进行光催化降解反应.取定量的催化剂和 RhB 置于石英比色管中,将比色管放在超声波清洗器中超声 5 min,然后放在反应仪中暗反应 30 min,达到吸附平衡后,开启相应的灯.每隔 5 min(汞灯下)或者 30 min(氙灯下)取一次样,离心后,检测上清液的吸光度.由公式(1)来计算 RhB 的催化降解效率,其中 C_t 和 C_0 分别表示不同时刻染料的浓度和染料的初始浓度.

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

2 结果与讨论

2.1 产物的 XRD 分析

图 1 为不同含量的 Ag 复合 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 在 pH = 9.6,80 °C 水浴 2 h 后所得复合物的 XRD 图.从图 1 可以看出,所得产物的衍射峰都与标准卡片 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ (PDF No. 83-2036) 和 Ag (PDF No. 04-0783) 晶面的特征衍射峰相匹配,同时并没有出现其他的杂质峰,说明产物中存在有 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 和 Ag 两相.随着 Ag 含量的升高,产物的衍射峰均变得更尖锐,说明其结晶性有所增强,同时在 37.713 °发现 Ag 衍射峰逐渐增强,这与银含量的增加有关.

由此得出:当 Ag 含量由 2 % 增加到 8 % 时,产物的结晶性存在明显差异,产物各晶面的衍射峰的

强度不断增强.

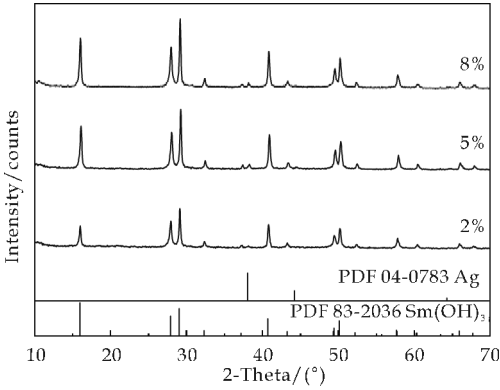
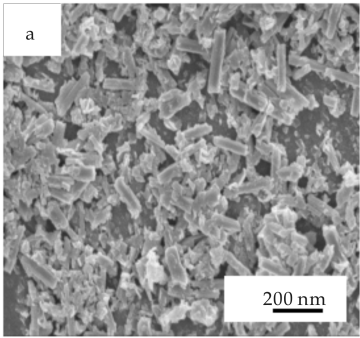


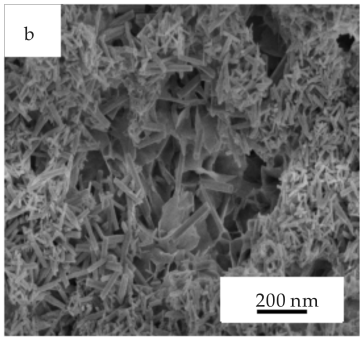
图 1 不同 Ag 含量下合成 Ag/Sm(OH)₃ 复合粉体的 XRD 图谱

2.2 产物 SEM 分析

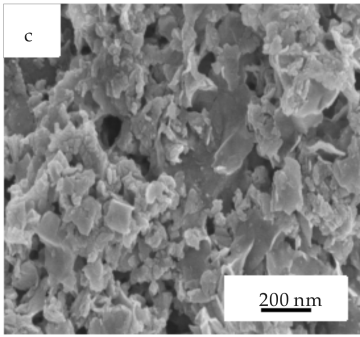
图 2 为不同量 Ag 复合 Sm(OH)₃ 所得复合物的 SEM 图片. 从图 2 可以看出, 当 Ag 的含量为 2% 时, 产物的形貌是纳米棒, 纳米棒粗而短并且表面比较粗糙还有部分小颗粒团聚, 纳米棒长度大约为 100~300 nm; Ag 的含量为 5% 时, 产物形貌是由 400 nm 的纳米棒相互交联和纳米片交替生长组成, 局部区域出现长径比为 10 的细长纳米棒; 当 Ag 含量增大到 8% 时, 纳米棒数量减少, 不规则纳米片数量明显增加并且小颗粒团聚体增大. 因此, 不同 Ag 含量的 Ag/Sm(OH)₃ 的结构不同, 可能会导致各样品性能有所差异.



(a) Ag 含量为 2%



(b) Ag 含量为 5%

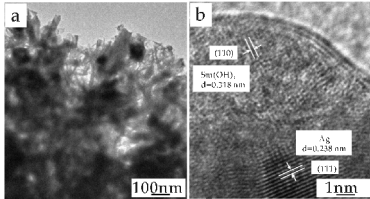


(c) Ag 含量为 8%

图 2 不同 Ag 含量 Ag/Sm(OH)₃ 复合材料的 SEM 图片

2.3 产物 TEM 分析

图 3 为 5% Ag 复合 Sm(OH)₃ 所得复合物的 TEM 图片和 HRTEM 图片. 从图 3 可以看出, 产物形貌是纳米棒状交联在一起. 为了进一步说明 Ag 在复合物中存在, 对复合物进行高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 测试, 如图 3 (b) 所示. 从 HRTEM 图中可以看出 Ag/Sm(OH)₃ 存在两种晶格条纹, 对此进行测量可以确定其分别为 $d = 0.318$ nm 和 $d = 0.238$ nm. 其中 $d = 0.318$ nm 对应于 Sm(OH)₃ 的 (110) 晶面间距, 晶格条纹 $d = 0.238$ nm 对应于立方相 Ag 的 (111) 晶面间距. TEM 和 SEM 测试结果相一致, 说明 Ag 成功负载在 Sm(OH)₃ 表面.



(a) TEM 图 (b) HRTEM 图

图 3 5% 的 Ag 复合 Sm(OH)₃ 所得复合物的 TEM 图和 HRTEM 图

2.4 产物光催化性能分析

在紫外光照下以罗丹明 B 为模拟污染物对不同含量 Ag 复合 Sm(OH)₃ 所得 Ag/Sm(OH)₃ 复合物的光催化降解进行了测试. 图 4 为不同含量 Ag 复合 Sm(OH)₃, 在 pH=9.6, 80 °C 水浴 2 h 后所得复合物对罗丹明 B 的光催化降解残留率曲线. 从图 4 可以看出, 没有复合样品的染料降解率变化不大, 而与空白样对比不同 Ag 含量下制备的样品对罗丹明 B 的降解率有所不同. 与纯的 Sm(OH)₃ 相比, 得到的 Ag/Sm(OH)₃ 复合物的光催化活性都有所增强, 说明对 Sm(OH)₃ 进行

Ag 复合可以提高 $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 的光催化性能。当 Ag 的含量为 5 % 时,产物对罗丹明 B 降解率比较高,达到为 99.7 %。随着 Ag 含量的增加,Ag/ $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 复合物对染料罗丹明 B 的降解效率下降,Ag 含量为 8 % 时,产物对罗丹明 B 降解率为 84.8 %,这可能由于过量的 Ag 聚集在一起,覆盖了半导体表面活性位置,影响了其催化反应的进行^[17]。

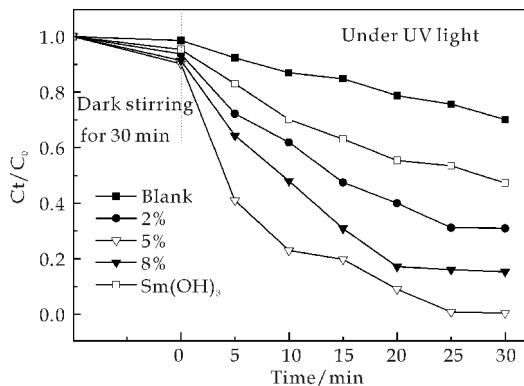


图 4 不同 Ag 含量下合成 Ag/ $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 复合粉体光降解残余率对比图

3 结论

以 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 AgNO_3 为原料,采用均匀沉淀法成功制备出了形貌可控的 Ag/ $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 复合材料。通过改变 Ag 的含量,产物的形貌和性能均发生了明显变化。当 Ag 的含量为 2 % 时,所得 Ag/ $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 形貌为表面粗糙的纳米棒,当 Ag 的含量为 5 % 时,此时 Ag/ $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 形貌为相互交联的细长纳米棒,当 Ag 的含量增加到 8 % 时,此时 Ag/ $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 形貌为片状。利用罗丹明 B 的降解率对不同 Ag 含量 Ag/ $\text{Sm}(\text{OH})_3$ 复合材料的光催化性能进行表征,当 Ag 的含量为 5 % 时,光催化性能最佳并且罗丹明 B 的降解率最高达到 99.7 %。

参考文献

[1] Wang D, Huang J F. Facile synthesis and enhanced photocatalytic activity of $\text{Sm}(\text{OH})_3$ nanorods[J]. RSC Advances, 2014, 4: 44 491-44 494.

[2] 赵 卓, 彭 鹏, 傅平丰. 稀土催化材料在环境保护中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.

[3] Huang J F, Wang D. Influence of DETA on the structure and photocatalytic activity of $\text{Sm}(\text{OH})_3$ nanocrystallites prepared by hydrothermal process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 612: 233-238.

[4] Kuang Q, Lin Z W, Lian W, et al. Syntheses of rare-earth metal oxide nanotubes by the solgel method assisted with

porous anodic aluminum oxide templates[J]. Science Direct, 2007, 180: 1 236-1 242.

[5] Ma J, Jia Y Z, Yan J, et al. Preparation and luminescence properties of lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) complexes and their hectorite-based composites[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2010, 75(2): 855-858.

[6] Park K, Heo M H, Kim K Y, et al. Photoluminescence properties of nano-sized $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powders synthesized by solution combustion method[J]. Powder Technology, 2013, 237: 102-106.

[7] Yin L X, Wang D, Ma J Z, et al. High photocatalytic activity of $\text{Sm}(\text{OH})_3\text{-ZnO}$ composites synthesized by a hydrothermal method [J]. Materials Letters, 2015, 152: 109-112.

[8] Urbanowicz P, Tomaszewicz E, Groń T, et al. Magnetic properties of R_2WO_6 (where $\text{R} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ and Ho) [J]. Physica B, 2009, 404(16): 2 213-2 217.

[9] 冯 博. ZnSe 纳米材料的制备及光学、光催化性能研究 [D]. 长春: 长春光学精密机械与物理研究所, 2013.

[10] Reina A C, Santos Juanes L, Sánchez J L G, et al. Modeling the photo-fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA) [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166-167: 295-301.

[11] Dávila Jiménez M M, Elizalde González M P, García Díaz E, et al. Photodegradation of the anthraquinonic dye acid green 25 by TiO_2 immobilized on carbonized avocado kernels: Intermediates and toxicity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 166-167: 241-250.

[12] Lu J, Wang H H, Dong S J, et al. Effect of Ag shapes and surface compositions on the photocatalytic performance of Ag/ ZnO nanorods [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 869-876.

[13] Malagutti A R, Mourao H A J L, Garbin J R, et al. Deposition of TiO_2 and Ag: TiO_2 thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90(1): 205-212.

[14] Chen Z, Fang L, Dong W, et al. Inverse opal structured Ag/ TiO_2 plasmonic photocatalyst prepared by pulsed current deposition and its enhanced visible light photocatalytic activity [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(3): 824-832.

[15] Gao F Q, Yang Y, Wang T H. Preparation of porous TiO_2/Ag heterostructure films with enhanced photocatalytic activity [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 270: 418-427.

[16] Ramesh K, Dilbag R, Ahmad U, et al. Ag-doped ZnO nanoellipsoids: Potential scaffold for photocatalytic and sensing applications [J]. Talanta, 2015, 137: 204-213.

[17] Zhao W, Feng L, Yang R, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Ag modified hollow $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hybrid microspheres [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 103(1): 181-189.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0069-08

Si₃N₄-hBN 陶瓷材料的常、热压 制备和摩擦行为分析

陈 威, 张 达, 艾 旭, 吕政琳, 刘 强

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以微米级 Si₃N₄ 和 hBN 粉末为原料, Al₂O₃-Y₂O₃ 为烧结助剂, 分别采用常压烧结、热压烧结工艺制备不同 hBN 含量的复合陶瓷材料. 研究了在常压烧结工艺下添加不同含量聚乙烯醇(PVA)和 hBN 对烧结试样致密性的影响, 热压烧结工艺下添加不同含量 hBN 对试样的影响, 并通过销-盘式端面磨损试验机探究了试样的摩擦磨损性能. 结果表明: 常压烧结工艺下添加 3% 的聚乙烯醇能够得到致密性最好的烧结试样; hBN 含量的增加会使常压烧结试样的密度和硬度降低、气孔率增加, 从而影响常压烧结试样的物理力学性能. 在进行摩擦磨损实验时, 磨损机制主要以磨粒磨损为主. 热压烧结下的试样物理力学性能较常压烧结较好, 而且同种条件下的摩擦性能也较好.

关键词:常压烧结; 热压烧结; 物理力学性能; 六方氮化硼; 摩擦行为

中图分类号:TH117.1

文献标志码:A

The preparation of atmospheric, hot pressing and analysis of friction chemical behavior about Si₃N₄-hBN compound ceramics

CHEN Wei, ZHANG Da, AI Xu, LV Zheng-lin, LIU Qiang

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

Abstract: With micron grade Si₃N₄ and hBN powder as raw materials, Al₂O₃-Y₂O₃ for sintering additives, atmospheric pressure sintering technology on preparation of different content of hBN composite ceramic materials. The effect of different hBN content on the densification of sintered samples under normal pressure was studied, and the effect of different hBN on the sample was investigated. The friction and wear properties of the samples were studied by means of pin and disk wear tester. The results show that: the effect of adding 3% of polyvinyl alcohol on the densification of sintered samples is the best. The increase of hBN content also makes the density and hardness of the sintered samples and the porosity increase, which affect the physical and mechanical properties of the sintered samples. The physical and me-

* 收稿日期: 2016-04-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51405278); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1082); 特种材料及制备技术四川省高校重点实验室开放基金项目(szjj2015-088); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-01)

作者简介:陈 威(1981—), 女, 吉林榆树人, 讲师, 博士, 研究方向: 陶瓷摩擦学

chanical properties of the specimens under hot pressing were better than that of the normal pressure, and the friction performance was also good.

Key words: atmospheric pressure sintering; hot pressing sintering; physical and mechanical properties; hexagonal boron nitride; tribological behavior

0 引言

众所周知,氮化硅(Si_3N_4)复合陶瓷作为工程陶瓷中最有应用前景的陶瓷材料之一,除具有高强度、高硬度、耐磨损、耐腐蚀等综合性能外,还具备了热稳定能好、化学性能稳定、自润滑以及产品尺寸高度精确等优异的性能^[1,2],因而颇受重视和青睐.对于它的研究也是相对较多的,其制品已形成商品投放市场,主要用在机械、冶金、化工、航空及半导体等工业上.正因为 Si_3N_4 具有其它材料不可比拟的优异性能,人们对 Si_3N_4 陶瓷的研究深度与力度不断加大,除高纯度、超细 Si_3N_4 粉体合成新方法不断涌现外,人们更多地致力于开展先进实用的成型工艺及烧结工艺技术研究,以使 Si_3N_4 制品能够在某些高技术领域实用化并进一步工业化生产^[3-5].

但在干摩擦条件下,陶瓷材料与金属配副时,摩擦因数和磨损率均较高,研究表明,摩擦因数一般在 0.7~0.9 之间,并容易因严重磨损而失效^[6-9]. Akdogan G 等^[5]研究了 Si_3N_4 陶瓷与金属配副的摩擦磨损性能,结果表明,铜、铝和不锈钢与 Si_3N_4 陶瓷配副时的磨损率高于灰铸铁和铝铜合金与 Si_3N_4 陶瓷配副时的磨损率,尤其是当 Si_3N_4 陶瓷与奥氏体不锈钢配副时,在黏着磨损和磨粒磨损共同作用下,造成摩擦副的严重磨损.资料显示^[7,8],摩擦消耗掉世界 1/3 的一次性能源,约有 80% 的机器零部件都是因为磨损而失效,而且 50% 以上机器装备的恶性事故都是起因于润滑失效和过度磨损.

目前,对工程中应用的普通结构陶瓷的润滑方式主要有润滑脂、润滑剂润滑等.然而,这些传统的润滑方式由于工作环境的限制存在着诸多的不足^[9,10].因此,通过添加六方氮化硼(hBN)来改善氮化硅陶瓷的摩擦磨损性能成为了有效途径之一^[11-13].如今,制备氮化硅(Si_3N_4)基复合陶瓷的主要方式集中在常压烧结和热压烧结上,其中如何在常压烧结的条件下,通过改善烧结工艺制备出性能较好的氮化硅复合陶瓷,使其达到既有效的节约了能源又简化了制备条件的要求是目前研究常压烧结氮化硅复合陶瓷的当务之急^[14-17].

综上所述,本文通过改善烧结工艺,分别在常压烧结和热压烧结的条件下制备出氮化硅基复合陶瓷,并利用摩擦磨损试验机来研究烧结试样的摩擦磨损性能.

1 实验部分

1.1 常压烧结

以微米级 Si_3N_4 粉末(纯度>99.9%),粒度:D50:1.5 μm D97:2.6 μm 和纳米级 hBN 粉末(>99%),粒度:D50:60~80 nm D97:110 nm 为原料,以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 (纯度>99.5%,平均粒径为 1 μm)为烧结助剂(总体积分数为 10%),并保持烧结助剂总量以及 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的质量比不变.以无水乙醇为介质,球磨 10 h,烘干 12 h 得到粉体.粉体过 100 目筛后,添加质量分数分别为 0%、1%、3%、5%的聚乙烯醇(PVA)溶液造粒.将造粒好的粉末干压成型得到素坯,素坯在 KSS-1 700 $^{\circ}\text{C}$ 多功能高温烧结炉制备纯 Si_3N_4 和 Si_3N_4 -hBN 陶瓷复合材料. Si_3N_4 -hBN 陶瓷复合材料中 hBN 含量分别为 0 vol. %、5 vol. %、10 vol. %、20 vol. %.烧结试样为盘试样,其尺寸为 $\Phi 12 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 以及立方体试样,其尺寸为 $10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$.

常压烧结工艺如图 1 所示为:温度为 1 400 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为 60 min.常压烧结的 Si_3N_4 -hBN 复合陶瓷试样的 XRD 分析结果如图 2 所示,在本实验条件下,烧结产物由 α - Si_3N_4 、 β - Si_3N_4 和 hBN 组成.

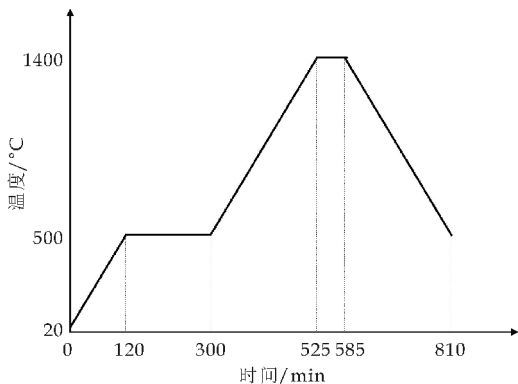


图 1 常压烧结工艺

将所制备的试样使用粗砂纸进行简单的打磨,

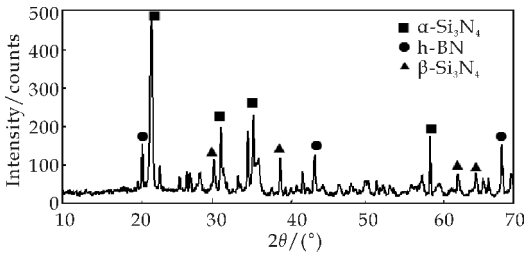


图 2 常压烧结 XRD 图

使其成为物理力学性能测试试样;利用金刚石切割机将试样加工成 5 mm×6 mm×10 mm 长方块为摩擦试验的陶瓷销试样.采用排水法测量其密度和气孔率,划痕法测量试样的莫氏硬度,其测量结果如表 1、表 2 所示.随着 hBN 含量的增加,Si₃N₄-hBN 陶瓷复合材料的物理力学性能下降.

在 MMW-1 型立式万能摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验,采用上销下盘的配副方式,盘试样固定,销试样旋转.盘试样为冲压成型的 0Cr18Ni9Ti 不锈钢(编号为 ASS)制成,尺寸为 Φ44x6 mm;销试样为 Si₃N₄-hBN 陶瓷,尺寸为 5 mm×5 mm×12 mm,销、盘试样经无水乙醇超声清洗后进行摩擦试验.摩擦试验环境温度为 25 ℃,相对湿度为 40%,试验载荷为 10 N,试验转速为 500 r/min.

表 1 常压烧结的不同 hBN、PVA 含量的试样密度

密度 /(g·cm ³)	0% PVA	1% PVA	3% PVA	5% PVA
0%hBN	2.258 3	2.316 1	1.785 2	2.267 5
5%hBN	2.210 8	2.178 7	2.056 6	1.864 9
10%hBN	2.137 9	2.474 0	1.997 2	2.271 8
20%hBN	2.156 4	2.205 4	2.091 1	2.128 4

表 2 不同 hBN 含量试样的莫氏硬度

不同 hBN 含量	0%hBN	5%hBN	10%hBN	20%hBN
莫氏硬度	>7	7	6.8	6.5

每组摩擦试验的摩擦系数由试验机自动记录,并由数据软件处理后给出.在精度为 0.1 mg 的光电天平上称量(称重前均经超声清洗 10 min)磨损前后的质量损失,通过计算获得体积磨损率.

利用场发射扫描电镜(SEM)观察摩擦试样的显微结构,X 射线衍射仪(XRD)分析烧结后复合陶瓷的物相组成.

1.2 热压烧结

以微米级 Si₃N₄ 粉(纯度>99.9%)和纳米级 hBN 粉(纯度>99%)为原料,以 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ (纯度>99.5%,平均粒径为 1 μm)为烧结助剂(总体积分数为 10%),采用 HIGH MULTI 5000 多功能高温烧结炉制备纯 Si₃N₄ 和 Si₃N₄-hBN 陶瓷复

合材料,Si₃N₄-hBN 陶瓷复合材料中 hBN 含量分别为 5 vol. %、10 vol. %、20 vol. % 和 30 vol. %.烧结试样为盘试样,其尺寸为 Φ44 mm×6 mm.

Si₃N₄-hBN 陶瓷复合材料制备流程分为以下 7 个步骤:

- (1)配料.使用电子天平按比例称取 Si₃N₄、hBN、Y₂O₃ 和 Al₂O₃ 粉末;
- (2)球磨混料.将称量好的粉末置于球磨罐中,倒入酒精(加入量约为料重的 1/2),调节流体粘度,使用行星式球磨机充分混匀,速度为 150 r·min⁻¹,球磨时间约为 5 h;
- (3)烘干.将球磨好的粉料放于烘箱中加热烘干,边蒸发边搅拌,直至失去全部的酒精,同时防止结块;
- (4)过筛.将烘干后的混合料磨碎,并用 160 目筛网过筛;
- (5)装料.在模具四周垫上厚度为 0.2 mm 的石墨纸以便于脱模,将粉料装入模具中进行预压;
- (6)热压.将装好粉料的模具放置于 HIGH MULTI 5000 多功能烧结炉中,安装调试好之后进行烧结,热压烧结工艺如图 3 所示:氮气气氛保护,温度 1 800 ℃,压力 30 MPa,保温保压时间 30 min.

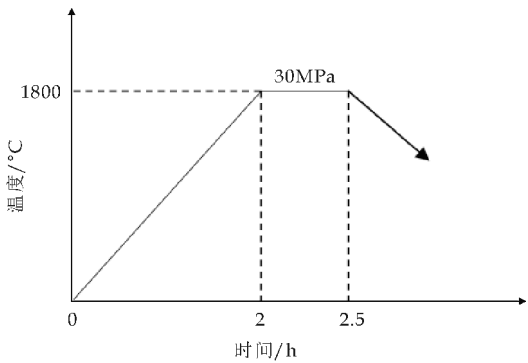


图 3 热压烧结工艺

(7)脱模.待炉温降至室温,打开炉盖,取出模具,将烧结好的试样从模具中取出,并揭掉粘在试样上的石墨纸.

热压烧结的 Si₃N₄-hBN 复合陶瓷试样的 XRD 分析结果如图 4 所示.在本实验条件下,烧结产物由 β-Si₃N₄ 和 hBN 组成.

使用金刚石砂轮磨床对烧结好的陶瓷盘进行磨削加工,使其试样尺寸达到 Φ44 mm×6 mm,成为摩擦试验的陶瓷盘试样;利用内圆切割机通过磨削的方式将盘加工成 5 mm×5 mm×20 mm 和 5 mm×5 mm×10 mm 长方块,前者为力学性能试样,后者为摩擦试验的陶瓷销试样.

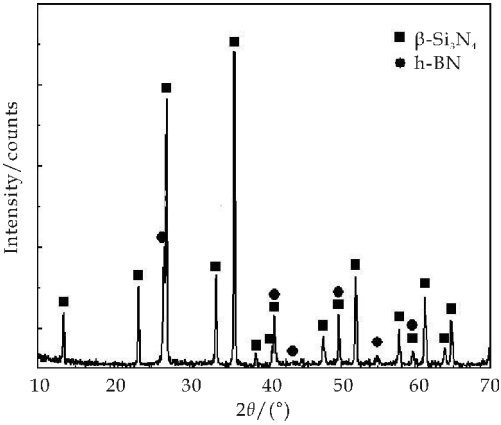


图 4 热压烧结 XRD 图

表 3 给出了热压烧结 Si_3N_4 -hBN 陶瓷复合材料的物理力学性能. 由表 3 可知, 随着 hBN 含量的增加, Si_3N_4 -hBN 陶瓷复合材料的力学性能下降.

表 3 热压烧结的 Si_3N_4 及 Si_3N_4 -hBN 试样的物理力学性能

试样编号	hBN 含量 /vol. %	密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	气孔率 /%	维氏硬度 /GPa
SN0	0	3.31	0.84	19.9
SN5	5	3.17	0.90	19.6
SN10	10	3.10	0.91	15.3
SN20	20	2.97	1.04	9.3

2 结果与讨论

2.1 常压烧结结果分析

图 5 是常压烧结条件下的 0% 聚乙烯醇 (PVA) 含量下的随着 hBN 含量的增加所烧结的 Si_3N_4 -hBN 陶瓷试样的密度. 由图 5 可以看出, 随着 hBN 含量的增加密度基本上是呈下降趋势的, 这也表明了向 Si_3N_4 粉末中添加一定量的密度较小、材质更软的 hBN 粉末会使得所烧结的 Si_3N_4 -hBN 陶瓷试样密度变小. 同时观察试样的断面扫描电镜 (SEM) 图 (如图 6 所示). 由图 6 也可以得知, 随着 hBN 含量的增加, 试样的表面气孔越来越多, 材质也显得越来越疏松, 这也同样印证了添加 hBN 会使得试样的密度和致密性降低.

同样在 hBN 含量为 5% 的 Si_3N_4 -hBN 陶瓷试样中, 在常压烧结过程中添加聚乙烯醇 (PVA) 含量分别为 0%、1%、3%、5%, 烧结的 Si_3N_4 -hBN 陶瓷试样的密度如图 7 所示. 由图 7 可知, 随着聚乙烯醇 (PVA) 含量的增加, 常压烧结试样的密度呈现下降趋势, 表明了 PVA 的添加会降低常压烧结试样的密度, 即而影响试样的物理力学性能.

同理, 在添加 0% 聚乙烯醇 (PVA) 条件下测定不同 hBN 含量的 Si_3N_4 -hBN 陶瓷试样的气孔率,

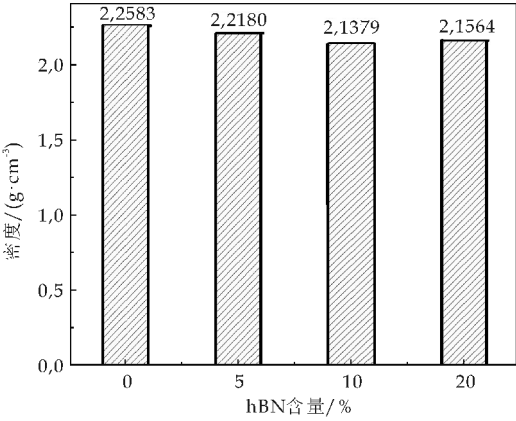
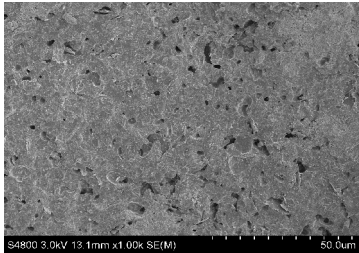
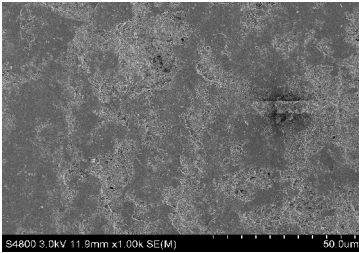


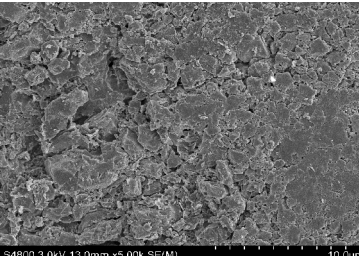
图 5 0%PVA 含量下不同 hBN 含量的 Si_3N_4 -hBN 试样的密度



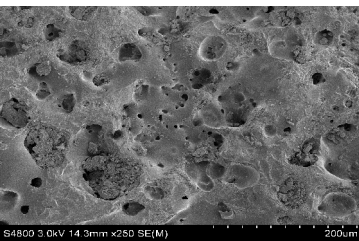
(a) Si_3N_4 -0% hBN



(b) Si_3N_4 -5% hBN



(c) Si_3N_4 -10% hBN



(d) Si_3N_4 -20% hBN

图 6 不同 hBN 含量 Si_3N_4 扫描电镜图

在 hBN 含量为 5% 的条件下测定不同聚乙烯醇(PVA)含量的 Si₃N₄-hBN 陶瓷试样的气孔率,测量结果如图 8 所示.由图 8 可知,随着 hBN 含量和聚乙烯醇(PVA)含量的增加, Si₃N₄-hBN 陶瓷试样的气孔率都呈现上升趋势,这也同样印证了添加 hBN 和聚乙烯醇(PVA)会使得试样的物理力学性能下降.这是由于 hBN 晶粒密度和硬度较 Si₃N₄ 晶粒小,随着 hBN 的加入,一方面阻碍了 Si₃N₄ 晶粒的生长,且细化了晶粒;另一方面, hBN 的加入降低了陶瓷复合材料的晶界结合强度,从而影响其力学性能.然而添加少量的聚乙烯醇(PVA),有助于增加常压烧结过程中 Si₃N₄-hBN 粉末的胶合性,并帮助其压模成型,但是聚乙烯醇(PVA)含量的增加会导致 Si₃N₄-hBN 试样的气孔率的增加,使得试样的材质显得很疏松,会导致所烧结试样的致密性和密度有所下降.

通过观察密度变化曲线(如图 7 所示)的下降趋势和不同 PVA 含量气孔率的上升趋势(如图 8 所示)可知,在添加聚乙烯醇(PVA)试验中质量分数为 3% 的 Si₃N₄-hBN 试样最符合要求,不仅可以有助于常压烧结过程中 Si₃N₄-hBN 粉末的成型,而且烧结出来的 Si₃N₄-hBN 试样其密度也比较符合要求.

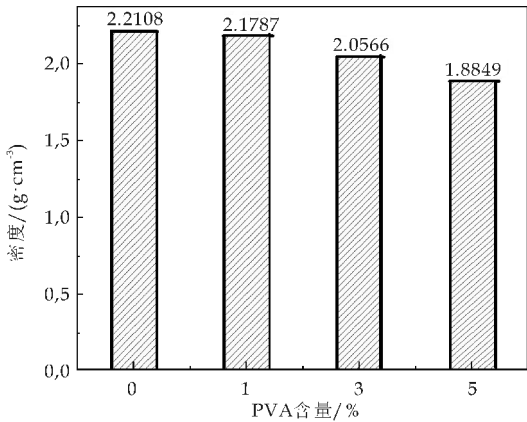
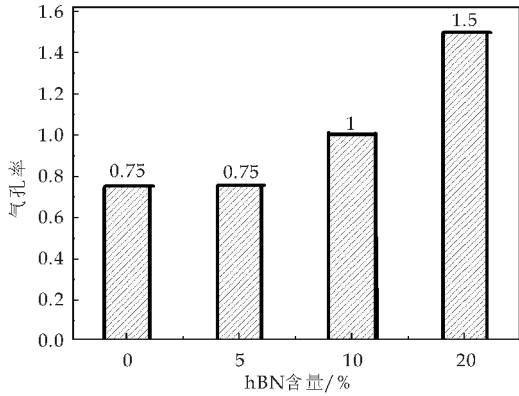


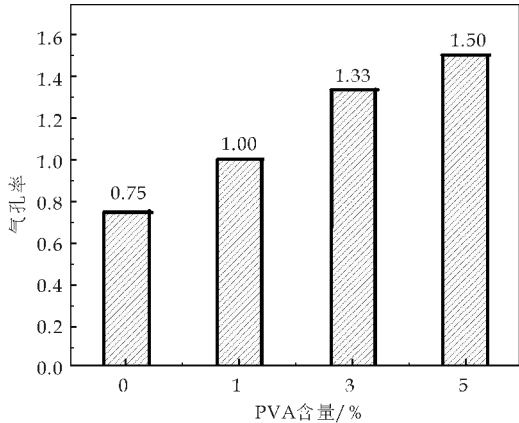
图 7 5%hBN 下不同 PVA 含量的 Si₃N₄-hBN 陶瓷密度

在干摩擦室温环境下 hBN 含量分别为 0%、10%、20% 的常压烧结 Si₃N₄-hBN 陶瓷试样与奥氏体不锈钢配副的摩擦系数关系图如图 9 所示.由图 9 可知,无论 hBN 含量为多少,刚开始的摩擦系数都不是很稳定,经过一段时间的磨合,最后摩擦系数都会趋向于稳定.

由图 9(a)可知, hBN 含量为 0% 时, Si₃N₄-hBN 陶瓷试样与奥氏体不锈钢配副的摩擦系数稳定在 0.8 左右,而且整体维持在一个较高的水平



(a)PVA 含量为 3%



(b)hBN 含量为 5%

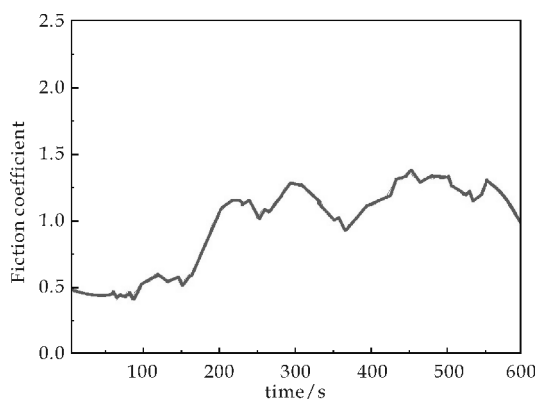
图 8 Si₃N₄-hBN 陶瓷试样的气孔率

上,这也说明了没有添加固体润滑剂 hBN 的 Si₃N₄-hBN 试样在摩擦过程中没有发生摩擦化学反应形成有易于润滑的物质.

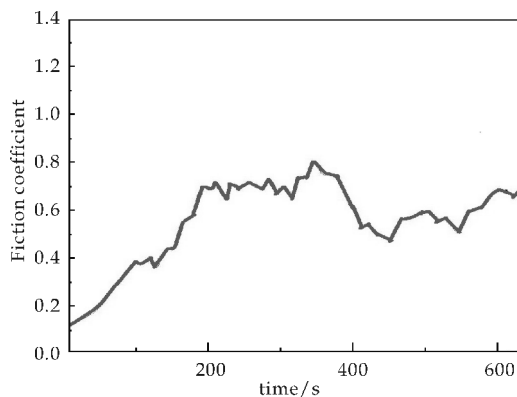
而由图 9(b)可知,当 hBN 含量为 10% 时, Si₃N₄-hBN 试样最后稳定时的摩擦系数比较小,维持在 0.6 左右,相比较 hBN 含量 0% 的试样摩擦系数有了明显的减小.

最后,由图 9(c)可知,当 hBN 含量为 20% 时, Si₃N₄-hBN 试样最后稳定的摩擦系数大概为 0.5 左右,相比较 10% hBN 含量的试样其摩擦系数进一步减小,由此可以大致推断出随着 hBN 含量的增加,常压烧结下的 Si₃N₄-hBN 陶瓷试样的摩擦性能越来越好.

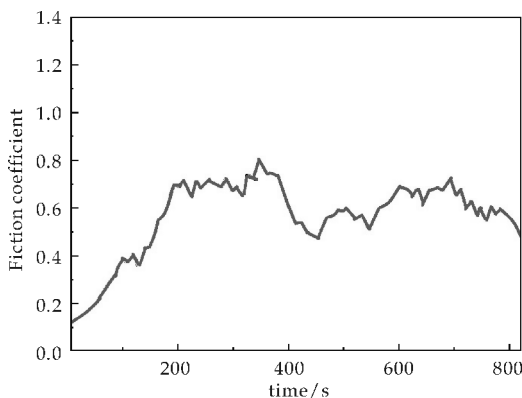
用常压烧结制备的 Si₃N₄-hBN 销试样与奥氏体不锈钢盘试样进行配副实验,发现在实验过程中,由于常压烧结的温度只能达到 1 400 ℃, α 相 Si₃N₄ 向 β 相 Si₃N₄ 转变只是发生了较少的一部分,同时由于烧结过程中添加的聚乙烯醇(PVA)含量的影响等导致烧结的 Si₃N₄-hBN 试样致密性不够好,结构相比热压烧结的试样较疏松,强度也不够高,在摩擦试验过程中发生了 Si₃N₄-hBN 销试样质量大量减少,其磨损机理主要为磨粒磨损.



(a) Si_3N_4 -hBN 0% 试样摩擦系数



(b) Si_3N_4 -hBN 10% 试样摩擦系数



(c) Si_3N_4 -hBN 20% 试样摩擦系数

图 9 不同 hBN 含量 Si_3N_4 -hBN 陶瓷试样摩擦系数图

2.2 热压烧结结果分析以及与常压烧结的对比

由表 3 可以知道,在热压烧结的条件下 Si_3N_4 及 Si_3N_4 -hBN 试样的物理力学性能. 与常压烧结情况类似,随着 hBN 含量的增加,热压烧结的 Si_3N_4 -hBN 试样的密度、气孔率以及硬度都逐渐降低,这正好吻合了向 Si_3N_4 中加入质地较软的 hBN 粉末会使得 Si_3N_4 -hBN 试样的整体物理力学性能有所下降.

对比常压烧结和热压烧结的 Si_3N_4 -hBN 复合陶瓷材料试样的密度,分别以 hBN 含量为 0%、

5%、10%、20% 的常压烧结、热压烧结的 Si_3N_4 -hBN 陶瓷试样为样本,以它们的密度数据画出柱状图,如图 10 所示.

由图 10 可以看出,出无论是常压烧结还是热压烧结的 Si_3N_4 -hBN 复合陶瓷材料试样随着 hBN 含量的增加它们的密度都是下降的;同种 hBN 含量下,热压烧结的陶瓷试样比常压烧结的试样密度会大很多. 相对来讲热压烧结的 Si_3N_4 -hBN 复合陶瓷材料试样随着 hBN 含量的变化其试样的密度变化会较常压烧结的试样变化较小,说明了热压烧结的试样其致密性会较好,而且热压烧结试样的稳定行会比常压烧结的好一些.

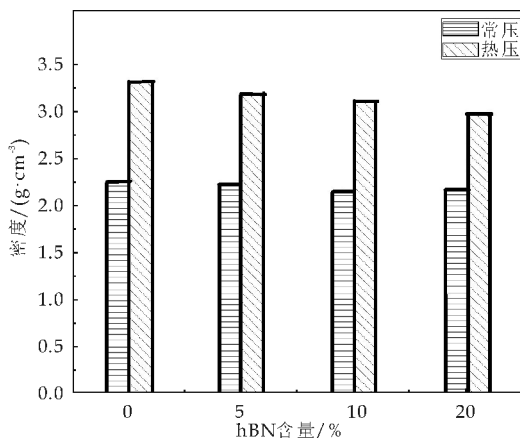


图 10 常压、热压烧结不同 hBN 含量的密度

与常压烧结实验采用同样的配副方式进行试验,同种 hBN 含量的热压烧结试样的摩擦系数和磨损量均比常压烧结的陶瓷试样的系数低,而且随着 hBN 含量的增加,试样的摩擦系数先降低后上升,随着 hBN 含量的增加其实验结果如图 11 所示. 这说明 hBN 加入到 Si_3N_4 粉末中烧结具有一定的减摩作用. 与进行摩擦试验后销试样的摩擦表面的扫描电镜 (SEM) 图进行对比,如图 12 所示,可以很明显地看到,随着 hBN 含量的增加,摩擦表面会比较光滑,形成了具有一定润滑作用的物质.

无论是常压还是热压烧结的陶瓷试样,进行的摩擦试验都是采取上销下盘的配副方式,在 10 N、500 r/min 的实验条件下,随着摩擦试验的进行,有越来越多的磨屑掉落在摩擦试样的表面,随着实验过程的进行,摩擦温度也会越来越高,这会导致 hBN 在较高的温度下与磨屑发生一定的摩擦化学反应,形成了一些具有润滑作用的物质,使得摩擦实验的摩擦系数较低,而且 hBN 的含量越高,实验的摩擦系数也越低.

以 hBN 含量为 0%、10%、20% 的常压烧结、

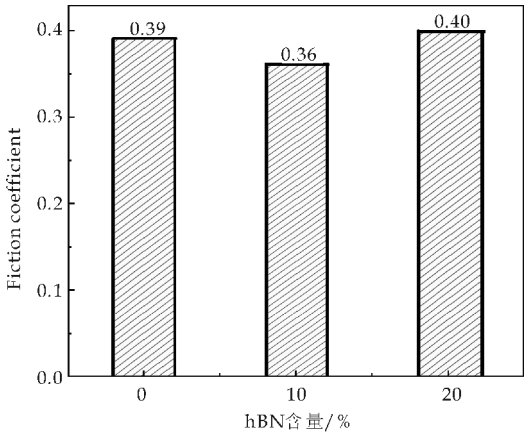
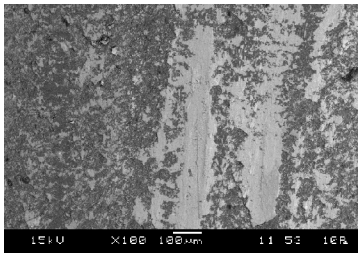
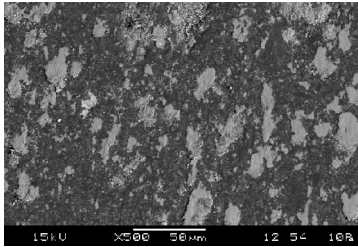


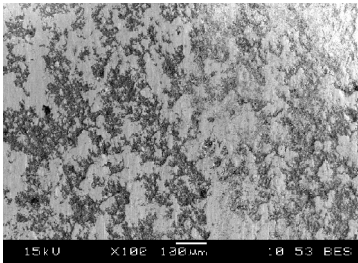
图 11 不同 hBN 含量的摩擦系数



(a) Si₃N₄-0%hBN



(b) Si₃N₄-10%hBN



(c) Si₃N₄-20%hBN

图 12 热压烧结不同 Si₃N₄-hBN 含量的扫描电镜图

热压烧结的试样的摩擦数据画成柱状图,如图 13 所示.由图 13 可以知道,无论是常压烧结还是热压烧结的 Si₃N₄-hBN 复合陶瓷随着 hBN 含量的增加,它们的摩擦系数和磨损率均是降低的;同种 hBN 含量下的常压烧结的 Si₃N₄-hBN 复合陶瓷材料试样的实验摩擦系数会比热压烧结的试样的实验摩擦系数高一些,这可能与常压烧结和热压烧结的工艺区别有很大关系,热压烧结的 Si₃N₄-hBN 复合陶瓷材料试样会比常压烧结的试样的密度大

很多,气孔率少,试样的材质会更加紧凑,硬度更加大,材料的致密性也更好;在磨损率方面常压烧结和热压烧结试样的区别更加明显,热压烧结的试样进行摩擦试验时,陶瓷销试样的磨损率在 $10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下,而常压烧结的试样在进行摩擦实验过程会发生剧烈的磨损现象,出现大量掉粉现象,其主要现象为磨粒磨损,这也解释了由于常压烧结工艺的温度不够高, α 相 Si₃N₄ 很少向 β 相 Si₃N₄ 发生转变,同时还加入了聚乙烯醇(PVA)的缘故导致常压烧结的 Si₃N₄-hBN 复合陶瓷材料试样的物理力学性能、致密性较热压烧结的试样较差;同时发现随着 hBN 含量的增加虽然常压烧结和热压烧结的试样的摩擦系数均是降低的,但热压烧结的 Si₃N₄-hBN 试样的下降趋势会比常压烧结的试样的趋势下降的更快,这说明热压烧结不仅会使试样的物理力学性能比常压烧结的更好,试样的摩擦化学特性也比常压烧结的更好.

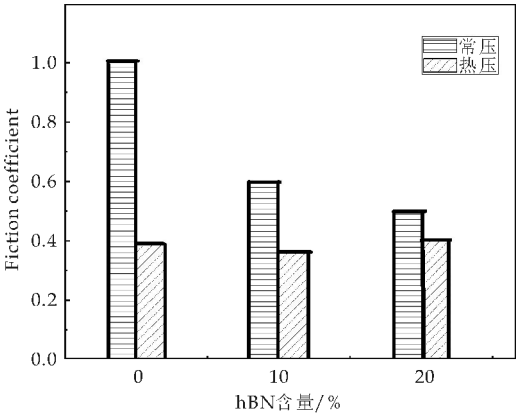


图 13 常压、热压烧结不同 hBN 含量的摩擦系数

3 结论

- (1)常压烧结工艺下的 Si₃N₄-hBN 试样,添加的聚乙烯醇(PVA)和 hBN 含量的不同对试样的物理力学性能都有影响,聚乙烯醇(PVA)含量的增加会使得试样的密度降低,气孔率增大;hBN 含量的增加会使得试样的密度和硬度降低.
- (2)hBN 含量的增加会使得 Si₃N₄-hBN 销试样与不锈钢盘配副时的摩擦系数降低.
- (3)在常压烧结的工艺条件下,烧结的 Si₃N₄-hBN 销试样致密性和强度都没有达到很理想的情况,导致摩擦试验的摩擦系数较高,摩擦试验过程中主要为磨粒磨损,出现了大量磨损的现象.
- (4)同种 hBN 含量下热压烧结的 Si₃N₄-hBN 复合陶瓷试样比常压烧结试样的密度大、气孔率小,试样的致密性较好.

(5)随着 hBN 含量的增加,热压烧结、常压烧结的 Si_3N_4 -hBN 试样的摩擦系数都会降低,而且热压烧结的 Si_3N_4 -hBN 试样的摩擦系数降低趋势会比常压烧结的试样下降趋势更快。

参考文献

- [1] 刘 敏,吕振林,张永振,等.陶瓷及其复合材料在干摩擦条件下的摩擦学性能研究现状[J].热加工工艺,2004,47(10):42-45.
- [2] 王 芬,范志康,孙媛媛. Al_2O_3 /hBN 自润滑复合材料的制备及显微结构分析[J].宇航材料工艺,2007(1):64-67.
- [3] 吕晋军,梁宏勋,薛群基. Y-TZP/ MoS_2 自润滑材料的摩擦学性能研究[J].摩擦学学报,2003,23(6):490-494.
- [4] 赵兴中,刘家浚,朱宝亮,等.干摩擦及润滑条件下 Si_3N_4 /45 号钢摩擦副的摩擦学性能[J].硅酸盐学报,1996,24(5):515-522.
- [5] Akdogan G, Stolarski T A. Wear in metal/silicon nitride sliding pairs [J]. Ceramics International, 2003, 29: 435-446.
- [6] 李云凯,周张健.陶瓷及其复合材料[M].北京:北京理工大学出版社,2007.
- [7] Ming Chen, Koji Kato, Koshi Adachi. Friction and wear of self-mated SiC and Si_3N_4 sliding in water[J]. Wear, 2001, 250: 246-255.

- [8] 陈 威,高义民,陈 亮,等. Si_3N_4 -hBN 陶瓷复合材料与 Fe-B 合金配副的摩擦学特性研究[J].润滑与密封,2012,37(3):29-36.
- [9] Yang W F. Soled self-lubricating materials and their research trends[J]. Lubricating and Seal, 2007, 32(12): 118-122.
- [10] 陈 威,高义民,居发亮,等. Si_3N_4 与 Si_3N_4 -hBN 陶瓷配副在水润滑下的摩擦化学行为[J].西安交通大学学报,2009,43(9):75-80.
- [11] 陈 威,高义民,陈 灿.干摩擦条件下 Si_3N_4 -hBN 复合陶瓷与 1Cr18Ni9Ti 配副的摩擦学特性研究[J].摩擦学学报,2010,30(3):243-249.
- [12] 陈 威,吕政琳,高东强,等.陶瓷在不同温度湿度下摩擦磨损性能研究现状[J].材料导报,2015,29(4):95-99.
- [13] 高义民,方 亮,苏俊义. Si_3N_4 /铸铁在空气和水润滑下的摩擦学特性[J].西安交通大学学报,1995,29(2):73-78.
- [14] 吴明明,肖俊建.氮化硅陶瓷在现代制造业中的应用[J].机电产品开发与创新,2004,17(2):13-15.
- [15] 刘 阳,曾令可,刘明泉.非氧化物陶瓷及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [16] 张永振.材料的干摩擦学[M].北京:科学出版社,2012:139-143.
- [17] 汪彩芬,徐 俊,白 彬,等.氮化硅陶瓷摩擦磨损性能研究进展[J].材料导报,2013,27(22):319-333.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 64 页)

- [11] He Weiwei, Zhao Hongxiao, Jia Huimin, et al. Determination of reactive oxygen species from ZnO micro-nano structures with shape-dependent photocatalytic activity [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 53: 246-250.
- [12] Ansari Sajid Ali, Khan Mohammad Mansoob, Ansar Mohd Omasih, et al. Biogenic synthesis, photocatalytic, and photoelectrochemical performance of Ag-ZnO nanocomposite[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117: 27 023-27 030.
- [13] Saleh Rosari, Djaja Nadia Febiana. UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles[J]. Superlattices and Microstructures, 2014, 74: 217-233.
- [14] Dutta Raj Kumar, Nenavathu Bhavani Prasad, Talukdar Soumita. Anomalous antibacterial activity and dye degradation by selenium doped ZnO nanoparticles[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 114: 218-224.
- [15] Mittal Manish, Sharma Manoj, Pandey O. P. UV-visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by coprecipitation method[J]. Solar Energy, 2014, 110: 386-397.
- [16] Ullah Ruh, Dutta Joydeep. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156: 194-200.
- [17] Jia Xiaohua, Fan Huiqing, Afaal Mohammad, et al. Solid state synthesis of tin-doped ZnO at room temperature:

Characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 193: 194-199.

- [18] Rezaei M, Habibi Yangjea. Microwave-assisted preparation of Ce-doped ZnO nanostructures as an efficient photocatalyst[J]. Materials Letters, 2013, 110: 53-56.
- [19] Dan Li, Jian-feng Huang, Li-yun Cao. Microwave hydrothermal synthesis of Sr^{2+} doped ZnO crystallites with enhanced photocatalytic properties [J]. Ceramics International, 2014, 40(2): 2 647-2 653.
- [20] Raj Kumar Dutta, Bhavani Prasad Nenavathu, Soumita Talukdar. Anomalous antibacterial activity and dye degradation by selenium doped ZnO nanoparticles [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 114(1): 218-224.
- [21] Jizhou Kong, Aidong Li, Haifa Zhai, et al. Preparation, characterization of the Ta-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic activity under visible-light illumination[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182(8): 2 061-2 067.
- [22] Razan Fateh, Adel A. Ismail, Ralf Dillert, et al. Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 229: 225-233.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0077-06

酮肼交联改性水性聚氨酯/聚丙烯酸酯 的制备与性能研究

沈一丁, 郭丹慧, 王海花, 费贵强

(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法合成聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液,并在合成过程中引入酮单体和肼单体实现酮肼交联改性聚氨酯/聚丙烯酸酯.研究了不同酮单体含量对水性聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液及成膜性能的影响.并通过红外光谱(FT-IR)、热重分析(TG)等对其进行表征.研究表明,随着 DAAM 用量的增加,乳液的粘度、粒径得到增大,聚合物的交联密度增强;当 DAAM 含量为 3%时,聚合物的力学性能、耐水性、热稳定性最好.

关键词:聚氨酯/聚丙烯酸酯; DAAM 含量;交联改性;耐水性;力学性能

中图分类号:TQ630.4 **文献标志码:**A

Study on properties and synthesis of ketone hydrazine crosslinking modified waterborne polyurethane/polyacrylate emulsion

SHEN Yi-ding, GUO Dan-hui, WANG Hai-hua, FEI Gui-qiang

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

Abstract: Ketone hydrazine crosslinking modified waterborne polyurethane/polyacrylate emulsion was prepared through in-situ polymerization, and bring in diacetone-acryloamide (DAAM) and adipic dihydrazide (ADH) in the process. Meanwhile, we studied the effect of different DAAM contents on emulsion and film of waterborne polyurethane/polyacrylate. And the structure was characterized via infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TG) and so on. The results showed that with the increase of DAAM content, the viscosity of the emulsion and particle size increased, the crosslinking density of the polymer enhanced, too. When DAAM content was 3%, the mechanical properties of polymer, water resistance, and thermal stability was the best.

Key words: polyurethane/polyacrylate; DAAM content; crosslinking modification; water resistance; mechanical properties

* 收稿日期:2016-05-03

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

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

0 引言

随着人们环境保护意识的提高、各项环保法规的完善,对木器涂料产品的各项要求越来越高,低挥发性有机化合物和无挥发性有机化合物(VOC)的水性涂料已经成为世界各国的研究重点^[1-5]。以水性无溶剂型聚氨酯/聚丙烯酸酯复合乳液(PUA)为基料的水性涂料应运而生,成为现在极为热门的研究和开发领域。聚丙烯酸酯(PA)改性水性聚氨酯(PU)不仅克服各自的缺点,而且兼容了聚丙烯酸酯优良的力学性能、保色性和聚氨酯极好的低温性能和耐磨性、耐腐蚀性,使其具有优异的综合性能。但用作水性木器涂料时,其涂膜的耐水性、耐溶剂性等仍嫌不足^[4-7]。

本研究基于上述不足之处,采用原位无皂乳液聚合法,不使用有机溶剂,将聚氨酯与聚丙烯酸酯通过双键实现自由基共聚,发生共聚反应制备聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液。在 PUA 乳液合成过程中向乳液中添加酮单体和脲单体,使其分子链上引入酮羰基和酰脲基,在室温成膜固化过程中发生脱水反应生成脞键(C=N),实现酮脞交联改性聚氨酯/聚丙烯酸酯的目的,使得 PUA 分子结构不只是单一的线性结构,从而改善了 PUA 的耐水、耐溶剂、机械强度等性能。

1 实验部分

1.1 实验原料与主要仪器

(1)实验原料:聚己内酯(PCL1000),工业级,德国 Bayer 公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),化学纯,广州帕里默新材料有限公司;二羟甲基丁酸(DMBA),化学纯,江西南城红都化工科技开发有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA),化学纯,天津化学试剂研究所;三乙胺(TEA),分析纯,广东省化学试剂工程技术研究开发中心;双丙酮丙酯酰胺(DAAM),分析纯,湖北海易医药有限公司;己二酰脲(ADH),分析纯,启东市宇林化工厂;过硫酸钾(KPS),分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;氨水,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂。

聚己内酯使用之前需在烘箱中烘至液态;实验中使用的水均为去离子水。

(2)主要仪器:VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;DV-3 数字式粘度计,上海尼润智能科技有限公司;Zetasizer Nano-ZS

型动态激光光散射仪,英国 Malvern 公司;XWW-20B 万能试验机,承德金建检测仪器有限公司;TG-Q500 热失重分析仪,美国 TA 公司;300 MHz 核磁共振仪,德国 Bruker 公司。

1.2 酮脞交联的聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液的制备

称取一定质量的 PCL、IPDI、DMBA、MMA、BA 于干燥的三口烧瓶中,在 80 °C 恒温水浴中反应 1.5 h。然后加入封端剂 HEMA,待 0.5 h 后加入一定量的 TEA 进行中和,20 min 后进行水分散,高速搅拌 6~7 min,待泡沫消失后,滴加引发剂和 DAAM 水溶液,于 1.5 h 内滴加完。合成原理如图 1 所示。

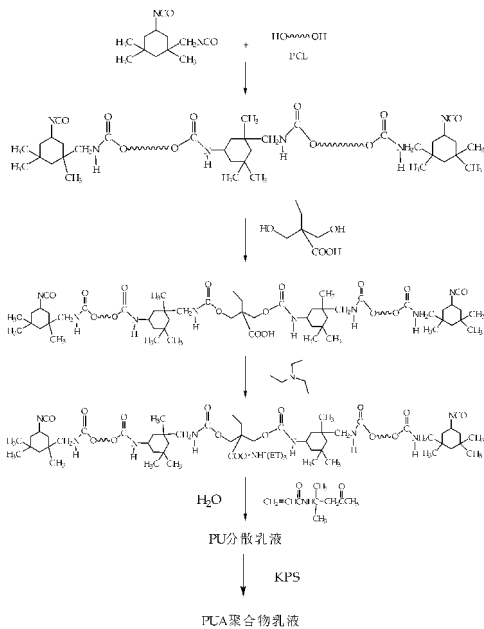


图 1 酮脞交联聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液合成示意图

1.3 聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液的酮脞交联处理

上述分散乳液分散后,滴加引发剂继续反应 2 h 后,自然冷却至室温,使用氨水调 pH 至 7.5,加入一定量 ADH,反应结束,即得到酮脞交联的聚氨酯/聚丙烯酸酯共聚物乳液。

2 结构表征与性能测试

2.1 PUA 乳液的粘度测定

取适量 PUA 乳液,在室温下,采用粘度计对其进行测定,测试时转子的转速为 170 r/min。

2.2 PUA 乳液的粒子直径测定

配制质量浓度为 0.05% 的 PUA 稀释液,超声波超声处理 10 min 后,于室温条件下,立即使用动态激光光散射仪进行测定。

2.3 傅立叶红外测试(FT-IR)

在室温下,采用红外光谱仪对胶膜进行结构测定,扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹.

2.4 核磁共振测试(NMR)

用重水将适量的胶膜溶解,超声处理后,在室温为 16 ℃,氮气氛围下采用核磁共振仪器测试.

2.5 热重分析测试(TGA)

将胶膜在 100 ℃条件下,用干燥箱烘干 10 h,取适当重量的胶膜,采用热失重分析仪进行测定,测试的升温速率为 10 ℃/min,升温范围为 30 ℃~600 ℃.

2.6 胶膜力学性能测试

拉伸性能测试:根据 GB/T1040-1992 要求,将胶膜制成规定大小,采用万能试验机测试,得到胶膜的应力-应变曲线.在拉伸速率为 50 mm/min 的条件下,得到胶膜的拉伸强度(σ,MPa)以及断裂伸长率(ε,%).

2.7 胶膜吸水率测试

将胶膜放置于真空干燥箱中,直至胶膜完全干燥,密封保存.剪取尺寸为:30 mm×30 mm 的漆膜样品,使用分析天平称量,记下样品的质量 m₀.将漆膜样品置于盛有等量的去离子水容器中,室温下浸泡 24 h,取出小心用滤纸拭干胶膜表面的水分后,称量浸泡后的胶膜样品质量 m,然后按照如下吸水率公式计算,得出漆膜的吸水率.

$$\text{吸水率} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:m₀—浸泡前重量(g);m—浸泡后重量(g).

2.8 胶膜交联密度测试

在室温条件下,剪取 3 mm×3 mm 大小的漆膜置于含有二甲基甲酰胺(DMF)的试剂瓶内,盖好玻璃塞,浸泡 5 天,取出浸泡后的漆膜样品,用不起毛的滤纸轻轻擦拭漆膜样品表面,待其表面不含有 DMF 后,再次测量漆膜的尺寸.

交联密度由下面的交联密度公式计算:

$$\frac{v_c}{V_0} \text{ (mol/cm}^3\text{)} = \frac{-2[v + \chi v^2 + \ln(1 - v)]}{V_1(2v^{1/3} - v)} \quad (2)$$

式(2)中:v_c—交联链的有效摩尔数;V₁—溶剂的摩尔体积;χ—聚合物与溶剂的相互作用参数,其一般取 0.49;v—肿胀后的聚合物的体积参数,v=V₀/V;V₀—浸泡前的聚合物体积;V—浸泡后的聚合物体积.

2.9 胶膜涂层性能测试

附着力测试:按照 ISO2409:2007 标准,制备

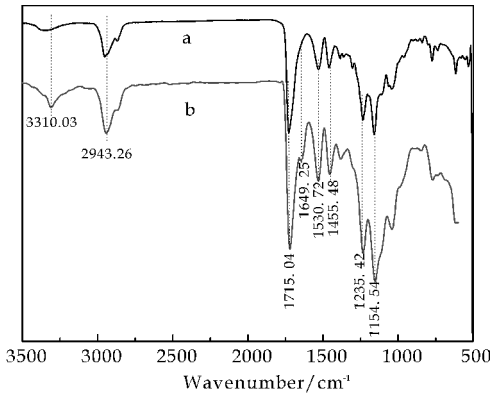
符合标准规定的漆膜,进行附着力测试.

铅笔硬度测试:根据 ISO15184:1998 标准,制备标准规定的漆膜,进行测试.

3 结果与讨论

3.1 酮肼交联改性水性 PUA 红外光谱表征

图 2 中曲线 a 是未经过酮肼交联改性的 PUA 乳液胶膜,曲线 b 为经过酮肼交联改性的 PUA 乳液胶膜.如图 2 所示,曲线 a、曲线 b 中 3 310.03 cm⁻¹特征峰为聚合物中的—NH 的伸缩振动特征吸收峰,1 530.72 cm⁻¹特征峰为聚合物中—NH 弯曲振动特征吸收峰,而曲线 b 中出现的 1 649.25 cm⁻¹特征峰为脰键(C=N)吸收峰的双峰重叠吸收峰,分别为 PU 中的酮羰基和 ADH 发生交联反应形成的脰键(C=N)的吸收峰与在 PA 上的酮羰基和 ADH 发生交联反应形成的脰键(C=N)的吸收峰,从而说明聚氨酯和聚丙烯酸酯发生酮肼交联反应,实现酮肼交联对 PUA 的改性.图中出现的 1 715.04 cm⁻¹处特征峰为酮羰基和酯羰基的特征重叠吸收峰.PA 的特征峰出现在 1 154.54 cm⁻¹.由以上的各特征吸收峰证实酮羰基和酰肼基发生了酮肼交联反应,最终生成脰键^[8].聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液的酮肼交联改性是按照设定的方案进行的.



a:未改性的 PUA; b:酮肼交联改性 PUA

图 2 PUA 胶膜红外光谱图

3.2 不同 DAAM 含量的酮肼交联 PUA 乳液核磁共振分析

图 3 为酮肼交联改性后 PUA 聚合物的核磁共振炭谱图.从图 3 中可以看出,在 174.95 出现特征峰,此处的特征吸收峰为脰键(C=N)的特征峰,表明酮羰基和酰肼基发生了脱水反应,从而证实了成功地运用酮肼交联方法改性了 PUA 乳液.

3.3 不同 DAAM 含量的酮肼交联改性水性 PUA 乳液粘度分析

图 4 显示了当 DAAM 的加入量小于 3%时,

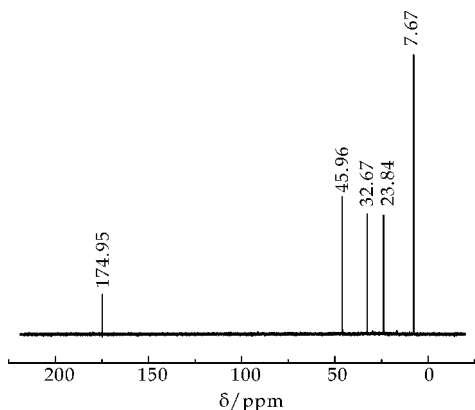


图 3 酮肼交联改性 PUA 聚合物的核磁共振碳谱图

乳液的表观粘度变化不大或者略有上升,当其加入量大于 3%时,表观粘度大幅度提高.这个黏度的提高不是由于 DAAM 与 ADH 交联反应造成的,因为在未加 ADH 之前黏度同样高,这是由于 DAAM 属于水溶性单体,当加入到 PUA 乳液中后,溶解于乳液中,通过乙烯基聚合反应,DAAM 接到 PUA 分子中,使得 PUA 分子链增长,从而使得加入 DAAM 的 PUA 乳液粘度变大^[9,10].

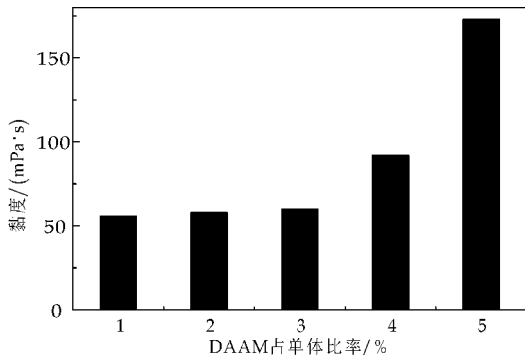


图 4 不同 DAAM 含量的酮肼交联改性 PUA 乳液粘度图

3.4 不同 DAAM 含量的酮肼交联 PUA 乳液粒径分析

如图 5 所示为五种 DAAM 含量不同的酮肼交联聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液的粒径图.从图 5 可以看出,DAAM 占单体比率 1% 的平均粒径 67.32 nm,2% 的粒径 76.51 nm,3% 的粒径为 81.43 nm,4% 的平均粒径为 62.33 nm,5 % 的粒径为 46.780 nm.出现这种变化的主要原因是在和聚氨酯过程中,加入酮单体后,酮单体中的一 NH 官能基团和聚氨酯中的一 NCO 官能基团发生反应,聚氨酯分子链中引入了酮羰基,形成了酮羰基封端的聚氨酯乳液,当含量小于 3% 时,随着 DAAM 用量的增多,交联反应发生的越充分,分子链之间相互缠绕越紧密,分子链间相互缠结与贯穿

更加强烈,分子向分子间的渗入由于两组分的共同牵制变得困难,使得乳液黏度增大,因此导致乳液粒径增大^[11,12].但随着 DAAM 质量的进一步增大,当 DAAM 含量大于 3% 时,乳液粒径反而变小,这是因为 DAAM 为水溶性单体,当用量过大时部分单体将于水相中存在,从而影响聚合的稳定性,影响胶粒结构,粒径反而降低.

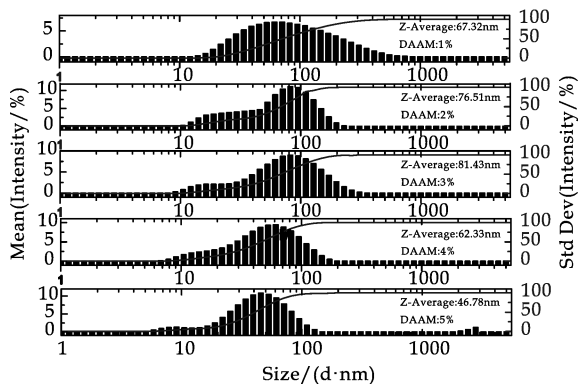


图 5 不同 DAAM 含量的酮肼交联 PUA 乳液粒径图

3.5 不同 DAAM 含量的酮肼交联改性 PUA 交联密度分析

图 6 为不同 DAAM 含量值酮肼交联改性 PUA 聚合物交联密度图.从图 6 可以看出,随着 DAAM 含量的增多,PUA 聚合物交联密度逐渐增大,当 DAAM 含量为 3% 之后增加的幅度不是很大.这是由于,DAAM 为酮肼交联反应中的肼单体,当肼单体充分时,酮肼交联反应发生的更充分,形成的聚合物中的交联键增加,导致聚合物的交联密度提高;当 DAAM 含量大于 3% 时,酮肼交联反应已经进行的比较充分,导致聚合物中的交联键增加不多,进而聚合物的交联密度增加不是很大^[12,13].

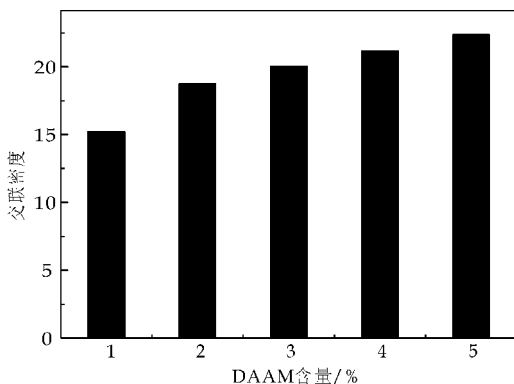


图 6 不同 DAAM 含量的酮肼交联改性 PUA 交联密度图

3.6 不同 DAAM 含量酮肼交联改性的 PUA 胶膜吸水率分析

图 7 显示了随着 DAAM 质量的增大,吸水率出现先降低后升高的规律. 因为本实验在制备聚氨酯/聚丙烯酸酯共聚乳液时,当 DAAM 含量小于 3% 时,加入 DAAM 和 ADH 后,在聚合物室温固化干燥成膜的过程中,发生了酮肼交联反应,分子链中形成了三维网状结构,PUA 聚合物的交联密度增大,使得水分子难以通过渗透、溶胀进入 PUA 聚合物的分子链中,从而导致 PUA 聚合物成膜的吸水率下降^[13]. 但随着 DAAM 含量的进一步增大,当 DAAM 含量大于 3% 时,又有升高趋势. 这是因为 DAAM 为水溶性单体,其用量过大时,将部分 DAAM 单体在水中发生自聚反应,影响聚合物的聚合稳定性,形成的胶粒结构受到影响,胶膜耐水性反而降低. 通过实验过程发现,聚合物聚合过程中越稳定,聚合物的胶膜透明度及其光泽也就越好.

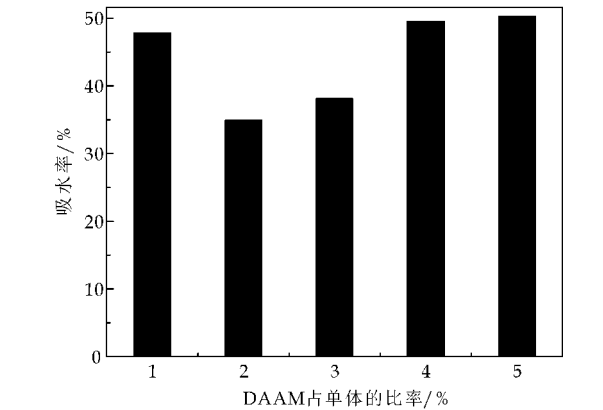


图 7 不同 DAAM 含量酮肼交联改性的 PUA 胶膜吸水率图

3.7 不同 DAAM 含量的酮肼交联改性 PUA 胶膜应力-应变分析

图 8 为不同 DAAM 含量的酮肼交联改性 PUA 胶膜应力-应变图,表 1 数据为断裂点的应力和应变,即拉伸强度和断裂伸长率. 由图 8 可知,随着 DAAM 质量的增大,聚合物的拉伸强度逐渐增大. 这主要是由于,当向聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液加入 DAAM 和 ADH 后,聚合物成膜过程中,发生脱水反应,形成三维网状结构,聚合物的交联密度增大,形成的三维网状结构使得 PUA 分子链之间缠绕牵扯的更加紧密,使 PU 聚合物由单纯的线性结构变成体型结构,分子间相互作用力得到增加,因此 PUA 聚合物胶膜的拉伸强度得到增加,同时引起了胶膜的断裂伸长率的降低. DAAM 含量的增多,聚合物中交联反应进行的更加充分,胶膜表现出优异的抗拉伸性能,因为聚合物胶膜大分子链间的交联束缚了分子链的平滑移动,胶膜的断裂伸长

率变化较小.

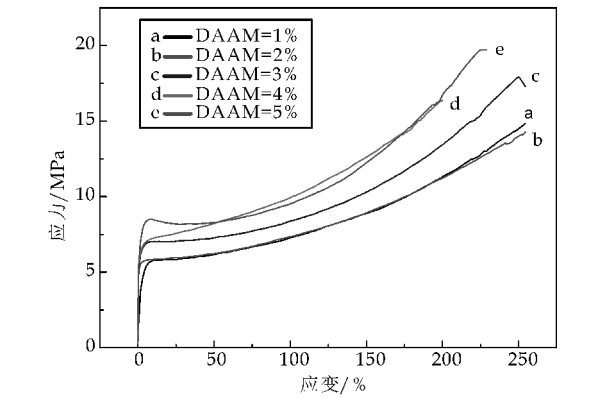


图 8 不同 DAAM 含量的酮肼交联改性 PUA 胶膜应力-应变图

表 1 不同 DAAM 含量酮肼交联改性的 PUA 乳液胶膜的拉伸强度与断裂伸长率数据

DAAM 占单体的比率/%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
1	14.8	254
2	14.4	255
3	17.2	254
4	18.9	230
5	16.5	201

3.8 不同 DAAM 含量酮肼交联改性的 PUA 乳液胶膜的热重分析

图 9 为五种 DAAM 含量的酮肼交联 PUA 胶膜的热重曲线. 从表 2 中可以明显看出,随着 DAAM 含量的增加,聚氨酯/聚丙烯酸酯胶膜热稳定性变好. 其主要原因是 PUA 乳液加入 DAAM 和 ADH 后,在室温固化成膜过程中,发生脱水反应,形成三维网状结构,聚合物的交联密度增大,形成的三维网状结构使得 PUA 分子链连接的更加紧密,使 PU 聚合物由单纯的线性结构变成体型结构,分子作用力强度增加. 随着 DAAM 质量的增大,交联反应越充分,对应生成的聚合物的分子间作用力大,交联点多,交联度高,从而不易分解,热稳定性好,故表现出如此的变化.

表 2 不同 DAAM 含量酮肼交联改性的 PUA 乳液胶膜的 TG 数据

DAAM 占单体的比率/%	T _{10%} /℃	T _{50%} /℃	T _{80%} /℃
1	205	305	375
2	205	305	375
3	215	315	395
4	225	315	395
5	225	315	395

3.9 不同 DAAM 含量的酮肼交联改性 PUA 涂层性能的力学性能分析

由表 3 可以看出,加入 DAAM 后 PUA 乳液

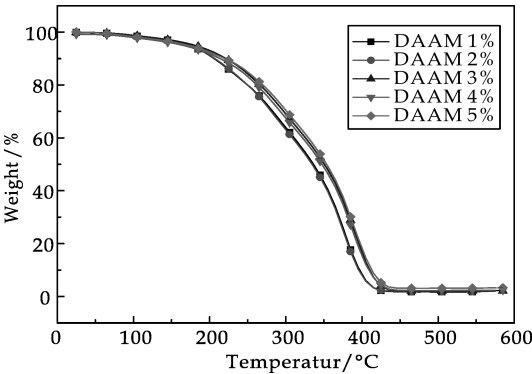


图 9 不同 DAAM 含量酮肼交联改性
的 PUA 乳液胶膜的热重图

涂层的性能得到了改善. 随着 DAAM 含量的增加, PUA 乳液的成膜铅笔硬度从 H 提高到 2H, PUA 乳液漆膜的附着力和耐冲击性都得到了相应的提高. 通过酮肼交联改性后的 PUA 乳液的性能基本上不随 DAAM 质量的变化而发生变化. 其主要原因是通过加入 DAAM 和 ADH, DAAM 上的酮羰基引入到了 PA 分子结构的主链上, ADH 上的酰肼基引入到了 PU 分子结构的主链上, 然后在室温固化成膜的过程中, 由于水分的抑制作用, 酮羰基和酰肼基不能发生交联反应, 随着漆膜的干燥, PUA 体系中的水分逐渐挥发, PUA 体系的 pH 由乳液的中性逐渐下降到弱酸性, 酮羰基和酰肼基发生酮肼交联反应, 该反应使得结构中出现三维网状结构, 从而增大了聚合物的交联密度, 聚合物的交联密度增大, 使得分子结构变得致密, 分子间作用力变大, 附着力和耐冲击性都得到了提高. DAAM 和 ADH 的引入, 使得聚合物的硬段含量增加, 而硬段所形成的微区具有高强度和高硬度等特殊的优良性能, 故聚合物漆膜的铅笔硬度得到了较大的改善^[14,15].

表 3 不同 DAAM 含量的酮肼交联改性
PUA 涂层性能的力学性能

DAAM 含量 / %	铅笔硬度	附着力	耐冲击性
0	H	1	有脱落 开裂
1	2H	0	无脱落 无开裂
2	2H	0	无脱落 无开裂
3	2H	0	无脱落 无开裂
4	2H	0	无脱落 无开裂
5	2H	0	无脱落 无开裂

4 结论

通过原位聚合方法制备了聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液, 然后通过加入 DAAM 和 ADH 单体, 分别向体系中引入酮羰基和酰肼基, 制备了酮肼交联聚氨酯/聚丙烯酸酯原位聚合乳液, 探讨了不同 DAAM

含量对水性聚氨酯/聚丙烯酸酯乳液及成膜性能的影响. 随着 DAAM 用量的增加, 乳液的粘度、粒径得到增大, 聚合物的交联密度增强; 当 DAAM 含量为 3% 时, 聚合物的力学性能, 耐水性, 热稳定性最好, 含量大于 5% 后乳液出现白色沉降物, 成膜后胶膜不均匀, 有颗粒, 光泽性差.

参考文献

[1] 张 红, 陈大俊. 阳离子型水性聚氨酯 / 丙烯酸酯复合乳液的制备[J]. 涂料工业, 2006, 36(5): 13-16.

[2] 陈 龙, 兰延勋, 陈 梁, 等. 自交联封端型聚氨酯-丙烯酸酯复合乳液的合成与研究[J]. 涂料工业, 2006, 36(4): 36-44.

[3] Noble K L. Waterborne polyurethanes[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(1-4): 131-136.

[4] 李晴龙, 沈一丁, 费贵强, 等. KH570 交联改性无溶剂聚氨酯/丙烯酸酯乳液的合成应用[J]. 功能材料, 2013, 44(18): 2 706-2 714.

[5] 霍春会, 刘宪文, 薛 丹, 等. 新型水性丙烯酸聚氨酯涂料的制备[J]. 中国涂料, 2016, 31(1): 38-42.

[6] 费贵强, 王 佼, 王海花, 等. 水基聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨复合乳液的制备与表征[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(1): 82-85.

[7] 王 璐, 沈一丁, 杨晓武, 等. 无溶剂阳离子型聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液的制备及成膜性能研究[J]. 精细化工, 2010, 27(10): 959-962.

[8] O. Yoshihiro, H. Yoshiki, Y. Fumio. Urethane/acrylic composite polymer emulsions[J]. Prog. Org. Coat., 1996, 29(1-4): 175-182.

[9] 马东阳, 金 敏, 吴 蓁. 酮肼交联水性聚氨酯/聚丙烯酸酯复合树脂的结构和性能研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(4): 5-7.

[10] 杨 晨. 多重交联有机氟水性聚氨酯/聚丙烯酸酯的制备与应用[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.

[11] Pihui Pi, Weixian Wang, Xiufang Wen, et al. Synthesis and characterization of low-temperature self-crosslinkable acrylic emulsion for PE film ink[J]. Prog. Org. Coat., 2015, 81: 66-71.

[12] C. Luo, J. Qu, H. Chen. Synthesis and properties of ambient self-crosslinkable polyacrylate latex with sealing function[J]. Huagong Xuebao, 2009, 60: 1 823-1 830.

[13] T. Y. Guo, J. C. Liu, M. D. Song, et al. Effects of carboxyl group on the ambient self-crosslinkable polyacrylate lattices[J]. Appl. Polym. Sci., 2007, 104: 3 948-3 953.

[14] C. Y. Kan, H. P. Li, Y. Du, et al. Morphology of P (BA-St-DAAM) latex particles prepared by seeded-emulsion polymerization[J]. Polym. Adv. Technol., 2003, 14(3-5): 212-215.

[15] N. Yasuharu. Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: Novel cross-linking system based on the carbonyl-hydrazide reaction and its applications[J]. Prog. Org. Coat., 2004, 51(4): 280-299.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0083-05

一种阳离子双子有机硅表面活性剂的制备及其性能

黄良仙, 张 乐, 朱 雨, 李顺琴, 李 婷

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯环氧基醚(APEE)、端含氢硅油(PHMS)和三乙胺(TEA)为原料,经硅氢加成反应和季铵化开环反应合成了一种阳离子双子有机硅表面活性剂(QAGS)。用正交试验对季铵化开环反应条件进行了优化,用红外光谱对QAGS和EPEPS的结构进行了表征,并对QAGS的表面张力、临界胶束浓度、发泡性、乳化性、耐硬水稳定性及被整理织物的应用性能等进行了测试。结果表明,QAGS季铵化开环反应的优化条件为: $n(\text{EPEPS}):n(\text{TEA})=1:1$ 、反应温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 6 h 。QAGS的临界胶团浓度(cmc)为 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,表面张力(γ_{cmc})为 $25.7\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,质量分数为 0.1% 的水乳液发泡力为 2.16 , 5 min 的稳泡性为 0.886 。与非/弱极性溶剂相比较,QAGS对极性溶剂(如异戊醇)乳化性要好得多。其在硬水中稳定性达5级。与空白布样相比,经QAGS水乳液整理过的织物的柔软性显著增加,但白度降低,而吸水性几乎不变。随QAGS用量的增大,被整理的织物的柔软性呈先升高后下降的趋势,然织物的白度和吸水性变化不大。

关键词:双子有机硅表面活性剂;季铵盐;界面性能;泡沫性能;稳定性;织物整理

中图分类号:TQ423.4;O627.41

文献标志码:A

Preparation and properties of the cation gemini organic silicon surfactant

HUANG Liang-xian, ZHANG Le, ZHU Yu, LI Shun-qin, LI Ting

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

Abstract: A kind of novel cation gemini organic silicon surfactant (QAGS) was synthesized through hydrosilylation and quaternization ring-opening reaction using the terminated hydrogen polydimethylsiloxane (PHMS), allyl polyoxyethylene polyoxypropylene epoxy groups ether (APEE) and triethylamine (TEA) as the raw material. Quaternary ammonium ring-opening reaction conditions were optimized for QAGS synthesis using orthogonal test. The chemical structure of EPEPS and QAGS was characterized by IR. The properties of QAGS, such as critical micelle concentration, surface tension, foaming power, emulsifying ability, stability in hard water, as well as application performance of the fabric treated by QAGS solution were investigated by experiment. Experimental results were showed as follows. Optimum conditions of quaternary ammonium ring-opening reaction for the QAGS are that reac-

* 收稿日期:2016-04-19

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研项目(2013JK0661)

作者简介:黄良仙(1963—),女,山西夏县人,教授,研究方向:有机硅功能材料的合成与应用

tion temperature is 60 ℃, reaction time is 6 h, $n(\text{EPEPS}) : n(\text{TEA}) = 1 : 1$. And the critical micelle concentration (cmc) of QAGS solution is $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The surface tension (γ_{cmc}) at cmc of QAGS solution is $25.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. The foaming power of 0.1% QAGS (mass fraction) solution is 2.16 and foam stability after 5 min is 0.886. Compared with non/weak polar solvent, emulsification of QAGS is much better for polar solvent (such as iso-amyl alcohol). The stability of QAGS in hard water is grade 5. Compared with the blank sample, the softness of the fiber treated by QAGS solution has improved significantly, but the treated fiber whiteness decrease, and the treated fiber wettability is almost unchanged. With QAGS amount increases, the softness of fabric trimmed by QAGS solution is the first increase and then decline, however the treated fabrics whiteness and wettability are little change.

Key words: gemini organic silicon surfactant; quaternary ammonium; interfacial property; foaming property; stability; textile finishing

0 引言

双子表面活性剂因其具有特殊的分子结构而表现出独特的性能,如高的表面活性、低的临界胶束浓度 (cmc)、良好的钙皂分散性能和润湿性能等^[1-5],是近年来国际上研究最多、最热的表面活性剂之一^[2,6].国内在双子表面活性剂方面的研究起步较晚^[2],已报道合成的双子表面活性剂主要集中在非硅类双子表面活性剂的研究,对双子有机硅表面活性剂的研究近来也偶见有报道^[7-9],但对季铵盐型双子有机硅表面活性剂的研究报道则颇为少见.

基于此,本文以端含氢硅油 (PHMS)、烯丙基环氧基聚氧乙烯聚氧丙烯醚 (APEE) 为原料,经硅氢加成反应先合成环氧基聚醚聚硅氧烷 (EPEPS),再与三乙胺 (TEA) 进行季铵化开环反应,设计合成了一种阳离子双子有机硅表面活性剂 (QAGS).通过正交试验优化了反应条件,并对 QAGS 的表面张力、临界胶束浓度、发泡性能、乳化性、耐硬水稳定性及对整理织物的应用性能等进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

(1) 试剂:端含氢硅油 (PHMS):含 Si-H 基的氢质量分数为 0.28%,自制;烯丙基环氧基聚氧

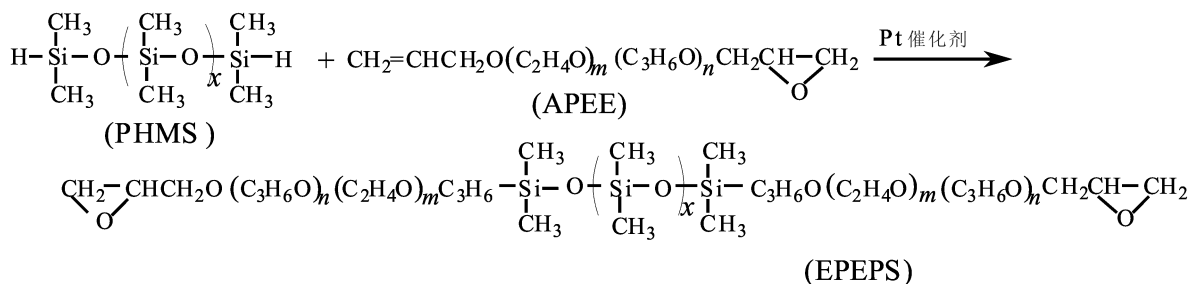
乙烯聚氧丙烯醚 (APEE, 平均分子量为 550 g/mol),工业品,扬州晨化科技集团有限公司;三乙胺 (TEA),分析纯,西安百世化工有限公司;氯铂酸,分析纯,上海捷业化学品有限公司;冰乙酸、氯化钙、无水乙醇、乙酸乙酯、 CCl_4 、异戊醇、煤油,均为分析纯,西安创元化工有限公司;十二烷基硫酸钠 (SDS),分析纯,天津红岩化学试剂厂;十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB),分析纯,天津福晨化学试剂厂.

(2) 仪器:VECTOR-22 型红外光谱 (IR) 仪,德国布鲁克公司;JK99C 型全自动张力仪,上海中晨数字技术设备有限公司;WSB-3A 数显式白度仪,上海昕瑞仪器仪表有限公司;纸张柔软度测定仪,德瑞克仪器公司.

1.2 实验方法

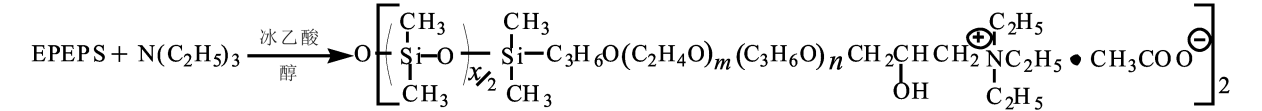
1.2.1 环氧基聚醚聚硅氧烷的制备

在通氮气保护下,按 $n(\text{Si-H}) : n(\text{C}=\text{C}) = 1 : 1.2$ 将 PHMS 和 APEE 依次加入带有搅拌器、温度计和回流冷凝管的干燥三口烧瓶中,再加无水乙醇 (占单体质量分数 20%~30%),搅拌 10~15 min,然后搅拌下加热升温至 $70 \text{ }^\circ\text{C} \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$,加占单体质量分数 0.002% 的铂催化剂 (以铂计),保温反应 4~5 h 后,减压蒸馏除溶剂及未反应物,冷却,得浅黄色至黄色透明液体,即中间体环氧基聚醚聚硅氧烷 (EPEPS). 反应式为:



1.2.2 一种阳离子双子有机硅表面活性剂的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的干燥三口烧瓶中,按 $n(\text{TEA}):n(\text{EPEPS 中环氧基})=1.1:1$ 比例依次加入 EPEPS 和 TEA 以及溶剂无水乙醇(占单体质量分数约 30%),搅拌下加热升



1.3 布样及其整理工艺

- (1)织物:100%白棉布,规格 40 s×40 s×133×72×63″. 用时裁剪成 10 cm×11 cm 大小.
- (2)整理工艺^[10]:称取 0.1、0.2、0.3、0.4 g QAGS(准确至±0.01 g)于 4 个 250 mL 烧杯中,各加 100 mL 水自乳化配成整理用工作溶液.将裁剪成 10 cm×11 cm 大小的棉织物在实验室小型轧车上用一浸一轧工艺整理,轧余率约 70%,100℃烘 5 min,160℃定形 30 s.整理后的布样在温度 20±2℃、相对湿度 65%±2%下平衡 24 h,进行性能测试.

1.4 QAGS 的结构表征、性能测试

- (1)红外光谱(IR):KBr 涂膜法,用傅里叶红外光谱仪进行测试.
- (2)表面张力:采用吊环法,用全自动张力仪进行测试.
- (3)泡沫性能:参考文献[10,11]用振荡法测定.
- (4)乳化力:参考文献[12]用振荡法测定.
- (5)硬水中的稳定性:参考文献[13]介绍方法进行测定.
- (6)柔软性:以弯曲刚度表示,用纸张柔软度测定仪测定.
- (7)白度:用白度仪测定.
- (8)吸水性:以布样的静态吸水时间来表征,参考文献[14]所述的滴水实验进行测试.

2 结果与讨论

2.1 QAGS 合成条件优化

QAGS 的合成有两步,第一步为成熟的硅氢加成反应可参考文献[7,12,15]进行,此处只对季铵化开环反应条件进行优化,为寻找各因素对反应的影响,采用 $L_9(3^3)$ 正交试验进行设计,正交试验

温至 60℃~70℃,反应 1 h 后,加入冰乙酸调体系 pH 值 6~7,再反应 4~8 h,减压蒸馏除去低沸物,得黄色至橙红色粘稠透明液体,即一种阳离子双子有机硅表面活性剂(QAGS).其反应式如下:

因素水平表如表 1 所示,试验结果及分析数据如表 2 所示.

表 1 正交试验因素水平表

水平	反应温度(A)	反应总时间(B)	原料配比(C)
	/℃	/h	$n(\text{EPEPS}):n(\text{TEA})$
1	60	4	1:1
2	70	6	1:1.1
3	80	8	1:1.2

由表 2 可知,级差 R 是 $A>C>B$,显然使表面张力小的影响主次顺序为:反应温度>原料配比>反应时间.正交试验得到的季铵化反应的优化组合为 $A_1B_2C_1$,即反应温度 60℃,反应时间 6 h, $n(\text{EPEPS}):n(\text{TEA})=1:1$.

表 2 正交试验结果与分析

实验号	A	B	C	0.1%水溶液的表面张力 (/mN·m ⁻¹)
1	1	1	1	26.60
2	1	2	2	29.51
3	1	3	3	31.32
4	2	1	2	32.28
5	2	2	3	28.70
6	2	3	1	32.19
7	3	1	3	34.60
8	3	2	1	31.18
9	3	3	2	29.18
\bar{K}_1	29.14	31.16	29.99	
\bar{K}_2	31.06	29.80	30.32	
\bar{K}_3	31.65	30.90	31.54	
R	2.15	1.36	1.55	

2.2 结构红外分析

EPEPS 和 QAGS 的红外光谱图如图 1 所示.

由图 1 可知,EPEPS 在 2 967 cm⁻¹和 2 874 cm⁻¹处峰为—CH₃和—CH₂的伸缩振动峰;1 458 cm⁻¹、1 351 cm⁻¹和 943 cm⁻¹为聚醚链—(C₂H₄O)_m—、—(C₃H₆O)_n—特征吸收峰;1 265 cm⁻¹、805 cm⁻¹、706 cm⁻¹为—Si(CH₃)₂—的特征振动峰;1 103 cm⁻¹、1 036 cm⁻¹为 Si—O—Si 的伸缩振动峰.另外,1 060~1 150 cm⁻¹处为醚键 C—O—C 伸缩振动峰,它与 1 036~1 103 cm⁻¹特有的 Si—O—Si 伸缩振动峰部分重叠;3 471 cm⁻¹处峰可能是残余溶剂乙醇中的—OH 吸收峰,而 1 645

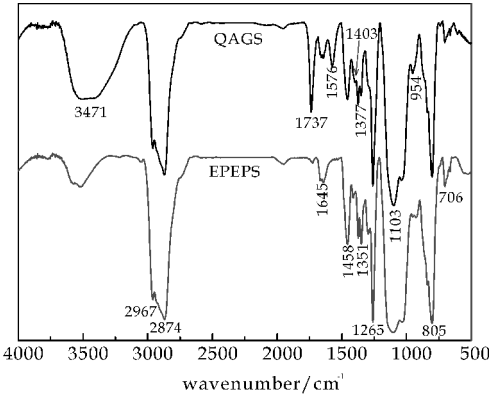


图 1 EPEPS 和 QAGS 的红外谱图

cm^{-1} 处峰可能是过量未反应的 APEE 中的 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 伸缩振动峰. 更重要的是 PHMS 中 $\text{Si}-\text{H}$ 在 $2\,160\,\text{cm}^{-1}$ 处伸缩振动吸收峰完全消失, 说明 PHMS 和 APEE 之间的硅氢加成反应确实发生. 证明 PHMS 分子链上接枝了 APEE, 据此检测中间体 EPEPS 合成成功.

和 EPEPS 曲线相比, QAGS 的 IR 谱在 $3\,600\sim 3\,400\,\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰变宽增强, 此乃分子中产生 $-\text{OH}$ 所致. $1\,103\,\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰增强, 是由于产物中的 $\text{C}-\text{N}$ 键在 $1\,020\sim 1\,250\,\text{cm}^{-1}$ 处有吸收之故, $1\,403\,\text{cm}^{-1}$ 处峰为季铵盐中 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰, $1\,737\,\text{cm}^{-1}$ 、 $1\,576\,\text{cm}^{-1}$ 、 $1\,377\,\text{cm}^{-1}$ 为有机羧酸盐 RCOO^- 中 $\text{C}=\text{O}$ 、 CO_2 伸缩振动吸收峰, 据此均证明中间体环氧基聚醚聚硅氧烷 (EPEPS) 和 TEA、有机酸成功进行了季铵化开环加成反应. 据此检测证明合成达到预期的目标分子 QAGS.

2.3 QAGS 的表面活性分析

图 2 为产物 QAGS 的表面张力 (γ) 与质量浓度 (ρ) 的 $\gamma\sim\lg\rho$ 曲线.

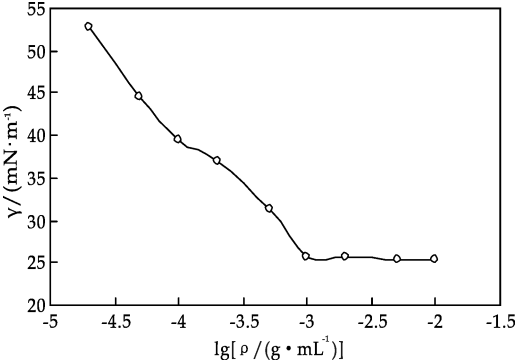


图 2 QAGS 质量浓度与其水溶液表面张力的关系

由图 2 可看出, QAGS 溶液表面张力随溶液浓度增大而降低, 当 $\gamma\sim\lg\rho$ 曲线出现转折时, 转折点对应的 QAGS 的 $\rho=1.0\times 10^{-3}\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 或 1.0

$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 故其临界胶束浓度 $\text{cmc}=1.0\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时表面张力 $\gamma_{\text{cmc}}=25.7\,\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$. 由此可见, 合成的表面活性剂 QAGS 在浓度很低时即可显著降低水的表面张力, 表明该表面活性剂有较高的表面活性.

2.4 QAGS 在硬水中的稳定性

参照 GB/T 7381-2010 所述方法, 对合成的 QAGS 在硬水中稳定性进行了测定, 结果如表 3 所示.

从表 3 可知, QAGS 在硬水中的评分值总和为 75, 可得出 QAGS 的平均稳定性为 5 级. 另外, QAGS 在硬水中的每组评分值和均为 25, 由差示稳定性评分标准可知, QAGS 的差示稳定性也为 5 级. 综合评定分析表明: QAGS 耐硬水稳定性很好.

表 3 QAGS 在硬水中稳定性测定数据

硬水溶液	5% QAGS 液体积/mL	分值	每组评分值和	差示稳定性/级	三组评分总和	平均稳定性/级
S1	5.0	5	25	5		
	2.5	5				
	1.2	5				
	0.6	5				
	0.3	5				
S2	5.0	5	25	5	75	5
	2.5	5				
	1.2	5				
	0.6	5				
	0.3	5				
S3	5.0	5	25	5		
	2.5	5				
	1.2	5				
	0.6	5				
	0.3	5				

2.5 QAGS 的泡沫性能分析

表 4 中列出了 QAGS 和对照样品十二烷基硫酸钠 (SDS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 在不同浓度下的起泡性和稳泡性测试数据.

表 4 QAGS 的发泡力和稳泡性

样品	质量分数/%	起始液体积/mL	起始泡沫体积/mL	起始泡沫体积/mL	5 min 时泡沫体积/mL	发泡力	5 min 稳泡性
QAGS	0.5	30	79	49	44	2.63	0.898
	0.1	30	65	35	31	2.16	0.886
SDS	0.5	30	131	101	100	4.37	0.990
	0.1	30	116	86	84	3.87	0.977
CTAB	0.5	30	137	107	106	4.57	0.991
	0.1	30	132	102	100	4.40	0.980

由表 4 可知, 增大溶液浓度, QAGS 的发泡力和稳泡性有所增大, 这与其表面吸附量随浓度增加而增加, 以及表面张力有所降低有关. 由表 4 还可

看出,与常用 CTAB 和 SDS 相比,合成的 QAGS 的发泡力弱得多,而稳泡性稍低些.这是因为表面活性剂的发泡能力与其表面张力密切相关,故起泡体积与表面张力的变化趋势一致;泡沫稳定性则取决于泡沫液膜的强度,因 QAGS 分子中连接基硅氧链较长且疏水性强,再加上疏水的聚氧丙烯链存在 QAGS 分子支链较多,分子的空间位阻较大,同时聚氧乙 烯聚氧丙 烯醚链在形成的泡沫液膜中呈曲折型结构,导致整个表面活性剂分子在界面排列可能不紧密,不能形成紧密排列的吸附膜,使液膜强度有所下降,从而导致泡沫稳定性有所降低.正是由于 QAGS 具有的低表面张力和较弱的发泡性,使 QAGS 更适合于对泡沫要求不高的体系使用.

2.6 QAGS 对不同溶剂的乳化性

表 5 列出了 QAGS 的乳化性测试结果.由表 5 可知,QAGS 对非极性溶剂如煤油、CCl₄ 的乳化时间均小于 10 s,乳化效果都不是很好.对弱极性溶剂乙酸乙酯的乳化时间也较小,但对极性溶剂异戊醇的乳化时间很长.总之,与非/弱极性溶剂相比较,QAGS 对极性溶剂乳化性要好.这是由于 QAGS 分子与极性溶剂异戊醇可形成分子间氢键,阻止胶粒间的聚结而使乳状液变得稳定.

表 5 QAGS 的乳化性

溶剂	水相分出 1 mL 时间/s
煤油	9.7
CCl ₄	3.2
乙酸乙酯	12.3
异戊醇	1 591.0

2.7 QAGS 在织物整理上的应用性能

将 QAGS 按 1.3、1.4 节所述方法整理织物并进行性能测试,结果如表 6 所示.

表 6 QAGS 对整理织物应用性能的影响

QAGS 用量/g	弯曲刚度/mN	白度/(°)	吸水性/s
0.1	223	69.92	1.81
0.2	193	71.90	1.77
0.3	233	73.50	1.46
0.4	241	72.97	1.72
空白	513	77.26	1.25

由表 6 可看出,与空白布样相比,用 QAGS 水溶液处理过的织物的弯曲刚度下降,说明被整理织物的柔软性增加,但整理后的织物的白度则降低,而吸水性变化不大.原因是 QAGS 在纤维表面成膜后包裹在纤维周围,起润滑、隔离的效果,有利于纤维表现出柔软的特性.而白度降低则是由于整理的织物在高温固化时织物表面附着的 QAGS 分子中所含的阳离子季铵基遭受的慢慢氧化所致.整理

的织物的吸水性变化不大是因为 QAGS 分子在纤维表面形成的一层分子膜具有良好的亲水性.

另外,从表 6 还可看出,随着 QAGS 用量的增大,被整理的棉织物的弯曲刚度由大变小再变大,说明柔软性先提高再下降,在 100 mL 水中加入 0.2 g QAGS(即质量分数为 0.2%)时柔软性最好.这可能是当 QAGS 用量大于 0.2%时,QAGS 在纤维表面形成的膜增厚,不利于润滑纤维所致.但随着 QAGS 用量的增加,被整理的棉织物的白度和吸水性变化不大.综合考虑,棉织物较适宜的整理液浓度为 QAGS 的质量分数为 0.2%.

3 结论

(1)以含氢硅油(PHMS)、烯丙基环氧基聚氧乙 烯聚氧丙 烯醚(APEE)、三乙胺(TEA)等为主要原料,经硅氢加成、季铵化开环反应合成出了一种阳离子双子有机硅表面活性剂(QAGS).通过正交试验法优化的季铵化开环反应的合成条件为: n (EPEPS): n (TEA)=1:1,反应温度 60℃,反应时间 6 h.用红外光谱(IR)证实合成的产物为预期的 QAGS.

(2)QAGS 水溶液的临界胶束浓度 cmc 为 1.0 g·L⁻¹, γ_{cmc} 为 25.7 mN·m⁻¹.质量分数为 0.1%的 QAGS 水溶液的发泡力为 2.16,5 min 的稳泡性为 0.886. QAGS 对极性溶剂(如异戊醇)乳化性好,在硬水中的稳定性很好达 5 级.

(3)和空白布样相比,经 QAGS 水乳液整理过的织物的柔软性显著增加,但白度降低,而吸水性几乎不变.随 QAGS 用量的增大,被整理的棉织物的柔软性先提高再下降,在其质量分数为 0.2%时整理织物的柔软性最好.然随 QAGS 用量的增大,被整理的棉织物的白度和吸水性变化不大.

参考文献

[1] Wang Shasha, Han Shuhua, Cui Xiaoyan, et al. Effects of the spacer length of gemini surfactants on the ordered pore of silica[J]. Journal of Porous Materials, 2012, 19: 24-249.

[2] 秦文龙, 刘 旋, 肖曾利, 等. 长链酰胺基磺酸盐型双子表面活性剂的合成及性能研究[J]. 日用化学工业, 2014, 44(1): 6-9.

[3] 聂红艳, 徐宝财, 周雅文. 特种表面活性剂和功能型表面活性剂(VI)-双子表面活性剂的性质及应用[J]. 日用化学工业, 2009, 39(5): 348-353.



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0088-06

水性聚氨酯/四氧化三铁纳米复合材料的制备与性能

费贵强, 张静文, 王海花, 徐文会, 杨 东

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

摘要:以 KH550(γ -氨丙基三乙氧基硅烷)为氨基化试剂,通过硅烷反应使其键合于 Fe_3O_4 纳米颗粒表面,得到了表面氨基化的磁性纳米 Fe_3O_4 纳米颗粒.以异氰酸二异氰酸酯和磺酸盐水溶性聚酯二元醇为原料,2,4-二氨基苯磺酸钠为扩链剂,通过预聚体法制备水性聚氨酯;并在制备聚氨酯预聚体的过程中,引入氨基化改性的 Fe_3O_4 纳米颗粒,在纳米颗粒和聚氨酯之间建立化学键接,基于原位聚合法合成了系列水性聚氨酯/四氧化三铁复合材料.采用 FTIR、SEM、XRD 等测试手段对 Fe_3O_4 纳米颗粒和复合材料的结构特性进行了表征.研究了不同添加量的 Fe_3O_4 对水性聚氨酯/四氧化三铁复合材料力学性能和磁性的影响.研究表明,当 Fe_3O_4 含量小于 3% 时,纳米粒子可在复合材料均相分散,复合材料呈现较高的力学性能和热性能.复合材料的磁性亦随着 Fe_3O_4 的增加而增大,磁饱和值可以达到 22.8 emu/g,且在室温下具有超顺磁性.

关键词: Fe_3O_4 纳米颗粒; 水性聚氨酯; 磁性纳米颗粒; 氨基化

中图分类号: TQ314.2

文献标志码: A

Preparation and properties of waterborne polyurethane/ferroferriic oxide nanocomposites

FEI Gui-qiang, ZHANG Jing-wen, WANG Hai-hua, XU Wen-hui, YANG Dong

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

Abstract: Fe_3O_4 nanoparticles surface functionalized with amino groups were prepared through silanization reaction with γ -aminopropyl triethoxysilane (KH550) as amination reagent. And waterborne polyurethane was synthesized by prepolymer method with isophorone diisocyanate (IPDI) and sulfonated polyester glycol as raw materials, and sodium 2,4-diaminophenylsulfonate as chain extender. In the preparation process of polyurethane prepolymer, amino-functionalized Fe_3O_4 particles were introduced and chemical bonds were built between Fe_3O_4 particles and polyurethane chains, and a series of waterborne polyurethane/ Fe_3O_4 composite was thereby obtained based on in situ polymerization. The structural characteris-

* 收稿日期:2016-04-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21505089,21544011);陕西省科技厅科技计划项目(2015KJXX-35);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS057)

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

tics of Fe_3O_4 particles and composites were characterized by IR, SEM and XRD. Effects of Fe_3O_4 content on the mechanical and magnetic property of composites were investigated. It was found that the nanoparticles dispersed in the composites in a uniform style, and the composites were endowed with higher mechanical and thermal property when the Fe_3O_4 content was lower than 3%. The magnetic strength of composites increased with increasing Fe_3O_4 content, and the magnetic value at saturation reached 22.8 emu/g, the composites displayed superparamagnetism at room temperature.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticles; waterborne polyurethane; magnetic nanoparticles; amination

0 引言

随着人们环保意识的增强,水性聚氨酯(WPU)的应用越来越受到人们的重视,但水性聚氨酯自身存在成膜时间长、固含量低、耐候性耐水性差等缺陷,且其本身不具有功能性.对水性聚氨酯链段进行设计或是引入某些具有特殊功能的材料,可以使其获得特殊的功能,并同时提高其耐水性、硬度和强度^[1-4].近年来,聚合物纳米复合材料引起了人们的特别关注,纳米粒子的引入能够使聚合物具有更佳的力学性能、光性能、热性能、防腐性、电性能、磁性^[5-7].Zhang等^[8]通过油酸改性纳米 Fe_3O_4 粒子加入水性聚氨酯中得到了热力学性能和机械性能良好的磁性复合材料;Cai等^[9]向聚氨酯中添加 KH550 改性的纳米 Fe_3O_4 粒子得到了具有形状记忆功能的 PCLU/ Fe_3O_4 复合材料;Mohammadi等^[10]向聚氨酯中引入纳米 Fe_3O_4 粒子制得了生物相适性的医学磁性复合材料.在水性聚氨酯中引入纳米 Fe_3O_4 粒子,在保持聚氨酯的优良性能的同时,赋予材料优异的磁性,该法近年来已备受人们的关注^[11],但研究集中于水性聚氨酯与 Fe_3O_4 粒子的共混研究,体系的相容性和 Fe_3O_4 在复合材料中的分散性存在一定缺陷.

本文首先通过硅烷反应在纳米 Fe_3O_4 粒子中引入氨基,制得氨基化 Fe_3O_4 粒子.然后利用 Fe_3O_4 粒子上的 $-\text{NH}_2$ 与聚氨酯上的 $-\text{NCO}$ 的反应,制备了系列 WPU/ Fe_3O_4 复合材料.在纳米粒子和聚氨酯分子链间建立化学链接,以确保 Fe_3O_4 粒子在聚氨酯基体中的均相分布,提高体系的相容性.纳米 Fe_3O_4 粒子使 WPU 材料获得电磁性能的同时,也改善了 WPU 材料的力学性能.通过红外光谱(FTIR)对 WPU/ Fe_3O_4 复合材料的结构进行表征,通过 XRD 对纳米 Fe_3O_4 粒子和氨基化改性的纳米 Fe_3O_4 粒子的结构进行鉴定.系统地分析了不同纳米 Fe_3O_4 粒子添加量对复合材料力学性

能和磁性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI),德国 Bayer 公司;磺酸盐水溶性聚酯二元醇(BY3301, $M_n = 2000$),天津百信创盈精细化工有限公司;2,4-二氨基苯磺酸钠(DASS),上海邦成化工有限公司;四氧化三铁,合肥艾维纳米科技有限公司;硅烷偶联剂 KH550,广州帝成贸易有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),天津市化学试剂一厂;无水乙醇,天津市河东区红岩试剂厂;去离子水等.

1.2 实验仪器

衰减全反射红外光谱仪(ATR-FTIR),美国 TA 公司;X-光衍射仪,D/max 2200PC,日本理学;扫描电子显微镜(SEM),美国 TA 公司 Q500;热重分析仪 TG-209F1,德国 Netzsch 公司;振动样品磁强计,美国 lakeshore735;XWW-20B 万能试验机,承德市金建检测仪器有限公司.

1.3 水性聚氨酯/ Fe_3O_4 的合成工艺

1.3.1 样品的预处理

BY3301 的预处理:称取一定量的 BY3301 固体在 100 °C 真空脱水 2 h,温度降至 60 °C 时使用.

1.3.2 KH550 改性 Fe_3O_4 的制备

称取 0.8 g Fe_3O_4 和 50 mL 去离子水与三口烧瓶中,超声 15 min 后制成 Fe_3O_4 水溶液;其次配置体积分数为 50% 的乙醇-水溶液 200 mL,把此溶液加入到 Fe_3O_4 水溶液中,与此同时加入 6.4 g 的 KH550 在 50 °C 水浴锅中快速机械搅拌,反应 10 h.最后用离心机以转速 3 000 r/min,离心 15 min,将 KH550 改性的 Fe_3O_4 颗粒从反应介质中分离,为了清除 Fe_3O_4 中残留的 KH550,用乙醇对其清洗 5 次,再用去离子水清洗 5 次,在 60 °C 真空干燥箱中干燥 24 h 备用.

1.3.3 WPU/Fe₃O₄ 的制备

称取质量比为 5 : 2 的 BY3301 和 IPDI 于 250 mL 三口瓶中,以 DMF 为溶剂,分别添加不同量的四氧化三铁(1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%),然后置于 70 ℃ 水浴锅中反应 3 h,再升温至 80 ℃,加入 0.01 mol/L 扩链剂 DASS 和一定的 DMF 溶液,继续反应 2 h,最后冷却至室温,加入计量的水进行高速分散,制得固含量为 30% 的水性聚氨酯/四氧化三铁复合材料,制备方案如图 1 所示。

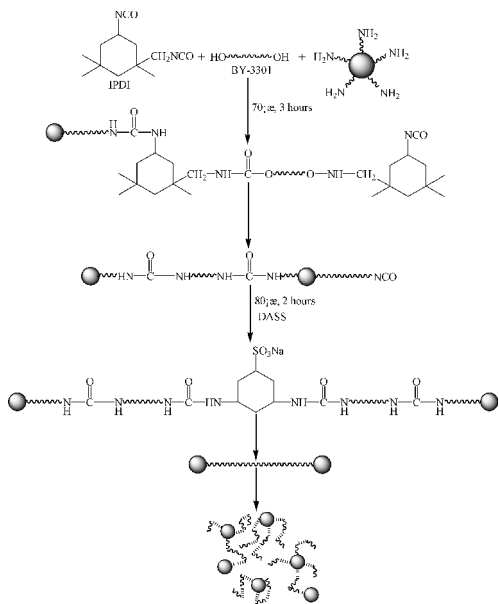


图 1 实验合成原理示意图

1.4 性能测试

1.4.1 胶膜的制备

称取一定量的乳液在聚四氟乙烯模具内流延成膜,室温下自然干燥 7 d,置入真空干燥箱 60 ℃ 下干燥 2 d 后,取出放入干燥器中保存待用。

1.4.2 红外光谱(FTIR)

通过衰减全反射红外光谱仪(ATR-FTIR)测定 Fe₃O₄、Fe₃O₄-NH 和 WPU/Fe₃O₄ 的分子结构。测量范围 4 000~400 cm⁻¹;扫描次数:32 次;分辨率:4 cm⁻¹。

1.4.3 X-射线衍射(XRD)

通过 X-光衍射仪进行测样。Cu 靶 K α 辐射,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 5 °/min,扫描角度 5 °~ 60 °。

1.4.4 扫描电镜(SEM)

采用扫描电子显微镜(SEM)对样品形貌进行测试。

1.4.5 热稳定性(TGA)

采用热重分析进行测试。温度范围 30 ℃~600 ℃,升温速率 10 ℃/min。

1.4.6 振动样品磁强计(VSM)

采用振动样品磁强计在室温下测试样品磁性能。

1.4.7 力学测试

通过万能试验机,测试胶膜的拉伸强度(σ , MPa)、断裂伸长率(ϵ , %),拉伸速率为 30 mm/min,传感器设为 500 N,将胶膜制成哑铃型试样,开始拉伸直到试样断裂为止。

2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 2 为纯 WPU 和参杂 Fe₃O₄ 的纳米复合材料 FTIR 谱图,a 为 WPU,b 为 WPU/Fe₃O₄ (其中 Fe₃O₄ 与 KH550 直接物理混合,然后清洗),c 为 Fe₃O₄-NH 含量为 4 wt% 的 WPU/Fe₃O₄-NH 纳米复合材料。a、b、c 都在 3 300 cm⁻¹ 左右有氢键键(-NHCOO-)氢键化的 N-H 伸缩振动峰,在 1 715 cm⁻¹ 左右出现 C=O 的吸收峰,在 1 537 cm⁻¹ 左右有 N-H 弯曲振动吸收峰,在 1 240 cm⁻¹ 和 1 152 cm⁻¹ 左右有 C-O-C 的不对称伸缩振动峰,同时在 2 250 cm⁻¹ 处没有 -NCO 的特征吸收峰,说明体系中异氰酸根已经完全反应;c 在 3 300 cm⁻¹ 处可能由于 KH550 中游离的 N-H 键在 Fe₃O₄ 的表面相互重叠从而导致 Fe₃O₄ 纳米粒子不断增加造成了伸缩振动峰更宽。b 中 Fe₃O₄ 的 Fe-O 键的特征吸收在 568 cm⁻¹ 处有较强的吸收峰;与 b 比较,在 c 中 Fe-O 键的特征吸收在 584 cm⁻¹ 和 633 cm⁻¹ 处有较强的吸收峰,且由于化学键合的作用 Fe-O 键峰的位置相对发生了偏移,在 1 080 cm⁻¹ 出现了 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰,这表明 KH550 已经成功的改性了 Fe₃O₄ [9]。以上分析表明,通过实验的方法合成 WPU/Fe₃O₄ 和 WPU/Fe₃O₄-NH 纳米复合材料是成功的。

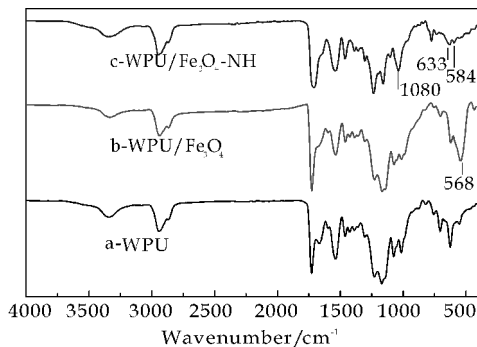


图 2 纳米复合材料 FTIR 谱图

2.2 XRD 分析

图 3 为 Fe_3O_4 和对氨基化后 Fe_3O_4 的 XRD 图谱.由图 3 可以看到,改性后出现了 Fe_3O_4 的 6 个特征峰($2\theta=18.3^\circ$ 、 30.2° 、 35.7° 、 43.4° 、 53.4° 、 57.3° 和 62.7°),分别对应立方相 Fe_3O_4 的 (111),(220),(311),(400),(422),(511)和 (440)晶面的衍射^[12].这表明在 KH550 改性 Fe_3O_4 的过程中没有因为化学的交联使 Fe_3O_4 分解氧化且整体结构没有得到破坏.在 WPU/ Fe_3O_4 -NH 的 XRD 图中出现了 Fe_3O_4 的特征吸收峰,并且在 $19^\circ\sim 21^\circ$ 有新的吸收峰,这是 WPU 中的非结晶峰;然而复合材料中 Fe_3O_4 的特征峰被 WPU 遮盖,其特征峰比较弱.

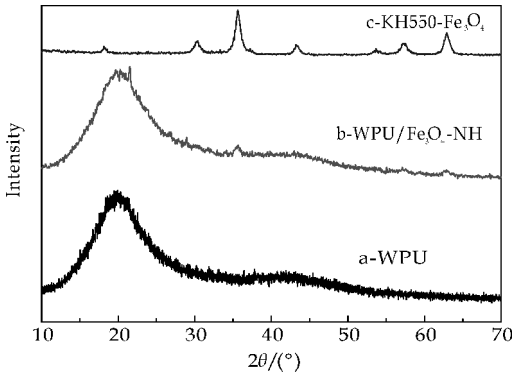


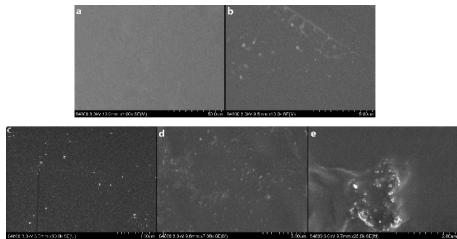
图 3 纳米复合材料的 XRD 图

2.3 扫描电镜分析

图 4 为不同含量改性 Fe_3O_4 的 WPU/ Fe_3O_4 -NH 复合材料的扫描电镜图.由图 4 可以清晰地看到,纯 WPU 表面光滑,加入一定量的 Fe_3O_4 后膜表面出现了亮色小颗粒,小颗粒是 Fe_3O_4 .在添加量为 1 wt%~3 wt%时, Fe_3O_4 在 WPU 中以纳米尺寸分散在其中,特别是添加量在 2 wt%时 Fe_3O_4 的分散尺寸为 100 nm 左右, Fe_3O_4 与聚合物之间表现出良好的相容性.WPU/ Fe_3O_4 -NH-1%, WPU/ Fe_3O_4 -NH-2%, WPU/ Fe_3O_4 -NH-3% 的 SEM 图和 WPU/ Fe_3O_4 -NH-4%有明显的区别,在 WPU/ Fe_3O_4 -NH-4%的 SEM 图中,观察到明显的块状团聚现象,这是因为随着 Fe_3O_4 量的增加,部分改性后的 Fe_3O_4 不能很好的被聚合物包裹,由于纳米粒子的表面能较大,且四氧化三铁是铁磁性材料,颗粒之间还存在磁吸引,所以发生了自身团聚.分散不均一对复合材料的力学性能产生了大的影响,在下面力学性能分析中有所讨论.

2.4 热稳定性分析

图 5 为不同含量 Fe_3O_4 的 WPU/ Fe_3O_4 -NH



(a)WPU (b)WPU/ Fe_3O_4 -NH-1.0 (c)WPU/ Fe_3O_4 -NH-2.0 (d) WPU/ Fe_3O_4 -NH-3.0 (e)WPU/ Fe_3O_4 -NH-4.0

图 4 不同含量 Fe_3O_4 的 WPU/ Fe_3O_4 复合材料的扫描电镜图

复合材料热失重曲线.从图 5 中可以看出 WPU/ Fe_3O_4 -NH 复合材料的初始分解温度均高于纯水性聚氨酯.纯水性聚氨酯曲线 a 的初始分解温度为 277°C ,复合材料曲线 b~e 的初始分解温度分别为 283°C 、 290°C 、 282°C 、 282°C ,表明氨基化改性 Fe_3O_4 的加入增强了复合材料的热稳定性,这是因为改性后的 Fe_3O_4 表面带有氨基,可以加强有机与无机间的相互作用,相对改善 Fe_3O_4 在体系中的分散,且改性后的 Fe_3O_4 参加了聚合过程,提高了交联度,从而有助于热稳定性的提高^[13].但由于复合材料中可能随着 Fe_3O_4 增多产生团聚现象从而导致最后残留率的下降.

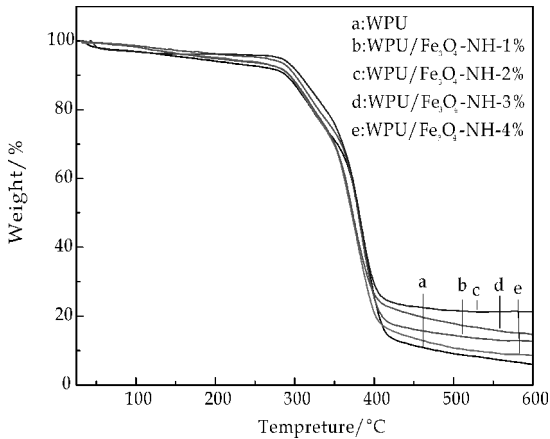


图 5 不同含量 Fe_3O_4 的 WPU/ Fe_3O_4 复合材料热失重曲线

2.5 力学性能分析

图 6 为 WPU/ Fe_3O_4 复合材料的力学性能,表明随着 Fe_3O_4 量的增加,复合材料断裂时的拉伸强度和伸长率都表现出先增大后减小的趋势.纯 WPU 的拉伸强度为 0.8 MPa,当加入 Fe_3O_4 -NH 后,复合材料的力学性能显著提高,从图中可以看出在添加量为 2 wt% Fe_3O_4 -NH 的样品拉伸强度最强达到 2.2 MPa,此时的伸长率为 7.6%;拉伸强度与断裂伸长率的提高,可能是因为改性后的

Fe_3O_4 纳米粒子与 WPU 具有较强的分子间作用力, 3 wt% Fe_3O_4 时样品的伸长率最高, 达到 8.3%, 此时拉伸强度为 1.75 MPa. 出现这种情况可能是由于复合膜中 Fe_3O_4 的增多, 部分 Fe_3O_4 纳米粒子发生团聚, 而造成复合膜力学性能的下降^[14].

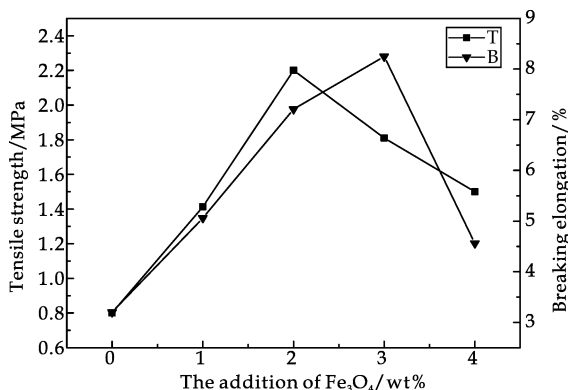


图 6 WPU/ Fe_3O_4 复合材料的力学性能

2.6 磁滞回线分析

图 7 为 Fe_3O_4 和 KH550- Fe_3O_4 的磁滞回线图, 纯 Fe_3O_4 和经过 KH550 改性的 Fe_3O_4 的磁饱和度和分别是 49 emu/g、43 emu/g, 进一步说明 KH550 对 Fe_3O_4 改性是成功的. 由于 KH550 吸附在 Fe_3O_4 表面, 氨基化的 Fe_3O_4 的磁饱和值略有减小, 但是依然在室温下呈现出良好的顺磁性.

图 8 为室温下 WPU/ Fe_3O_4 -NH 复合材料的磁滞回线图. 如图 8 所示, 引入 Fe_3O_4 使聚氨酯具有磁性, 复合材料的饱和磁化强度随着 Fe_3O_4 加入量的增加而增加, 且在室温下都具有超顺磁性, Fe_3O_4 添加量为 1 wt%~4 wt% 的复合材料的磁饱和值分别为 7.3 emu/g、12.4 emu/g、17.6 emu/g、22.8 emu/g, 这比文献报道的要高很多^[15], 但是磁饱和值低于改性后的 Fe_3O_4 . 这是由于聚氨酯的存在, 且 Fe_3O_4 的尺寸发生了变化, 影响了磁性的表达.

3 结论

(1) 利用硅烷反应改性了四氧化三铁纳米粒子使其氨基化; 通过原位聚合法, 添加不同量改性 Fe_3O_4 纳米粒子, 成功制备了 WPU/ Fe_3O_4 磁性复合材料.

(2) 通过 SEM 可以看出, Fe_3O_4 纳米粒子添加量为 2% 时, 改性 Fe_3O_4 的分散尺寸为 100 nm 左右, 在水性聚氨酯中表现出优异的相容性.

(3) 经过热稳定性分析, 水性聚氨酯材料的热稳定性随着 Fe_3O_4 纳米粒子的添加显著增强; 水

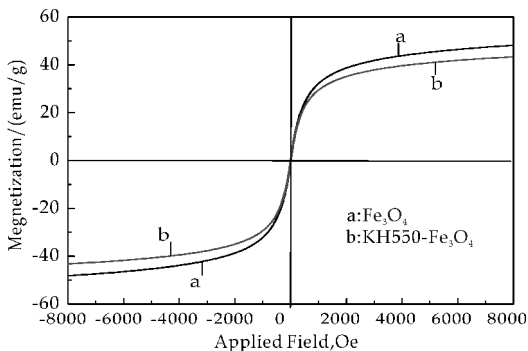


图 7 Fe_3O_4 和 KH-550- Fe_3O_4 磁滞回线图

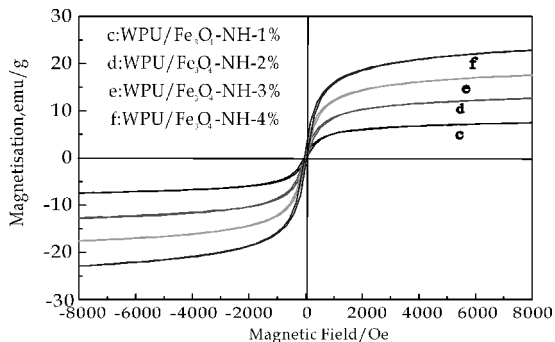


图 8 WPU/ Fe_3O_4 -NH 复合材料的磁滞回线

性聚氨酯的拉伸强度和断裂伸长率也随着 Fe_3O_4 纳米粒子的添加明显提高.

(4) WPU/ Fe_3O_4 -NH 复合材料在室温下具有良好的超顺磁性.

参考文献

- [1] Gurunathan T, Rao C R K, Narayan R, et al. Synthesis, characterization and corrosion evaluation on new cationic polyurethane water dispersions and their polyaniline composites[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(4): 639-647.
- [2] Guo Y H, Guo J J, Miao H, et al. Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with isophorone diisocyanate[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(5): 988-996.
- [3] Soares R R, Carone C, Einloft S, et al. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane/ZnO composites[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(4): 829-838.
- [4] Kiasat A R, Nazari S. Magnetic nanoparticles grafted with β -cyclodextrin-polyurethane polymer as a novel nanomagnetic polymer brush catalyst for nucleophilic substitution reactions of benzyl halides in water[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2012, 365(365): 80-86.
- [5] Hassan M S, Amna T, Sheikh F A, et al. Bimetallic Zn/Ag doped polyurethane spider net composite nanofibers: A no-

- vel multipurpose electrospun mat[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(3): 2 503-2 510.
- [6] Thakur S, Karak N. Bio-based tough hyperbranched polyurethane-graphene oxide nanocomposites as advanced shape memory materials[J]. *Rsc Advances*, 2013, 24(3): 9 476-9 482.
- [7] Zhang S, Chen J, Han D, et al. Effect of polyether soft segments on structure and properties of waterborne UV-curable polyurethane nanocomposites[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2015, 12(3): 1-7.
- [8] Zhang S, Li Y, Peng L, et al. Synthesis and characterization of novel waterborne polyurethane nanocomposites with magnetic and electrical properties[J]. *Composites Part A: Applied Science & Manufacturing*, 2013, 55(6): 94-101.
- [9] Cai Y, Jiang J S, Zheng B, et al. Synthesis and properties of magnetic sensitive shape memory Fe_3O_4 /poly(ϵ -caprolactone)-polyurethane nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(1): 49-56.
- [10] Mohammadi A, Barikani M, Barmar M. Synthesis and investigation of thermal and mechanical properties of in situ prepared biocompatible Fe_3O_4 /polyurethane elastomer nanocomposites[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(2): 219-234.
- [11] Das B, Mandal M. Bio-based hyperbranched polyurethane/ Fe_3O_4 nanocomposites; Smart antibacterial biomaterials for biomedical devices and implants[J]. *Biomedical Materials*, 2013, 8(3): 4 690-4 701.
- [12] 张 赛, 周艺峰, 宋林勇, 等. 环境友好型水基四氧化三铁磁流体的制备与表征[J]. *精细化工*, 2012, 29(6): 1 786-1 788.
- [13] Kalita H, Karak N. Hyperbranched polyurethane/ Fe_3O_4 thermosetting nanocomposites as shape memory materials[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(11): 2 953-2 965.
- [14] Hood M A, Gold C S, Beyer F L, et al. Extraordinarily high plastic deformation in polyurethane/silica nanoparticle nanocomposites with low filler concentrations[J]. *Polymer*, 2013, 54(24): 6 510-6 515.
- [15] Zhou L, Li G, An T, et al. Synthesis and characterization of novel magnetic Fe_3O_4 /polyurethane foam composite applied to the carrier of immobilized microorganisms for wastewater treatment[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2010, 36(3): 277-288.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 87 页)

- [4] Zana R. Dimeric (Gemini) surfactants; Effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 248: 203-220.
- [5] Rosen J, David J T. Gemini surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 1998, 1(4): 547-554.
- [6] 聂红艳, 徐宝财, 周雅文. 特种表面活性剂和功能性表面活性剂(V)-双子表面活性剂的合成研究进展[J]. *日用化学工业*, 2009, 39(4): 287-292.
- [7] 崔孟忠, 任万忠, 李竹云. 双子型有机硅表面活性剂及其制备方法和用途[P]. 中国专利: 102343235A, 2012-02-08.
- [8] 卢玉英, 毛 杰. 双子型有机硅表面活性剂的合成与活性表征[J]. *有机硅材料*, 2012, 26(5): 320-323.
- [9] Wang Done, Peng Wenqing. Gemini silicone surfactant compositions and associated methods[P]. US: 7601680, 2009-10-13.
- [10] 黄良仙, 李 婷, 李顺琴, 等. 系列新型氟硅表面活性剂的制备及性能[J]. *印染*, 2014, 40(5): 10-14.
- [11] 黄良仙, 李顺琴, 李 婷, 等. 聚醚氨基改性三硅氧烷的制备及性能[J]. *印染助剂*, 2014, 31(6): 21-26.
- [12] 黄良仙, 李顺琴, 李 婷, 等. 端基型氨基聚醚有机硅表面活性剂的合成及性能[J]. *印染助剂*, 2014, 31(11): 24-28.
- [13] GB/T 7381-2010, 表面活性剂在硬水中稳定性的测定方法[S].
- [14] 黄良仙, 安秋凤. 新型氨基聚硅氧烷柔软剂的制备表征与应用性能研究[J]. *印染助剂*, 2006, 23(9): 22-24.
- [15] 黄良仙, 张 乐, 李丹杰, 等. 系列季铵盐型有机硅双子表面活性剂的制备及性能比较[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(3): 73-78.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0094-05

GCI-Z1 型泡排剂的制备及室内评价

赖小娟^{1,2}, 闫蓓¹, 王磊^{1,2}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 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:制备了一种适用于气井中含有凝析油、矿化水、甲醇等极端环境的甜菜碱型泡排剂,采用 FTIR 光谱和¹H NMR 对合成的甜菜碱泡排剂进行了结构表征. 主要采用罗氏-迈尔斯的评价方法,对泡排剂的耐油、抗盐、耐甲醇性能、表面张力、半衰期等进行了室内试验评价. 实验结果表明,该泡排剂不仅在 250 g/L 矿化度下有良好的泡沫性能,携液率能达到 88%,在 20%凝析油以及 20%甲醇含量的情况下也有优异的泡沫性能,携液率分别为 81%和 84%.

关键词:抗甲醇; 耐盐; 耐凝析油; 甜菜碱

中图分类号:TE39

文献标志码:A

Preparation and laboratoty evaluation of GCI-Z1 foam drainage agent

LAI Xiao-juan^{1,2}, YAN Bei¹, WANG Lei^{1,2}

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

Abstract: A foam drainage agent for gas well which contains condensate oil, mineralized water and methanol was prepared in this paper. The structure of the foam drainage agent was characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and ¹H nuclear magnetic resonance spectrum(¹H NMR). The oil resistance, salt tolerance, methanol resistance, surface tension and half-life of the forming agent were evaluated mainly by the Ross-Miles evaluation method in laboratory. The test results shows that the foaming agent has good foam properties in water with high salinity of 250 g/L and the liquid carrying rate can reach 88%. In addition, it also has good foam properties at 20% condensate oil and 20% methanol, the liquid carrying rate can reach 81% and 84% respectively.

Key words: methanol tolerance; salt tolerance; condensate oil resistance; betaine type

* 收稿日期:2016-05-15

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2016GY-193); 陕西省科技厅协同创新计划项目(2015XT-58); 西安市科技计划项目(CXY1527)

作者简介:赖小娟(1984—),女,江西吉水人,副教授,博士,研究方向:有机精细化学品

0 引言

天然气的使用已经越来越普遍,由于人们对环境的日益重视以及对能源的需求量持续增大,提高天然气的产气量变得尤为重要。现在我国许多的气井开采已经进入了中后期,随着采气生产过程的进行,地层能量逐渐衰竭,气井的产气量低于临界携液流量,不能及时有效的将产出的地层水或凝析液携带至地面,在井底形成积液,产量大幅度下降,对气田产出效益有巨大的影响^[1]。泡沫排水采气^[2]就是从井口注入适量的泡排剂,井底里的积液与泡排剂混合后,随着天然气的流动被搅拌,产生大量密度小的水泡沫,随气流被携带至地面,达到排出积液、提高气井产量的目的^[3,4]。因而到了国内外的普遍关注,也逐渐成为一种重要的天然气增产措施^[5]。

目前,市面上所用的泡排剂大多在实际生产过程中由于地层的温度、含盐量、凝析油和溶剂的影响,起泡能力减弱,也降低了气井的携带水的能力,这给气井的长期稳定生产带来了隐患。因此,其关键技术在于在高矿化度、高含量凝析油等极端情况下具有优异的起泡、稳泡性以及高携液率,并且泡排剂应朝着无毒、环保、低成本的方向发展。

本文通过室内试验制备出一种耐极端气田环境的 GCI-Z1 型泡排剂。通过 Ross-Miles 法测定该泡排剂的泡沫性能^[6],该泡排剂体系兼具有优良的抗油、抗盐和抗甲醇特性和泡沫性能,使其在强制采气中比现有一般起泡剂具有更好的效果以及应用前景。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

(1)试剂:烷基酰胺丙基二甲基叔胺,江苏飞翔化工股份有限公司;NaOH,NaCl,CaCl₂,ClCH₂CO₂H,分析纯,天津市红岩化学试剂厂;CH₃OH,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;凝析油,长庆油田苏里格气田。

(2)仪器:实验室定制罗氏泡高仪;成都昌元玻璃制品有限公司;实验室定制携液量装置;成都昌元玻璃制品有限公司;QBZY 型全自动表面张力仪;上海方瑞仪器有限公司。

1.2 实验方法

称取烷基酰胺丙基二甲基叔胺,加入 ClCH₂CO₂H 和 NaOH,加入到溶剂中(溶剂一般

为水,可根据需求加入一定量助溶剂,助溶剂含量 ≤10 wt%)配成 30%~35% 的溶液,80℃~90℃ 发生亲核取代反应 4~6 h,测试游离胺含量小于 0.5%,反应结束得到 GCI-Z1 甜菜碱型泡排剂产品,反应方程式如图 1 所示。

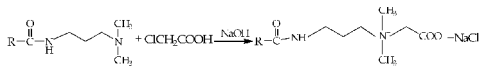


图 1 GCI-Z1 型泡排剂的反应方程式

1.3 评价方法

1.3.1 泡排剂的泡沫性能评价

实验根据行业标准《GB/T 13173-2008 表面活性剂洗涤剂试验方法》11.4.3 的规定和 SY/T 6465-2000《泡沫排水采气用起泡剂评价方法》对泡排剂的起泡能力和携液能力进行室内评价,其中携液率=(泡沫携带出的液体的体积 V₀/总泡排剂溶液的体积 V)×100%^[7]。

1.3.2 表面张力的测定

实验依照 SY/T 5370-1999《表面及界面张力测定方法》测定含有不同浓度泡排剂溶液的表面张力。

1.3.3 泡排剂的结构表征

采用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪,采用 KBr 压片法对 GCI-Z1 型甜菜碱泡排剂进行结构分析。

采用德国 Bruker 公司的 ADVANCE III 400 MHz 核磁共振仪,测定该泡排剂的¹HNMR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱表征

图 2 为合成甜菜碱型泡排剂的 FTIR 光谱图,其特征峰的归属如表 1 所示。

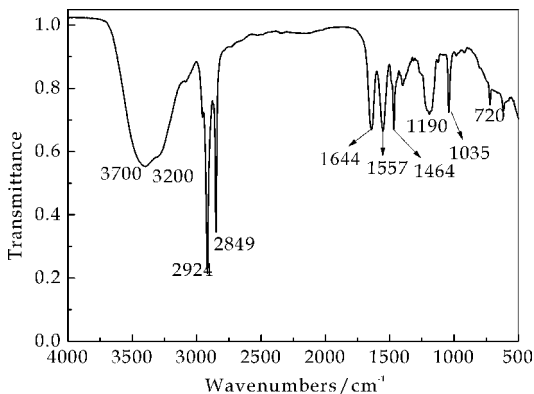


图 2 GCI-Z1 型泡排剂的 FTIR 谱图

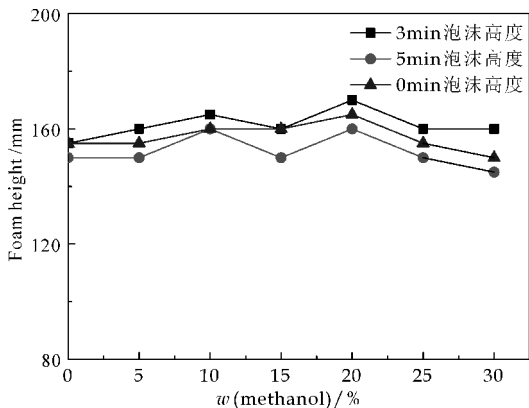


图 5 GCI-Z1 型泡排剂在不同甲醇含量下泡沫性能

起泡剂的表面活性成分在矿化水中易出现“盐析”效应,从而容易失去起泡能力^[10]. 实验室以 CaCl_2 和 NaCl 的质量比为 1 : 4 配制了不同矿化度下的溶液进行实验,泡排剂的质量分数为 0.5%,在 60℃ 下进行试验.

图 6 反映了泡排剂在不同含盐量下泡沫性能. 由图 6 可知,泡排剂在去离子水中初始的泡沫高度为 150 mm,5 min 后几乎不变. 矿化度为 50 g/L 时,起始泡沫高度下降到 145 mm. 当含盐量增加到 150 g/L,5 min 后的相比于初始泡沫高度几乎没有减少,说明在该矿化度的范围内,泡排剂起泡以及稳泡能力强. 继续提高溶液的含盐量到 300 g/L,泡沫的初始高度显著下降,但是稳泡能力并没有减弱. 由此可以说明,在矿化度为 300 g/L 以内的范围,该泡排剂受盐含量影响较小,具有良好的起泡以及稳泡能力.

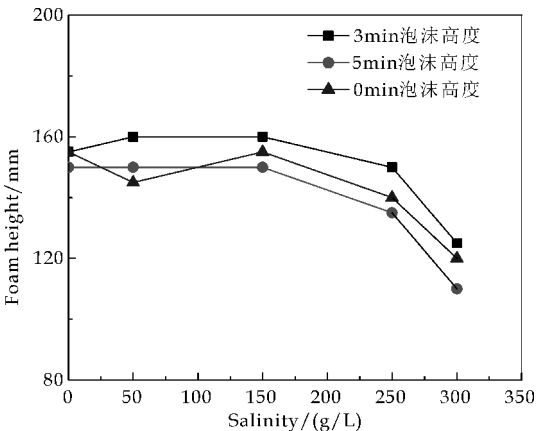


图 6 GCI-Z1 泡排剂在不同含盐量下的泡沫性能

2.4.3 耐凝析油性评价

凝析油对于泡沫的稳定性具有破坏作用^[11]. 图 7 显示了 GCI-Z1 泡排剂在不同凝析油含量下的泡沫性能. 由图 7 可以看出,不含凝析油时泡沫

高且非常稳定.

凝析油在溶液中的质量分数的提高,使泡沫消失速度加快,泡沫的高度先下降后微微升高. 少量的凝析油起到消泡剂的作用,因为在泡沫形成的液膜中凝析油会扩展散开,原来泡沫液膜中液体排出,同时形成一个油性薄膜,油膜稳定性差,很快破裂,导致泡沫高度和携液率下降;随着凝析油的继续增加,泡沫的稳定性不但没有降低,反而增强了稳定性,主要原因是表面活性剂分子形成的胶束,对凝析油有很好的增溶作用. 所以当 $w(\text{凝析油}) \geq 10\%$,凝析油与泡排剂溶液发生乳化,油被乳化成小油珠进入泡膜和 Plateau 区,含油珠的准液膜形成,包裹在泡沫上,泡沫不易破裂,稳定性提升. $w(\text{凝析油}) = 20\%$ 时,泡沫高度出现最高值,初始时为 175 mm,5 min 后下降为 155 mm,该泡排剂在高达 20% 凝析油溶液中,泡沫性能优异.

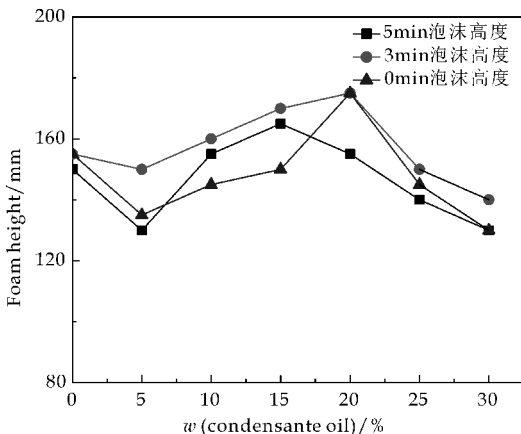


图 7 GCI-Z1 泡排剂在不同凝析油含量下的泡沫性能

2.4.4 携液能力评价

图 8 和图 9 分别为在不同含盐量、凝析油质量分数以及甲醇质量分数的情况下,泡排剂携液量的测试结果. 泡排剂携液量越多,说明泡排剂的泡沫性能越优异^[12].

由图 8 可知,含盐量为 50 g/L 时,携液的体积达到 162 mL. 当含盐量增加到 150 g/L,携带出的液体为 174 mL. 含盐量继续增加到 250 g/L 时,携液量达到最高值,为 176 mL. 矿化度为 300 g/L 时,携带液体的体积略有降低. 因此,可以说明该泡排剂在 50~250 g/L 矿化度的范围内,抗盐能力优异.

从图 8 中的数据分析中可以看出,随着水中矿化度增大(在 50 g/L 至 250 g/L 矿化度范围内),合成表面活性剂溶液的携液率反而增大了. 这是由于在表面活性剂中,离子强度和浓度相对较低时,

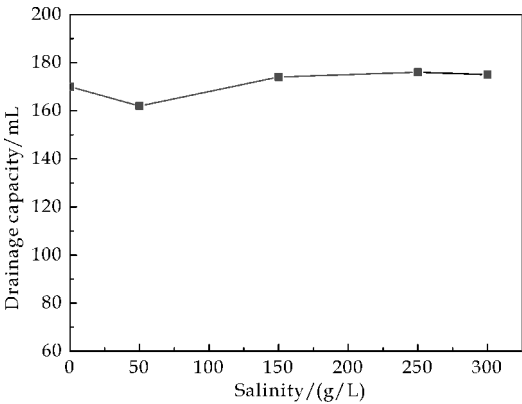


图 8 GCI-Z1 泡排剂在不同含盐量下的携液量

以单独的分子或球状胶束存在,本实验中测试泡排剂浓度均设定为 0.5%,结果表明,盐浓度对胶束的增长和特性有明显的影响,矿化度增加在一定程度可促进胶束缔合、交联,引起粘度增大,有助于泡沫强度增大,导致携液率增大.

由图 9 可以知道,泡排剂的携液量随凝析油质量分数的增高先降低随后增高.在凝析油含量为 20%时,达到最大,为 162 mL.这是因为在实验测定的泡排剂组成和用量下,凝析油含量达到了油-水两相最优的稳定乳化点,体系迅速形成稳定、粘稠的油-水乳液的缘故^[13].凝析油含量高于或低于 20%时,均为不稳定乳液形成的水-油两相,因而随着凝析油含量增高时,携液率略有下降.但是仍可达到满足天然气开采的条件.由图 9 可知,凝析油的质量分数在 5%~30%范围内,携液性能优异.

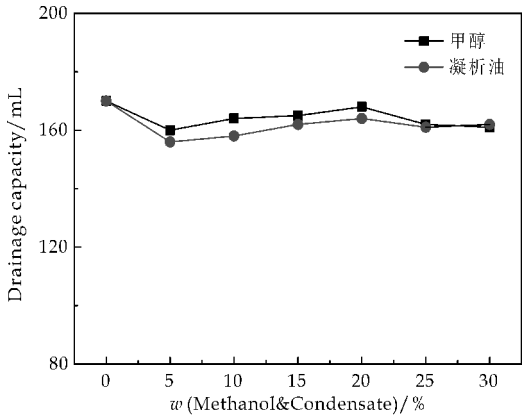


图 9 GCI-Z1 泡排剂在不同凝析油以及甲醇含量下的携液量

实验测定了在不同甲醇质量分数下泡排剂的携液能力^[14],由图 9 可知,泡排剂的携液能力在不含甲醇的情况下最高,当甲醇质量分数提高,携液能力先下降再升高随后又降低.甲醇含量为 20%时,携液能力达到最大,为 168 mL.再继续提高甲

醇的质量分数,携液能力略有下降,当甲醇含量在 30%条件下,携出的液体可达到 161 mL,可满足气田开采的需要.由此可见,该泡排剂抗甲醇能力优异.

2.5 半衰期的测定

半衰期的测定也是检测泡沫性能的一个比较重要的因素,实验采用 Waring Blender 法测定一定质量浓度泡排剂在去离子水中的起泡能力^[15].在 1 000 mL 钢杯中倒入 100 mL 待测液,高速搅拌后迅速倒入量筒里的泡沫的体积表示起泡高度,量筒中析出 50 mL 溶液的时间 $t_{1/2}$ 表示泡沫半衰期,实验温度为 25 ℃.本实验设定的恒定转速为 9 000 r/min,1 min 的搅拌时间,泡排剂的质量分数设定为 0.5%,该泡排剂溶液在不同条件下的半衰期如表 3 所示.

由表 3 可知,在蒸馏水中,半衰期达到了 8.3 min,搅拌一分钟之后,泡沫体积为 520 mL.矿化水中,150 g/L 中泡排剂的半衰期持续时间最长,可达到 9.6 min,泡沫的体积也达到 420 mL.在不同凝析油含量中,随着凝析油含量的增高,半衰期逐渐下降,但是在 10%凝析油的含量中,半衰期也达到了 8.5 min,泡沫体积为 465 mL.10%甲醇含量中,半衰期为 8.5 min,随着甲醇含量的增高,半衰期略有下降,但基本保持不变,在 10%甲醇含量中泡沫体积为 465 mL,当甲醇含量增高至 30%时起泡高度下降为 430 mL,下降幅度小,可见,该泡排剂耐甲醇性能优异.综上可以说明该泡排剂在高含盐量、凝析油以及高甲醇质量分数中有较长的半衰期.半衰期越长说明液体在泡沫中待的越持久,这种性能在气井的排液中起重要的作用.

表 3 泡沫的半衰期和泡沫体积(25 ℃)

条件	半衰期/min	泡沫体积/mL
去离子水	8.3	520
50 g/L 矿化水	7.4	475
150 g/L 矿化水	9.6	420
250 g/L 矿化水	6.8	275
10% 凝析油	8.5	465
20%凝析油	6.5	360
30%凝析油	5.1	240
10%甲醇	8.5	465
20%甲醇	8.3	450
30%甲醇	8.1	430

3 结论

(1)采用烷基酰胺丙基二甲基叔胺和次氯酸以及氢氧化钠制备了一种适用于气井中的极端环境、
(下转第 108 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0099-04

污泥基活性炭的制备及表征

刘 羽^{1,2}, 侯庆林³, 牛志睿¹

(1. 延安大学 石油工程与环境工程学院, 陕西 延安 716000; 2. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 3. 西安铁路疾病预防控制中心, 陕西 西安 710054)

摘 要:以污水处理厂剩余污泥为原料,以 ZnCl_2 为活化剂采用化学活化法制备污泥活性炭. 通过正交实验确定了污泥活性炭的最佳制备条件为炭化温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$,炭化时间 60 min ,活化剂浓度为 3 mol/L ,此条件下制备污泥活性炭的碘吸附值为 483.58 mg/g . 研究了炭化时间、炭化温度及活化剂浓度等条件对污泥活性炭碘吸附值和产率的影响. 采用 BET、FTIR、SEM-EDS 对污泥活性炭进行了表征,优化条件下制备的污泥基活性炭表面粗糙,多孔结构, BET 比表面积为 $294.97\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径 2.2174 nm .
关键词:污泥活性炭; 碘吸附值; 产率; 化学活化法
中图分类号:X703 **文献标志码:**A

Preparation and characterization of sludge-based activated carbon

LIU Yu^{1,2}, HOU Qing-lin³, NIU Zhi-rui¹

(1. School of Petroleum and Environmental Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China; 3. Xi'an Railway Center for Disease Control and Prevention, Xi'an 710054, China)

Abstract: The municipal sewage sludge was used to prepare the sludge-based activated carbonaceous adsorbent material through a chemically activated method with ZnCl_2 as activating agent. The optimum preparation conditions were determined by orthogonal test, The optimum conditions for the preparation of activated sludge was that the carbonization temperature $400\text{ }^\circ\text{C}$, carbonization time 60 min , and the concentration of activation reagent 3 mol/L . On this condition, the iodine value of the sludge-based activated carbon was 483.58 mg/g . The correlation effect factors of sludge-based activated carbon derived from sludge was analyzed, including carbonization temperature, activation carbonization time, and the concentration of activation reagent. BET、FTIR and SEM-EDS were employed to analysis the surface structures of activated carbon, it was found that the surface were coarse and porous structure, the BET surface area was $294.97\text{ m}^2/\text{g}$ and the average pore size was 2.2174 nm .
Key words: sludge-based activated carbon; the adsorption capacity of iodine; the yield of carbon; chemical activation method

* 收稿日期:2016-04-21
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK185); 陕西省高水平大学专项资金项目(2013SXTS03); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201410719008); 延安大学校级科研基金青年项目(YDQ2014-52)
作者简介:刘 羽(1982—),女,黑龙江佳木斯人,讲师,在读博士研究生,研究方向:水污染控制技术及环境影响评价

0 引言

吸附法是利用吸附剂吸附废水或废气中的一种或多种污染物质,使废水废气得以净化的方法,该方法操作简单,吸附剂来源广泛,经再生后可重复利用.常用的吸附剂主要包括活性炭、粉煤灰、膨润土等,其中对活性炭需求量最大,然而以煤、木材等紧缺或不可再生材料制备活性炭用于大规模的工业废水废气处理价格昂贵,吸附-脱附效果有限,使得活性炭吸附方法在实际的污染控制应用中受到限制,制备价廉质优易脱附的吸附剂成为研究的热点^[1-3].

市政污水厂的剩余污泥中有机物含量约 60%~70%,若按分子式 C₅H₇NO₂ 计,其理论含碳质量分数为 53%,利用高温炭化和活化剩余污泥转化为多孔碳材料,可以充分利用污泥中的有机物和腐殖质等可利用的资源为原料,同时满足污泥的减量化、无害化和资源化原则,形成良好的环境效益和社会效益^[4-6].化学活化法是最常用的制备污泥活性炭的方法,如何结合本地区污水厂的污泥组成和特点选取适宜的技术路线,获得较优的制备工艺参数和性能优良的活性炭产品是研究的关键^[7-10].本实验以含碳量较高的延安市某污水处理厂二沉池剩余污泥为原料,采用化学活化法制备活性炭,以碘吸附值和产率作为分析指标,探讨了污泥活性炭制备工艺条件对其性能的影响,并对制得的污泥活性炭进行了表征.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

(1)主要原料:本实验以延安污水处理厂经脱水和压滤后的剩余污泥为原材料,测得污泥含水率为 75%左右,干污泥灰分为 43.48%,将污泥取回后在阴凉通风处自然干燥至含水率为 10%左右.氯化锌、碘化钾、盐酸等试剂均为分析纯.

(2)主要仪器:DHG-9070A 型电热鼓风干燥箱(上海恒科);SX-8-40 型箱式电阻炉(北京科伟永兴);V-Sorb X800 型比表面积及孔径测定仪(北京金埃谱);S-4800 型扫描电镜及能谱分析仪(日本 Hitachi);IR200 型傅立叶测定仪(美国 Nicolet 公司).

1.2 实验方法

1.2.1 污泥活性炭的制备方法

以一定浓度的 ZnCl₂ 为活化剂,经过干燥、活化、炭化、洗涤、研磨等步骤进行活性炭的制备^[8],具体过程见图 1 所示.

污泥过80目筛 → 105℃干燥8h → ZnCl₂活化24h(30℃,固液比1:2.5) → 105℃干燥12h → 马弗炉高温炭化 → 3 mol/L HCl浸泡1h → 70℃蒸馏水洗涤至中性 → 105℃干燥12h → 研磨备用

图 1 污泥活性炭制备过程

1.2.2 污泥活性炭的性能表征

碘吸附值测定采用国家标准方法(GB/T 12496.8-1999);产率的测定采用称重法;将过 80 目筛的污泥活性炭粉末在常压 80℃下预处理 1 h,再在 180℃下真空预处理 3 h,进行比表面积及孔结构性能分析;傅立叶红外测定采用溴化钾压片法.

2 结果与讨论

2.1 正交试验分析

采用三因素三水平的正交试验 L₉(3³)考察炭化温度、炭化时间、活化剂浓度对污泥活性炭碘吸附值和产率的影响,实验结果及极差分析如表 1 所示.从 R_i 和 R_i' 值结果可得到制备条件对污泥活性炭的产率和碘吸附值的影响大小顺序为:炭化温度>炭化时间>活化剂浓度,三个因素中炭化温度影响最大,课题组前期采用 KOH 作为活化剂也得到了相同的顺序,表明炭化温度和炭化时间是化学活化法制备污泥活性炭非常重要的影响因素^[11].最终以表征活性炭吸附性能的碘吸附值为主要参考标准,比较得出污泥活性炭制备的最优条件 A₂B₂C₃,即炭化温度 400℃,炭化时间 60 min,活化浓度 3 mol/L,在此条件下制备了一组污泥活性炭,其碘值为 483.58 mg/g,产率为 53.8%.

表 1 污泥制备活性炭正交试验设计与结果

试验序号	炭化温度 /℃	炭化时间 /min	活化剂浓度 /(mol/L)	碘吸附值 /(mg/g)	产率 /%
1	300	40	1	414.12	58.40
2	300	60	2	402.03	55.90
3	300	80	3	385.72	54.60
4	400	40	2	442.28	53.90
5	400	60	3	479.28	52.10
6	400	80	1	429.53	53.50
7	500	40	3	451.08	50.90
8	500	60	1	429.33	48.90
9	500	80	2	391.77	48.60
K ₁	56.3	54.4	53.6		
K ₂	53.17	52.3	52.8		
K ₃	49.47	52.2	52.5		
R _i	6.83	2.2	1.1		
K ₁ '	400.62	435.83	424.33		
K ₂ '	450.37	436.88	410.69		
K ₃ '	424.06	402.34	438.69		
R _i '	49.75	34.54	28		

注:K_i 表示以产率作为控制指标的不同水平的平均值,对应的 R_i 表示不同水平的极差. K_i' 表示以碘吸附值作为控制指标的不同水平的平均值,对应的 R_i' 表示不同水平的极差.

2.2 单因素试验分析

在正交试验的基础上进行单因素试验考察炭化温度、炭化时间和活化剂浓度对污泥活性炭碘吸附效果及产率的影响,实验结果如图 2 所示. 随着温度的升高,污泥碘值先增大后减小. 温度过低,活化不够充分,活性炭吸附能力较低. 继续升高温度,活化中间体与反应物料表面产生纵向生孔过程,形成大量微孔,比表面积最大,吸附能力最强. 温度继续升高,氯化锌损失增多,污泥原料中原本的碳素亦有所损失,灰分含量增大,吸附能力下降^[4,12]. 随着炭化时间的增加,碘吸附值先增大后减小,50~60 min 左右时,活化过程在碳层间形成大量微孔,使整体具有较大的比表面积,吸附能力最高. 随着时间的加长,开孔过程逐渐减弱,微孔和介孔易塌陷成大孔,整体比表面积下降^[13,14]. 活化产物对碘的吸附能力随氯化锌浓度的增大呈现先增大后减小的趋势,2~3 mol/L 时最大. 这是因为化学活化法的本质是通过加入活化剂产生脱水、缩合、润胀等作用形成孔隙,含碳化合物缩合成不挥发的缩聚碳,产生多孔结构发达的活性炭. 因此,活化剂浓度越高,脱水缩合作用越大,产生的空隙结构发达,比表面积大. 但氯化锌浓度太高,会造成过渡活化,生成以大孔为主的活性炭,过量的氯化锌易堵塞部分孔隙,洗涤时去除不彻底易使其吸附能力下降^[15].

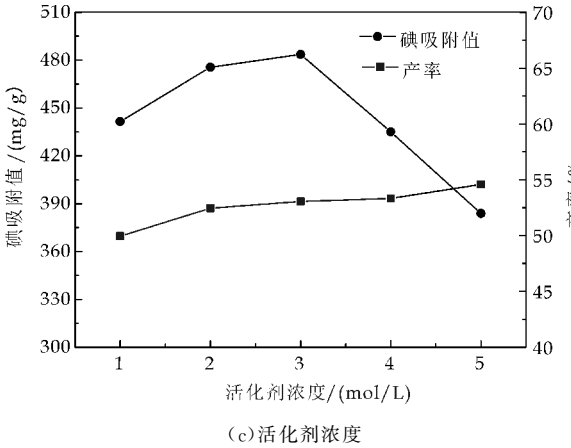
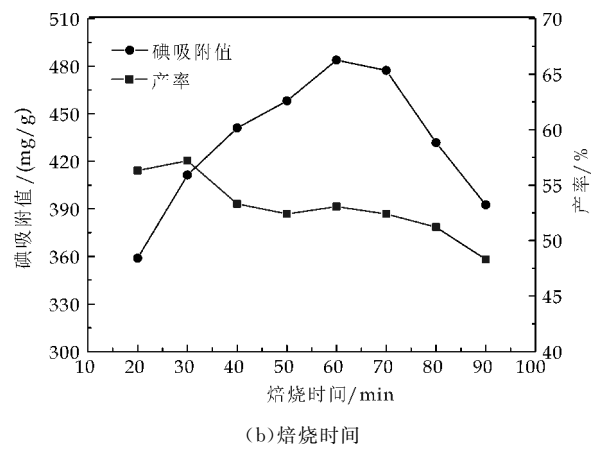
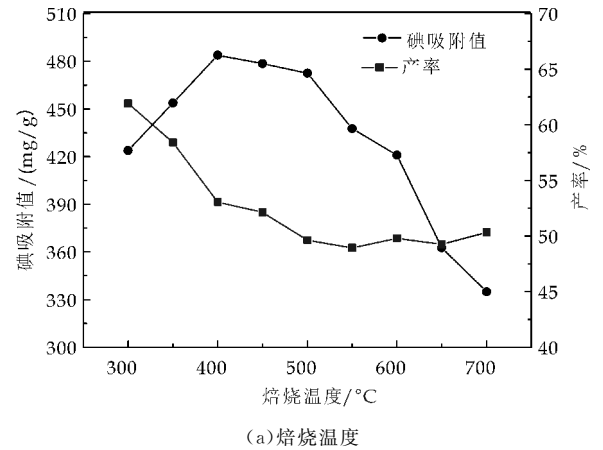


图 2 制备条件对碘吸附值和污泥产率的影响

2.3 污泥活性炭的表征

2.3.1 BET 比表面积及孔结构分析

利用比表面积仪对优化条件下制备的产品进行比表面积和孔结构性能分析. 在 77 K 下进行氮气吸附脱附实验,吸附等温线如图 3 所示. 按照 IUPAC 分类,所制备的活性炭样品为 I 型,在 P/P_0 为 0.0~0.1 低压区偏向 Y 轴,说明材料与氮气有较强的作用,污泥炭样品中存在较多的微孔,产生较强的吸附势. 随着压力的上升(P/P_0 为 0.2~

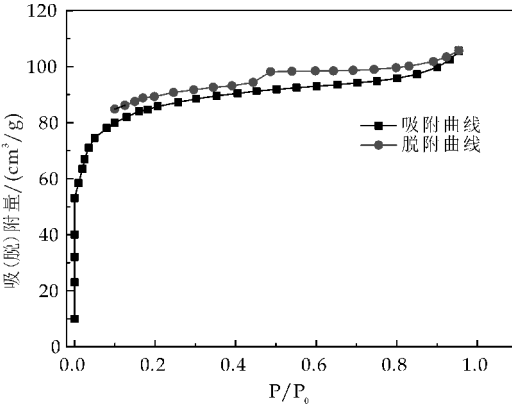


图 3 氮气吸附-脱附等温线

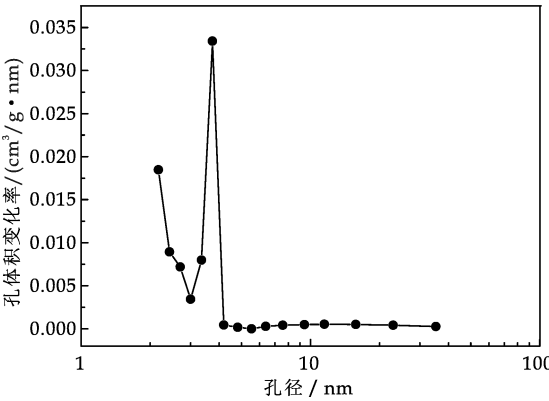


图 4 基于 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)理论的中孔孔径分布

0.8),曲线较平缓,氮气在孔道内冷凝积聚.在高压段(P/P_0 为 0.9~1.0)时曲线微微上扬,说明粒子堆积尚未均匀,脱附等温线在吸附等温线的上方,产生吸附滞后,是中高压段吸附时发生毛细管凝聚而产生的^[16].

基于 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)理论的孔容-孔径分布曲线如图 4 所示,中孔孔径主要分布在 3~4 nm,Langmuir 比表面积为 388.96 m²/g, BET 比表面积为 294.97 m²/g, T 图法微孔内表面积为 165.76 m²/g,总孔容 0.163 5 cm³/g,微孔容 0.075 9 cm³/g,平均孔径 2.217 4 nm.在相同测试条件下测定了一组商品活性炭比表面积,其 Langmuir 比表面积为 471.40 m²/g, BET 比表面积为 353.09 m²/g,平均孔径 9.105 2 nm.

2.3.2 污泥活性炭扫描电镜结果分析

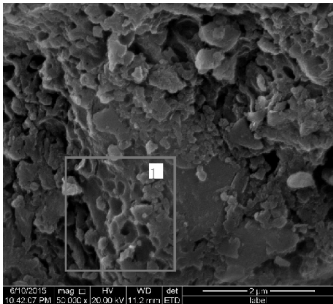
用扫描电镜分别对未经活化的干燥污泥和污泥基活性炭放大 50.0 K 倍观察表面形态,结果如图 5 所示.原污泥表面几乎没有孔结构,普遍呈鳞

腐蚀坑,有很多不断向活性炭内部延伸的中孔和微孔结构,通过 SEM 可以看出,氯化锌(ZnCl₂)活化、高温热解等过程起到了很好的造孔作用,使污泥活性炭拥有了较好的吸附能力.

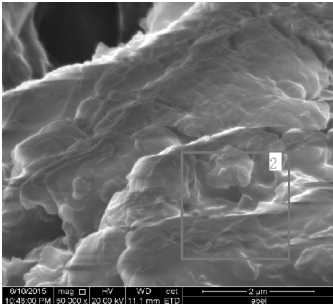
污泥基活性炭微区 1 和污泥原料微区 2 元素质量分析如表 2 所示,两种样品所含元素种类大体一致.污泥原料微区 2 中 C、O 元素的质量含量为 82.74%和 12.59%,污泥基活性炭样品微区 2 的 C、O 元素的质量含量为 51.18%、22.69%,可以看出污泥活性炭主要含有 C 和 O 元素,这也是污泥能作为活性炭原材料的原因^[17].污泥原料和污泥活性炭的一些微量元素有所差别,可能与测试过程中微区的选定有关系,除 C、O 外,两者都含有 Al、Si、K 元素,此外制备所得的污泥活性炭样品中含有 K、Mg、Al、Fe 等金属离子,有助于吸附过程发生化学催化反应.

2.3.3 傅里叶红外分析

污泥基活性炭的 FTIR 图谱如图 6 所示.根据相关研究报道,污泥炭在 3 400 cm⁻¹左右出现宽的分子间氢键 O—H 伸缩振动吸收峰,2 869 cm⁻¹和 2 959 cm⁻¹为脂肪族—CH₃和—CH₂的伸缩振动峰,在 1 653 cm⁻¹处出现 C=C 峰,1 440 cm⁻¹处出现 C=C 骨架振动,1 095 cm⁻¹出现 C—O 伸缩振动,说明污泥基活性炭经活化、炭化结合成 C—H、C=C、C—O 和 O—H 等官能团,可能存在酚、醚和内酯基团^[18].1 046 cm⁻¹为 Si—O—C 或 Si—O—Si 的 ν Si—O 吸收,796 cm⁻¹和 467 cm⁻¹峰与 SiO₂和硅酸盐的贡献有关,这与 EDS 里面含有较多的硅元素相吻合.



(a)污泥基活性炭



(b)污泥

图 5 污泥基活性炭和污泥样品的电镜扫描图

片状,表面平滑.污泥活性炭表面粗糙,存在大量的

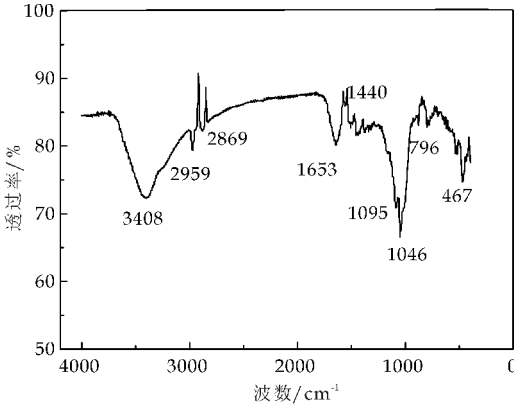


图 6 污泥基活性炭 FTIR 图谱

表 2 污泥和污泥基活性炭样品 EDS 元素质量分析

区域	C/%	O/%	Mg/%	Ca/%	Al/%	Si/%	K/%	Fe/%	Cl/%	总量/%
1	51.18	22.69	0.63	—	2.47	15.28	0.35	3.88	2.97	100
2	82.74	12.59	—	1.41	0.86	1.56	0.84	—	—	100

3 结论

(1)以延安市污水处理厂剩余污泥为原料,采

用 ZnCl₂ 作为活化剂制备污泥活性炭,正交试验结果显示选择的因素对污泥活性炭碘吸附值的影响

(下转第 128 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0103-06

近井改造对低渗透稠油油藏 有效动用半径的影响

陈民锋, 陈 璐, 王兆琪, 张琪琛

(中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249)

摘 要:低渗透稠油油藏具有原油粘度高和启动压力梯度的双重特性,油藏储量的有效动用受到很多因素的影响,而储层近井改造是提高产量和储量动用程度的有效措施.基于低渗储层基本渗流特征,分析了油藏弹性能量开发中的不稳定渗流过程,并采用稳定逐次逼近法求解包含启动压力梯度项的渗流方程;考虑启动压力梯度和改造措施对近井储层物性的影响,建立低渗透油藏衰竭开发过程中,满足油井开井日产油量要求的储量有效动用半径的求解方法.结合实际油田情况,分析了油井产量变化及其影响因素,研究了不同储层近井改造规模条件下,油藏储量极限动用、有效动用半径的变化规律.研究表明,对于低渗透稠油油藏,要综合考虑技术和经济条件的要求,确定储量有效动用的范围,才能合理部署油藏开发井网.

关键词:低渗透稠油油藏;启动压力梯度;储层改造;极限动用半径;有效动用半径

中图分类号:TE348 **文献标志码:**A

The effect of near wellbore stimulation on effective drainage radius in low-permeable heavy-oil reservoirs

CHEN Min-feng, CHEN Lu, WANG Zhao-qi, ZHANG Qi-chen

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: High viscosity of crude oil and threshold pressure gradient are two major features of low-permeable heavy-oil reservoirs. Porous flow mechanism in low-permeable heavy-oil reservoirs is not in line with darcy flow because of the existence of threshold pressure gradient, and the effective drive of these reservoirs is constrained by a number of conditions. The near wellbore reservoir stimulation are effective measures to improve production and effective drainage volume. Based on characteristics of porous flow in low-permeable heavy-oil reservoirs, the unsteady flow driven by natural elastic energy was studied and the method of steady-state successive approach to unsteady-state solution was adopted to solve the flow equations which take into account the influence of threshold pressure gradient. Considering the effect of threshold pressure gradient and stimulation measures on near wellbore reservoir properties, a calculation method for drainage radius of low permeability reservoirs with threshold pressure gradient was presented, which satisfies daily oil production for well startup. Combining with the practical oil field, the change of production in oil well and its influ-

* 收稿日期:2016-05-06
基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2015CB250905)
作者简介:陈民锋(1971—),男,河南清丰人,副研究员,博士,研究方向:油气田开发

encing factors were analyzed and the variations of limit drainage radius and effective drainage radius was studied under the condition of different near wellbore stimulation scale. The results indicate that the proper deployment of well pattern for low-permeable heavy-oil reservoirs depends on the determination of effective drive volume with considering engineering and economic factors.

Key words: low-permeable heavy-oil reservoirs; threshold pressure gradient; reservoir stimulation; limit drainage radius; effective drainage radius

0 引言

随着常规油气资源的不断减少,低渗透稠油油藏已经逐渐成为国内外油田开发的一个重要发展方向。然而此类油藏兼具稠油和低渗透的特性,原油粘度高且具有明显的启动压力梯度,油藏储量的有效动用受到很多条件的限制。

由于低渗透稠油油藏原油粘度高、渗流阻力大,注水开发时水驱油效率低,开发效果差;若采取蒸汽驱等常规热采方式开发,配套措施与设备等投资过大,难以满足经济开发的需求。当油藏的储层厚度较大、原始地层压力较高时,通常利用天然能量,采取衰竭开发,并辅助其他增产措施(如压裂、酸化、井筒降粘等)的方式,以保证油藏的开发效益。而在开采方式和开发井型一定的情况下,如何考虑油藏渗流特点和增产措施的影响,充分动用油藏储量,确定合理的开发井距,是提高衰竭式开发效果的关键问题^[1-7]。

一般来讲,在给定压差条件下,储层中渗流速度为零处所对应的储量动用半径即低渗透油藏的极限井距;根据极限井距可以确定低渗透油藏的开发井距^[8-10]。但这种确定开发井距的方法存在明显的弊端:一方面,当压力波传播到边界以前,油井日产油量已低于经济界限水平,不满足开井条件,无法有效动用边界附近区域的储量;另一方面,储层近井改造措施的实施改变了地下流场的分布,需要考虑储层物性的变化,来确定油井的储量动用范围。

油藏的有效动用半径是指一定开发条件下,油藏能够在经济上获得收益的最大开发井距;对于衰竭开发而言,储量的有效动用半径就是油井的有效泄油半径^[11-14]。本文首先分析低渗透稠油油藏弹性能量开发下的不稳定渗流过程,建立考虑储层近井改造影响下,满足油井开井日产油量要求的储量有效动用半径的求解方法;结合实际油田情况,在认识油井产量变化及其影响因素的基础上,研究了低渗透稠油储量极限动用半径、有效动用半径的变化

规律。

1 开发过程及其渗流方程基本解

1.1 储量动用过程分析

由于存在启动压力梯度,在压力传播规律等方面低速非达西渗流与达西渗流明显不同。随着衰竭开发的进行,压力波从生产井点 A 处不断向外传播,储层动用范围逐渐增大,而驱替压力梯度逐渐减小。假设储层外边界足够大,当驱替压力梯度小于储层启动压力梯度后,渗流速度为零,在储层平面方向上达到“流动界限”^[15-18],油井压力波传播过程如图 1 所示。

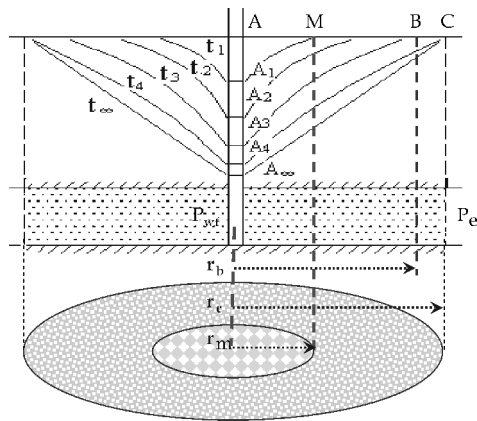


图 1 压力波在低渗透储层中的传播过程

在衰竭开发方式下,随着生产时间的增加,降压漏斗的范围不断扩大和加深,油井井底流压从原始地层压力 P_e 不断下降,直至最后达到 P_{wf} 。在油井持续生产过程中,储层中半径为 r_c 处(图 1 中 C)即为低渗透油藏的极限动用半径,在极限动用半径以外,驱替压力梯度小于启动压力梯度,储量无法动用。然而,油田实际开发时,要求在整个开采过程中,油井日产油量要始终大于油田规定的开井产量界限,即存在一个有效动用半径。在有效动用半径 r_b (图 1 中 B)处,油井产量等于经济极限日产油量时的动用半径,而油藏开发井距应小于或等于 $2r_b$ 。

低渗透稠油油藏开采过程中,常采用酸化、酸压等储层近井改造的措施,来提高油井产量。储层

改造措施的实施改变了地下渗流场,使得储量极限动用半径、有效动用半径都产生了不同的变化,进而对油藏开发井距的确定产生影响。

设油井实施近井改造措施的有效作用半径为 r_m (图 1 中 M),近井改造后储层流动能力的变化及影响如图 2 所示。

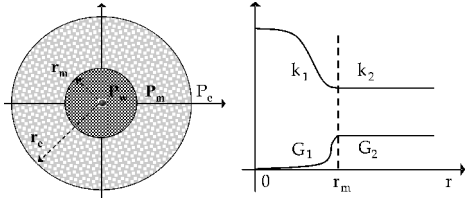


图 2 近井改造后储层渗透率分布示意图

(1)油井实施近井改造措施后,近井储层渗透率增加;而随距井距离增加,储层渗透率逐渐减小到初始储层渗透率;

(2)油井实施近井改造措施后,近井储层启动压力梯度大幅度降低,甚至趋于零;而随距井距离增加,则逐渐增加到初始启动压力梯度;

(3)由于近井改造措施的有效作用半径 r_m 一般较小,在这一范围内的渗透率、启动压力梯度大小,可以用有效作用半径内渗透率、启动压力梯度的平均值(面积加权平均)来等效;

(4)在有效作用半径 r_m 内,储层渗透率为 k_1 ,启动压力梯度为 G_1 ,近井改造有效半径处压力为 P_m ;在有效作用半径 r_m 外,储层渗透率为 k_2 ,启动压力梯度为 G_2 ;

(5)不同的近井改造措施,其作用半径和储层改造程度不同,使得油井在开采过程中,压力传播规律和储量动用半径都有不同的变化。

1.2 渗流方程及其基本解

对于上述衰竭开发的不稳定渗流过程,采用稳定逐次逼近的方法进行求解,即对于某一时刻,压力分布特征用稳态的方法来描述,非稳态过程用一系列不同的稳态过程来逼近。

1.2.1 渗流方程的建立

考虑近井改造、启动压力梯度影响时,在油井极限动用半径内,即驱替压力梯度始终大于启动压力梯度,流体的渗流方程组如下^[10-13]:

第一部分,在近井改造有效半径以内。

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial P}{\partial r} - G \right) \right] = 0, & (0 < r \leq r_m) \\ r \left(\frac{\partial P}{\partial r} - G \right) \Big|_{r=r_w} = \frac{Q\mu}{2\pi k_1 h} \\ P(r) \Big|_{r=r_w} = P_{wf} \\ P(r) \Big|_{r=r_m} = P_m \end{cases} \quad (1)$$

第二部分,在近井改造有效半径以外。

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial P}{\partial r} - G \right) \right] = 0, & (r_m \leq r < r_e) \\ P(r) \Big|_{r=r_m} = P_m \\ P(r) \Big|_{r=r_e} = P_e \end{cases} \quad (2)$$

考虑启动压力梯度的影响,渗流速度应满足:

$$\begin{cases} v = 0, & \left| \frac{\partial P}{\partial r} \right| \leq G \\ v = -\frac{k}{\mu} \left(\frac{\partial P}{\partial r} - G \right), & \left| \frac{\partial P}{\partial r} \right| > G \end{cases} \quad (3)$$

其中: P_e 为原始地层压力,MPa; P_{wf} 为油井井底流压,MPa; P_m 为近井改造作用半径处的压力,MPa; r_w 为井半径,m; r_e 为给定的边界半径,m; r_m 为近井改造有效作用半径,m; k_1 为近井改造范围内渗透率, $10^{-3} \mu\text{m}^2$; k_2 为近井改造范围外渗透率, $10^{-3} \mu\text{m}^2$; h 为有效厚度,m; μ 为流体粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

在不同位置处,启动压力梯度表达式为:

$$\begin{cases} G = G_1, & (r_w < r < r_m) \\ G = G_2, & (r_m \leq r < r_e) \end{cases} \quad (4)$$

其中: G_1 、 G_2 为近井改造有效作用半径内、外的平均启动压力梯度,MPa/m。

1.2.2 压力分布及产量表达式

在近井改造范围的内外边界处,压力、渗流速度相等,可得到考虑储层改造、启动压力梯度影响时,方程组(1)、(2)的解。

在近井改造有效半径以内, $r_w < r \leq r_m$ 处:

$$P(r) = P_{wf} + \frac{(P_m - P_{wf}) - G_1(r_m - r_w)}{\ln r_m / r_w} \cdot \ln \frac{r}{r_w} + G_1(r - r_w) \quad (5)$$

$$\frac{dP}{dr} = \frac{(P_m - P_{wf}) - G_1(r_m - r_w)}{\ln r_m / r_w} \cdot \frac{1}{r} + G_1 \quad (6)$$

在近井改造有效半径以外, $r_m \leq r < r_e$ 处:

$$P(r) = P_m + \frac{(P_e - P_m) - G_2(r_e - r_m)}{\ln r_e / r_m} \cdot \ln \frac{r}{r_m} + G_2(r - r_m) \quad (7)$$

$$\frac{dP}{dr} = \frac{(P_e - P_m) - G_2(r_e - r_m)}{\ln r_e / r_m} \cdot \frac{1}{r} + G_2 \quad (8)$$

则油井的产量公式为:

$$Q = \frac{2\pi h}{\mu} \cdot \frac{(P_e - P_{wf}) - G_1(r_m - r_w) - G_2(r_e - r_m)}{\left(\frac{1}{k_1} \ln \frac{r_m}{r_w} + \frac{1}{k_2} \ln \frac{r_e}{r_m} \right)} \quad (9)$$

其中: k_1 、 k_2 为近井改造有效作用半径内、外的平均渗透率, $10^{-3} \mu\text{m}^2$ 。

2 近井改造下油井的有效动用半径

2.1 油藏基本参数

LH 油田属低渗透稠油油藏,油藏储层厚度较大、天然能量充足,在开发初期满足衰竭开发的条件.油藏基本参数如下:油藏原始地层压力为 15.0 MPa;生产压差为 10.0 MPa;储层原始渗透率为 $30 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;储层有效厚度为 60 m;原油粘度为 100 mPa·s;由油田的日产收益等于油田日生产支出计算得到单井经济极限日产量 Q_{em} 为 1.0 m^3 .

根据油藏实际特征和实验所测结果,在实例分析中,主要取值情况如下:主体区域流度为 $0.1 \sim 1.0 (10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{mPa} \cdot \text{s})$,启动压力梯度为 $0.01 \sim 0.1 \text{ MPa/m}$.

基于公式(5)、(7)、(9),研究储层改造措施实施前后,油井产量、动用半径变化规律,并确定不同条件下油藏有效开发井距.

2.2 措施实施前后产量变化分析

存在启动压力梯度条件下,考虑近井改造措施的影响,油井产量随动用半径的变化如图 3 所示.

储层改造后油井产量与改造前油井产量之比,称为产量增大倍数.在不同条件下,产量增大倍数随动用半径的变化如图 4 所示.

其中,储层改造有效作用半径 $r_m = 10 \text{ m}$; $k_1 = 90 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, $k_2 = 30 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;措施实施后,近井等效启动压力梯度降低到初始值 0.01 倍.

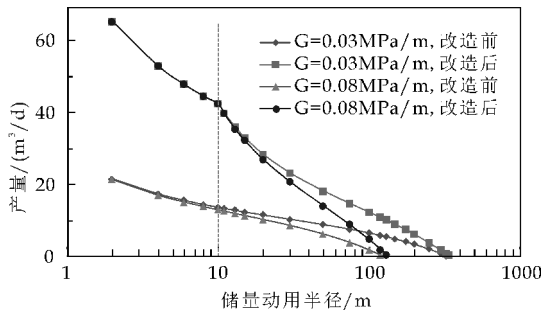


图 3 油井产量与动用半径关系曲线

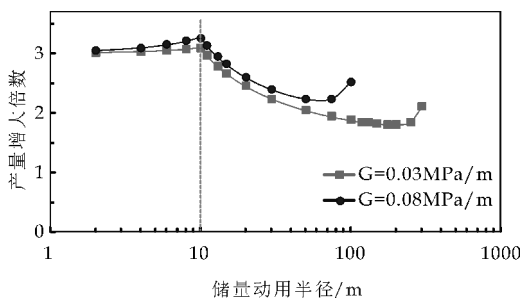


图 4 改造后油井产量增大倍数与动用半径关系

由图 3、图 4 可以看出:

(1)在油藏衰竭开发过程中,随着压力波的不断传播,储量动用半径不断增大,而油井产量逐渐降低;在生产压差一定时,启动压力梯度越大,油井产量递减得越快,储量极限动用半径越小.

(2)储层改造措施实施后,油井产量有较大幅度的提高;启动压力梯度越大,改造后的油井产量增大倍数越大.随着动用半径逐渐扩大,油井产量增大倍数是呈先增大后逐渐降低,在改造半径处(本图曲线的改造半径为 10 m)达最大,之后油井产量增大倍数逐渐降低,但在接近极限动用半径附近时,曲线出现拐点.

(3)不同生产压差和启动压力梯度条件下,油井极限动用半径均有所不同;近井储层改造后,油井有效动用半径有较大幅度的提高,单井产量也在一定程度上增大.

2.3 油井储量动用半径变化分析

存在启动压力梯度条件下,油井储量动用半径与启动压力梯度变化关系如图 5 所示.

其中,储层改造有效作用半径 $r_m = 10 \text{ m}$, $k_1 = 90 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, $k_2 = 30 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;措施实施后,近井等效启动压力梯度降低到初始值 0.01 倍.

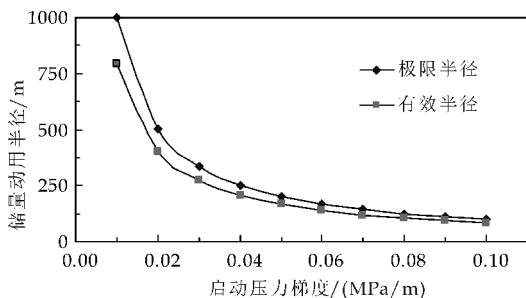


图 5 储量动用半径与启动压力梯度关系

以储层改造前的极限动用半径为基准值,储层改造后极限、有效动用半径与这个基准值之比,称为动用半径的变化倍数.

不同条件下,动用半径变化倍数随启动压力梯度的变化如图 6 所示.

由图 5、图 6 可以看出:

(1)低渗透稠油油藏中启动压力梯度的存在,大大增加了渗流阻力,缩小了储量能够有效动用的范围;启动压力梯度越大,油井极限动用半径、有效动用半径就越小.

(2)为保证油藏的经济极限开发效益,油藏储量有效动用半径 r_b 要小于相同条件下的极限动用半径 r_c ,未采取储层改造措施时,比值 r_b/r_c 一般在 0.8 左右;且随着启动压力梯度的增加 r_b/r_c 越来

越大;

(3)在储层采取改造措施后,油井极限动用半径、有效动用半径都增大;而改造后的有效动用半径增大幅度更为明显,其动用半径变化倍数在 0.9~1.0.

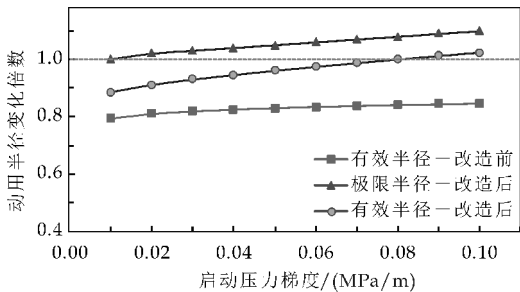


图 6 不同启动压力梯度对动用半径变化倍数的影响

由于极限动用半径的计算相对简单,实际油田开发中,为确定油藏的合理开发井距,可首先由驱替压力梯度和启动压力梯度求得储层的极限动用半径,再乘以系数 0.9 得到有效动用半径.

2.4 改造程度对动用范围的影响

设储层实施改造措施后, $k_1=90\times10^{-3}\mu\text{m}^2$, $k_2=30\times10^{-3}\mu\text{m}^2$,近井等效启动压力梯度降低到初始值 0.01 倍.则油井有效动用半径变化倍数,随储层改造有效作用半径的变化如图 7 所示.

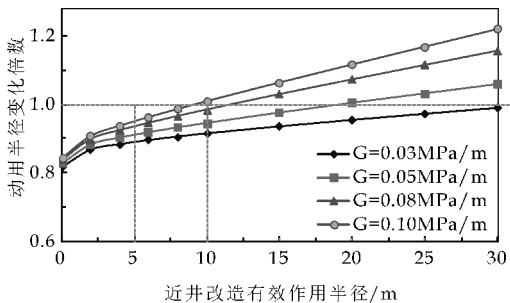


图 7 不同改造半径下油井有效动用半径变化

设储层实施改造措施后,有效作用半径 $r_m=10\text{ m}$, k_1 为初始渗透率的倍数, $k_2=30\times10^{-3}\mu\text{m}^2$,近井等效启动压力梯度降低到初始值 0.01 倍.则油井有效动用半径变化倍数,随近井渗透率增大倍数的变化如图 8 所示.

对比图 7、图 8 可以看出:

(1)当确定近井渗透率的大小时,随着储层改造有效作用半径的增大,油井有效动用半径倍数初期呈快速增大的态势;而当储层改造有效作用半径超过 5 m 后,逐渐呈线性增大趋势.

(2)当确定储层改造有效作用半径时,随着储层改造近井渗透率、渗透率增大倍数的增大,油井

有效动用半径初期呈快速增大的态势;而当近井渗透率增大倍数超过 5 时,油井有效动用半径增幅逐渐减缓,并趋于一定值.

(3)综合对比,在进行储层近井改造措施时,在保证近井储层渗透率有一定程度提高的前提下,应尽量提高储层改造的作用半径,这样就可以最大限度地提高油井的有效动用半径.

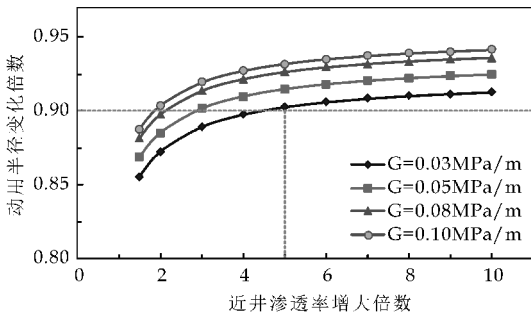


图 8 不同改造程度下油井有效动用半径变化

3 结论

通过以上研究,可以得出以下结论:

(1)为确定低渗透稠油油藏的衰竭开发阶段和合理注采井距,要综合考虑油井储量的极限动用半径和有效动用半径的差别和变化特点.

(2)低渗透稠油油藏启动压力梯度的存在,主要影响了渗流阻力和压力波传播规律,使得单井能够有效动用的储量范围明显缩小;为保证油藏的经济极限开发效益,储量有效动用半径要小于相同条件下的极限动用半径,且储层未采取改造措施时,比值 r_b/r_c 一般在 0.8 左右.

(3)采取储层近井改造措施,可以改变储层地下渗流场分布,提高油井产量,在实际油藏开发中,应尽量增大储层改造的有效作用半径,来大幅度提高油井的有效动用半径.

参考文献

[1] 李道品.低渗透砂岩油田开发[M].北京:石油工业出版社,1997:124-126.
[2] 孙建芳.胜利油区稠油非达西渗流启动压力梯度研究[J].油气地质与采收率,2010,17(6):74-77.
[3] 吕成远,王 建,孙志刚.低渗透砂岩油藏渗流启动压力梯度实验研究[J].石油勘探与开发,2002,29(2):86-89.
[4] 陈民锋,李晓风,赵梦盼,等.启动压力影响下确定油藏有效动用半径[J].断块油气田,2013,20(4):462-465.
[5] 张玉明,孙彦明,徐 敏.松辽盆地南部低渗透储层改造技术[J].断块油气田,2000,7(6):45-46.
[6] 苏国英.东营凹陷低渗透油藏分布规律及储层改造效果

[J]. 海洋石油, 2008, 28(4): 21-23.

[7] 刘 伟. 低渗透油藏储层保护改造措施研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2008.

[8] 郭秀文. 辽河油区低渗透油田储层改造潜力评价[J]. 特种油气藏, 2002, 9(5): 51-52.

[9] 冯程滨, 张玉广, 王贤君. 深部火山岩储层压裂改造主要技术对策[J]. 大庆石油地质与开发, 2008, 27(5): 85-88.

[10] 陈民锋, 赵 晶, 赵梦盼, 等. 低渗透稠油油藏储量有效动用界限研究[J]. 深圳大学学报(理工版), 2013, 30(2): 210-215.

[11] 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): 248-250.

[12] 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.

[13] 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.

[14] 时 宇, 杨正明, 黄延章. 低渗透储层非线性渗流模型研究[J]. 石油学报, 2009, 30(5): 731-734.

[15] 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.

[16] 许家峰, 孙福街, 田 冀, 等. 考虑启动压力梯度时普通稠油非线性渗流模型解析求解方法[J]. 中国海上油气, 2011, 23(1): 32-35.

[17] 黄延章. 低渗透油层渗流机理[M]. 北京: 石油工业出版社, 1998: 89-111.

[18] 张玉涛, 高彦楼, 吉庆生, 等. 特低渗透扶杨油层技术动下限研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2003, 22(4): 21-24.

【责任编辑: 陈 佳】



(上接第 98 页)

具有耐盐、耐凝析油以及耐甲醇性能的泡排剂, 目的是解决由于井中的积液使得产气量下降. 合成步骤简单, 通过 FTIR 光谱以及 ¹HNMR 测试确定了其所包含的官能团, 均达到预期所设计的结构.

(2) 对所合成甜菜碱泡排剂进行表面张力的测定, 由实验测定其 CMC 值为 4.7×10^{-5} mol/L.

(3) 对所合成的 GCI-Z1 型泡排剂在甲醇、矿化水中以及凝析油中泡沫性能进行室内评价, 结果表明, 该泡排剂在 20% 甲醇含量, 20% 凝析油质量分数中以及 250 g/L 矿化度中起泡, 稳泡性能优异, 携液率高, 可分别达到 84%、81% 和 88%. 由此说明该泡排剂可以在复杂的气田环境下(凝析油、甲醇、矿化度均较高的情况下)应用, 且性能优异.

参考文献

[1] 杨川东. 采气工程[M]. 北京: 石油工业出版社, 1997.

[2] Weaire D, Drenckhan W. Structure and dynamics of confined foams: A review of recent progress[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 137(1): 20-26.

[3] 胡世强, 刘建仪, 刘建华, 等. 凝析气井泡排剂 LH-1 的泡沫性能研究与应用[J]. 西南石油大学学报, 2007, 29(2): 44-48.

[4] 费海虹. 盐城气田泡沫排水采气用起泡剂的室内实验筛选[J]. 油田化学, 2006, 23(4): 329-333.

[5] Arnaud S J. Physical chemistry in foam drainage and

coarsening[J]. Soft Matter, 2005, 2(10): 836-849.

[6] 黄秋霞, 郭东红, 刘亚文, 等. 起泡剂的起泡性能及使用浓度优选研究[J]. 精细与专用化学品, 2014, 22(6): 33-35.

[7] 柳燕丽, 刘建仪, 张广东, 等. 新型低分子泡排剂的研制及应用[J]. 石油钻采工艺, 2010, 32(4): 70-73.

[8] 李 强, 田喜军, 周玉荣, 等. 子洲-米脂气田泡沫排水采气技术研究与应用[J]. 石油化工应用, 2010, 29(4): 47-53.

[9] 李俊莉, 白方林, 卢永斌, 等. 一种新型抗甲醇气井泡剂的研制及其性能评价[J]. 石油化工应用, 2012, 31(9): 64-69.

[10] 郑 锋, 戚 杰, 刘 伟, 等. 一种泡沫排水剂及其水溶液[P]. 中国专利: 103059826 A, 2013-04-25.

[11] 杜国佳, 李梦书, 蒋 毅. 抗高温、高矿化度、高凝析油起泡剂的实验评价[J]. 日用化学品科学, 2009, 32(8): 28-30.

[12] Mohammed H, Sun Y H, Yarbana O E H. Parameters affect foaming and foam stability during foam drilling[J]. Global Geol, 2007, 10(2): 203-207.

[13] 张 路, 罗 澜, 赵 滢, 等. 油相性质对水相中混合表面活性剂协同效应的影响[J]. 油田化学, 2000, 17(3): 268-271.

[14] Lin S, Muler J, Huner H, et al. Design, synthesis and dopamine D₁ receptor binding activities of new N-heteroaromatic 5/6-ring mannich bases[J]. Bioorgan Med Chem, 2009, 17(13): 4 448-4 458.

[15] 端祥刚, 侯吉瑞, 李 实, 等. 抗油起泡剂的筛选与性能评价[J]. 油田化学, 2014, 31(4): 538-542.

【责任编辑: 陈 佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0109-05

西峰油田延长组长 8 油层组油气运移特征研究

张富昌¹, 林承焰¹, 何金先², 牛海瑞¹

(1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要:为研究鄂尔多斯盆地西峰油田延长组长 8 油层组油气运移特征,在对原油卞喹类化合物、流体包裹体、过剩压力分析的基础上,归纳分析了原油运移的方向、期次、通道及动力.结果表明,长 8 油层组油气在平面上主要自东北向西南、自南向北运移,说明沿这两个方向储层物性较好,垂向上自长 7 油层组向长 8 油层组运移;油气运移期次共有中晚侏罗世和早白垩世两期;孔隙型砂体和裂缝是油气运移的有利通道;油气运移的主要动力为过剩压力.西峰油田延长组是低渗透-超低渗的岩性油气藏.对长 8 进行研究,理论意义是深入认识这种独特油气藏的运移特征,实际意义是有利于后期指导相关油气勘探开发工作,同时为延长组其他油层组的油气运移研究,提供重要参考.

关键词:鄂尔多斯盆地;西峰油田;长 8 油层组;油气运移

中图分类号:TE122.1

文献标志码:A

Study on the migration of crude oil in chang-8 subsection of the Yanchang formation, Xifeng oilfield

ZHANG Fu-chang¹, LIN Cheng-yan¹, HE Jin-xian², NIU Hai-rui¹

(1. School of Geosciences, China University of Petroleum (Huangdong), Qingdao 266580, China; 2. School of Resources and Geosciences, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Aimed to study the migration characteristics of hydrocarbons in Chang-8 subsection of Yanchang formation in Xifeng oilfield in the Ordos Basin, this paper inductively analyzes the migration directions, periods, pathways and dynamics of crude oil in Chang-8 Member based on the analysis of carbazole compounds, fluid inclusions and residual pressure. The results show that, horizontally, hydrocarbons of Chang-8 Subsection mainly migrated from northeast to southwest and from south to north, which indicates that the physical properties of reservoirs along these two directions are good. Vertically, hydrocarbons transported from the Chang-7 Subsection downward into the Chang-8 Subsection. The hydrocarbon migration periods can be divided into two stages, namely the Middle-Late Jurassic and the early Cretaceous. Besides, the porous sand bodies and fractures are the favorable migration pathway. Moreover, the residual pressure is the main dynamic for hydrocarbon migration. The Yanchang Formation in the Xifeng oilfield is the lithologic reservoirs with low to ultra-low permeability. Studying on the Chang-8 Subsection, can be propitious to insight into the migration characteristics of these distinctive reservoirs in theory, and is conducive to further guide

* 收稿日期:2016-03-26

基金项目:教育部构造与油气资源重点实验室开放基金项目(TPR-2015-04);教育部中国博士后科学基金项目(2015M571841)

作者简介:张富昌(1991—),男,山东潍坊人,在读硕士研究生,研究方向:油藏描述

the related works of hydrocarbon exploration and development, meanwhile, provides important reference for the research on hydrocarbon migration in other subsections of Yanchang Formation.

Key words: Ordos Basin; Xifeng Oilfield; chang-8 subsection; oil migration

0 引言

鄂尔多斯盆地由 6 个一级构造单元组成,西峰油田位于鄂尔多斯盆地伊陕斜坡的西南部,该地区构造相对稳定^[1,2].三叠系延长组共分为 10 个油层组(长 1 到长 10),其中长 8 油层组是西峰地区近年来最主要的产油层位.西峰油田构造相对稳定,主要油藏类型为岩性油气藏^[3],沉积微相对岩性圈闭的分布影响很大.西峰油田长 8 储层平均孔隙度 12.7%,平均渗透率 $0.343 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,属于低孔、超低渗储层^[4],成因复杂,油气运移规律认识不清,成为油气进一步勘探的难题^[5].对鄂尔多斯盆地西峰油田长 8 油层组的研究始于 2003 年,当时对长 8 油层组的沉积相进行研究,随后不同学者对该研究区地球化学特征、地层、储层、油藏进行了研究,但在油气运移方面的研究还相对不足,对油气运移过程与机理尚不明确.

本文在对原油咔唑类化合物、流体包裹体、沉积相、流体压力分析的基础上,对鄂尔多斯盆地西峰油田延长组长 8 油层组原油运移方向、期次、通道及动力进行整理、分析、归纳和总结,揭示了鄂尔多斯盆地西峰油田延长组长 8 油层组油气运移特征.

1 油气运移方向

西峰油田长 8 油层组为低渗-超低渗油气藏、岩性油气藏,主控因素是岩性非均质性,油气运移方向难以常规预测,本文通过含氮化合物示踪法对运移方向进行研究.同时,运移方向可以指示储层物性、运移动力的匹配关系.

1.1 咔唑类化合物平面分布特征与油气平面运移

在平面上,原油中咔唑类化合物含量分布具有一定的规律性.相关研究显示,油气运移方向与相对距离可以通过原油中咔唑类化合物的分布规律得以展现^[6,7].随着运移距离的增大,含氮化合物质量分数和分布将呈现如下变化规律:(1)含氮化合物总含量会降低(2)咔唑类化合物异构体会增加,如 1-/4-甲基咔唑比值.

本文通过对咔唑类化合物总含量和咔唑类化合物异构体比值的分析,来研究长 8 油层组的油气运移特征.如图 1、2 所示,西峰油田长 8 油层组原油样品中咔唑类化合物总含量及 1-/4-甲基咔唑比值的分布特征表现出一定的油气运移分馏效应.长

8 油层组油气在平面上主要自东北向西南、自南向北运移,也说明沿这两个方向储层物性较好.

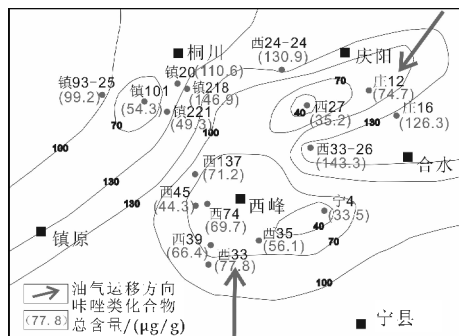


图 1 西峰油田长 8 油层组原油咔唑类化合物总含量平面分布^[8,9]

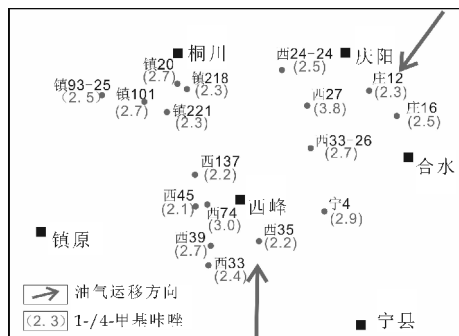


图 2 西峰油田长 8 油层组原油 1-/4-甲基咔唑比值平面分布^[8,9]

1.2 咔唑类化合物垂向分布特征与油气垂向运移

段毅等^[9]选取了长 8 及相邻层位(长 8 及长 9、长 3 和延 8)的原油,对原油的咔唑类化合物总含量及 1,8-/2,4-二甲基咔唑、1,8-/2,7-二甲基咔唑、部分屏蔽型(PSNs)/全暴露型(ENs)进行作图比较,结果如图 3 所示.

图 3(a)为咔唑类化合物总含量,长 8 油层组最高,向上、向下均减小,说明长 8 油层组离油源最近,向下长 9 及向上长 3 和延 8 离油源较远;图 3(b)为 1,8-/2,4-二甲基咔唑比值,图 3(c)为 1,8-/2,7-二甲基咔唑比值,图 3(d)为部分屏蔽型(PSNs)/全暴露型(ENs)比值.由图 3(b)、(c)、(d)可知,长 8 油层组最低,向上向下增加,同样说明长 8 油层组离油源最近,向下长 9 及向上长 3 和延 8 离油源较远.前人对油源分析表明,西峰地区原油主要来源于三叠系长 7 段泥岩^[10-12].因此,长 7 烃源岩产生的油气,向下运移,分别经过长 8 油层组和长 9 油层组;向上运移,经过长 3 油层组和延 8 油层组^[9].

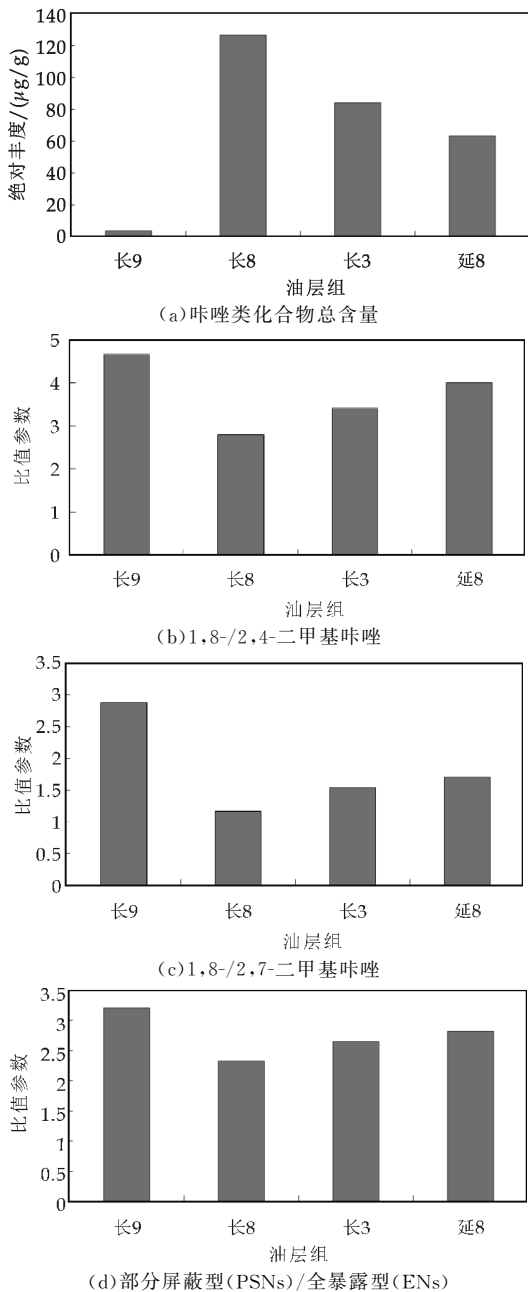


图 3 西峰油田不同层位原油中吡啶类化合物异构体比值分布^[9,10]

2 油气运移期次

油气运移期次与生烃史、埋藏史有密切联系,对岩性油气藏、低渗透油气藏的运移期次研究,可以丰富成藏期次的各项研究成果,加深相关认识。

流体包裹体常出现在油气藏储层中,利用其能很好地反映有机质各个演化阶段和盆地热流体的特征,更好地对油气生成、运移和聚集进行研究^[13]。

前人在西峰油田延长组有过多包体测试,都得到两个均一化温度峰值范围,如杨俊杰^[14]得到 80℃~90℃和 100℃~110℃;武明辉等^[15]得到 65℃~89℃和 115℃~140℃;李士祥等^[16]得

到 80℃~100℃和 120℃~130℃。虽然范围不同,但均说明长 8 油层组经历了两次油气运移、充注期次^[14]。

通过对鄂尔多斯盆地西峰油田的构造运动及演化的分析,可以得到:中、晚侏罗世,延长组长 7 烃源岩开始生油,这是第一期流体^[17]。由于燕山运动,鄂尔多斯盆地地层抬升,长 7 烃源岩生油终止,故此期油气有限^[18,19]。早白垩世,地层沉降,生排烃持续上升,直到早白垩世末期达到顶峰^[20],这是第二期流体。

3 油气运移通道

由于鄂尔多斯盆地为克拉通边缘拗陷盆地,构造平缓,以岩性油藏为主,砂体既是油气储集体,又是油气运移的主要通道。西峰油田延长组长 8 油层组沉积体系主要为辫状河三角洲体系,发育的分流河道、水下分流河道和前三角洲中的浊积砂体均是重要的含油砂体^[21]。并且,三角洲与浊流沉积砂体相互叠置、复合连片,为油气侧向运移的主要通道^[3],也大大改善了低渗透油气藏的运移通道。

越来越多的研究表明,研究区中生界断层内垂向裂隙发育^[15]。赵文智等^[22]认为:鄂尔多斯盆地基底的断裂控制了延长组油气的运移;地震资料、钻井岩心表明,基底断裂能够影响到延长组而形成各种规模的断裂、裂缝,侧接和垂向叠置的砂体与其中的裂缝联合组成通道,使得油气能够运移较远。

孔隙型砂体和裂缝均是油气运移的有利通道。其中,叠合连片的孔隙型砂体是油气运移的主要通道^[5],滑塌变形裂缝是油气运移的优势通道,构造裂缝起辅助作用。

综合前人的研究结果,绘制了西峰地区长 8 油层组油气运移示意图(如图 4 所示),从示意图可知,长 7 油层组生成的油气通过砂体与裂缝的联合通道,向下运移到长 8 油层组^[22]。

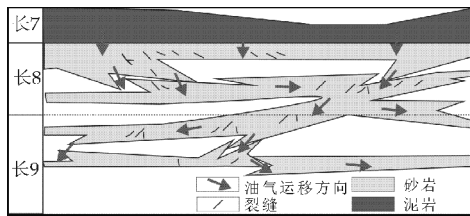


图 4 鄂尔多斯盆地西峰油田长 8 油层组油气运移示意图^[22]

4 油气运移动力

根据等效深度法,绘制声波压实曲线,通过计算可以得到过剩压力^[23-25],从而获得地层最大埋深时期的压力^[26]。

一般而言,快速埋藏、烃源岩排烃不畅及构造抬升易造成泥岩中的欠压实作用^[27-29].在声波时差与埋深的半对数坐标系中,若泥岩为正常压实,则表现为一直线;若泥岩出现欠压实,则泥岩压实曲线发生偏离^[29-31].

由图 5 可以看出,长 7 段之前泥岩压实曲线表现为一直线,进入长 7 段,泥岩压实曲线发生偏离,出现泥岩欠压实,欠压实层段主要分布在 1 900~2 000 m 附近,对应层位主要是延长组长 7 段中下部到长 8 段上部^[31-33].

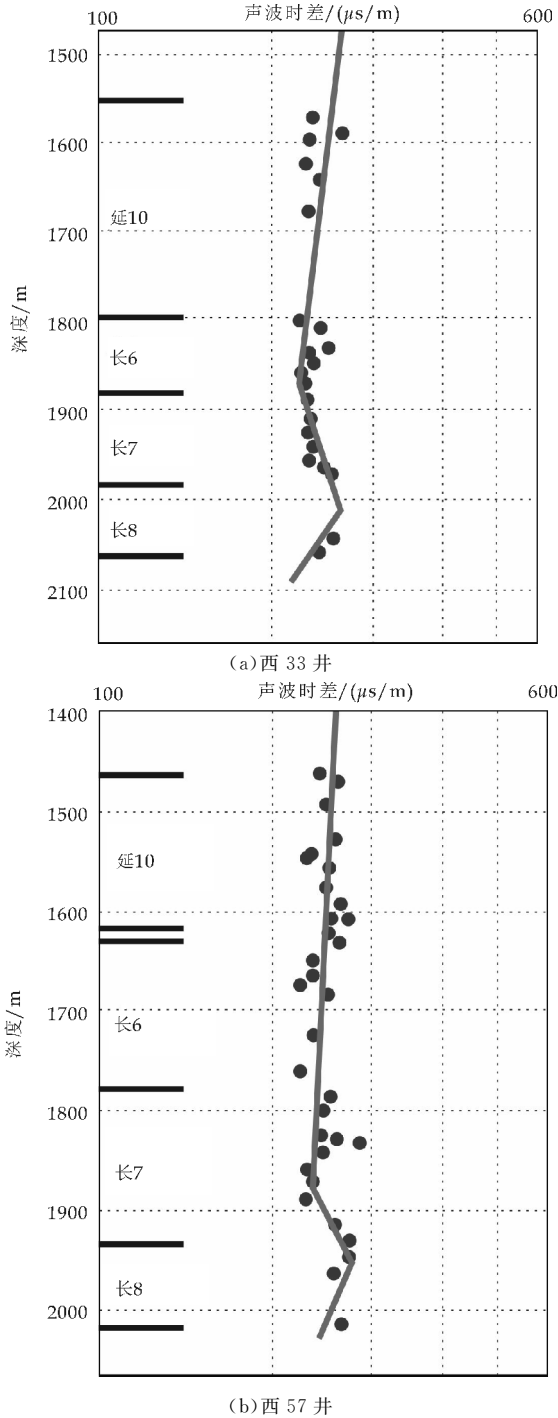


图 5 西峰地区延长组泥岩压实曲线^[32]

通过泥岩压实曲线,可以进一步计算出过剩压力,从而制作成过剩压力剖面示意图,如图 6 所示.由图 6 可知,从长 4+5 到长 9 油层组均存在过剩压力,但每个油层组的过剩压力大小有显著差异,长 7 油层组的过剩压力最高,其他油层组较低^[3].流体在异常压力作用下,由相对高值区向相对低值区流动,所以纵向上以长 7 油层组为中心,油气向下或向上运移,进入砂体聚集成藏.由此可见,泥岩欠压实产生的过剩压力是油气运移的动力.

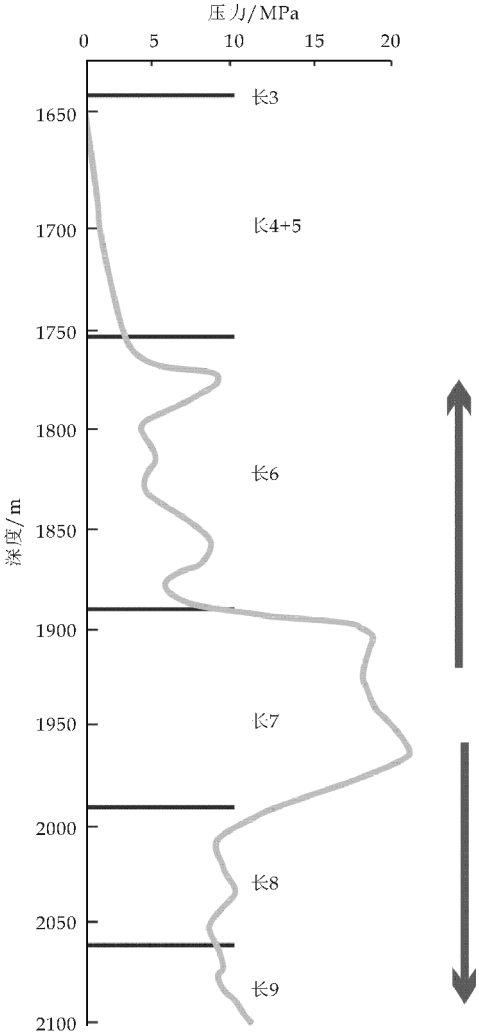


图 6 西峰油田西 54 井过剩压力剖面示意图及油气运移方向^[3]

5 结论

- (1)西峰地区长 8 油层组油气在平面上主要自东北向西南、自南向北运移,说明沿这两个方向储层物性较好;垂向上,长 7 烃源岩生成的油气,分别经过长 8 油层组和长 9 油层组向下运移,经过长 3 油层组和延 8 油层组向上运移.
- (2)西峰地区长 8 油层组油气运移期次共分为两期.第一期为中、晚侏罗世,第二期为早白垩世.
- (3)低孔低渗砂体中毛细管阻力大,油气运移

很困难,在过剩压力作用下,油气以幕式、快速的方式进入致密砂体,沿孔隙型砂体和裂缝发生运移,其中,叠合连片的孔隙型砂体大大改善了低渗透油气藏的运移通道,是油气运移的主要通道,滑塌变形裂缝是油气运移的优势通道,构造裂缝起辅助作用。

参考文献

[1] 段 毅,吴保祥,郑朝阳,等.鄂尔多斯盆地马岭油田延 9 油层组油气运移研究[J]. 沉积学报,2008,26(2):349-354.

[2] 张凤奇,王震亮,武富礼,等.低渗透致密砂岩储层成藏期油气运移的动力分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2012,36(4):32-38.

[3] 段 毅,吴保祥,郑朝阳,等.鄂尔多斯盆地西峰油田油气成藏动力学特征[J]. 石油学报,2005,26(4):29-33.

[4] 宋广寿,高 辉,高静乐,等.西峰油田长 8 储层微观孔隙结构非均质性与渗流机理实验[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2009,39(1):53-59.

[5] 姚泾利,王 克,宋江海,等.鄂尔多斯盆地姬塬地区延长组石油运聚规律研究[J]. 岩性油气藏,2007,19(3):32-37.

[6] 刘玉华,文志刚,王 祥,等.镇北油田原油含氮化合物分布特征与油气运移[J]. 断块油气田,2009,16(3):39-41.

[7] 张明峰,妥进才,张小军,等.柴达木盆地乌南油田油源及油气运移探讨[J]. 岩性油气藏,2012,24(2):61-66.

[8] 王学军,王志欣,陈 杰,等.鄂尔多斯盆地镇北油田延长组低渗透储层成因及油气运移特征[J]. 油气地质与采收率,2010,17(1):15-18.

[9] 段 毅,张 辉,吴保祥,等.鄂尔多斯盆地西峰油田原油含氮化合物分布特征与油气运移[J]. 石油勘探与开发,2004,31(5):17-20.

[10] 王传远,段 毅,杜建国,等.鄂尔多斯盆地三叠系延长组原油中性含氮化合物的分布特征及油气运移[J]. 油气地质与采收率,2009,16(3):7-10.

[11] 侯林慧,彭平安,于赤灵,等.鄂尔多斯盆地姬塬-西峰地区原油地球化学特征及油源分析[J]. 地球化学,2007,36(5):497-506.

[12] 王传远,段 毅,杜建国.鄂尔多斯盆地西峰油田原油芳烃地球化学研究[J]. 地球学报,2008,29(5):613-618.

[13] 郑 卉,白玉彬,郝孝荣,等.鄂尔多斯盆地安塞地区长 9 油层组流体包裹体特征与成藏时间[J]. 岩性油气藏,2013,25(6):79-81.

[14] 杨俊杰.鄂尔多斯盆地构造演化与油气分布规律[M]. 北京:石油工业出版社,2002:20-70.

[15] 武明辉,张刘平,罗晓容,等.西峰油田延长组长 8 段储层流体作用期次分析[J]. 石油与天然气地质,2006,27(1):33-36.

[16] 李士祥,邓秀芹,庞锦莲,等.鄂尔多斯盆地中生界油气成藏与构造运动的关系[J]. 沉积学报,2010,28(4):798-

805.

[17] 高山林,韩庆军,杨 华,等.鄂尔多斯盆地燕山运动及其与油气关系[J]. 长春科技大学学报,2000,30(4):353-358.

[18] 赵俊兴,陈洪德,时志强,等.古地貌恢复技术方法及其研究意义-以鄂尔多斯盆地侏罗纪沉积前古地貌研究为例[J]. 成都理工学院学报,2001,28(3):260-266.

[19] 倪新锋,陈洪德,赵俊兴,等.陆相层序界面的物质表现及成因类型-以鄂尔多斯盆地中生界为例[J]. 地球科学与环境学报,2007,29(3):256-262.

[20] 付金华,罗安湘,喻 建,等.西峰油田成藏地质特征及勘探方向[J]. 石油学报,2004,25(2):25-29.

[21] 雷茂盛,林铁峰.松辽盆地断层纵向导流性浅析[J]. 石油勘探与开发,1999,26(1):32-35.

[22] 赵文智,胡素云,汪泽成,等.鄂尔多斯盆地基底断裂在上三叠统延长组石油聚集的控制作用[J]. 石油勘探与开发,2003,30(5):1-5.

[23] 刘显阳,邓秀芹,赵彦德,等.姬塬地区长 9 油层组油气运移规律及模式探讨[J]. 岩性油气藏,2011,23(5):9-15.

[24] 杨 华,刘显阳,张才利,等.鄂尔多斯盆地三叠系延长组低渗透岩性油藏主控因素及其分布规律[J]. 岩性油气藏,2007,19(3):1-6.

[25] 陈荷立.油气运移研究的有效途径[J]. 石油与天然气地质,1995,16(2):123-131.

[26] 英亚歌,王震亮,范昌育.鄂尔多斯盆地陇东地区延长组流体动力作用下的石油运移与聚集特征[J]. 石油与天然气地质,2011,32(1):118-123.

[27] Jansa L F, Noguera urea V H. Geology and diagenetic history of overpressured sandstone reservoir, venture gas field, off-shore Nova Scotia, Canada[J]. AAPG Bulletin, 1990,74(10):1 640-1 658.

[28] Lubanzadio M, Goultly N R, Swarbrick R E. Dependence of sonic velocity on effective stress in north sea mesozoic mudstones[J]. Marine and Petroleum Geology, 2006, 23(6):647-653.

[29] Hunt J M. Generation and migration of petroleum from abnormal pressured fluid compartments[J]. AAPG Bulletin, 1990,74(1): 1-12.

[30] Guo Xiaowen, He Sheng, Liu Keyu, et al. Oil generation as the dominant overpressure mechanism in the cenozoic dongying depression, bohai bay basin, China[J]. AAPG Bulletin, 2010,94(12):1 859-1 881.

[31] 丁晓琪,张哨楠,易 超,等.鄂尔多斯盆地镇泾地区中生界油气二次运移动力研究[J]. 天然气地球科学,2011,22(1):66-72.

[32] 李兴文.鄂尔多斯盆地镇泾区块中生界油气成藏特征研究[D]. 成都:成都理工大学,2010.

[33] 丁晓琪,张哨楠,谢世文,等.鄂尔多斯盆地镇泾地区中生界成藏系统[J]. 石油与天然气地质,2011,32(2):157-164.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0114-05

致密砂岩中的油气水三相渗流规律研究

田 巍^{1,2},王 明¹,朱维耀³,韩加芳⁴,聂法健¹

(1. 中石化中原油田石油勘探开发研究院,河南 濮阳 457001; 2. 中石化中原油田博士后科研工作站,河南 濮阳 457001; 3. 北京科技大学 土木与资源工程学院,北京 100083; 4. 青岛胶南绿茵环保科技有限公司,山东 青岛 266400)

摘 要:为了揭示致密砂岩储层中的油气水三相渗流规律,在常规实验流程的基础上通过增设电阻率测定仪、超声波装置、高线性压差传感器等装置来精确检测水、油的含量饱和度和压差,采用稳态法并选取典型的致密储层岩心开展了室内实验研究.研究表明:致密砂岩三相相渗共渗区域范围相对较窄,各相的相渗值都较低;油、气两相的相对渗透率与油、气、水三相的饱和度均相关,而水相相对渗透率只与其自身饱和度相关,是一簇平行于含气饱和度轴的曲线,这为深入认识致密砂岩储层提供了依据,也为致密砂岩储层的高效开发提供了技术参考.

关键词:致密砂岩; 三相渗流规律; 饱和度; 相对渗透率

中图分类号:TE37 **文献标志码:** A

Study on the oil-gas-water three-phase seepage law for tight sandstone

TIAN Wei^{1,2}, WANG Ming¹, ZHU Wei-yao³, HAN Jia-fang⁴, NIE Fa-jian¹

(1. Research Institute of Petroleum Exploration & Production, Zhongyuan Oilfield Company of SINOPEC, Puyang 457001, China; 2. Working Station for Postdoctoral Scientific Research, Zhongyuan Oil Field Company of SINOPEC, Puyang 457001, China; 3. School of Civil and Resources Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China; 4. Qingdao Jiaonan Green Invest Environmental Protection Technology Co., Ltd., Qingdao 266400, China)

Abstract: In order to figure out oil-gas-water three-phase seepage law for tight sandstone reservoir, resistivity meter, ultrasonic device and high linear differential pressure sensor were added to accurately measure oil water Saturation degree and differential pressure on the basis of the general measure process, and experimental study in the lab were carried out through using steady state method and selecting typical tight sandstone core, then three phase seepage characteristics of tight sandstone reservoir was disclosed. Study shows that the seepage area of three-phase relative permeability is relatively narrow for tight sandstone, and the value of each phase relative permeability values is lower. Relative permeability of oil-phase and gas-phase are both functions of oil, gas and water three phase saturation degree. But water-phase relative permeability has nothing to do with oil-phase and gas-phase saturation degree, it is only a bunch of axis parallel to the gas saturation curve, and is merely its own saturation de-

* 收稿日期:2016-03-25
基金项目:国家 973 重点基础研究发展计划项目(2013CB228002)
作者简介:田 巍(1981—),男,河南太康人,助理研究员,博士,研究方向:油气田开发、三次采油技术

gree function. This provides a basis for further understanding tight sandstone reservoir, also provides experimental and theoretical guidance for the efficient development of tight sandstone reservoirs.

Key words: tight sandstone; three-phase seepage law; saturation degree; relative permeability

0 引言

致密砂岩油气资源由于其储量巨大,相关的研究越来越受到国内科研工作者的重视^[1-7],但其开发开采难度较大。吐哈盆地某油气藏即属于典型的致密砂岩凝析气藏储层,储层中存在油气水三相渗流,然而目前对致密砂岩中的油气水三相渗流规律的认识还不清楚。国内的中国石油勘探开发研究院、大庆油田研究院以及国外科研单位等对常规储层三相渗流规律开展过大量室内实验研究^[8-11],也得到了认识,但并未开展致密砂岩储层相关的实验研究。

由于致密砂岩特殊的物性特征,其多相渗流规律曲线测定是个较难实现的课题。国外研究者从常规储层三相渗流物理模拟中总结出的理论经验模型^[12-14],但不适于描述具有特殊物性的致密砂岩储层的多相渗流特征。因此揭示致密砂岩储层中的多相渗流特征就成为了一个亟需解决的问题,本文借助现有先进的实验手段并通过自行设计实验流程,针对典型的致密砂岩岩心并按照含气饱和度降低、含液饱和度增加的饱和变化历程开展了系统的实验研究,从而揭示致密砂岩中油气水三相渗流规律。

1 储层物性特征

本文选取的致密砂岩岩心属于吐哈盆地某致密砂岩凝析气藏储层,储层岩石是以伊利石为主的灰色中粗砂岩及巨粗砂岩,粒径分布疏密不均,胶结类型以压嵌型为主,以孔隙型、孔隙型-压嵌型为辅。储集空间类型主要为溶蚀粒内孔、剩余粒间孔及微裂缝。分选以中等为主,接触方式以线接触为主。孔隙度和渗透率平均值分别为 4.415% 和 $0.0510 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$;常伴有裂缝发育,孔渗相关性一般。

岩心孔隙分布差别较大,孔隙半径主要分布在 1~150 μm 之间,分布范围较大;喉道极其细小,喉道半径平均值 0.477 μm ,分布范围较窄,平均喉道半径主要分布在 0.1~0.6 μm 之间,主流喉道分布在 0.119~0.814 μm 之间,平均毛管半径分布

在 0.119~0.384 μm 之间;排驱压力较高,渗透率主要受喉道控制,孔喉连通性差,最大连通喉道半径小,渗流能力差,开发难度大,属于较差的储集层。

2 实验部分

2.1 实验原理

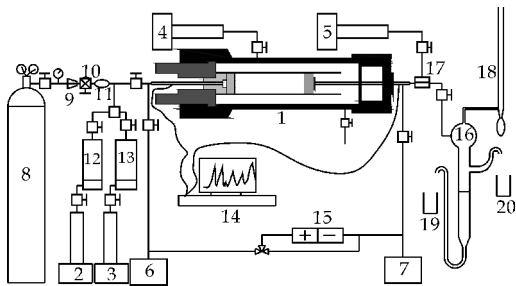
实验采用稳态法相对渗透率测定方法,实验选用互不相溶的水、油和 N_2 作为注入流体,在总流量不变的条件下,将气液按一定流量比例同时恒速注入岩样,当进口、出口压力及气液流量稳定时,岩样各相饱和度不再变化,此时,气液在岩样孔隙内的分布是均匀并达到稳定状态,油气水各相的有效渗透率值是常数。因此可利用测定岩样进口出口压力及气液流量,由修正后的达西公式(考虑启动压力梯度的达西公式)直接计算出岩样的各相有效渗透率及相对渗透率值,并测定油气水各相含量饱和度,改变气液注入流量比例,就可得到一系列不同含量饱和度下的相对渗透率值,采用插值计算法求取等相对渗透率点及其所对应的相应各相流体饱和度值,并由此绘制出各相的等相对渗透率曲线。

实际上,致密砂岩气藏除了凝析气藏以外在开采过程中很少出现油气水三相共渗的情况,因此,本实验模拟致密凝析气藏开采过程,即按照气体饱和度降低、液体饱和度增加的饱和度变化历程开展实验。应用电阻率测定仪测定含水饱和度,应用超声波装置测定含油饱和度。

2.2 仪器与流程

实验所用注入泵可以根据实验要求设置为恒定注入流量或恒定注入压力驱替模式,泵流量范围为 0.01~50.00 mL/min(压力小于 70 MPa),流速精度为 $\pm 0.3\%$ (最大密封泄漏为 0.25 $\mu\text{L}/\text{min}$);围压系统使用高精度多级柱塞驱替泵(Teledyne isco100-DX)控制;回压系统采用美国岩心公司生产的 BP-100 空气弹簧回压阀,并采用高精度多级柱塞驱替泵控制;压力测定采用 DXD 高精度数字压力传感器,在 0 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,测试精度为 $\pm 0.04\%$,并采用高线性压差传感器(型号为

validyne)精确采集岩心两端压力差;液体采集使用天平计量,气体计量使用皂沫流量计;含油饱和度的测定采用计算机控制超声波发生和接收控制系统,声时差检测精度为 $0.01 \mu\text{s}$,振幅检测精度为 0.1 mV ;含水饱和度测定采用电阻率测定仪;中间容器、岩心夹持器置于恒温箱中,恒温箱可调温度 $0^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$;使用 Auto-floodTM(AFS300TM)驱替评价系统进行数据采集,并完成相应数据分析.实验流程如图1所示.



1. 岩心夹持器;2、3、4、5. 多级柱塞泵;6、7. 上下游压力传感器;8. 气罐;9. 压力调节阀;10. 微量调节阀;11. 气体质量流量计;12、13. 中间容器;14. 计算机控制超声波发射与接收装置;15. 高线性压差传感器;16. 多相流体分离器;17. 回压阀;18. 皂沫流量计;19. 水量计;20. 油量计

图1 实验流程图

2.3 测定步骤

(1)将岩心经过前处理之后,在 108°C 下烘干 12 h 以上,测定长度、直径、干重、渗透率、孔隙度等基础数据,而后,抽真空饱和标准盐水;

(2)将岩心装填入岩心夹持器,接通仪器流程,设定净围压为 3 MPa,使用煤油驱替岩心至含水 100% 直至渗流稳定,记录出水量,并计算束缚水下油相有效渗透率;

(3)打开氮气控制阀,逐渐升高氮气压力驱替饱和油的岩心,直至岩心不出油为止;

(4)在保持总流量 0.1 mL/min 不变的情况下,按照降低气的注入量、增加水和油的注入量的饱和历程,测定各组注入流量下稳定渗流下的压力,记录压差并测定各相的饱和度;

(5)在总流量不变的前提下,改变油气水的注入比例,重复过程(4),直至含油饱和度达到最大,结束实验.

3 结果与讨论

实验岩心经前处理后,造束缚水处理,并求得束缚水下的油相渗透率,以此作为基准渗透率,实验用模拟油粘度为 $1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,气体使用 N_2 ,实验温度为 90°C ,实验选取岩心渗透率分别为 0.086

$\times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 和 $0.065 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,岩心长度 15 cm 左右.实验结果如图2、图3所示.

致密砂岩岩心通常具有较高的束缚水饱和度,这将直接影响三相共渗区的范围.如图2、图3所示,油、气、水的等相渗曲线都集中在三元图中心位置偏向水相饱和度为1(即水相饱和度最大点)、含油饱和度最小一侧的位置,这就是由岩心存在较高束缚水饱和度所致;油气水三相相渗共渗区域范围相对较窄,各相的相对渗透率值都较低,均低于 0.1.

实验中发现:当气相的注入流量较大时,较小流量的油水两相根本无法注入岩心;同样地,当油水相的注入流量较大时,气体也无法注入,这与致密砂岩特殊的微观结构特征相关.气体渗流通过能力很强,且气体分子半径远远小于孔喉半径,在很小的压差下就可以流动,而油水相对气相粘度较大,需要达到一定压差才可通过.实验过程中,在气体注入量较大时,起初注入的油、水已经完全占据油水各自流通的通道,所以在一定压差范围内油水无法注入;当油水的流量较大时,此时岩心已经发生严重的液锁效应,使气相的相对渗透率降到接近于零的程度,即出现气体无法注入的状况,文献[7]在研究两相渗流中也发现了这个问题.

在图2、图3中,图(a)为油相等相渗曲线,可以看出该曲线凹向于含油饱和度为1(即含油饱和度最大)的点,而气相等相渗曲线却是凸向于含气饱和度最大的点的一簇曲线,如图(c)所示;图(b)中水相等相渗线是一组平行于含气饱和度轴的直线,在同一条等相渗线上,含气、含油饱和度的变化不会影响水相的相对渗透率.由上述分析可知,油相、气相的相对渗透率均和油、气、水三相的饱和度相关,而水相的相对渗透率仅仅与其自身饱和度相关,与油、气的饱和度无关,这一研究结果对于致密砂岩气藏的研究和开发具有重要的现实意义.在致密砂岩凝析气藏开采过程中,随着开采压力逐渐降低到临界流动压力以下,储层中出现了油气水三相共渗的情况,当储层中出现少量的凝析水时,气相和油相的相对渗透率就会受到较大影响,因此,对于凝析气藏一定要采取措施合理控制水的析出.

研究区域岩心属于水湿性岩心,注入的三相流体中,水是润湿相,油是中间润湿相,气是非润湿相.渠道流理论认为,水主要占据岩石中的小孔道和孔隙表面,气体占据大孔道,油分布在气与水之间,将气、水分离,因而可以把油气看作一相,即非润湿相,于是三相相渗就简化成润湿相与非润湿相

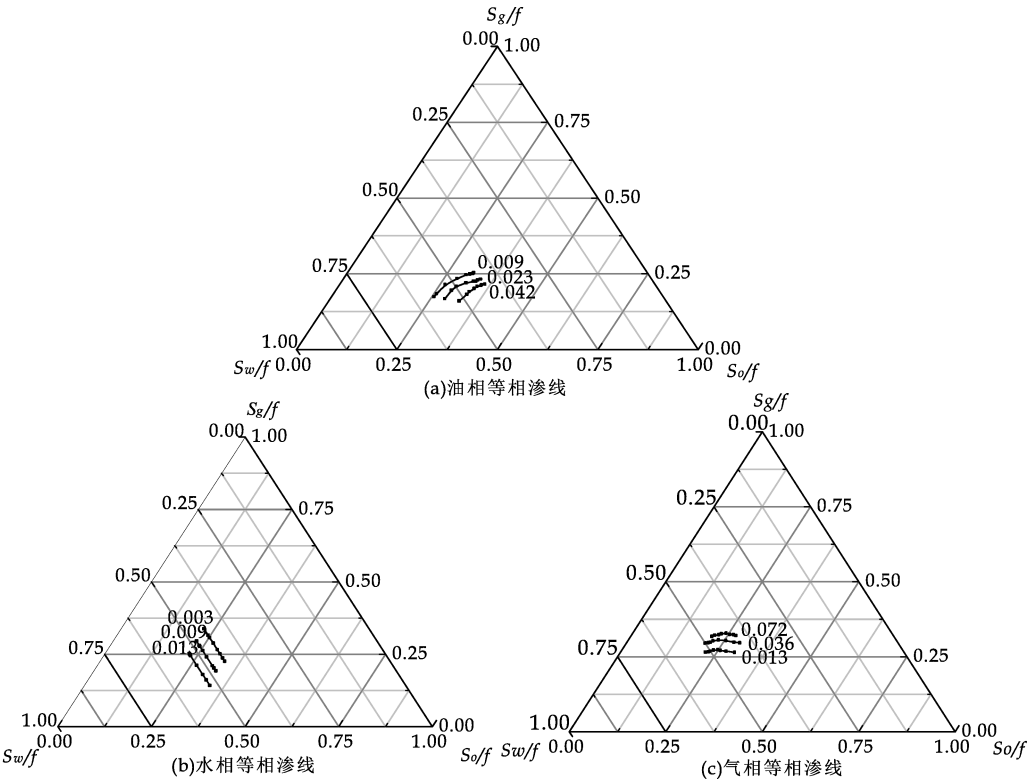


图 2 渗透率 $0.086 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的岩心等相对渗透率曲线

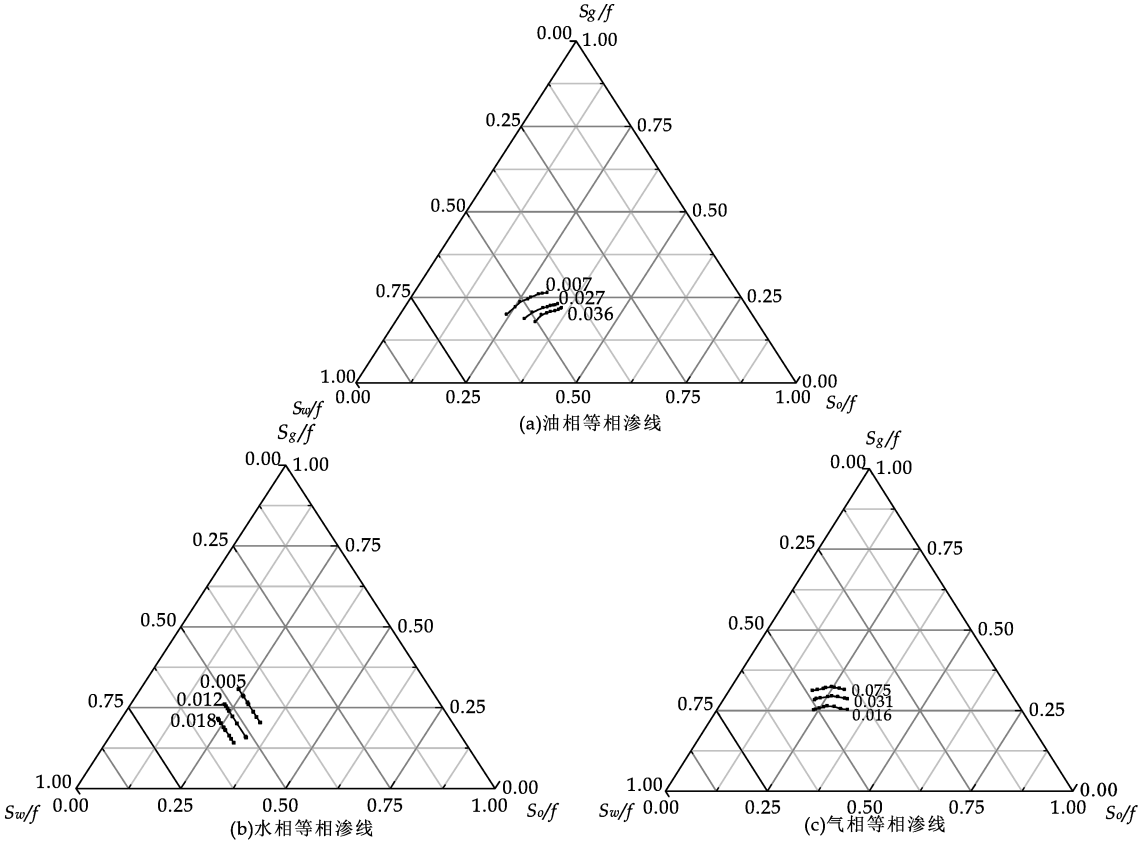


图 3 渗透率 $0.065 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的岩心等相对渗透率曲线

的两相的渗流,因此水的相对渗透率就仅与自身饱和度相关.

气相的等相对渗透率曲线是一簇凸向于含气

饱和度最大点的曲线,三相流体流动过程中,流体之间互相竞争占据流动空间,油气水同时进入大孔道,由于油的滞留和水饱和度的增加,导致压力的

升高,压力梯度的增加会致使部分的流体进入更细微的孔道中,气体被进入不同孔道的油和水所捕集而进入油水流通的孔道,使得油水与气流之间存在干扰.因此,气体的相对渗透率会受到油、气、水三相饱和度的影响,气相被油水捕集进入各自孔道后,气相逐渐变成为不连续相,其相对渗透率就逐渐降低,气相成为了非润湿相中的一部分,气相相对渗透率随着含油饱和度越来越接近于含水饱和度的趋势而降低,当含油饱和度与含水饱和度相等时,气相相对渗透率达到最小值.

油相等相渗曲线是一簇凹向于含油饱和度最大点的曲线,油的润湿性相对于气体稍强,油在进入其流通孔道时捕集部分气体,形成贾敏效应,使得油相的流动阻力增加,而油相也会由于被水捕捉使得油相渗透率下降.因此,油相相对渗透率与油、气、水三相的饱和度都有关系,等渗线凹向于 S_o 顶点.

通过本文研究可知,对于致密砂岩凝析气藏,在生产过程中,一定要合理控制生产压差,防止压力下降过快而导致反凝析液过早析出,尤其是水相的析出,这对获得高产油气不利;油气水三相共渗区域范围较窄,油气水同产的饱和度范围较小,也会影响最终油气采收率;储层孔喉细小,液相的析出使得各相的有效渗透率都大幅降低,渗流会消耗更多的地层能量.为了使气井稳产,提高油气的采收率,要确定合理的油气田开发方案和油气井生产制度.

4 结论

(1)致密岩心三相渗流共渗区域范围较窄,而且集中分布在三元图中心靠近含水最大含油最小的一侧,各相相对渗透率值都较低;

(2)油相等相渗曲线凹向于含油饱和度最大点,气相等相渗曲线却是凸向于含气饱和度最大点,水相等相渗线是一组平行于含气饱和度轴的直线;

(3)油、气相的相对渗透率均与油、气、水三相的饱和度相关,水相相对渗透率仅与其自身饱和度相关.建议致密砂岩凝析气藏开采要合理控制生产压差,防止液相过早析出(特别是水)影响最终油气采收率.

参考文献

- [1] SY/T6832-2011,致密砂岩气地质评价方法[S].
- [2] 田巍,朱维耀,朱华银,等.致密砂岩启动压力测试中围压模式的优选[J].特种油气藏,2014,21(2):107-110.
- [3] 田巍,朱维耀,朱华银,等.致密砂岩启动压力梯度数值的影响因素[J].断块油气田,2014,21(5):611-614.
- [4] 王欣,齐梅,胡永乐.西加盆地B气田致密砂岩储层应力敏感评价[J].特种油气藏,2015,22(2):85-88.
- [5] 单俊峰,刘兴周,李理.古近系致密砂岩“优质储层”预测方法初探[J].特种油气藏,2012,19(5):11-14.
- [6] 付斌,李进步,陈龙,等.苏里格气田西区致密砂岩气水识别方法与应用[J].特种油气藏,2014,21(3):66-69.
- [7] 田巍,朱维耀,朱华银,等.致密砂岩凝析气藏微观结构及渗流特征[J].天然气地球科学,2014,25(7):1 077-1 084.
- [8] Oak, M. J., Baker, L. E., Thomas, D. C.. Three-phase relative permeability of berea sandstone[J]. Journal of Petroleum Technology, 1990, 42(8):1 054-1 061.
- [9] 吕伟峰,马德胜,刘庆杰,等.三相相对渗透率曲线的测试方法综述[J].新疆石油天然气,2012,8(2):40-45.
- [10] 吕伟峰,刘庆杰,张祖波,等.三相相对渗透率曲线实验测定[J].石油勘探与开发,2012,39(6):713-719.
- [11] 林玉保,杨清彦,刘先贵.低渗透储层油、气、水三相渗流特征[J].石油学报,2006,27(增刊):124-128.
- [12] Corey, A. T., Rathjens, C. H., Henderson, J. H., et al. Three-phase relative permeability[J]. Journal of Petroleum Technology, 1956, 8(11):63-65.
- [13] Stone, H. L.. Probability model for estimating three-phase relative permeability[J]. Journal of Petroleum Technology, 1970, 22(2):241-218.
- [14] Stone, H. L.. Estimating of three-phase relative permeability and residual oil data[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1973, 12(4):53-61.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0119-04

黑果枸杞多糖的分离及 LRP-80 的单糖组成

刘树兴, 杜 丁, 郭林新, 花俊丽, 杨 麒, 冯丽琴

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:超声波辅助法提取三氯乙酸脱蛋白制备黑果枸杞粗多糖,蒸馏水复溶后用 95%乙醇分级沉淀得到 4 种多糖 LRP-60、LRP-70、LRP-80 和 LRP-90;以多糖保留率和除杂率作为评价指标,探索 AB-8、HPD100 和 D101 大孔吸附树脂及聚酰胺对黑果枸杞多糖纯化结果的影响;采用高效毛细管电泳对 LRP-80 作单糖组成分析.结果表明:在同等条件下,HPD100 大孔吸附树脂对粗多糖的纯化效果较好;LRP-80 由鼠李糖、阿拉伯糖、葡萄糖和半乳糖 4 种单糖组成,且摩尔比为 $Rha:Ara:Glc:Gal=0.3:2.2:1.0:1.5$.

关键词:黑果枸杞;多糖;分离纯化;单糖组成

中图分类号:TS218

文献标志码:A

Isolation of polysaccharides from *Lycium ruthenicum* Murr. and monosaccharide composition of LRP-80

LIU Shu-xing, DU Ding, GUO Lin-xin, HUA Jun-li, YANG Qi, FENG Li-qin

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

Abstract: In this paper, polysaccharides of *Lycium ruthenicum* Murr. were extracted with ultrasonic extraction and deproteinized by three chloroacetic acid. After rehydration with distilled water, soluble polysaccharides were successively fractionated by different gradient concentrations of ethanol (60%, 70%, 80%, 90%) into four precipitation fractions, named LRP-60, LRP-70, LRP-80 or LRP-90. Considering the quality and content of polysaccharides, further research of LRP-80 was determined. By removal rate and polysaccharide retention rate as evaluation index, it is best for the purification effect of HPD100 among AB-8, HPD100, D101 three types of macroporous adsorption resin and polyamide adsorption method to polysaccharides of *Lycium ruthenicum* Murr. Monosaccharide composition analysis revealed that LRP-80 mainly consisted of rhamnose, arabinose, glucose, and galactose in the molar ratio of $0.3:2.2:1.0:1.5$.

Key words: *Lycium ruthenicum* Murr.; polysaccharide; isolation and purification; monosaccharide composition

* 收稿日期:2016-05-27

基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2014SJ-06-02)

作者简介:刘树兴(1962—),男,河南新乡人,教授,研究方向:食品加工及食品添加剂开发应用

0 引言

黑果枸杞(*Lycium ruthenicum* Murr.)为茄科(Solanaceae)枸杞属(*Lycium*)植物,是一种生长在我国青海、新疆等西北地区的野生植物资源,具有较高的光合效率和较强的耐环境压力^[1].枸杞作为补药已有数千年历史,而黑果枸杞含有更多的营养成分^[2],其味甜多汁,富含糖类、色素、微量元素、黄酮、甜菜碱,以及鞣质等^[3].黑果枸杞作为一种药食两用的植物,也可作为一种天然的抗氧化剂,值得开发和利用.

多糖,是由大量单糖通过糖苷键链接起来的一类碳水化合物组成^[4],具有抗肿瘤、抗衰老、抗疲劳、降血脂、降血糖,调节免疫等多种保健功能^[5,6].国内外研究发现,合理摄入天然抗氧化剂可预防和延缓癌症、动脉粥样硬化、痴呆和衰老等退行性疾病的发生与发展^[7,8].

黑果枸杞多糖近年来被广泛关注,多集中在提取纯化工艺的研究,对其结构研究相对较少,也被发现具有抗疲劳、降血脂、缓解防治糖尿病等的作用^[9].

本研究拟对黑果枸杞多糖的分离纯化及单糖组成进行测定,以期为其资源开发利用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

黑果枸杞干果,含水量 0.6%,购于青海久安中药材开发有限公司;三氯乙酸、乙醇、葡萄糖、浓硫酸、苯酚、DNS 等试剂均为分析纯;葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、鼠李糖、半乳糖、葡萄糖醛酸,美国 Sigma 公司.

1.1.2 仪器

UV-2600 型分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;HH-S6 型电热恒温水浴锅,北京科伟永兴仪器有限公司;HK-06B 型摇摆式粉碎机,广州市旭朗机械设备有限公司;DZF 型真空干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司;FD-1D-50 型冷冻干燥机,上海比朗仪器制造有限公司;Beckman P/ACETM MDQ 高效毛细管电泳仪,美国 Beckman 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 黑果枸杞多糖的提取分离

称取黑果枸杞粉末 50 g,超声波辅助法提取,提取参数为:超声功率为 200 W,料液比为

1:30,提取温度为 70℃,提取时间为 30 min.提取两次,合并两次提取液,离心取上清液,浓缩,加入 10%三氯乙酸 4℃静置 24 h,重复两次去蛋白.离心取上清液浓缩,加入 95%乙醇至乙醇含量达到 80%,4℃静置 48 h,离心所得沉淀,依次用无水乙醇、丙酮、乙醚各洗 2 次,真空冷冻干燥得黑果枸杞粗多糖,记为 LRP.

分级沉淀:将黑果枸杞粗多糖用蒸馏水复溶,加入 95%乙醇,使乙醇体积分数达到 60%,4℃下静置 48 h,离心取沉淀,真空冷冻干燥得到多糖 LRP-60.上清液继续加入 95%乙醇至乙醇体积分数为 70%,通过上述步骤离心、沉淀并冷冻干燥后多糖样品为 LRP-70.依照上述步骤,再分别得到 LRP-80 和 LRP-90.

1.2.2 多糖的纯化

(1)树脂的预处理

用 90%以上的乙醇浸泡 24 h,以蒸馏水洗至无醇味,然后用 5%的盐酸浸泡 8 h,以蒸馏水洗至中性,再用 5%的氢氧化钠溶液浸泡 8 h,用蒸馏水洗至中性,备用^[10].

(2)动态吸附

以蒸馏水作为洗脱剂,分别将粗多糖水溶液经过 AB-8、HPD100 和 D101 大孔树脂及聚酰胺层析柱进行纯化.进样流速 2 mL/min,洗脱速度为 10 滴/min,收集洗脱液,浓缩冻干后用紫外-可见光谱定量分析,以多糖的除杂率和保留率为评价指标,选择纯化效果较好的树脂纯化黑果枸杞多糖^[11].

1.2.3 多糖含量、保留率及除杂率的测定

选用苯酚-硫酸法联合 DNS 法测定黑果枸杞多糖的含量^[12,13].

(1)葡萄糖标准溶液的配制

精密称取干燥至恒重的无水葡萄糖对照品 25 mg,置于 250 mL 量瓶中,加入适量蒸馏水溶解,定容,摇匀,即得 0.1 mg/mL 葡萄糖储备液 a;如法配制浓度为 1.5 mg/mL 的葡萄糖储备液 b.

(2)供试品溶液的制备

将四个组分的多糖提取液分别定容至 1 000 mL,作为测定还原糖的供试样品.另取还原糖供试样品溶液 1.5 mL 于 100 mL 量瓶中,蒸馏水定容,作为测定总糖的供试品溶液.

(3)总糖含量测定

总糖含量采用苯酚-硫酸法测定.精密吸取葡萄糖储备液 a:0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.0 mL 分别置于具塞试管中,加水至 2 mL.精密加入 1 mL 5% 苯酚溶液,摇匀后加入 5 mL 浓硫酸,混匀后放置 10 min,于 40℃水浴中保温 15 min,取出后冷却至室温.以蒸馏水为空白对照,于

波长 490 nm 处测定吸光度,以吸收度(A_1)对葡萄糖含量(X_1)作回归计算,得出回归方程.取 2 mL 总糖供试品溶液,按标准曲线方法操作,测定吸光度,根据标准曲线计算总糖含量.

(4)还原糖含量测定

还原糖含量采用 DNS 法测定.精密吸取葡萄糖储备液 b:0.2 mL、0.4 mL、0.6 mL、0.8 mL、1.0 mL 分别置于具塞试管中,加水至 2 mL,再分别加入 1.5 mL DNS 试剂,混匀后于沸水浴中加热 5 min,取出迅速冷却至室温,加水定容至 25 mL.以蒸馏水为空白对照,于波长 540 nm 处测定吸光度,以吸光度(A_2)对葡萄糖含量(X_2)作回归计算,得出回归方程.取 1 mL 还原糖样品溶液,按标准曲线方法操作,测定吸光度,根据标准曲线计算还原糖含量.

(5)多糖含量、保留率、除杂率的计算

多糖含量:总糖含量减去还原糖含量即为多糖含量.

多糖含量(%)=($X_1 - X_2$) $n/m \times 100\%$ (1)

式(1)中: m —为黑果枸杞样品的质量,g; n —为稀释倍数; X_1 —为测总糖含量时葡萄糖含量; X_2 —为测还原糖含量时葡萄糖含量.

多糖保留率的计算公式^[11]:

多糖保留率= $m_1/m_2 \times 100\%$ (2)

式(2)中: m_1 、 m_2 后分别为吸附前后的多糖总质量.

除杂率的计算公式^[11]:

除杂率=($A_3 - A_3/A_4$) $\times 100\%$ (3)

式(3)中: A_3 为吸附前吸光度; A_4 为吸附后吸光度.

1.2.4 红外光谱分析

称取 1 mg 的多糖样品,与 100 mg KBr 充分混匀,压片,在 4 000~400 cm^{-1} 波数范围内进行红外光谱扫描.

1.2.5 LRP-80 的单糖组成

LRP-80 的单糖组成采用高效毛细管电泳确定^[14,15].

(1)单糖标准品的 α -萘胺衍生化

衍生试剂的配制:称取 α -萘胺 143.2 mg 和 NaBH_3CN 35 mg,溶于 450 μL 无水甲醇中,再加入 41 μL 冰乙酸,置于冰箱中待用.

单糖的 α -萘胺衍生:用超纯水配成浓度为 20 mg/mL 的各种单糖标准溶液,各取 200 μL ,加入 40 μL 衍生试剂置于安瓿管中封管,80 $^\circ\text{C}$ 恒温 2 h 衍生化.然后各加入三氯甲烷和重蒸水各 1 mL,反复离心萃取 3 次,取上层水相过滤后,冷藏备用.

(2)LRP-80 水解样品的制备

取 LRP-80 样品 20 mg,加入 1 mol/L H_2SO_4 1 mg,封管 100 $^\circ\text{C}$ 恒温水解 8 h,冷却后用碳酸钡完全中和,静置过夜,过滤取 200 μL ,依照单糖的衍生方法衍生化.

(3)单糖及 LRP-80 的测定

将衍生化的标准品及 LRP-80 试液经孔径 0.45 μm 的微滤膜过滤后,进行毛细管电泳,根据各吸收峰的峰面积计算单糖组成的相对比例.

2 结果与讨论

2.1 纯化结果比对

各种大孔吸附树脂对枸杞多糖提取液的除杂率和保留率见表 1 所示.

表 1 不同型号大孔吸附树脂对多糖提取液的除杂率和保留率

树脂类型	多糖保留率/%	除杂率/%
AB-8	83.45	78.32
HPD100	84.34	79.02
D101	81.02	78.29
聚酰胺	84.57	75.68

通过数据分析,综合考虑,本实验选择 HPD100 进行纯化.

2.2 黑果枸杞中多糖的含量

以标准葡萄糖溶液质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,得回归方程: $A_1 = 4.795X_1 + 0.0351$, $R^2 = 0.9985$; $A_2 = 4.96X_2 + 0.0566$, $R^2 = 0.9977$.

通过分级沉淀后测得 LRP-60、LRP-70、LRP-80 和 LRP-90 的质量分别为 1.21 g、0.67 g、0.57 g、0.38 g.

而通过紫外光谱定性测得 LRP-60、LRP-70、LRP-80 和 LRP-90 的含量分别为 69.27%、76.07%、78.11%、74.43%.

综合以上数据分析,选择 LRP-80 的样品进行单糖组成研究.

2.3 红外光谱分析

红外光谱分析结果如图 1 所示.黑果枸杞多糖具有典型的多糖吸收峰 3 420 cm^{-1} 、2 926 cm^{-1} 、1 738 cm^{-1} 、1 648 cm^{-1} 、1 424 cm^{-1} ^[16].其中,3 420 cm^{-1} 处的吸收峰主要是多糖的配糖体羟基缔合引起的伸缩振动,由于羟基形成氢键缔合,偶极矩增大,所以在 3 420 cm^{-1} 处表现强而宽的峰;2 926 cm^{-1} 处的吸收峰是由碳键的伸缩振动引起的,强度相对较弱;1 738 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{C}=\text{O}$ ($-\text{COOH}$) 的伸缩振动吸收;1 424 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动.1 251 cm^{-1} 处的吸收峰表示 $-\text{COOH}$ 中的 $\text{O}-\text{H}$ 的变角振动和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的

非对称; $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰表明此处为 C—O 键的伸缩振动, 是碳氧键伸缩振动的特征, 689 cm^{-1} 处的吸收峰表明黑果枸杞多糖具有吡喃糖环的骨架结构。

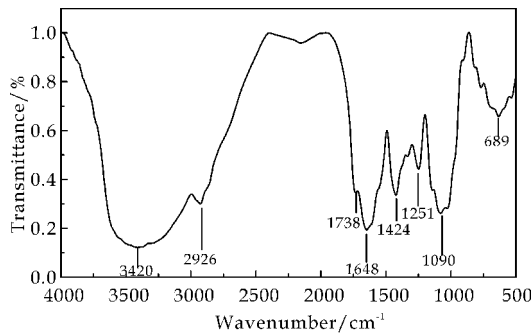
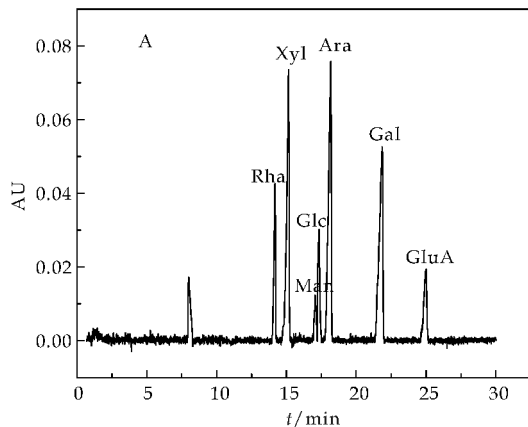


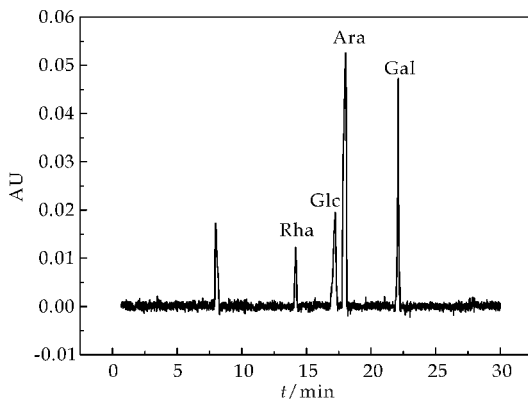
图1 LRP-80 的红外光谱

2.4 LRP-80 的单糖组成分析

LRP-80 的单糖组成如图 2(b) 所示, 是由 LRP-80 鼠李糖、阿拉伯糖、葡萄糖及半乳糖 4 种单糖组成。其中以阿拉伯糖含量最多, 鼠李糖的含量较少。根据峰面积计算出 LRP-80 的组成比例为 $\text{Rha} : \text{Ara} : \text{Glc} : \text{Gal} = 0.3 : 2.2 : 1.0 : 1.5$ 。



(a) 单糖标准品毛细管电泳图



(b) LRP-80 的单糖组成

图2 单糖组成

乙醇、丙酮等有机溶剂的粉末状固体。紫外光谱定性分析得出 LRP-60、LRP-70、LRP-80 和 LRP-90 的含量, 综合考虑, 用 LRP-80 进行高效毛细管电泳实验, 测出其由鼠李糖、阿拉伯糖、葡萄糖和半乳糖四种单糖组成, 通过峰面积计算得出这四种单糖的摩尔比为 $\text{Rha} : \text{Ara} : \text{Glc} : \text{Gal} = 0.3 : 2.2 : 1.0 : 1.5$ 。黑果枸杞内在的机理、理化性质、结构和活性仍将是今后研究的重点。

参考文献

- [1] Xiaopeng Lv, Chengjian Wang, Yang Cheng, et al. Isolation and structural characterization of a polysaccharide LRP4-A from *Lycium ruthenicum* Murr[J]. Carbohydrate Research, 2013, 365(2): 20-25.
- [2] 陈红军, 侯旭杰, 白红进, 等. 黑果枸杞中的几种营养成分的分析[J]. 中国野生植物资源, 2002(2): 55.
- [3] 彭强, 白雪芳, 杜显光. 黑果枸杞多糖的研究进展[J]. 农产品加工(学刊), 2010(12): 77-79.
- [4] Zong A, Cao H, Wang F. Anticancer polysaccharides from natural resources: A review of recent research[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 90: 1395-1410.
- [5] 陈亮, 张伟, 陈元涛, 等. 响应面法优化黑果枸杞多糖的超声提取工艺[J]. 食品科技, 2015, 40(1): 220-227.
- [6] 黄秋婷, 陈远峰. 枸杞多糖的研究及其进展[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(1): 172-174.
- [7] Kaliora A C, Dedoussis G V Z, Schmidt H. Dietary antioxidants in preventing atherosclerosis[J]. Atherosclerosis, 2006, 187(1): 1-17.
- [8] William Pryor A. Vitamin E and heart disease basic science to clinical intervention trials[J]. Free Radical Biology and Medicine, 2000, 28(1): 141-164.
- [9] 马玉婷. 黑果枸杞酒渣花色苷、多糖制备及其功能研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆师范大学, 2012.
- [10] 鲁晓丽, 刘继婷, 张自萍. 大孔吸附树脂脱除枸杞多糖色素技术研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(18): 293-297.
- [11] 肖珊, 刘江, 张森, 等. 不同型号大孔吸附树脂对枸杞多糖纯化工艺影响的研究[J]. 广东化工, 2015, 42(7): 21-22.
- [12] 毛淑敏, 许家珍, 周帅飞, 等. 苯酚-硫酸法联合 DNS 法测定金银花不同花期多糖的含量[J]. 中南药学, 2015, 13(1): 65-67.
- [13] 张文芳, 陈丹红. 茯苓中多糖含量的测定方法研究[J]. 福建轻纺, 2015(5): 35-39.
- [14] 汲晨峰, 季宇彬. 高效毛细管电泳法测定香菇多糖中单糖的组成[J]. 化学与黏合, 2006, 28(4): 276-278.
- [15] 耿越, 王建波, 刘靓雯, 等. 高效毛细管电泳法测定玉米花粉多糖中单糖的组成[J]. 中草药, 2005, 36(8): 1164-1166.
- [16] 朱彩萍, 张民, 张声华. 枸杞多糖的组成及结构分析[J]. 中草药, 2006, 37(6): 872-874.

【责任编辑: 蒋亚儒】

3 结论

黑果枸杞粗多糖为浅褐色、易溶于水、不溶于

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0123-06

运动发酵单胞菌发酵苹果渣产乙醇工艺研究

李 慧¹, 史政豪², 龚国利², 李 灏³

(1. 陕西科技大学 设计与艺术学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘 要:以运动发酵单胞菌为发酵菌株、干苹果渣为原料发酵生产乙醇,通过单因素和正交试验,确定糖化过程中酸解时间 20 min、果胶酶和纤维素酶的用量分别为 0.3% 和 0.9%、最适宜的酶解时间为 6 h;发酵过程中发酵液的最适 pH 为 5.0、最适温度为 28 ℃、菌种接种量为 5% (体积比),依此糖化和发酵条件得到的乙醇产率为 160.6 mL/kg。
关键词:运动发酵单胞菌; 苹果渣; 乙醇; 发酵工艺
中图分类号:TS201.1 **文献标志码:**A

Study on producing ethanol of *Zymomonas mobile* using apple pomace

LI Hui¹, SHI Zheng-hao², GONG Guo-li², LI Hao³

(1. College of Art and Design, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. School of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ethanol was produced by *Zymomonas mobile* using dry apple pomace as raw material. The fermentation parameters were optimized by single factor and orthogonal experiment. The optimal process parameters were that, acid hydrolysis of saccharification process time was 20 min, pectinase and cellulase amount was 0.3% and 0.9%, the hydrolysis time was 6 h, optimum pH during the fermentation broth was 5.0, the optimum temperature is 28 ℃, inoculation amount of 5% (by volume). The yield of ethanol on the optimal conditons 160.6 mL/kg.
Key words: *Zymomonas mobile*; apple pomace; ethanol; fermentation technology

0 引言

目前,中国是世界上最大的苹果生产国和消费国,苹果的种植面积在 3 850 万亩以上,总产量已达 4 000 万吨以上,所占比例均居世界首位^[1]. 苹果产量的不断增加促进了苹果加工业的发展,也同时产生了更多的工业废弃物——苹果渣. 苹果渣中富含可溶性糖、维生素、矿物质及纤维素等营养物

质,可以作为饲料和工业发酵的材料. 国内研究较多的是从苹果渣中提取果胶、生产乙醇和柠檬酸、做培养基基质等,但这些研究均为能达到进行产业化生产的要求,苹果渣的利用依然是一个有待解决的问题^[2,3]. 本文主要讨论了利用干苹果渣发酵生产乙醇的工艺条件,与以往研究不同的是,发酵所利用的菌株不是常用的酿酒酵母,而是可以发酵产乙醇的细菌——运动发酵单胞菌. 与酵母相比,相

* 收稿日期:2016-06-11
基金项目:陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2010K01-200); 陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(14JK1101)
作者简介:李 慧(1976—),女,内蒙古四子王旗人,副教授,研究方向:食品生物技术

对传统乙醇发酵的酵母菌而言,运动发酵单胞菌有其独特的、优越的性状特点,比如发酵乙醇代谢过程简单,发酵速度快、转化率高和耐受力强等^[4-8],在工业运用方面具有潜在的应用价值(用于燃料乙醇、酶制剂以及酒类生产等)^[9-12].虽然没有取代酵母菌用于大规模乙醇生产,但是在乙醇发酵生产方面具有巨大发展潜力^[13-17].

1 材料和方法

1.1 实验材料

苹果渣,陕西科技大学食品与生物工程学院杨辉教授惠赠;菌种:运动发酵单胞菌 ZM607,陕西科技大学食品与生物工程学院实验室分离保存;酶制剂:果胶酶、纤维素酶,购于江苏锐阳生物科技有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 苹果渣的预处理

(1)酸水解对苹果渣糖化效果的影响

准确称取 5 g 苹果渣若干份,每份加入 100 mL 蒸馏水,待充分吸水膨胀后,用 3 mol/L 的硫酸调 pH 至 1.0,在 121 °C 下进行 20 min、40 min、60 min 酸水解处理,测定还原糖的含量.

(2)单因素实验

①酶作用时间的影响.准确称取 5 g 苹果渣若干份,经酸水解处理后,调 pH 至 4.5(用柠檬酸缓冲液调节),每份中都加入 0.7% 的纤维素酶和 0.25% 的果胶酶,于 50 °C 分别水浴 1 h、3 h、6 h、12 h,蒸馏水浸提,定容,测定还原糖的含量.

②酶解过程中 pH 的影响.准确称取 5 g 苹果渣若干份,经酸水解处理后,分别调 pH 至 3.5、4.0、4.5、5.0、5.5(用柠檬酸缓冲液调节),分别加入 0.7% 的纤维素酶和 0.25% 的果胶酶,于 50 °C 水浴适当时间,蒸馏水浸提,定容,测定还原糖的含量.

③酶解温度的影响.准确称取 5 g 苹果渣若干份,经酸水解处理后,调 pH 至适合值,每份中都加入 0.7% 的纤维素酶和 0.25% 的果胶酶,分别于 35 °C、40 °C、45 °C、50 °C、55 °C 下水浴适当时间,蒸馏水浸提,定容,测定还原糖的含量.

④果胶酶用量的影响.准确称取 5 g 苹果渣若干份,经酸水解处理后,调 pH 至适合值,分别加入 0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3% (底物重量)的果胶酶,于 50 °C 水浴适当时间,蒸馏水浸提,定容,测定还原糖的含量.

⑤纤维素酶用量的影响.准确称取 5 g 苹果渣若干份,经酸水解处理后,调 pH 至合适值,分别加入 0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、0.9% (底物重量)的纤维素酶,于 50 °C 水浴适当时间,蒸馏水浸提,定容,测定还原糖的含量.

1.2.2 还原糖含量的测定

采用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定样品中还原糖的量.

(1)测定原理

主要是利用 3,5-二硝基水杨酸的还原作用.还原糖和碱性的 3,5-二硝基水杨酸一起共热,会产生一种棕红色的氨基化合物,在一定的浓度范围内,棕红色物质颜色的深浅程度与还原糖的量成正比,可用于比色测定.

(2)方法

准确称取在干燥箱中烘至恒重的无水葡萄糖 2 g,溶解于适量蒸馏水中,定容至 1 000 mL.分别准确移取 0、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5 mL 的葡萄糖标准液(2 g/L)于 10 mL 具塞试管中,再分别加入 3 mL 3,5-二硝基水杨酸试剂,最后补充蒸馏水至 10 mL,摇匀后,在沸水浴中加热 5 min,取出后迅速用冷水冷却至室温,调 540 nm 测 OD 值,以 1 号管为对照,再以糖含量为横坐标,吸光度为纵坐标做标准曲线.

1.2.3 苹果渣糖化液发酵参数及其工艺研究

(1)菌种的活化

挑取实验室保存的运动发酵单胞菌,加入到液体培养基中,于 30 °C 下活化 24 h,摇匀,备用.

(2)发酵参数及工艺的确定

①发酵体系初始 pH 的确定.取经过糖化处理的苹果渣糖化液若干份,将其灭菌冷却后用柠檬酸缓冲液调节 pH,使 pH 值分别为 3.0、4.0、5.0,按 5% 接入活化好的菌液,置于恒温培养箱中,30 °C 发酵 4 d 后测其乙醇含量.

②菌种接种量的确定.取经过糖化处理的苹果渣糖化液若干份,将其灭菌冷却后用柠檬酸缓冲液调节 pH,调 pH 至合适值,再接入活化好的菌液,接种量分别为 1%、5%、9%,置于恒温培养箱中,30 °C 发酵 4 d 后测其乙醇含量.

③发酵温度的确定.取经过糖化处理的苹果渣糖化液若干份,将其灭菌冷却后用柠檬酸缓冲液调节 pH,调 pH 至合适值,再接入适量活化好的菌液,置于温度分别为 25 °C、30 °C、35 °C 的恒温培养箱内发酵 4 d 时终止.

④发酵周期的确定.取经过糖化处理的苹果渣

糖化液若干份,将其灭菌冷却后用柠檬酸缓冲液调节 pH,调 pH 至合适值,再接入适量活化好的菌液,置于 30 ℃ 的培养箱,分别发酵 1 d、2 d、3 d、4 d。

(3)乙醇含量的测定

将发酵好的苹果渣使用蒸馏装置进行减压蒸馏,测定其乙醇的含量。测定乙醇含量的方法采取重铬酸钾比色法,并将其换算成每 1 kg 干苹果渣生成的乙醇量。

2 结果与讨论

2.1 还原糖含量测定的标准曲线

采用 3,5-二硝基水杨酸比色法测定样品中还原糖的量,以糖含量为横坐标,吸光度为纵坐标,制作了还原糖含量测定的标准曲线,如图 1 所示。

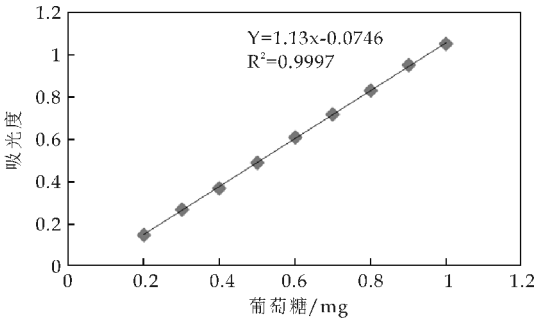


图 1 还原糖含量测定标准曲线

2.2 酸水解对苹果渣还原糖含量的影响

酸水解对苹果渣还原糖含量的影响如表 1 所示。由表 1 可以看出,当 pH=1,T=121 ℃ 时,与 CK 相比,酸解后苹果渣中还原糖的含量都显著增加,增加率分别为 142.8%、156.7%和 161.6%。还可以看出,随着酸解时间的增加,还原糖的含量也增加,但增加的幅度较小,酸解时间过长可能会导致苹果渣其他成分的水解和一些营养成分的破坏。综合考虑,酸水解时间以 20 min 为宜。

表 1 酸处理对苹果渣还原糖含量的影响

时间 /min	还原糖含量 /(g/kg)	还原糖含量变化率 /%
CK	13.44	
20	34.12	142.8
40	35.55	148.8
60	37.20	151.9

2.3 酶用量和酶解时间对还原糖含量的影响

苹果渣中含有不溶性的糖,如纤维素、果胶等,用纤维素酶、果胶酶处理苹果渣,能够很有效的将它们转化为可发酵性糖,同时提高了苹果渣发酵产乙醇的产率。而酶的添加量和作用时间都会影响到

糖化效果,酶解时间对还原糖含量的影响如图 2 所示,果胶酶添加量对还原糖含量的影响如图 3 所示,纤维素酶添加量对还原糖含量的影响如图 4 所示。

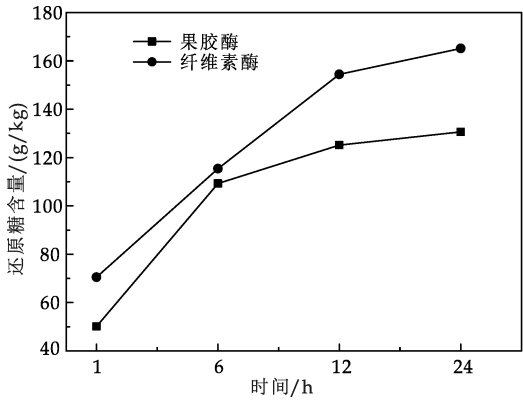


图 2 酶作用时间对还原糖含量的影响

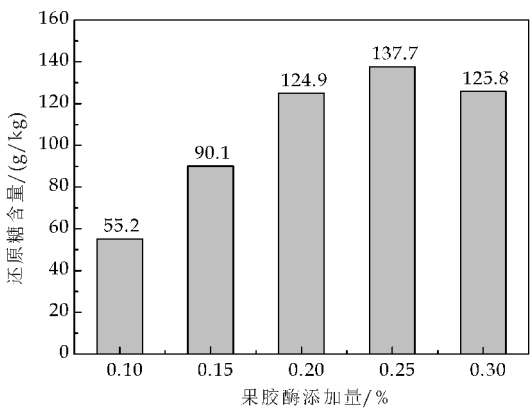


图 3 果胶酶添加量对还原糖含量的影响

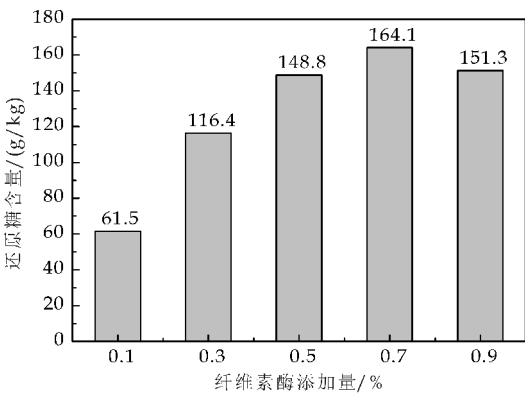


图 4 纤维素酶添加量对还原糖含量的影响

由图 2 可以看出,酶解 12 h 和 24 h 还原糖的 量变化较小,考虑到生产成本,选择酶解 12 h 为 宜;由图 3~4 可以看出,当果胶酶、纤维素酶的添 加量为 0.25%、0.75%时,还原糖的含量最高,分 别为 137.7 g/kg 苹果渣、164.1 g/kg 苹果渣。

2.4 酶作用 pH 和作用温度对还原糖含量的影响

不同的作用 pH 和温度,会对酶的活性引起一 定的变化,从而影响到糖化的效果,并最终影响还

原糖的生成,其结果如图 5、6 所示.

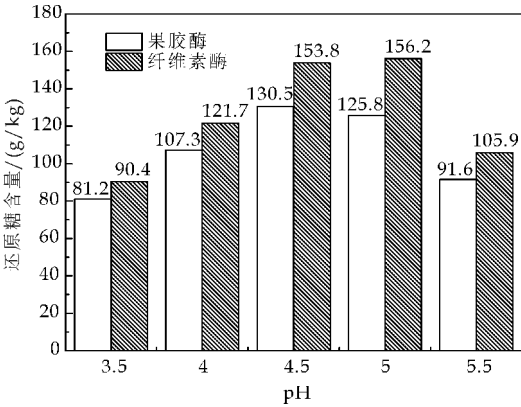


图 5 pH 对还原糖含量的影响

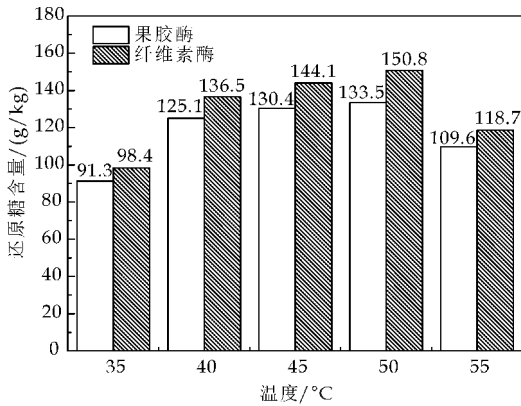


图 6 温度对还原糖含量的影响

从图 5 可以看出,pH 为 4.5 左右时还原糖的含量最高,当 pH 继续升高时,还原糖的量反而会下降,可能是较高的 pH 破坏了酶的功能结构,使酶活有一定的下降;从图 6 可以看出,随着温度的不断升高,还原糖的含量先升高后下降,在 50℃ 左右达到最大.

2.5 苹果渣酶解条件的正交优化

果胶酶添加量、纤维素酶添加量、pH、温度的 $L_9(3^4)$ 的正交试验设计及试验结果如表 2 所示.

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验及结果

序号	A	B	C	D	还原糖含量/(g/kg)
1	1	1	1	1	251.5
2	1	2	2	2	281.2
3	1	3	3	3	238.3
4	2	1	2	3	235.5
5	2	2	3	1	251
6	2	3	1	2	307.1
7	3	1	3	2	305.4
8	3	2	1	3	287.1
9	3	3	2	1	276.1
K_1	257	264.1	281.9	259.5	
K_2	264.5	273.1	264.3	297.9	
K_3	289.5	273.8	264.9	253.6	
R	32.5	9.7	17	44.3	

由表 2 的极差值可知,影响酶解效果的诸因素

的次序顺序: $D>A>C>B$,即酶解 pH 对还原糖含量的影响最大,其次是果胶酶添加量和温度.从节约能源和控制成本来看,最终选择的工艺组合为 $A_3B_3C_1D_2$,通过此酶解,得到还原糖为 307.1 g/kg.

2.6 发酵工艺的确定

2.6.1 发酵体系 pH 值的确定

发酵液的 pH 不仅对微生物的生长有很大的影响,同时也影响发酵过程中酶的活性.采用柠檬酸缓冲液调节 pH,发酵体系 pH 对乙醇含量的影响,如图 7 所示.由图 7 可知,当发酵体系 pH 为 5 时,乙醇产率最大.

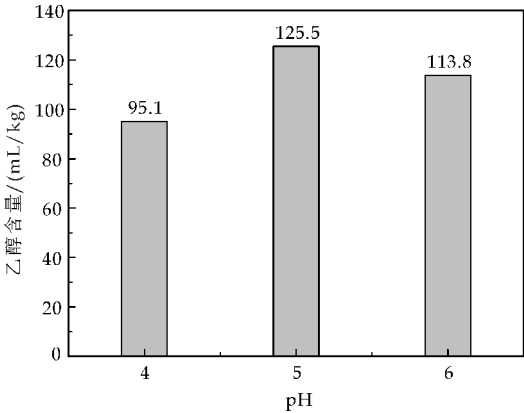


图 7 发酵体系 pH 对乙醇产率的影响

2.6.2 发酵温度的确定

温度对运动发酵单胞菌的影响很大,温度的变化会明显的影响它的生长繁殖.发酵温度对乙醇产率的影响,如图 8 所示.由图 8 可知,发酵温度为 30℃ 时,乙醇的产率最高.

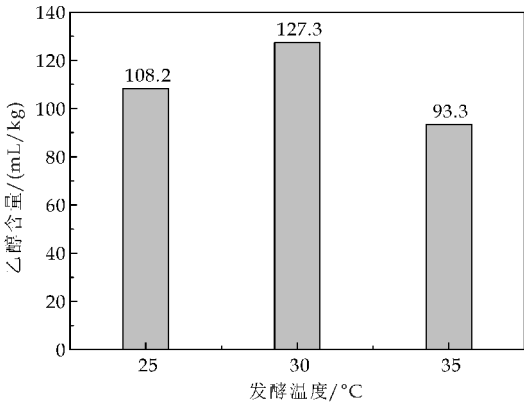


图 8 发酵温度对乙醇产率的影响

2.6.3 接种量对乙醇产率的影响

运动发酵单胞菌的接种量也会影响到乙醇产率的高低,合适的接种量会提高乙醇的产率.若接种量小,则发酵速度变慢,发酵周期变长;若接种量大,则发酵速度快,但接种量过大,会导致营养物质

过多的用于菌体的生长,不利于乙醇的发酵.接种量对乙醇产率的影响,如图 9 所示.由图 9 可知,当接种量为 5%时,乙醇产率最高.

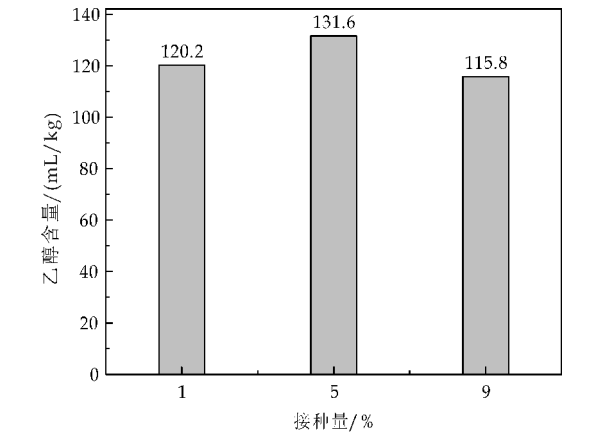


图 9 接种量对乙醇产率的影响

2.6.4 发酵周期对乙醇产率的影响

发酵周期对乙醇产率的影响如图 10 所示.从图 10 可以看出,乙醇的产率随着发酵周期的延长而增加,发酵到第 4 天时,乙醇的增加相比第三天而言,增加不是很明显,故选择发酵周期为 3 天.由此可知,运动发酵单胞菌与酵母菌相比,发酵生产乙醇的周期比较短.

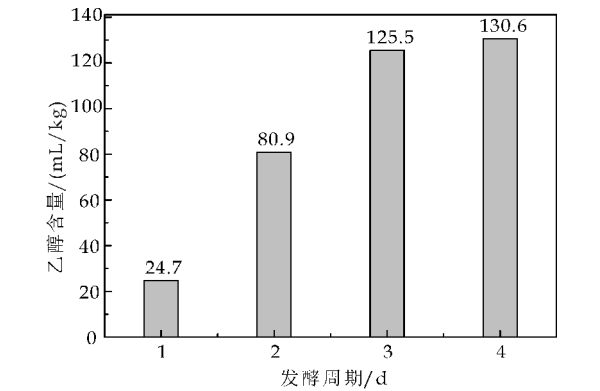


图 10 发酵周期对乙醇产率的影响

2.6.5 发酵条件正交试验优化

以单因素结果为实验依据,拟定正交试验表如表 3 所示,并以乙醇产率为指标对试验数据进行极差分析,从而得到最优的发酵条件,发酵正交试验如表 4 所示.

表 3 发酵工艺参数因素水平				
因素	A 温度 /℃	B pH 值	C 时间 /d	D 接种量 /%
1	28	4.5	2	4
2	30	5.0	3	5
3	32	5.5	4	6

表 4 发酵工艺的正交试验优化					
序号	A	B	C	D	乙醇含量 /(mL/kg)
1	1	1	1	1	121.5
2	1	2	2	2	156.8
3	1	3	3	3	122.9
4	2	1	2	3	138.1
5	2	2	3	1	150.6
6	2	3	1	2	143.6
7	3	1	3	2	123.5
8	3	2	1	3	148.9
9	3	3	2	1	128.9
K ₁	133.7	127.7	138.0	133.7	
K ₂	144.1	152.1	141.3	141.3	
K ₃	133.8	131.8	132.3	136.6	
R	10.4	24.4	9.0	7.6	

由表 4 可以看出,最佳的发酵工艺为 $A_1B_2C_2D_2$,即发酵温度为 28 ℃,发酵液 pH 为 5.0,发酵周期为 3 d,接种量为 5%,乙醇的含量为 156.8 mL/kg.对实验结果进行极差分析可知, $R_B > R_A > R_C > R_D$,即所选取的四个影响因素对乙醇产率影响主次顺序为:发酵液初始 pH>温度>发酵周期>接种量,说明发酵培养基的初始 pH 值对乙醇产量的影响最大,发酵温度影响次之,发酵周期第三,接种量影响最小.

3 结论

运动发酵单胞菌 ZM607 发酵苹果渣生产乙醇的最佳酸解糖化工艺条件为 pH 值 1.0、温度 121 ℃、酸处理时间 20 min;酶解糖化工艺为果胶酶添加量 0.3%、纤维素酶添加量 0.9%、酶作用时间 6 h;最佳发酵工艺为发酵初始 pH 5.0,发酵温度 28 ℃,接种量 5%.采用最佳的糖化工艺和发酵工艺,乙醇的产率可以达到 160.6 mL/kg.综上所述,可以利用运动发酵单胞菌发酵废弃苹果渣生产燃料乙醇.

参考文献

[1] 陈学森,韩明玉,苏桂林,等.当今世界苹果产业发展趋势及我国苹果产业优质高效发展意见[J].果树学报,2010,27(4):598-604.

[2] 翟衡,史大川,束怀瑞.我国苹果产业发展现状与趋势[J].果树学报,2007,24(3):355-360.

[3] 翟衡,赵政阳,王志强,等.世界苹果产业发展趋势分析[J].果树学报,2005,22(1):44-50.

[4] Todhanakasem T, Tiwari R, Thanonkeo P. Development of corn silk as a biocarrier for *Zymomonas mobilis* biofilms in ethanol production from rice straw[J]. J. Gen Appl Microbiol, 2016, 62(2): 68-74.

[5] 车勇平.运动发酵单胞菌产乙醇的研究[D].厦门:厦门大学,2008.

[6] Schell D J, Dowe N, Chapeaux A, et al. Accounting for all sugars produced during integrated production of ethanol from lignocellulosic biomass [J]. Bioresour Technol,

2016,205:153-158.

[7] Seo J S,Chong H. The genome sequence of the ethanologenic bacterium *Zymomonas mobilis* ZM4[J]. Nat Biotechnol,2005,23:63-68.

[8] Zhang M,Eddy C,Deanda K,et al. Metabolic engineering of a pentose metabolism pathway in ethanologenic *Zymomonas mobilis*[J]. Science,1995(267):240-243.

[9] Ma K,Ruan Z,Shui Z,et al. Open fermentative production of fuel ethanol from food waste by an acid-tolerant mutant strain of *Zymomonas mobilis* [J]. Bioresour Technol, 2016,203:295-302.

[10] Cavalcanti D R,Malafaia C B,Silva T D,et al. Protein extraction method for the proteomic study of *Zymomonas mobilis* during production of ethanol[J]. Genet Mol Res, 2015,14(4):14 406-14 421.

[11] 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.

[12] Silva L C,Araújo J M,Azevedo J L,et al. Genetic variability analysis of *Zymomonas mobilis* strains from the UFPEDA microorganisms collection[J]. Genet Mol Res, 2015,14(1):805-814.

[13] Kremer T A,LaSarre B,Posto A L,et al. N₂ gas is an effective fertilizer for bioethanol production by *Zymomonas mobilis*[J]. Proc Natl Acad Sci USA,2015,112 (7):2 222-2 226.

[14] Zhang K,Shao H,Cao Q,et al. Transcriptional analysis of adaptation to high glucose concentrations in *Zymomonas mobilis*[J]. Appl Microbiol Biotechnol,2015, 99(4):2 009-2 022.

[15] Yang S,Franden M A,Brown S D,et al. Insights into acetate toxicity in *Zymomonas mobilis* 8b using different substrates[J]. Biotechnol Biofuels,2014,7(1):140.

[16] Tozakidis I E,Sichwart S,Teese M G,et al. Autotransporter mediated esterase display on *Zymomonas mobilis* and *zymbacter palmae*[J]. J Biotechnol, 2014,191:228-235.

[17] Hunter W J,Manter D K. Pre-treatment step with leuconostoc mesenteroides or L. pseudomesenteroides strains removes furfural from *Zymomonas mobilis* ethanol fermentation broth[J]. Bioresour Technol, 2014, 169:162-168.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 102 页)

顺序为:炭化温度>炭化时间>活化剂浓度,得出污泥活性炭的最佳制备工艺:炭化温度 400 ℃,炭化时间 60 min,活化剂浓度为 3 mol/L,在此条件下,制备的污泥活性炭的碘值为 483. 58 mg/g.

(2)炭化温度、炭化时间和活化剂浓度等因素对污泥活性炭碘吸附值和污泥产率均有影响.

(3)优化条件下制备的污泥基活性炭主要含有 C 和 O 元素,表面粗糙,整体呈现不规则的多孔结构,Langmuir 比表面积为 388. 96 m²/g,BET 比表面积为 294. 97 m²/g,平均孔径 2. 217 4 nm,污泥基活性炭经活化、炭化结合成 C—H,C=C,C—O 和 O—H 等官能团.

参考文献

[1] 李利平. 污泥活性炭的优化制备及其应用初探[D]. 北京:北京工业大学,2013.

[2] 李 冬,陈华军. 活性炭吸附水中罗丹明 B 的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2008,26(6):95-98.

[3] Utomo H D,Ong X C,Lim S M S,et al. Thermally processed sewage sludge for methylene blue uptake[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 85 (85):460-465.

[4] 邵瑞华,房 平,司全印. 污水处理厂污泥制备活性炭的研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(31):17 632-17 635.

[5] 李 芬,姜 蔚,闫 波. 污泥制备活性炭的活化剂及活化机制研究进展[J]. 城市环境与城市生态,2011,24(3):19-22.

[6] Smith K. M,Fowler G. D,Pullket S. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications[J]. Water Res,2009,

43(10):2 569- 2 575.

[7] 江 丽,姬秀娟. 污泥衍生活性炭的制备影响因素研究进展[J]. 化学工程与装备,2009(3):116-118.

[8] 常 磊. 污泥活性炭制备及吸附二氧化硫气体的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2013.

[9] 杨维薇,封 莉,张立秋,等. 柱状污泥基活性炭制备方法及其除污染效能研究[J]. 环境科学学报,2014,34(2): 385-391.

[10] Ros A,Lillo Rodenas M. A,Fuente E,et al. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors[J]. Chemosphere,2006,65:132-140.

[11] 姚志恒,刘 羽,牛志睿,等. 城市污水处理厂剩余污泥制备活性炭的研究[J]. 延安大学学报(自然科学版),2015, 34(2):129-132.

[12] 李依丽,王 姚,李利平,等. 污泥活性炭的制备及其性能的优化[J]. 北京工业大学学报,2013,39(3):452-458.

[13] 苏 欣. 污泥活性炭的制备及对甲苯吸附性能的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2012.

[14] Wu Changzi,Song Min,Jin Baosheng,et al. Effect of biomass addition on the surface and adsorption characterization of carbon-based adsorbents from sewage sludge[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25 (2): 405-412.

[15] 黄利华. 剩余污泥制备活性炭及其应用研究[J]. 环境工程学报,2008,2(11):1 555-1 559.

[16] 李 刚,李伟光,王广智,等. 污泥基活性炭的制备、表征及其应用[J]. 环境工程,2012,30(S2):489-493.

[17] 黄学敏,苏 欣,杨 全. 污泥活性炭固定床吸附甲苯[J]. 环境工程学报,2013,7(3):1 085-1 090.

[18] 牛志睿,刘 羽,李大海,等. 响应面法优化制备污泥基活性炭[J]. 环境科学学报,2014,34(12):3 022-3 029.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0129-04

海红果酒多糖的结构鉴定及降血糖活性验证

花俊丽, 杨 辉, 杜 丁, 冯丽琴

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:海红果酒经过浓缩、超滤、醇沉,离心得到海红果酒粗多糖,依次用 AB-8 大孔树脂吸附法、流水透析法和 Sephadex-20 葡聚糖凝胶层析法对粗多糖进一步纯化得到精制多糖,并对其结构进行了初步研究,同时还验证了海红果酒多糖的降血糖活性. 结果表明:海红果酒多糖的相对分子质量为 3.3×10^5 Da,由鼠李糖、甘露糖、阿拉伯糖、葡萄糖及葡萄糖醛酸 5 种单糖组成;经红外检测证实具有多糖的特征吸收峰;海红果酒多糖具有一定的降血糖活性,且精制多糖的降血糖活性优于粗多糖.

关键词:海红果酒; 多糖; 分离纯化; 结构分析 ;降血糖活性

中图分类号:TS262.7 **文献标志码:** A

Structure and hypoglycemic activity characterization of polysaccharide from Malus micromalus Makino wine

HUA Jun-li, YANG Hui, DU Ding, FENG Li-qin

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

Abstract:A water-soluble polysaccharide from Malus micromalus Makino wine was obtained by successive purification using Macro porous resin AB-8 and Sephadex LH-20 gel-filtration chromatography. The structural characterization of the purified polysaccharide fraction was evaluated in this paper. The result showed that polysaccharide of Malus micromalus Makino wine was a homogeneous heteropolysaccharide including rhamnose, mannose, glucose, arabinose and glucuronic acid, with an average molecular weight of 3.3×10^5 Da. Characterization of polysaccharide by FT-IR analysis showed the typical absorption of polysaccharide. And polysaccharide can significantly reduce blood glucose levels, and has potential use an anti-diabetic agent.

Key words: Malus micromalus Makino wine; polysaccharide; separation and purification; structural analysis; hypoglycemic activity

* 收稿日期:2016-03-16

基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2014SJ-06-02)

作者简介:花俊丽(1979—),女,陕西华阴人,在读博士研究生,研究方向:生物大分子的分离提取

0 引言

多糖,是一类由大量单糖通过有支链或无支链的糖苷键链接起来的碳水化合物^[1],具有贮存能量、结构支撑、抗氧化、抗炎、抗癌等生物效能^[2]。近年来,植物多糖的调节免疫功能、抗衰老、抗肿瘤、抗病毒、降血糖等功效也越来越受到人们的重视。

海红果是我国稀有的果树资源,果实成熟后为鲜红色,肉脆多汁,酸甜爽口,营养丰富,含人体必需氨基酸和多种矿物质元素。中药大辞典记载^[3]:“海红,为蔷薇科苹果属西府海棠的果实;味酸、甘、平,无毒;功能主治:涩肠止痢,主治泄泻,痢疾”。常食能健胃消食,去腥除腻,解除疲劳,软化血管,醒脑提神,同时还具有通宣肺气、止咳化痰、和胃健脾,美容养颜等功效^[4]。此外,海红果是一种耐旱、抗寒、耐薄、病虫害少,管理简便的高产水果,无论是在沙地、硬黄土、山坡,还是丘陵地带,海红果均能正常生长,所以在水土流失严重的贫困山区,仅靠天然降水,无需人工灌溉,海红果也可以获得高产,具有重要的生态和经济双重效益^[5,6]。

目前,对海红果的提取工艺^[7-9]、化学成分^[10,11],以及药用价值^[12-14]的研究取得了一定的成果,但对于海红果酒的研究报道却仅限于酿造工艺^[15,16]。本研究对海红果酒多糖的结构进行初步鉴定,并验证了其降血糖功能,以期在海红果酒的进一步研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料与仪器

1.1.1 主要原料

海红果酒,陕西省府谷县聚金邦农产品开发有限公司;AB-8 树脂、Sephadex-2,Pharmacia 公司;四氧嘧啶、葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、甘露糖、鼠李糖、半乳糖、葡萄糖醛酸,美国 Sigma 公司;盐酸苯乙双胍、尿糖试纸,购于医药超市;三氯甲烷、正丁醇、无水乙醇、95%乙醇、丙酮、溴化钾,均为分析纯。

1.1.2 主要仪器

紫外分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;高效凝胶渗透色谱仪,美国 Agilent 公司;Beckman P/ACETM MDQ 高效毛细管电泳仪,美国 Beckman 公司;FT-IR8400 傅里叶变换红外光谱仪(配有 DTGS/KBr 检测器),德国 Bruker 公

司;BS-300 全自动生化分析仪,深圳迈瑞公司。

1.2 试验动物

选择 4 周龄昆明种雄性小鼠(由第四军医大学动物研究中心提供)作为试验动物,体重 25 ± 2 g,在陕西中医学院标准动物房饲养,饲以第四军医大学试验动物中心提供的专用饲料。

1.3 实验方法

1.3.1 海红果酒多糖纯品的制备

海红果酒 1 000 mL,经旋转蒸发浓缩至 200 mL,采用超滤膜过滤除去蛋白质和核酸等生物大分子,采用透析袋透析 48 h,浓缩,加入 95%沉淀(乙醇浓度达到 80%),4℃静置 48 h,离心分离。离心所得沉淀依次用无水乙醇、丙酮和正丁醇分别洗涤 3 次,真空干燥至恒重,可得浅褐色多糖粗品。

将多糖粗品用去离子水重新溶解,过 AB-8 大孔树脂层析柱(2.6 cm×45.7 cm),蒸馏水洗脱,浓缩洗脱液,流水透析 48 h,再经过 Sephadex-20 葡聚糖凝胶柱(2.6 cm×45.7 cm)纯化,蒸馏水洗脱,真空冷冻即得无味洁白的粉末状海红果酒多糖纯品。

1.3.2 海红果酒多糖的相对分子质量的测定

海红果酒多糖的相对分子量采用高效凝胶渗透色谱仪法测定^[17](HPGPC)。HPGPC 设备配有 Agilent1100 检测系统和 G4000SW 的凝胶色谱柱(7.8 mm×300 mm)。流动相用 0.5%的 NaNO_3 ,流速为 0.6 mL/min。

1.3.3 海红果酒多糖的单糖组成

海红果酒多糖的单糖组成采用高效毛细管电泳确定^[18]。

(1)单糖标准品的 α -萘胺衍生化

衍生试剂的配制:称取 α -萘胺 143.2 mg 和 NaBH_3CN 35 mg,溶于 450 μL 无水甲醇中,再加入 41 μL 冰乙酸,置于冰箱中待用。

单糖的 α -萘胺衍生:用超纯水配成浓度为 20 mg/mL 的各种单糖标准溶液,各取 200 μL ,加入 40 μL 衍生试剂置于安瓿管中封管,80℃恒温 2 h 衍生化。然后各加入三氯甲烷和重蒸水各 1 mL,反复离心萃取 3 次,取上层水相过滤后,冷藏备用。

(2)海红果酒多糖水解样品的制备

取海红果酒精制多糖 20 mg,加入 1 mol/L H_2SO_4 1 mg,封管 100℃恒温水解 8 h,冷却后用碳酸钡完全中和,静置过夜,过滤取 200 μL ,依照单糖的衍生方法衍生化。

(3)单糖及海红果酒多糖的测定

将衍生化的标准品及海红果酒精制多糖试液经孔径 0.45 μm 的微滤膜过滤后,进行毛细管电泳,根据各吸收峰的峰面积计算单糖组成的相对比例.

1.3.4 海红果酒多糖的紫外光谱分析

称取海红果酒精制多糖 1 mg,配制成 0.1 mg/mL 的溶液,以蒸馏水为对照,在 190~700 nm 范围内进行紫外光谱扫描,观察吸收峰.

1.3.5 海红果酒多糖的红外光谱分析

称取海红果酒精制多糖 1 mg,与 100 mg 的 KBr 混匀研磨后压片,采用红外光谱仪扫描分析,波长范围为 4 000~400 cm⁻¹,初步确定多糖的结构.

1.3.6 海红果酒多糖降血糖活性的验证^[19]

(1)空白对照小组

将小鼠严格禁食 24 h,用尿糖试纸测尿糖,取尿糖呈阴性的小鼠 20 只作为正常小鼠对照组.

(2)高血糖小鼠模型的建立

将小鼠严格禁食 24 h,尾静脉注射剂量为 200 mg/kg mb 的四氧嘧啶,72 h 后,用尿糖试纸预测空腹尿糖,选取尿糖呈阳性+++的小鼠 80 只,随机分为 4 组,分别为阳性对照组,西药对照组、粗多糖对照组和纯多糖对照组,断尾取血用 BS-300 全自动生化分析仪测定血糖值.

(3)多糖降血糖试验

正常小鼠组:以 0.2 mL/10 g mb 的生理盐水灌胃;阳性对照组:以 0.2 mL/10 g mb 的生理盐水灌胃;西药对照组:以 200 mg/kg mb 的盐酸苯乙双胍水溶液灌胃;粗多糖对照组:以 200 mg/kg mb 的粗多糖水溶液灌胃;纯多糖对照组:以 200 mg/kg mb 的精制多糖水溶液灌胃.持续给药 14 d,禁食 12 h 后,摘眼球取血,测血糖值.

2 结果与讨论

2.1 海红果酒多糖的相对分子质量的测定

从图 1 所示,海红果酒多糖在大约 17 min 时有一个吸收峰,表明海红果酒多糖是一种均质的多糖.海红果酒多糖的平均相对分子质量为 3.3 × 10⁵ Da.

2.2 海红果酒多糖的单糖组成分析

图 2(a)为鼠李糖、木糖、甘露糖、葡萄糖、阿拉伯糖、半乳糖及葡萄糖醛酸标准品的高效毛细管电

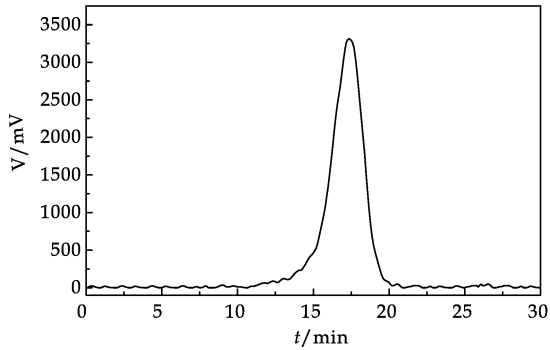
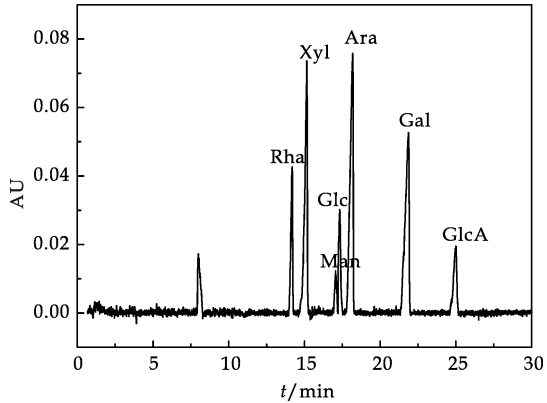
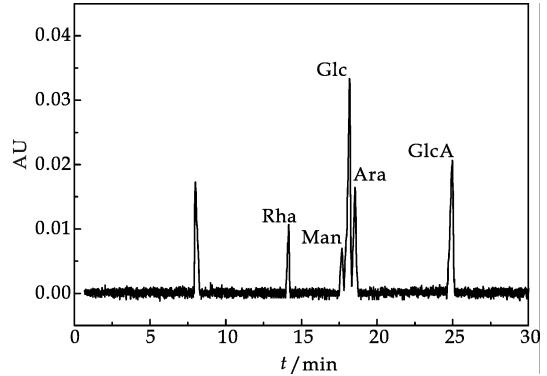


图 1 海红果酒多糖的高效凝胶渗透色谱图

泳图.从图 2(b)可看出,海红果酒多糖由鼠李糖、甘露糖、阿拉伯糖、葡萄糖及葡萄糖醛酸 5 种单糖组成.其中以葡萄糖和葡萄糖醛酸的含量较多,甘露糖的含量较少.根据峰面积计算出海红果酒多糖的组成比例为:Rha : Man : Glc : Ara : GluA=1.4 : 1.0 : 3.5 : 2.2 : 2.7.



(a)单糖标准品毛细管电泳图



(b)海红果酒多糖的毛细管电泳图

图 2 高效毛细管电泳图谱

2.3 海红果酒多糖的紫外光谱分析

由图 3 可知,在 200 nm 处海红果酒多糖有吸收峰,此处为多糖的特征吸收峰;在 260~280 nm 处没有出现吸收峰,表明不含核酸和蛋白质生物大分子.

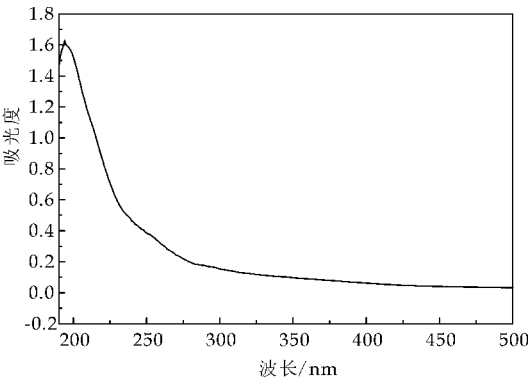


图 3 海红果酒多糖的紫外光谱图

2.4 海红果酒多糖红外光谱测定

如图 4 所示,红外光谱在 3 410 cm^{-1} 处有吸收峰,说明有糖类存在的 O—H 伸缩振动;2 935 cm^{-1} 处的吸收峰表明,含有多糖类 C—H₂ 和 C—H 的非对称伸缩振动;1 743 cm^{-1} 和 1 610 cm^{-1} 两处的吸收峰表明 C=O 和 COO—^[20] 的非对称伸缩振动;1 743 cm^{-1} 、1 610 cm^{-1} 和 1 428 cm^{-1} 处的三个吸收峰表明了 MWPS 含有糖醛酸;1 428 cm^{-1} 和 1 240 cm^{-1} 处的吸收峰也表明海红果酒多糖含有 C—H 键;此外,1 092 cm^{-1} 和 1 022 cm^{-1} 处的吸收峰说明 MWPS 存在 C—O—H 键以及 C—O—C 糖苷键;400~905 cm^{-1} 处的吸收峰表明了海红果酒多糖具有吡喃糖环的骨架结构^[21];而

在 890~900 cm^{-1} 处的吸收峰则表明 MWPS 具有 β -D-吡喃糖苷键(C₁—H)的构型。

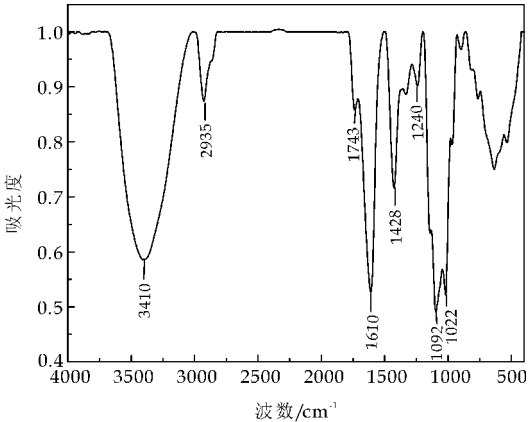


图 4 海红果酒多糖的红外光谱图

2.5 海红果酒多糖的降血糖试验验证

注射四氧嘧啶成功建模的小鼠体重明显降低,较正常组小鼠消瘦,且被毛杂乱,毛色暗淡,出现多饮、多食、多尿以及掉毛现象。在灌胃初期,各试验小组的小鼠体重仍出现下降趋势,从给药第 5 天起,各试验小组与阳性对照组相比,摄食量、饮水量明显降低,小鼠的体重也趋于稳定,试验结束时,体重有所回升。其中纯多糖对照组小鼠的平均体重高于粗多糖对照组,精神状态也优于粗多糖组。测得各组小鼠的血糖值、体重和饮食量的对照数据见表 1 所示。

表 1 各试验小组小鼠血糖值、体重和饮食量的对照

试验组	血糖值/(mmol/L)		体 重/g		进食量/(g/d)		饮水量/(mL/d)	
	初始值	最终值	初始值	最终值	初始值	最终值	初始值	最终值
正常组	5.9±0.4	6.2±0.7	25.1±1.8	36.7±2.8	4.8±0.5	5.1±0.8	5.0±0.6	5.2±1.8
阳性组	39.2±2.8	41.3±2.6	24.9±1.9	25.6±2.1	5.0±0.6	9.1±1.2	5.2±0.8	27.5±1.1
西药组	40.1±2.7	14.8±1.7	25.2±1.7	33.2±2.4	4.8±0.5	6.8±0.7	5.1±0.5	22.6±2.1
粗多糖组	39.8±2.4	18.1±1.4	25.0±2.0	29.3±2.2	4.8±0.9	7.3±0.6	5.1±0.6	19.8±1.9
纯多糖组	40.3±2.1	15.3±0.9	24.8±1.6	33.3±2.1	4.9±0.6	6.6±0.8	5.0±0.6	18.8±2.2

3 结论

海红果酒经浓缩、超滤、醇沉、AB-8 大孔树脂吸附、流水透析及葡聚糖凝胶纯化可得到纯度较高的多糖;经过 α -萘胺衍生化,利用高效毛细管电泳可测定海红果多糖的单糖组分,此方法简单易操作,且需要样品量少;经紫外光谱和 FT-IR 扫描,可初步断定海红果多糖具有典型的多糖特征;海红果酒多糖可以明显改善糖尿病小鼠多饮、多食,以及消瘦的症状,经过灌胃海红果多糖的糖尿病小鼠明显比阳性对照组的小鼠精神活跃,且精制海红果酒多糖的降血糖功能优于粗多糖。

参考文献

[1] Zong A,Cao H,Wang F. Anticancer polysaccharides from natural resources:A review of recent research[J]. Carbohydrate Polymers,2012,90(4):1 395-1 410.

[2] Hu Dj,Cheong Kl,Zhao J,et al. Chromatography in characterization of polysaccharides from medicinal plants and fungi[J]. Journal of Separation Science,2013,36(2):1-19.

[3] 南京中医药大学. 中药大辞典(下册)[M]. 上海:上海科学技术出版社,2006.

[4] 赵 亮. 海红果的药用价值初步研究[D]. 太原:山西医科大学,2006.

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0133-04

富硒茶多糖的分离纯化及抗氧化性研究

冯丽琴, 杨芙莲, 董文宾

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:经过超滤、大孔树脂吸附柱、聚酰胺层析柱以及透析纯化了茶多糖,并采用紫外光谱扫描和红外光谱扫描初步鉴定茶多糖的结构,同时对茶多糖的抗氧化性能进行了研究.结果表明:纯化后的茶多糖含量由 27.67% 增加到 81.86%;UV 检测显示茶多糖在 260~280 nm 处有明显的吸收,表明茶多糖是一种糖蛋白;红外检测证实茶多糖具有多糖的特征吸收峰;茶多糖对 DPPH 自由基、超氧阴离子自由基和羟基自由基存在一定的清除作用,并且它的清除能力与浓度在一定范围内存在一定的量效关系,表明茶多糖具有较好的抗氧化能力,且纯品的抗氧化性比粗品的效果好.

关键词:茶多糖;纯化;结构;抗氧化

中图分类号:TS218 **文献标志码:**A

Purification and antioxidant activities of polysaccharides from selenium enriched tea

FENG Li-qin, YANG Fu-lian, DONG Wen-bin

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

Abstract: Tea polysaccharides were purified by ultrafiltration, macroporous resin adsorption column, polyamide column chromatography and dialysis. The structure of polysaccharide was preliminary analysed with UV and IR spectrum. The antioxidant properties of tea polysaccharides were studied. The result showed that the purity of tea polysaccharide increased from 27.67% to 81.86% after purification. Tea polysaccharide has a significant absorption peak in the wavelength of 260 ~ 280 nm, which indicates that tea polysaccharide was a kind of glycoprotein. Characterization of tea polysaccharide by FT-IR analysis showed the typical absorption of polysaccharide. The antioxidant experiments showed that the DPPH radical, the superoxide anion free radical and hydroxyl free radical could be eliminated by tea polysaccharide. In a certain range, there was a certain effect relationship between the concentration and the scavenging ability.

Key words: tea polysaccharide; purification; structure; anti-oxidation

* 收稿日期:2016-05-02
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013KTZB02-01-04);西安市技术转移促进工程项目(CXY1434-3);陕西省教育厅产业化培育计划项目(14JF002)
作者简介:冯丽琴(1991—),女,江西鹰潭人,在读硕士研究生,研究方向:食品新材料制备与分析检测技术

0 引言

紫阳富硒茶产于陕西省紫阳县天然富硒区,是当今世界上首个通过科学鉴定,具有独特保健功效的优质绿茶。除了具备普通茶叶的功能性成分外,富硒茶最显著的特点就是富含硒元素,是一种补硒佳品^[1]。

茶多糖是一类与蛋白结合在一起的酸性糖蛋白^[2]。茶多糖的蛋白部分含约 20 种常见的氨基酸;糖的部分主要由阿拉伯糖、木糖、岩藻糖、葡萄糖、半乳糖等单糖组成;与多糖结合的矿质元素主要有镁、铁、锰以及少量的微量元素,如稀土元素。茶多糖具有提高免疫力、降血脂、降血糖、抗辐射、抗凝血,抗血栓等功效^[3,4]。

茶多糖是一种重要的生物活性物质^[5],本实验主要研究了茶多糖的抗氧化活性,为富硒茶的研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

富硒茶,陕西省安康市紫阳县盘龙天然富硒绿茶有限公司;AB-8 大孔树脂、聚酰胺,Pharmacia 公司;葡萄糖标准品,美国 Sigma 公司。

三氯甲烷、无水乙醇、95%乙醇、VC、1,1-二苯基-2-苦基肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)、铁氰化钾 $[K_3Fe(CN)_6]$ 、三氯乙酸(TCA)、邻苯三酚、盐酸、水杨酸,均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

紫外分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;超滤机,上海新拓分析仪器科技有限公司;真空旋转蒸发仪,西安安泰仪器科技有限公司;超声波清洗机,郑州长城科工贸有限公司;傅立叶红外光谱分析仪,德国布鲁克 Bruker 公司。

1.3 方法

1.3.1 富硒茶多糖的制备

以水为溶剂,采用超声波辅助法提取,过滤取滤液,减压浓缩,加乙醇使乙醇含量达到 80%,4℃静置 48 h,离心,所得即为粗多糖。将粗茶多糖溶于去离子水,过孔径为 50KD 超滤膜除去蛋白质和核酸等生物大分子,上 AB-8 大孔树脂层析柱,以去离子水为洗脱液洗脱。大孔树脂洗脱液浓缩过聚酰胺层析柱,去离子水洗脱,浓缩洗脱液,加 95%乙醇使其含量分别达到 80%,4℃静置 48 h,离心取沉淀,将沉淀依次用无水乙醇、丙酮和正丁醇分

别洗涤 3 次,然后用透析袋透析 48 h,真空冷冻干燥,即得茶多糖样品。

1.3.2 茶多糖紫外光谱分析

称取多糖样品 10 mg,置于 100 mL 容量瓶,加双蒸水溶解并稀释至刻度,摇匀,在 190~700 nm 波长区间进行扫描^[6]。

1.3.3 茶多糖红外光谱分析

称取茶多糖样品 1 mg,与 100 mg 的 KBr 混匀研磨后压片,采用红外光谱仪扫描分析,波长范围为 4 000~400 cm^{-1} ,初步确定多糖的结构^[7]。

1.3.4 富硒茶多糖体外抗氧化性分析

(1) DPPH 自由基清除率的测定

将茶多糖样品分别配制成 0.2、0.4、0.8、1.0 和 2.0 mg/mL 的浓度,每个待测样品溶液均与 0.01 mmol/L 的 DPPH 溶液混匀,室温下反应 30 min 后,在 517 nm 波长下测定其吸光度,用同体积的无水甲醇代替样品溶液作为空白对照,采用 VC 作为阳性对照^[8]。按公式(1)计算其清除率:

$$\text{清除率}(\%) = (1 - A_1/A_2) \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: A_1 —待测样品溶液吸光值; A_2 —空白对照溶液吸光值。

每个试验重复 3 次,结果取平均值。

(2) 超氧阴离子自由基清除率的测定^[9]

将茶多糖样品分别配制成 0.2、0.4、0.8、1.0 和 2.0 mg/mL 的浓度,依次加入 1 mL 0.078 mol/LNBT,1 mL 0.468 mol/L NaOH,最后加入 0.4 mL 的 0.06 mol/L PMS 溶液,室温摇匀,后静置 5 min,于 560 nm 波长处测定吸光度。用蒸馏水作阴性对照,VC 作阳性对照。按公式(1)计算其清除率。

(3) 羟自由基清除作用的测定^[10]

将茶多糖样品分别配制成 0.2、0.4、0.8、1.0 和 2.0 mg/mL 的浓度于试管中,依次加入 1.5 mL 反应液[含 0.1 mmol/L EDTA、0.1 mmol/L $FeCl_3$ 和 2.8 mmol/L DR 的磷酸盐缓冲液(pH7.4)],0.35 mL H_2O_2 (20 mmol/L),37℃恒温水浴作用 40 min 后,终止反应,于 532 nm 波长处测定吸光度,蒸馏水为阴性对照,VC 为阳性对照,按公式(1)计算其清除率。

2 结果与讨论

2.1 富硒茶多糖的讨论

取 10 g 富硒茶叶,料液比 1:35,超声波功率 200 W,提取温度 70℃,提取时间 35 min 的条件下得到粗茶多糖 2.413 g,得率为 24.13%,含量为

27.67%。经超滤膜、AB-8 大孔树脂、聚酰胺、透析后的茶多糖纯度可达到 81.86%。

2.2 紫外光谱分析

紫外光谱分析结果如图 1 所示。在 200 nm 左右多糖样品有明显的吸收,此处为多糖的特征吸收峰。在 260~280 nm 处,样品有明显的吸收峰,表明样品含蛋白质,所以此多糖样品含糖蛋白。

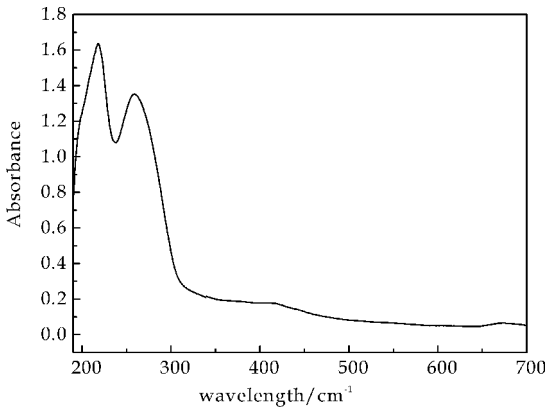


图 1 茶多糖的紫外光谱

2.3 红外光谱分析

红外光谱分析结果如图 2 所示。茶多糖具有典型的多糖吸收峰 $3\,403\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,926\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,642\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,321\text{ cm}^{-1}$ [11]。其中, $3\,403\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要是由多糖的配糖体羟基缔合引起的伸缩振动,由于羟基形成氢键缔合后, O—H 键拉长,偶极距增大,所以在 $3\,403\text{ cm}^{-1}$ 处表现强而宽的峰; $2\,926\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收是由碳键的伸缩振动引起的,强度相对较弱; $1\,415\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰位 C—H 弯曲振动, $1\,321\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰表示 —COOH 中的 O—H 变角振动和 C—O—C 的非对称; $1\,114\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为分子中 C—O 键的伸缩振动,是碳氧键伸缩振动的特征, 799 cm^{-1} 处的吸收峰表明,茶多糖具有吡喃糖环的骨架结构。

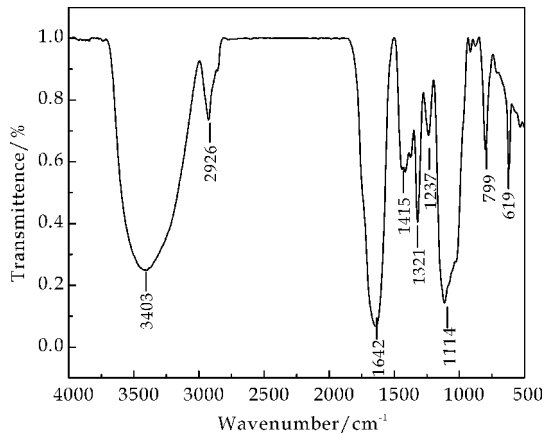


图 2 茶多糖粗多糖的红外光谱

2.4 抗氧化性的测定

2.4.1 DPPH 自由基清除率的测定

DPPH 自由基是一种很稳定的以氮为中心的自由基,其孤对电子在 517 nm 波长附近有强吸收,当有自由基清除剂存在时,孤对电子被配对,吸收消失或减弱。因此通过测定吸收减弱的程度,来评价抗氧化剂的抗氧化活性 [12]。如图 3 所示,茶多糖有显著的清除 DPPH 自由基的能力,且随着质量浓度的升高其清除能力增强。茶多糖样品浓度为 2.0 mg/mL 时,粗品的清除率为 22.89%,纯品的清除率为 27.21%。

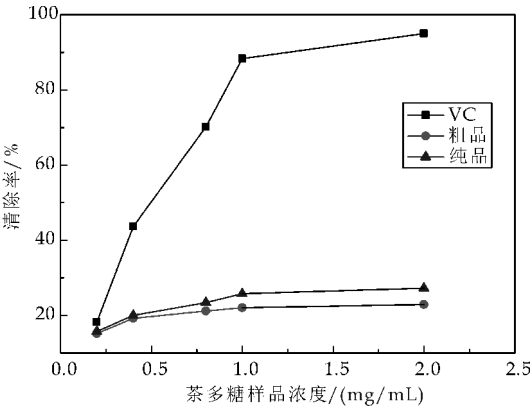


图 3 茶多糖样品对 DPPH 的清除能力

2.4.2 超氧阴离子清除能力的测定

由超氧阴离子自由基分解而成的单线态氧和羟自由基具有使 DNA 的单股链断裂的功能 [13,14]。由图 4 可知,茶多糖对超氧阴离子自由基有很好的清除作用,在茶多糖样品浓度为 2.0 mg/mL 时,粗品的清除率为 36.01%,纯品的清除率为 41.35%。

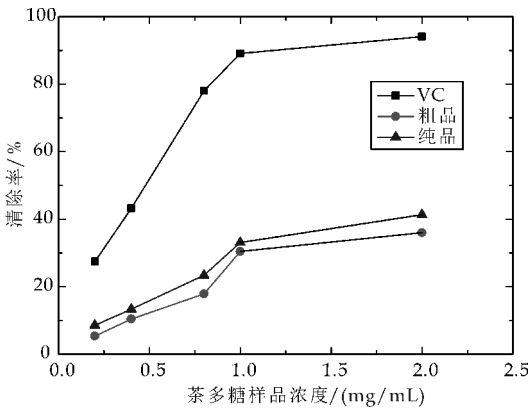


图 4 茶多糖样品对超氧阴离子的清除能力

2.4.3 羟基自由基的清除能力测定

羟基自由基具有超强的氧化能力 [15],因此对羟自由基清除率的检测也是抗氧化剂抗氧化活性的指标之一 [16]。由图 5 可知,茶多糖对羟自由基有

很好清除作用,并且随着质量浓度和纯度增强,清除能力增强.在茶多糖样品浓度为 2.0 mg/mL 时,粗品的清除率为 25.22%,纯品的清除率为 28.73%.

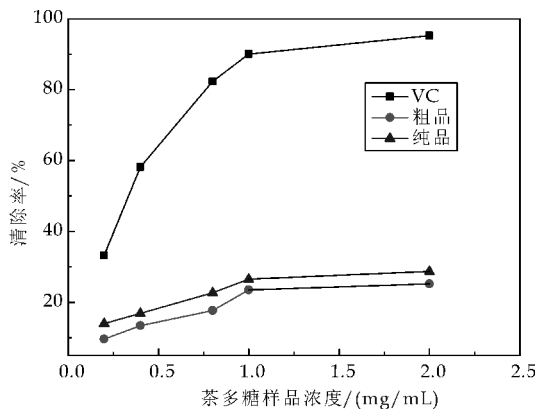


图 5 茶多糖样品对羟基自由基的清除能力

3 结论

以富硒茶为原料,水为溶剂,超声波辅助法提取茶多糖,粗品经超滤膜、AB-8 大孔树脂吸附、聚酰胺及透析处理可得到纯度较高的多糖.从紫外光谱分析,茶多糖样品含有蛋白质,为糖蛋白.红外光谱显示茶多糖具有明显的糖环特征吸收峰,表明茶多糖结构中存在 $-OH$, $C=O$, $C-O-C$ 等官能团,并具有吡喃糖环的骨架结构.抗氧化性实验表明,紫阳富硒茶多糖具有一定的抗氧化能力,且在一定范围内抗氧化能力与浓度有一定的量效关系.

参考文献

[1] 李永菊.浅谈富硒茶的保健作用[J].茶叶通报,2009,31(1):18-20.

[2] 易凤英,刘素纯,李佳莲.茶多糖的提取方法及生理功能研究[J].安徽农业科学,2010,38(6):2 911-2 913.

[3] 谢明勇,聂少平.茶叶多糖的研究进展[J].食品与生物技术学报,2006,25(2):107-115.

[4] 张跃林,朱纯玉.紫阳富硒茶对糖尿病模型大鼠血糖作用的影响[J].当代医学,2009,15(28):155.

[5] 陈朝银,叶燕.普洱茶多糖的提取工艺及抗氧化活性研究[J].食品研究与开发,2008,29(4):13-16.

[6] 金征宇,顾正彪.碳水化合物-原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2008:108-284.

[7] 闫景坤.抗氧化新型冬虫夏草胞外多糖的制备、结构与溶液特征研究[D].深圳:华南理工大学,2010.

[8] Caradador Martinez A, Loarca Pina G, Oomal B D. Antioxidant activity in common beans (*phaseolus vulgaris* L.)[J]. J Agri & Food Chem, 2002,50(24):6 975-6 980.

[9] 孟繁磊,张敏.刺五加多糖的提取及其抗氧化性[J].吉林大学学报,2005,45(3):683-686.

[10] Nagal T, Myoda T, Nagashima T. Antioxidative activities of water extract and ethanol extract from field horsetail (*tsukushi*) *equisetum arvense* L.[J]. Food Chemistry, 2005,91(3):389-394.

[11] 朱彩萍,张民,张声华.枸杞多糖的组成及结构分析[J].中草药,2006,37(6):872-874.

[12] Siddhuraju P, Becker K. The antioxidant and free radical scavenging activities of processed cowpea (*vigna unguiculata* (L.) walp) seed extracts[J]. Food Chemistry, 2007,101(1): 10-19.

[13] Baydar N G, Ozkan G, Yasar S. Evaluation of the antiradical and antioxidant potential of grape extracts[J]. Food Control, 2007,18:1 131-1 136.

[14] 罗祖友,严奉伟,薛照辉,等.藤茶多糖的抗氧化作用研究[J].食品科学,2004,25(11):291-294.

[15] 全吉淑,尹学哲,金泽武道.茶多糖抗氧化作用的研究[J].中药材,2007,30(9):1 116-1 118.

[16] 何传波,汤风霞.微波辅助提取铁观音茶多糖及其抗氧化活性研究[J].集美大学学报,2009,14(3):251-255.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0137-05

吲哚衍生物的 3D-QSAR 研究和分子设计

仝建波, 占 培, 李凌霄, 吴英纪, 李康南

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 Topomer CoMFA 方法对 52 个吲哚衍生物进行了三维定量构效关系研究,建立 3D-QSAR 模型,所得优化模型的非交叉验证相关系数、交叉验证相关系数以及外部验证的复相关系数分别为 0.996、0.651 和 0.764,结果表明该模型具有良好的稳定性和预测能力。Topomer CoMFA 模型等势面图提供的立体场和静电场可视化图像,直观地揭示了这一系列化合物中不同的取代基结构对其生物活性的影响,运用这些信息进行分子设计,在理论上获得了一些具有较高活性新的吲哚衍生物抗艾滋病药物,该 QSAR 的研究结果可为实验工作者合成新药提供理论参考。

关键词:三维定量构效关系; 易位体比较分子场; 分子设计; 吲哚衍生物

中图分类号:O6-04

文献标志码:A

3D-QSAR and molecular design of indole derivatives

TONG Jian-bo, ZHAN Pei, LI Ling-xiao, WU Ying-ji, LI Kang-nan

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

Abstract: Topomer CoMFA was used to build the 3D-QSAR model of 52 indole derivatives in this paper. Three-dimensional quantitative structure-activity relationship model were built by Topomer CoMFA. The coefficient of cross validation, the coefficient of non-cross validation and external validation were 0.651, 0.996 and 0.764. The result showed that this model had good stability and predictive ability. Contour maps of Topomer CoMFA model provide visual field of electrostatic and steric field, it reveal that structure of compounds of different substituent have effected on its biological activity. Based on the above informations, three new molecules of indole derivatives with higher activity have been theoretically designed, the QSAR results can offer atheoretical reference for the pharmaceutical synthesis.

Key words: three-quantitative structure-activity relationship; Topomer CoMFA; molecular design; indole derivatives

* 收稿日期:2016-04-01

基金项目:国家自然科学基金项目(21475081); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2015JM2057); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:仝建波(1975—),男,山西怀仁人,副教授,博士,研究方向:计算机辅助药物设计

0 引言

获得性免疫缺陷综合症 (Acquired Immune Deficiency Syndrome, AIDS), 即艾滋病病毒, 是造成人类免疫缺陷病毒 (Human Immunodeficiency Virus HIV) 的一种致命疾病, HIV (分为 HIV-1 和 HIV-2 型) 属逆转录病毒的一种, 通过破坏人体的 T 淋巴细胞 (CD4)、感染单核细胞和巨噬细胞, 然后经过吸附、融合过程进入宿主细胞, 进而阻断细胞免疫和体液免疫过程, 可导致机体免疫功能部分或全部丧失, 继而发生机会性感染肿瘤等^[1].

HIV 的药物目前有逆转录酶抑制剂、蛋白酶抑制剂、整合酶抑制剂和进入抑制剂 4 种^[2]. 前 3 种不仅仅容易诱导 HIV 耐药性突变, 而且对人体有较大的毒副作用, 导致艾滋病患者无法持续性的接受抗 HIV 的药物治疗^[3]. HIV 进入抑制剂对前三种药物缺陷有进一步改善, 目前有两种药物 Enfuvirtide 和 Maraviroc 已经上市, 此外, Veazey 等人发现 HIV 进入抑制剂还可以作为杀微生物剂 (Microbicides), 为艾滋病的预防提供一项疫苗以外的选择^[4]. 吡啶衍生物作为一种进入抑制剂, 是一种典型的抗艾滋病药物. 进入抑制剂是作用在 HIV 感染的早期阶段, 能够阻止 HIV 与靶细胞的融合, 被认为在艾滋病的防治上具有更好的应用前景^[5]. 因此, 开发新的阻止病毒进入的抗 HIV 药物已经成为目前抗艾滋病药物研究的热点.

定量构效关系 (Quantitative Structure Activity Relationship, QSAR) 是基于配体的计算机辅助药物设计的主要方法之一, 具有代表性的方法有 CoMFA^[6] 与 CoMSIA^[7]. 本实验采用的是第二代 CoMFA 方法——Topomer CoMFA^[8,9] 对 52 种吡啶衍生物进行了 3D-QSAR 研究. 通过分析系列化合物 Topomer CoMFA 模型静电场和立体场的分布特征, 可获得受体生物活性的结构调控因素, 从而进行分子设计, 提出一些可能具有较高抗艾滋病活性的新的吡啶衍生物, 为实验工作者合成该系列新药物提供理论参考.

1 研究方法与步骤

1.1 易位体比较分子场

Topomer CoMFA 是 CoMFA 与 Topomer 的联合技术, 能够在短时间内准确、快速构建 3D-QSAR 模型. 采用 Topomer 技术将整个配体分子切割成两个或两个以上的小片段, 所切割形成的小片段会自动生成三维构象的碎片, 碎片根据一定的经验规则进行调整, 生成 Topomer 模型^[10]. 计算每个分子片段周围的立体场和静电场参数, 作为自

变量, 以 EC₅₀ 的负对数 (pEC₅₀)^[11] 为建模响应值, 用偏最小二乘回归分析方法^[12] 寻找这些三维结构的特征信息与化合物活性的联系, 实现模型拟合.

1.2 数据来源和分子结构构建

本文所选择具有确定活性的 52 个吡啶衍生物样本来源于文献^[13] (如表 1 所示) 作为研究对象, 其化学结构如图 1 和表 1 所示, 活性标度为 pEC₅₀ (−logEC₅₀).

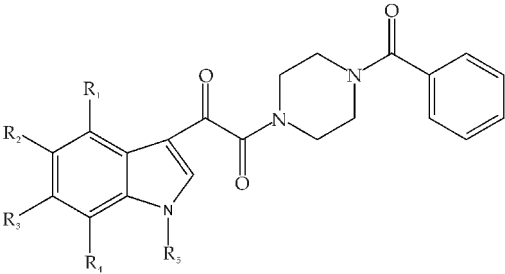


图 1 52 个吡啶衍生物的分子结构示意图

从文献中随机选取 41 个化合物作为训练集 (training set) 用来建立模型, 其余 11 个分子作为测试集 (test set) 用来验证模型的外部预测能力. 利用 SYBYL 2.0-X 软件包中的 Sketch Molecule 模块绘制出化合物的结构, 52 个吡啶衍生物采用最陡梯度下降法对所有的化合物进行能量优化, 得到其最低能量构象. 优化过程中采用 Tripos 力场^[14]、powell 能量梯度和加载 Gasteiger-Huckel 电荷, 迭代系数设置为 2 000 次, 能量收敛限定设为 0.5 kcal/mol, 并将 RMS (均方根) 设为 0.005, 其余参数采用 SYBYL2.0-X 的默认值.

表 1 化合物的结构

No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
1	H	H	H	H	H
2 *	F	H	H	H	H
3	Cl	H	H	H	H
4	Br	H	H	H	H
5	NO ₂	H	H	H	H
6	OCOCH ₃	H	H	H	H
7	OH	H	H	H	H
8 *	OCH ₃	H	H	H	H
9	OCH ₂ CH ₃	H	H	H	H
10 *	H	F	H	H	H
11	H	Cl	H	H	H
12	H	Br	H	H	H
13	H	CH ₃	H	H	H
14	H	OCH ₃	H	H	H
15	H	NO ₂	H	H	H
16	H	CN	H	H	H
17	H	OCOCH ₃	H	H	H
18 *	H	H	F	H	H
19	H	H	Cl	H	H
20 *	H	H	OCH ₃	H	H
21	H	H	H	F	H
22	H	H	H	Cl	H
23 *	H	H	H	Br	H
24	H	H	H	CH ₃	H
25	H	H	H	CH ₃ CH ₂	H
26 *	H	H	H	OCH ₃	H
27	H	H	H	OCH ₂ CH ₃	H
28	H	H	H	OC ₄ H ₉	H

续表 1

29	H	H	H	CN	H
30	F	Br	F	H	H
31	H	Cl	Cl	H	H
32	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H
33	H	F	H	Br	H
34	F	H	H	F	H
35	OCH ₃	H	H	OCH ₃	H
36	OCH ₃	H	H	Cl	H
37 *	OCH ₃	H	H	Br	H
38	OCF ₃	H	H	Br	H
39	F	H	H	Br	H
40 *	F	H	H	CH ₃	H
41	F	H	H	OCH ₃	H
42	F	H	H	OCH ₂ CF ₃	H
43	F	H	H	CN	H
44	Br	H	H	F	H
45	F	H	F	H	H
46	F	F	F	F	H
47	H	H	H	H	CH ₃
48 *	H	H	H	H	CH ₂ CH ₃
49	H	H	H	H	(CH ₂) ₃ CH ₃
50 *	H	H	H	H	CH ₂ —CH =CH ₂
51	H	H	H	H	CH ₂ Ph
52	OCH ₃	H	H	CN	H

* 为测试集

2 结果与讨论

2.1 Topmer CoMFA 模型的统计结果及预测能力

通过 Topomer CoMFA 建立的 3D-QSAR 模型中,模型的交叉验证相关系数(q^2)和非交叉验证相关系数(r^2)分别为 0.651 和 0.996, q^2 大于 0.5, r^2 大于 0.6 并且很接近于 1,拟合标准偏差(SD)和交互验证标准偏差分别为(SD_{cv})0.15 和 0.65,统计结果表明所建 Topomer CoMFA 模型是比较理想的模型.用该模型对 11 个测试集化合物预测的复相关系数为 Q^2_{ext} 为 0.764(预测结果如表 2 所示).图 2 是训练集和测试集化合物实验值和预测值的关系图,从图 2 可以看出,所有样本均匀地分布在 45°直线附近,证明了所建模型具有很好的可靠性及预测能力.

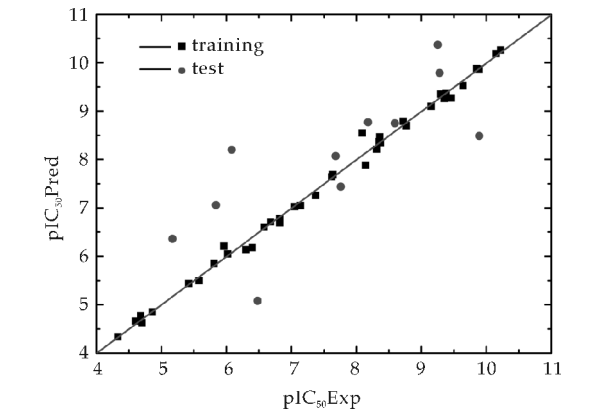


图 2 吡啶衍生物实验值与预测值的线性回归图

表 2 化合物实验活性值及预测活性值

No.	pEC ₅₀ Exp.	pEC ₅₀ Pred.	No.	pEC ₅₀ Exp.	pEC ₅₀ Pred.
1	6.82	6.69	27	9.3	9.35
2 *	8.59	8.75	28	9.85	9.88
3	8.37	8.35	29	8.31	8.21
4	8.35	8.37	30	7.64	7.69
5	6.82	6.78	31	6.3	6.14
6	4.60	4.66	32	4.33	4.34
7	4.70	4.63	33	7.14	7.05
8 *	9.28	9.79	34	9.46	9.27
9	9.35	9.26	35	9.64	9.53
10 *	6.08	8.20	36	10.15	10.19
11	6.40	6.18	37 *	9.89	8.49
12	5.96	6.21	38	7.37	7.26
13	5.81	5.85	39	9.89	9.87
14	4.68	4.77	40 *	9.25	10.37
15	5.42	5.44	41	10.22	10.26
16	3.92	4.05	42	9.15	9.10
17	6.02	6.05	43	8.72	8.79
18 *	7.68	8.07	44	8.09	8.55
19	6.68	6.71	45	9.38	9.36
20 *	6.48	5.08	46	8.77	8.70
21	8.14	7.88	47	6.58	6.60
22	8.36	8.47	48 *	5.84	7.06
23 *	7.76	7.44	49	5.58	5.50
24	7.05	7.03	50 *	5.17	6.36
25	7.62	7.64	51	4.86	4.85
26 *	8.18	8.77	52	10.22	10.26

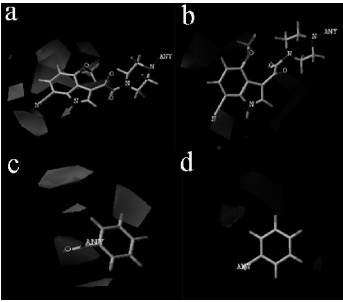
* 为测试集

2.2 3D-QSAR 分析

图 3 显示了以 52 号分子为模板的立体场和静电场的三维等势图,其中 52 号分子是生物活性最高化合物.图 3(a)、(c)分别为 Ra,Rb 的立体场三维等势图,图 3(b)、(d)分别为 Ra,Rb 的静电场三维等势图,图 3(a)、(c)中绿色区域表示引入大体积的基团有利于分子抑制活性,而黄色的区域代表引进小体积的基团有利于化合物抑制活性增加;图 3(b)、(d)中蓝色区域表示引入带正电荷的基团有利于分子抑制活性,而红色的区域代表引进带负电荷的基团有利于化合物抑制活性增加.

由图 3(a)立体场等势图可以看到在 R₄ 取代基上有小片绿色区域.图 3(c)立体场等势图可以看出在临近切割处环绕着一块绿色等势域,这表明在这 2 个区域中,将大分子基团引于此可以增加分子的活性.例如化合物 28(R₄ = OC₄H₉, pEC₅₀ = 9.85) > 27(R₄ = OC₂H₅, pEC₅₀ = 9.30) > 26(R₄ = OCH₃, pEC₅₀ = 8.18) > 25(R₄ = C₂H₅, pEC₅₀ = 7.62) > 24(R₄ = CH₃, pEC₅₀ = 7.05) > 1(R₄ = H, pEC₅₀ = 6.82),24~28 号分子生物活性依次增大并且都大于 1 号化合物,是因为 R₄ 取代基的体积依次增大并且都大于 1 号 R₄ 取代基—H.由图 3(a)立体场等势图可以看到在 R₁、R₂、R₃、R₅ 等取代基上都有大片的黄色区域.

图 3(c)立体场等势图可以看出在苯基上有大



(a)Ra 立体等势图 (b)Ra 静电等势图 (c)Rb 立体等势图 (d)Rb 静电等势图

图 3 分子的立体场与静电场等势图

片黄色区域,这表明在这些区域中,将小分子基团引于此可以增加分子的活性.在以下化合物中,9号分子由较大的基团 $\text{-OCH}_2\text{CH}_3$ 取代了8号分子 R_1 基团上较小的取代基 -OCH_3 ,其活性明显降低. $1(\text{R}_3=\text{H}, \text{pEC}_{50}=6.69) > 20(\text{R}_3=\text{OCH}_3, \text{pEC}_{50}=6.48)$,20号分子由较大的基团 -OCH_3 取代了1号分子 R_3 基团上较小的取代基 -H ,其活性降低. $1(\text{R}_2=\text{H}, \text{pEC}_{50}=6.69) > 13(\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{pEC}_{50}=5.85) > 14(\text{R}_2=\text{OCH}_3, \text{pEC}_{50}=4.77)$,在 R_2 取代基上1、13、14号分子体积依次增大,所以活性依次降低.1、47、48、49、50、51号分子的 R_5 基团体积依次增大,其活性值依次减小.

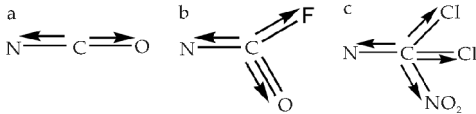
图3(b)静电场等势图可知, R_2 取代基、 R_5 、吡啶环平面上聚有蓝色等势域,由图3(d)可以看到,在苯基上环绕着一块蓝色等势域表明在此区域若引入带正电的取代基可促使化合物活性增加,例如 $13(\text{R}_2=\text{CH}_3, \text{pEC}_{50}=5.85) > 16(\text{R}_2=\text{CN}, \text{pEC}_{50}=4.05)$,13号分子的 R_2 基团以 -CH_3 取代了16号分子的取代基 -CN ,其活性相对的提高.由图3(b)静电场等势图可知,在 R_4 取代基上可以看到有红色区域,表明在此区域引入带负电的取代基可促使化合物活性增加,比如 $21(\text{R}_4=\text{F}, \text{pEC}_{50}=7.88) > 23(\text{R}_4=\text{Br}, \text{pEC}_{50}=7.44) > 24(\text{R}_4=\text{CH}_3, \text{pEC}_{50}=7.05)$,再观察26号、25号、29号、1号、52号、8号都可以看出在 R_4 上有带负电的取代基使得化合物的活性提高.

从以上分析可得出,若要使化合物活性增加,可在绿色区域引入大基团或在黄色区域引进小分子基团,在红色区域引入负电荷基团或在蓝色区域引入正电荷基团.

3 基于研究结果的分子设计

研究表明,取代基 R_4 被大体积基团取代, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 被小体积基团取代,在 R_2 、 R_5 上

引入正电荷取代基,在 R_4 上引入负电荷取代基都有利于提高化合物的活性,以活性最高的化合物52为母体进行了结构修饰,将改变化合物52中 R_5 部位上取代基,以期能够提高化合物的生物活性.根据极性叠加原理^[15-17],设计了三个使 R_5 取代基第一个原子具有大的净正电荷的基团及相应的化合物.设计基团其原子间的极性示意图如图4所示,设计相应的具有较好活性化合物的分子结构及预测活性值如表3所示.



(a) R_5 基团为 $\text{-CH}_2\text{OH}$ (b) R_5 基团为基团 -COF (c) R_5 基团为 $\text{-CCl}_2\text{NO}_2$

图 4 设计三个 R_5 基团的极性叠加示意图

表 3 设计相应分子的结构及预测活性值

序号	结构	预测活性值
a		9.44
b		10.57
c		10.39

由图4可知,和基团相连接的C原子的箭头都是离开C原子的,由此可见C的静正电荷必定很大,这与计算得到的结果相符.表3列出了由本模型计算得到的相应化合物的活性, pEC_{50} 值在9.44~10.57之间,由此可见所设计的化合物具有高活性.

4 结论

本文利用 Topomer CoMFA 方法对 52 个吡啶衍生物进行了研究,建立了 3D-QSAR 模型,模型等势面图提供了立体场和静电场的可视化图像,直观地揭示了这一系列化合物中不同的取代基结构对其生物活性的影响,应用这些信息进行分子设计,在理论上提出了一些具有较高活性的吡啶衍生

物,为实验工作者合成新药提供理论参考。

参考文献

- [1] Fauci A S. Human T cell line chronically infected with HIV[J]. J. Science, 1998, 39(4 840): 617-622.
- [2] 全建波,王平,李云飞,等. 咪唑衍生物类抗艾滋病药物 3D-QSAR 研究[J]. 原子与分子物理学报, 2011, 28(1): 41-46.
- [3] 刘叔文,吴曙光,姜世勃. 新型抗艾滋病药物-HIV 进入抑制剂的进展[J]. 中国药理学通报, 2005, 21(9): 1 034-1 040.
- [4] Veazey R S, Klasse P J, Schader S M. Protection of macaques from vaginal SHIV challenge by vaginally delivered inhibitors of virus cell fusion [J]. Nature, 2005, 438 (7 064): 99-102.
- [5] Kaushik Bausu N, Basu A, Harris D. Peptide inhibition of HIV-1: Current status and future potential [J]. Clinical Trials of Drugs and Biopharmaceuticals, 2008, 22(3): 161-175.
- [6] Cramer R D, Punce J D, Patterson D E, et al. Comparative molecular field analysis (CoMFA). 1. effect of shape on binding of steroids to carrier proteins [J]. Journal of the American Chemical Society, 1988, 110(18): 5 959-5 967.
- [7] Klebe G. Comparative molecular similarity indices analysis: CoMSIA [J]. Perspectives in Drug Discovery and Design, 1998, 3(12): 87-104.
- [8] Cramer R D, Patterson D E, Bunce J D. Topomer COMFA: A design methodology for rapid lead optimization [J]. Medicinal Chemistry, 2000, 46(3): 374-388.
- [9] Richard D C, Phillip C, Gunther S. 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.

- [10] 李月婷,刘永澜,史博智,等. 分子对接技术用于马来酰亚胺类 GSK-3 α 抑制剂的作用特征分析 [J]. 分子科学学报, 2013, 29(4): 265-275.
- [11] 张青青,姚其正,张生平,等. 靛玉红类 CDK1 抑制剂的同源建模、分子对接及 3D-QSAR 研究 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(2): 371-381.
- [12] Wold S, Sjostrom M, Eriksson L. PLS-regression: A basic tool of chemometrics [J]. Chemometr Intell Lab Syst, 2001, 58: 109-130.
- [13] Peng L, Xia W, Ruisheng Z. CoMFA and CoMSIA studies on HIV-1 attachment inhibitors [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2010, 45: 1 792-1 798.
- [14] Clark M, Cramer R D, Opdenbosch N O. Validation of the general purpose Tripos 5.2 force field [J]. Journal of Computational Chemistry, 1989, 10(8): 982-1 012.
- [15] Pople J A, Gordon M. Substituent effects and dipole moments [J]. American Chemical Society, 1967, 89 (3): 4 253-4 265.
- [16] 郑康成,何峰,云逢春,等. 抗癌性咪唑啉咪唑衍生物 3D-QSAR 研究及其分子设计 [J]. 物理化学学报, 1999, 15(8): 698-703.
- [17] Zheng K C, Wang J P, Peng W L, et al. Studies on 6, 6-disubstitution effects of the dpq in [Ru (bpy) (2) (dpq)] (2+) with DFT method [J]. Journal Physical Chemistry A, 2001, 105: 10 899-10 901.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 132 页)

- [5] 赵亮,李青山. 海红果 [J]. 食品与药品, 2007, 9(7): 71-72.
- [6] 温仲清,韩燕. 稀有地方果树种质资源——海红子 [J]. 北方果树, 1992(2): 36-37.
- [7] 徐玉霞,王华斌. 酶法提取海红果总黄酮工艺及海红果黄酮粗提物对 HeLa 细胞的增殖作用 [J]. 中国农业大学学报, 2013, 18(1): 119-127.
- [8] 佟海龙. 海红果皮中花青素提取工艺的研究 [J]. 科技创新, 2014, 16(1): 3-4.
- [9] 吴敬,王丽英,包海泉,等. 海红果多糖的超声提取工艺研究 [J]. 内蒙古农业大学学报, 2013, 34(3): 141-145.
- [10] 杨翠玲. 海红果化学成分的研究 [D]. 太原: 山西医科大学, 2007.
- [11] 梁杰,赵福诗,遇艳萍,等. 速冻与缓冻贮藏对不同成熟度海红果主要化学成分的影响 [J]. 内蒙古农业科技, 2012(1): 44-46.
- [12] 王猛,王敏,李环宇,等. 海红果酚类物质种类及其抗氧化能力的研究 [J]. 现代食品科技, 2013, 29(11): 2 633-2 637.
- [13] 郝志鹏,马丽杰,吴敬,等. 海红果多糖提取工艺及体外抗氧化活性研究 [J]. 食品科学, 2012, 33(18): 88-92.
- [14] 黄永清,马丽杰,吴敬. 海红果多糖对衰老模型小鼠脑细胞凋亡的影响 [J]. 内蒙古医科大学学报, 2013, 35(3): 192-197.

- [15] 李龙柱,张富新,贾润芳,等. 海红果果酒发酵工艺研究 [J]. 农产品加工(学刊), 2013(1): 16-19.
- [16] 杨辉,党翠红. 5°海红果酒发酵工艺的优化 [J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(11): 148-153.
- [17] Hu H, Liang H, Wu Y. Isolation, purification and structural characterization of polysaccharide from Acanthopanax brachypus [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 127 (1): 94-100.
- [18] 马海宁,华玉娟,屠春燕,等. 毛细管电泳法分析藏红花植物细胞多糖中的单糖组成 [J]. 色谱, 2013, 30(3): 304-308.
- [19] 花俊丽. 桑叶 DNJ 和多糖的提取分离及活性研究 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2009.
- [20] Gnanasambandam R. Protector. Determination of pectin of esterification by diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2000, 68(3): 327-332.
- [21] Cai W, Xie L, Chen Y, et al. Purification, characterization and anticoagulant activity of the polysaccharides from green tea [J]. Carbohydr Polymers, 2013, 92(2): 1 086-1 090.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0142-05

基于刚柔耦合模型的平行分度 凸轮机构动力学分析

葛正浩, 张正钧, 张兴钰

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:针对平行分度凸轮机构,以机械系统动力学为理论指导,综合考虑输入轴扭转、输出轴扭转以及凸轮与滚子之间的接触问题,建立了平行分度凸轮机构三自由度扭转动力学模型.在此基础上,结合 Pro/E、ANSYS 及 ADAMS 软件,建立了平行分度凸轮机构刚柔耦合虚拟样机,模拟实际工况并对其进行仿真分析,研究了输入转速、轴向负载、径向负载等因素对其动态性能的影响.该研究对平行分度凸轮机构的设计、加工以及安装具有指导性意义.

关键词:平行分度凸轮机构;刚柔耦合;动力学模型;动力学分析

中图分类号:TH112.2 **文献标志码:**A

Dynamic analysis of parallel indexing cam mechanism based on rigid flexible coupling model

GE Zheng-hao, ZHANG Zheng-jun, ZHANG Xing-yu

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

Abstract: Aiming at parallel indexing cam mechanism, considering the influence of the twist of input shaft, the twist of output shaft, and the contact between cam and roller, established three degree of freedom torsional dynamic math model of the parallel indexing cam mechanism. The virtual prototype is set up according to the math model by Pro/E, ADAMS and ANSYS, and then the influence of different factors such as input rotational speed, axial loads and radial loads on the dynamic performance of the cam mechanism is studied through simulation of the actual condition and analysis the model. This theory has important meaning to direct the design, the machining and the installation of cam mechanism.

Key words: parallel indexing cam mechanism; rigid-flexible coupling; dynamism math model; dynamic analysis

0 引言

平行分度凸轮机构是可将回转运动转为所需的间歇转位运动或移动的步进机构,被广泛应用于

包装、食品、烟草、制药等各种领域^[1].当机器在一定的负载下运行时,机构构件会产生变形与振动,影响系统的输出响应,因此,需要对凸轮机构进行

* 收稿日期:2016-06-18
作者简介:葛正浩(1964—),男,上海人,教授,博士生导师,研究方向:机构学、复合材料、模具 CAD/CAE/CAM

合理的动力学分析^[2,3]. 平行分度凸轮机构的动力学研究,起源于 20 世纪 70 年代,以欧美发达国家和日本为代表,着手开始对其运动规律、几何学、运动学等方面开始了研究,随着计算机技术和数值计算方法的发展,到 20 世纪 90 年代初期,德国和英国开始了平行分度凸轮机构动力学特性的深入研究^[4,5],国内又出现了专门的动力学模型建立方法分析,各影响因素下其动态响应特点分析,运用先进软件平台进行动态仿真分析等等^[6-9]. 平行分度凸轮机构的动力学研究向着系统、全面、实际化的方向发展,理论水平不断增高,分析方法逐步完善. 刚柔耦合动态分析是目前较为常见的机构动力学分析方法,它避免了刚性系统不符合实际和柔性系统求解难度大的缺陷,将机构容易发生变形或精度要求较高的构件看作弹性体,而不容易发生变形或作用不大、精度要求相对较低的构件看作为刚形体,建立与实际工况大致相符的刚柔耦合动力学模型和动力学虚拟样机,模拟不同因素对其动态性能的影响.

本文综合考虑实际情况和求解难度等问题,将平行分度凸轮机构的输入轴和输出轴看作柔性体,其余构件看作刚性体,以此建立平行分度凸轮机构刚柔耦合动力学模型和刚柔耦合虚拟样机. 在此基础上对其进行动态分析,研究不同影响因素对机构动态性能的影响.

1 刚柔耦合建模

1.1 动力学模型的建立

在传统的动力学分析中,一般假设所有构件都为刚体. 但是随着机械运动速度的提高,机械本身重量的减轻和机械工作精度的提高,构件本身的弹性往往成为不可忽略的因素. 机构在高速运转时,一些构件的柔性变形会对机构的输出产生较大的影响. 平行分度凸轮机构中输入轴与输出轴在负载与转矩的影响下会发生一定的弹性变形. 根据机械系统动力学理论,动力学建模时采用集中质量法,考虑输入轴和输出轴的扭转变形等重要因素,将平行分度凸轮机构的输入轴、输出轴视为柔性体,其余构件看成刚体,建立平行分度凸轮机构的刚柔耦合动力学模型^[10,11]. 平行分度凸轮动力学模型如图 1 所示.

模型中各参数对应意义如下:
 θ_1 、 θ_2 、 θ_3 为载荷盘、分度盘、凸轮轴的扭转坐标; θ 为凸轮输入轴的转角; $K_{\theta 1}$ 、 $C_{\theta 1}$ 为输出轴的扭转刚度和阻尼因子; $K_{\theta 3}$ 、 $C_{\theta 3}$ 为输入轴的扭转刚度和阻尼因子; K_{θ} 、 C_{θ} 为凸轮与分度盘的等效扭转刚度和阻尼因子;

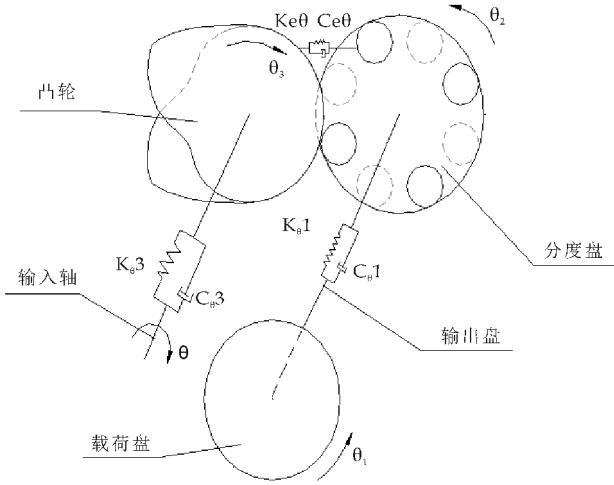


图 1 平行分度凸轮动力学模型

设 τ 为任意时刻分度盘的转角,当凸轮转角为 θ_3 时,则分度盘转角为 $\tau = \tau(\theta_3)$, $\tau(\theta_3)$ 为分度凸轮的运动规律. m_1 、 m_2 、 m_3 为载荷盘、分度盘、凸轮盘的质量; I_1 、 I_2 、 I_3 为载荷盘、分度盘、凸轮的转动惯量;

采用拉格朗日方程研究该系统动力学问题,得到该动力学模型下平行分度凸轮机构动力学方程如下:

$$\begin{cases} I_1 \ddot{\theta}_1 + k_{\theta 1}(\theta_1 - \theta_2) = 0 \\ I_2 \ddot{\theta}_2 - k_{\theta 1} \theta_1 + (k_{\theta 1} + k_{\theta}) \theta_2 - k_{\theta} \tau = 0 \\ I_3 \ddot{\theta}_3 - k_{\theta} \tau'(\theta_3) \theta_2 - k_{\theta 3}(\theta - \theta_3) + k_{\theta} \tau \tau'(\theta_3) = 0 \end{cases}$$

1.2 多刚体模型的建立

平行分度凸轮机构由一组共轭凸轮和具有多个滚子的从动盘构成,凸轮轴与从动盘轴线相互平行. 凸轮的建模采用较为精确且简便的参数化建模,其主要运动参数如表 1 所示.

表 1 平行分度凸轮机构的主要运动参数

序号	名称	符号	单位	参数
1	凸轮转速	θ	r/min	60
2	中心距	C	mm	125
3	转盘节圆半径	R_p	mm	55
4	凸轮头数	G_m		2
5	转盘分度数	n		4
6	转盘分度期运动规律			修正正弦
7	动停比	k_d		1 : 1
8	滚子半径	r	mm	15

得到平行分度凸轮机构的三维模型如图 2 所示.

在 Pro/E 中建立凸轮机构的三维模型,通过 MCHE/PRO 导入 ADAMS 中,对导入的模型完成环境设定、材料参数定义、约束定义、接触定义以及驱动的定义,得到多刚体虚拟样机,如图 3 所示.

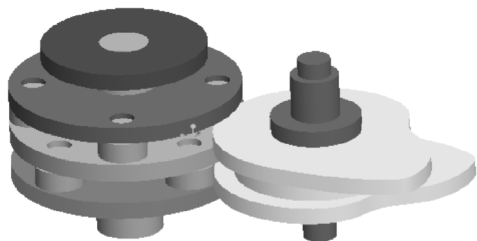


图 2 平行分度凸轮机构三维模型

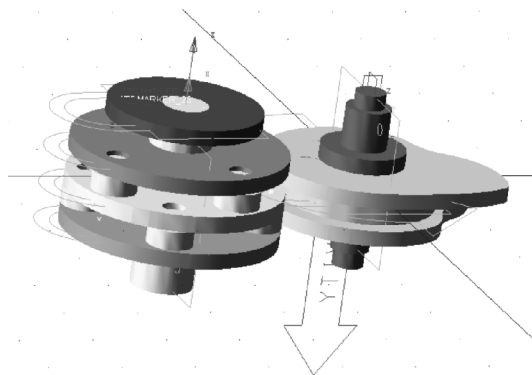


图 3 ADAMS 中平行分度凸轮机构
多刚体虚拟样机

1.3 刚柔耦合模型的建立

本文所用的动力学仿真软件为 ADAMS, 建立 ADAMS 软件中柔性体的方法有三种^[12], 分别是建立离散柔性连接件、利用有限元软件建立柔性体 MNF 文件以及利用 ADAMS 软件直接建立柔性体. 第一种方法得到的柔性体文件虽然最能模拟实际, 但建立过程复杂, 求解难度大; 第三种方法建立的柔性体构件所划分的网格存在粗糙、计算不准确, 而且对于复杂的构建来说甚至无法自动柔性化. 所以, 本文选择第二种方法, 借助 ANSYS 完成柔性体的创建, 进而完成刚柔耦合动力学虚拟样机的创建. 操作步骤如下:

(1) 利用 Pro/E 创建需要柔性化的构件模型, 导出“. X_T”中性文件;

(2) 将“. X_T”中性文件导入 ANSYS 经典界面中, 完成材料设定、网格划分、节点建立与设定、刚性区域划分、模态分析等步骤, 完成柔性体的创建, 并导出“. mnf”格式文件, 输出柔性体.

(3) 将“. mnf”中性文件导入到 ADAMS 中, 替换多刚体虚拟样机中需要柔性化处理的构件, 完成约束设定及相关参数定义.

以建立的平行分度凸轮机构动力学模型为指导, 将该机构容易发生变形的输入轴和输出轴看作柔性体, 其余构件默认为刚性体, 以此建立刚柔耦

合虚拟样机, 如图 4 所示.

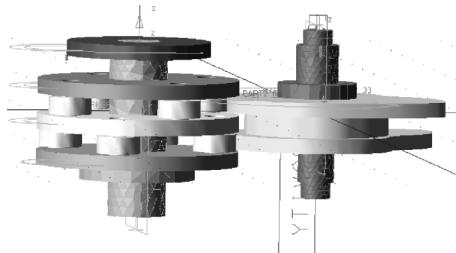


图 4 刚柔耦合动力学虚拟样机

1.4 模型验证

在研究不同因素对机构动态性能的影响之前, 需要对刚柔耦合虚拟样机的正确性进行验证, 分别对多刚体虚拟样机和刚柔耦合虚拟样机设定转速为 60 r/min, 得到载荷盘的位移、速度、加速度响应曲线, 将其仿真结果进行对比. 多刚体虚拟样机和刚柔耦合虚拟样机的仿真曲线如图 5~7 所示 (实线为多刚体仿真曲线, 虚线为刚柔耦合仿真曲线).

由图 5 可知, 多刚体虚拟样机和刚柔耦合虚拟样机的输出位移曲线完全吻合; 由图 6 中可知, 两者的角速度曲线基本一致, 但多刚体速度曲线比刚柔耦合速度曲线更为平滑.

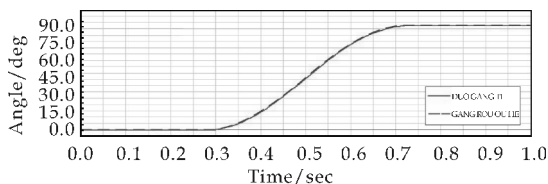


图 5 角位移曲线对比

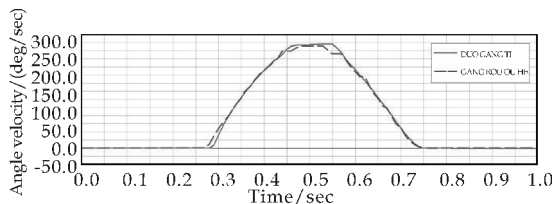


图 6 角速度曲线对比

在图 7 的加速度曲线中, 刚柔耦合虚拟样机仿真曲线与多刚体虚拟样机的仿真曲线相比, 振动频率增加, 振动幅度增大, 正负交替次数增多, 且存在残留振动. 这是因为柔性构件真实模拟了变形的原因, 也说明了动力学仿真模型的正确性.

2 平行分度凸轮机构动态性能影响因素

平行分度凸轮机构由于其自身结构的特殊性, 当处于高速运动状态时, 会产生冲击载荷, 还会因为传动产生多种作用力, 从而对整体机构的动态性能有很大的影响. 综合考虑与分析, 影响机构动态

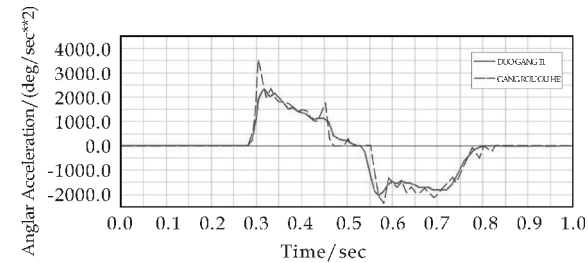


图 7 输出角加速度曲线对比

性能的因素主要有以下几方面^[13]:

(1)自身结构参数的影响. 结构参数(如中心距、凸轮动程角等)与动力学性能的好坏有着直接的联系,从根本上影响其动态性能.

(2)工况的影响. 平行分度凸轮机构在不同的条件下运行会在很大程度上影响其动力学性能,包括转速、间隙、载荷、阻尼等外界因素.

(3)加工精度与安装误差的影响. 平行分度凸轮机构制造、加工与安装的精度会对啮合产生一定的影响,是传动平稳性降低,引起振动,从而影响其动态性能.

本文以输入转速、轴向载荷及径向载荷为分析目标,研究各因素对平行分度凸轮机构动力学性能的影响.

2.1 输入转速对机构动态性能的影响

平行分度凸轮机构应尽量满足不同转速的要求,所以在不考虑负载的条件下,在转速分别为 60 r/min、100 r/min、200 r/min、300 r/min 时,对平行分度凸轮机构的动态性能进行研究.

在图 8 与图 9 中,实曲线为原始曲线,虚曲线为滤波后的曲线.由图 8 和图 9 可知,输入转速对平行分度凸轮机构的动态性能会产生一定影响,特别是在分度期内,变化明显.

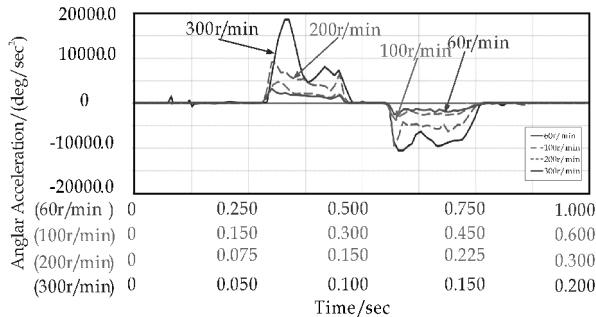


图 8 不同转速条件下的加速度曲线

随着转速的增大,加速度和接触力的峰值呈增大趋势.由于从动件回转周期减小,凸轮与滚子的碰撞次数减少,所以加速度曲线和接触力曲线的振动频率降低,使得输出曲线更加平滑.但随着转速的继续提高,角加速度逐渐增大,平行分度凸轮机

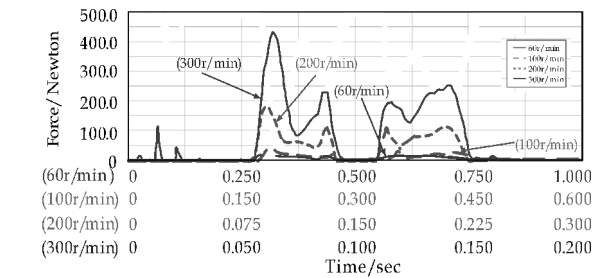


图 9 不同转速条件下的接触力曲线

构内部惯性力会迅速增大,不利于平行分度凸轮的动态性能,导致加速度曲线失真.

因此,应根据设计要求,考虑输入转速对滚子接触力与角加速度产生的影响,选择最优的转速,来改善平行分度凸轮机构动态性能.

2.2 轴向载荷对机构动态性能的影响

为了探究轴向载荷对平行分度凸轮机构动态性能的影响,在转速为 60 r/min 的条件下,研究轴向载荷分别为 500 N、1 000 N、5 000 N、8 000 N 时平行分度凸轮机构的动态性能.

由图 10 可知,不同轴向载荷对角加速度有一定影响,尤其是在启动阶段.因为受到轴向载荷时,初始运动阶段,相当于一个惯性载荷,会使其产生加速度.随着轴向载荷的逐渐增大,初始加速度也逐渐增大,当机构运动逐渐平稳后,加速度便逐渐趋于平稳.

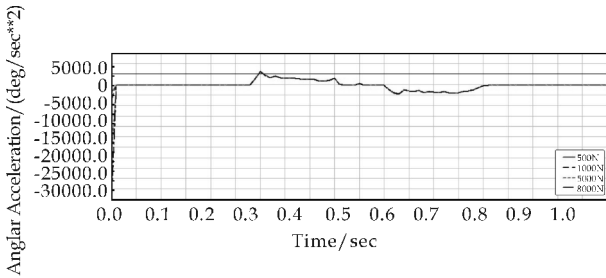


图 10 不同轴向载荷条件下的加速度曲线

由图 11 可以看出,不同的轴向载荷对接触力不会产生太大的影响.分度期内的加速度曲线和接触力曲线基本一致,进入停留段时,接触力会有小范围的波动,但随后便消失,这是机构残余振动所致.

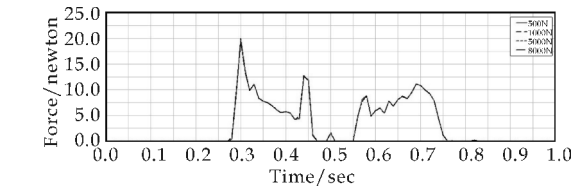


图 11 不同轴向载荷条件下的接触力曲线

综上所述,轴向载荷对平行分度凸轮机构的动

力学性能影响并不显著,说明其轴向可以承受较大的载荷并平稳运行,这一特性使平行分度凸轮机构有较长的工作寿命。

2.3 径向载荷对机构动态性能的影响

为了探究径向载荷对平行分度凸轮机构动态性能的影响,在转速为 60 r/min 的条件下,研究径向载荷分别为 100 N·mm、200 N·mm、500 N·mm、800 N·mm 时分度盘的角加速度、凸轮与滚子接触力的变化趋势。

由图 12 和图 13 可知,在停留期,径向载荷的变化对加速度和接触力影响较大。随着径向载荷的增大,加速度波动越加明显,波动峰值逐渐增大,这样就增加了平行分度凸轮机构内部作用力。同时随着径向载荷的增大,停留期会产生接触力并呈缓慢增大趋势,这样就使凸轮与滚子磨损严重,使平行分度凸轮机构分度精度降低,不利于机构寿命。

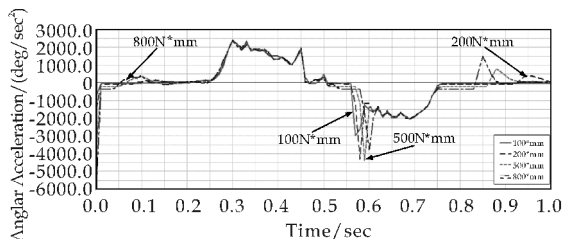


图 12 不同径向载荷条件下的角加速度曲线

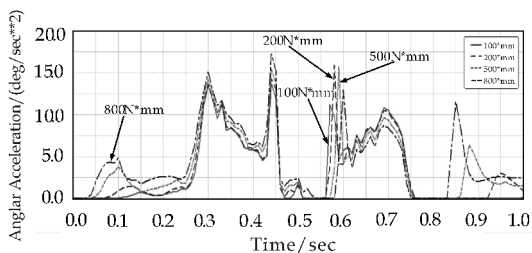


图 13 不同径向载荷条件下的接触力曲线

在分度期,不同径向载荷下,角加速度和接触力变化并不明显,其曲线波动情况也十分相似。

综上所述,径向载荷的变化对平行分度凸轮机构分度期影响不明显;在停歇期,对加速度和接触力的影响较大,会使凸轮与滚子间摩擦和接触力增大,降低凸轮机构的寿命,因此,应当尽量减小径向载荷。

3 结束语

机构的动力学分析需以实际情况为依据,建立合理的动力学模型。本文以此为背景,对平行分度凸轮机构的动力学进行研究,运用 ANSYS 和 ADAMS 联合仿真技术,建立了平行分度凸轮机构的刚柔耦合虚拟样机,研究了不同因素(如转速、载荷

等)对机构动态性能的影响。本文的结论如下:

(1)建立了合理的平行分度凸轮机构扭转动力学模型和对应刚柔耦合虚拟样机,为该机构的动力学分析提供了理论基础和指导方法。

(2)平行分度凸轮机构工作时需选择合适的转速,转速太低,无法体现机构的优越性;转速太高,会使从动件的加速度和接触力迅速增大,振动加强,影响机构动态性能。

(3)轴向载荷的产生和变化会导致机构在工作启动时产生瞬时加速度,但机构运行平稳后,这种突变消失;轴向载荷对其它阶段的动态性能影响不明显。

(4)径向载荷的产生和变化对平行分度凸轮机构的分度期影响不明显,但在停留期内,径向载荷的增大,会使机构产生波动的加速度和接触力增大,振动加强,影响机构寿命。因此,应当尽量减小径向载荷。

参考文献

- [1] 刘昌祺,牧野洋,曹西京. 凸轮机构设计[M]. 北京:机械工业出版社,2005.
- [2] Nishioka M, Nishimura T. Synthesis of the internal parallel cam mechanism[J]. Journal of Mechanical Engineering Science, 1998, 212(7): 577-585.
- [3] 赵竹青. 基于可靠性的平面凸轮机构的弹性动力学响应[J]. 西安文理学院学报(自然科学版), 2005, 8(4): 51-56.
- [4] L Van den Noortgate, J De Fraine. A general computer aided method for designing high speed cams avoiding the dangerous excitation of the machine structure[J]. Mech Mach Theory, 1997, 58(5): 27-33.
- [5] Y. S. Unlusoy, S. T. Tumer. Non-linear dynamic model and its solution for a high speed cam mechanism with coulomb friction[J]. Sound Vib, 1994, 23(11): 45-55.
- [6] 郭会堂,彭国勋. 平行分度凸轮机构的三维造型设计及其动态模拟[J]. 西北轻工业学院学报, 1995, 13(2): 26-34.
- [7] 陈立平,张云清,任卫群. 机械系统动力学分析及 ADAMS 应用教程[M]. 北京:清华大学出版社,2005.
- [8] 朱 峰,葛正浩,苏鹏刚,等. 基于 ADAMS 的平行分度凸轮机构的动力学仿真[J]. 包装工程, 2009, 30(6): 1-4.
- [9] 张玉华. 新型平行分度凸轮机构的综合与仿真[J]. 机械科学与技术, 2004, 23(8): 919-925.
- [10] 邢俊文. MSC. ADAMS/Flex 与 Auto/Flex 培训教程[M]. 北京:科学技术出版社,2006.
- [11] 赵浩东,曹艳科,郭培全. 基于刚柔耦合建模的平行分度凸轮机构动力学分析[J]. 机械传动, 2011, 35(2): 28-31.
- [12] 孙建锐. 基于刚柔耦合模型的门座起重机动力学仿真研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2010.
- [13] 苗淑静. 平行分度凸轮机构动力学分析与综合[D]. 天津:天津大学,2002.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0147-05

悬架参数对车辆平顺性的影响研究

张功学, 叶 东

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以某款国产轿车为研究对象,运用汽车动力学理论将轿车简化为二自由度振动模型,推导出了复频响应函数.利用 MATLAB 软件计算并绘制出车身加速度、悬架动挠度及车轮动载的幅频特性曲线,并求出汽车在 C 级路面上行驶时振动响应量的均方根值.研究悬架刚度、减震器阻尼系数对振动响应量的影响,最终得到了悬架参数对汽车行驶平顺性的影响规律,对汽车平顺性研究有一定价值.

关键词:汽车动力学模型;幅频特性;功率谱密度;平顺性

中图分类号:U461.4 **文献标志码:**A

Study on the influence of suspension parameters on the vehicle ride comfort

ZHANG Gong-xue, YE Dong

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

Abstract:A domestic car is chosen as the research object,which two DOF vibration model is established according to the vehicle dynamics theory. Then,the complex frequency-response functions are derived. The amplitude-frequency characteristic curves of vehicle body acceleration,suspension deflection and dynamic tire load are studied. And root mean square value of each vibration response is calculated by MATLAB when the car is running on grade C road. Next,the effect of suspension's stiffness and damping coefficient on vibration response is studied respectively. In the end, the influence rule of each parameter of suspension on the vehicle ride comfort is obtained. It is valuable for the research of vehicle ride comfort.

Key words:vehicle dynamics model; amplitude frequency characteristic; power spectral density; ride comfort.

0 引言

汽车在行驶中,由于路面的不平整、轮胎的动不平衡以及发动机和传动系统的激励都会引起汽车的振动.随着车速的提高,人们对汽车行驶平顺性(即乘坐舒适性)的要求也越来越高.汽车的平顺性可以使乘客在汽车行驶过程中所处的振动环境

具有一定的舒适度,避免产生较大的噪声、使人感觉不舒服、疲劳以及货物损坏,它是衡量现代高速汽车的主要性能指标之一^[1].决定汽车行驶平顺性的指标有 3 个:车身垂直方向的加速度、悬架动挠度以及车轮动载荷.

国内外很多学者在这方面作了积极的研究,文

* 收稿日期:2016-04-27
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JM7264)
作者简介:张功学(1964—),男,陕西蒲城人,教授,博士,研究方向:机械系统动力学、机械可靠性

献[2-5]是基于线性悬架系统模型,分析了悬架阻尼对汽车平顺性的影响,虽然确定了最佳阻尼系数,但没有考虑悬架刚度对平顺性的影响;哈尔滨工业大学的徐斌等^[6]通过建立十自由度空间模型,探讨了悬架参数对驾驶员垂向加速度及车轮动载的影响,但在平顺性的评价指标中没有考虑悬架动挠度;西安交大的吕彭民^[7]采用统一目标函数法对车辆悬架参数进行优化,减小了轮胎对路面的动载,但是没有分析该方法对悬架动挠度的影响结果;Avesh^[8]在 SIMULINK 环境下对车辆悬架系统进行建模与仿真,利用 PID 控制器对集成系统的动态性能进行了改进,提高了悬架系统的性能;Soliman^[9]论述了路面不平度对半主动悬架车辆的行驶平顺性的影响,但都没有定性地得到对 3 个平顺性指标的影响规律. 综上,悬架各参数对汽车平顺性影响规律的研究尚不充分,还值得继续研究.

1 汽车振动系统模型

汽车模型简化多种多样,一般简化为 7 自由度模型,即考虑车身垂直、俯仰、侧倾以及 4 个车轮质量的 4 个垂直自由度,共 7 个自由度. 这里可做以下假设:(1)在路面的激励下,左右两轮所受到的激励相似,认为左右轮的输入一致,忽略车身左右两边的相互作用;(2)汽车对于其纵向轴线对称;(3)忽略轮胎阻尼;(4)系统为线性系统;(5)汽车的前后轴悬架质量分配达到一定值,即 $\epsilon \approx 1$ 时,前后悬架系统的垂直振动相互独立^[10,11].

根据以上假设,可以把复杂的汽车简化为车身、车架等悬挂质量和车轮、车轴等非悬挂质量

的二自由度振动模型,如图 1 所示. 二自由度振动模型不仅可以反映车身部分的动态性能,还能反映车轮部分在高频共振时的动态特性,能够比较接近地反映车辆悬架系统的真实情况.

以国产某款汽车为例分析,具体参数如表 1 所示.

表 1 汽车参数		
汽车参数		
M	1 370	整车质量/kg
I_p	2 445	转动惯量/($\text{kg} \cdot \text{m}^2$)
I	2.73	轴距/m
a	1.25	质心到前轮距离/m
b	1.48	质心到后轮距离/m
c	1.5	悬架阻尼系数/($\text{kN} \cdot \text{s/m}$)
k_1	22	悬架刚度/(kN/m)
k_2	203	轮胎径向刚度/(kN/m)
m_1	371	悬挂质量/kg
m_2	41	非悬挂质量/kg

质量分配系数

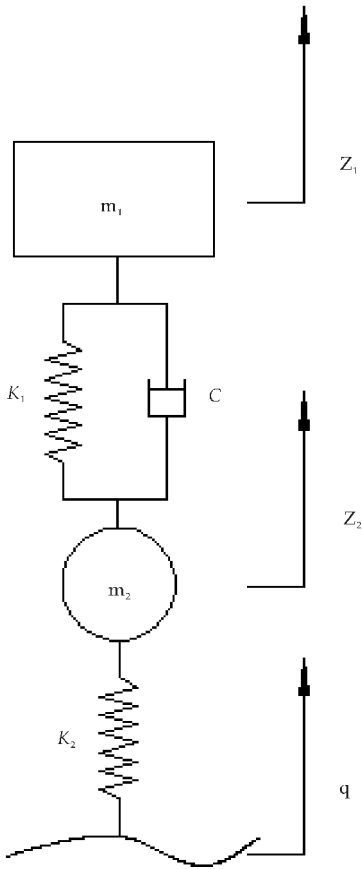


图 1 二自由度振动模型

$$\epsilon = \frac{I_p}{Mab} = \frac{2\,445}{1\,370 \times 1.25 \times 1.48} = 0.96 \approx 1$$

故汽车可简化为二自由度振动模型,设悬挂质量和非悬挂质量的垂直位移坐标为 z_1 和 z_2 ,取平衡位置为坐标原点建立坐标系,系统的振动方程为:

$$\begin{bmatrix} m_1 & 0 \\ 0 & m_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ddot{z}_1 \\ \ddot{z}_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} c & -c \\ -c & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{z}_1 \\ \dot{z}_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} k_1 & -k_1 \\ -k_1 & k_1 + k_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ k_2 q \end{bmatrix} \tag{1}$$

即

$$M\ddot{\mathbf{Z}} + C\dot{\mathbf{Z}} + K\mathbf{Z} = \mathbf{F} \tag{2}$$

式(2)中:二维列向量 $\ddot{\mathbf{Z}}$ 、 $\dot{\mathbf{Z}}$ 、 \mathbf{Z} 、 \mathbf{F} 分别是加速度向量、速度向量、位移向量及激振力向量,二阶方阵 M 、 C 、 K 分别为质量矩阵、阻尼矩阵和刚度矩阵,由系统的特征方程 $|K - \omega^2 M| = 0$ 得系统的固有频率和主振型:

$$\omega_1 = 7.31 \text{ rad/s}, \boldsymbol{\phi}_1 = (10.127\,7, 1)^T;$$
$$\omega_2 = 74.12 \text{ rad/s}, \boldsymbol{\phi}_2 = (-0.010\,9, 1)^T$$

2 系统的幅频特性

2.1 响应量的统计特征值

假设路面不平度为平稳随机过程,根据随机振动理论,在平稳随机过程中,系统响应量的统计特征值可通过下式求得^[12],即

$$\Psi_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |H(\omega)_{x \sim q}|^2 G_q(\omega) d\omega \quad (3)$$

式(3)中: Ψ_x^2 ,响应量 x 的均方值; $H(\omega)_{x \sim q}$,响应量 x 关于路面激励 q 的复频响应函数; $G_q(\omega)$,路面激励的功率谱密度; $|H(\omega)_{x \sim q}|^2 G_q(\omega)$,响应量 x 的功率谱密度。

根据激励谱密度和复频响应函数,可以求出系统响应量的均方值,当频率指数取 2 时,路面激励速度的功率谱密度为不随频率变化的白噪声^[13,14],给计算带来方便,将式(3)改为

$$\Psi_x^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |H(\omega)_{x \sim q}|^2 \frac{v^2}{\omega} G_q(f) df$$

上式 $G_q(f) = 4\pi^2 G_q(n_0) n_0^2 v$, 则

$$\Psi_x^2 = 4\pi^2 G_q(n_0) n_0 v \int_{-\infty}^{+\infty} |H(\omega)_{x \sim q}|^2 \frac{v^2}{\omega} df \quad (4)$$

式(4)中: $G_q(n_0)$,路面不平度; n_0 ,参考空间频率, $n_0 = 0.1 \text{ m}^{-1}$; v ,车速。

2.2 系统响应量对路面激励速度的幅频特性

对式(1)作傅氏变换,可得到各响应量对路面激励速度的复频响应函数,它的模反映了系统的幅频特性,将式(1)变为

$$\begin{cases} (k_1 - m_1 \omega^2 + i c \omega) z_1 - (k_1 + i c \omega) z_2 = 0 \\ (-k_1 - i c \omega) z_1 + (k_1 + k_2 - m_2 \omega^2 + i c \omega) z_2 - k_2 q = 0 \end{cases}$$

导出

$$H(\omega)_{z_1 \sim z_2} = \frac{k_1 + i c \omega}{k_1 - m_1 \omega^2 + i c \omega}$$

$$H(\omega)_{z_1 \sim q} =$$

$$\frac{k_2 (k_1 + i c \omega)}{k_1 k_2 - (k_1 m_1 + k_1 m_2 + k_2 m_1) \omega^2 + m_1 m_2 \omega^4 + i c \omega (k_2 - (m_1 + m_2) \omega^2)}$$

$$H(\omega)_{z_2 \sim q} =$$

$$\frac{k_2 (k_1 - m_1 \omega^2 + i c \omega)}{k_1 k_2 - (k_1 m_1 + k_1 m_2 + k_2 m_1) \omega^2 + m_1 m_2 \omega^4 + i c \omega (k_2 - (m_1 + m_2) \omega^2)}$$

车身加速度 z 对 q 的复频响应函数

$$H(\omega)_{z_1 \sim q} = \frac{z_1(\omega)}{q(\omega)} = \frac{\omega^2 z_1(\omega)}{\omega q(\omega)} = \omega H(\omega)_{z_1 \sim q}$$

求出 z_1 对 q 的幅频特性

$$|H(\omega)_{z_1 \sim q}| = \omega r_k \sqrt{\frac{1 + (2\xi\lambda)^2}{A}} \quad (5)$$

悬架动挠度 δ 对 q 的复频响应函数

$$H(\omega)_{\delta \sim q} = \frac{z_1(\omega) - z_2(\omega)}{\omega q(\omega)} =$$

$$\frac{H(\omega)_{z_1 \sim q} - H(\omega)_{z_2 \sim q}}{\omega}$$

求出 δ 对 q 的幅频特性

$$|H(\omega)_{\delta \sim q}| = \frac{r_k \lambda^2}{\omega} \sqrt{\frac{1}{A}} \quad (6)$$

轮胎动载 F_d 对 q 的复频响应函数

$$H(\omega)_{F_d \sim q} = \frac{1}{\omega} H(\omega)_{F_d \sim q} =$$

$$\frac{k_2 (z_2(\omega) - q(\omega))}{\omega q(\omega)} = \frac{k_2 (H(\omega)_{z_2 \sim q} - 1)}{\omega}$$

求出 F_d 对 q 的幅频特性

$$|H(\omega)_{F_d \sim q}| = r_k m_2 \omega = \sqrt{\frac{(1 + r_m - \lambda^2)^2 + [2\xi\lambda(1 + r_m)]^2}{A}} \quad (7)$$

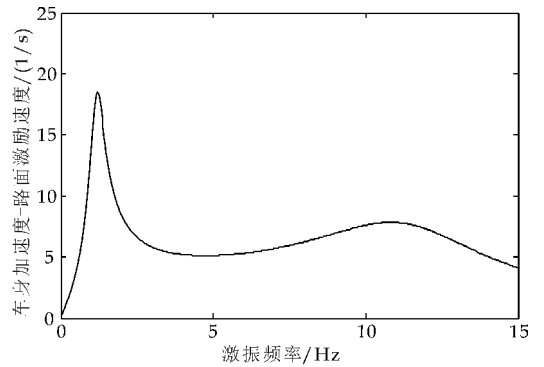
式(5)~(7)中:

$$A = \left(r_k - \lambda^2 \left(1 + r_k + \frac{1 - \lambda^2}{r_m} \right) \right)^2 + \left[2\xi\lambda \left(r_k - \left(1 + \frac{1}{r_m} \right) \lambda^2 \right) \right]^2$$

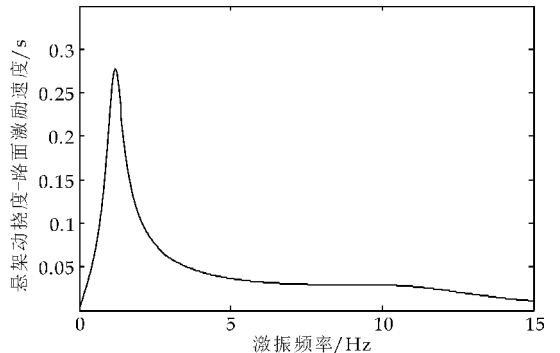
λ 为频率比 $\frac{\omega}{p_1}$; r_k 为刚度比 $\frac{k_2}{k_1}$; r_m 为质量比 $\frac{m_1}{m_2}$ 。

2.3 响应量的幅频特性曲线

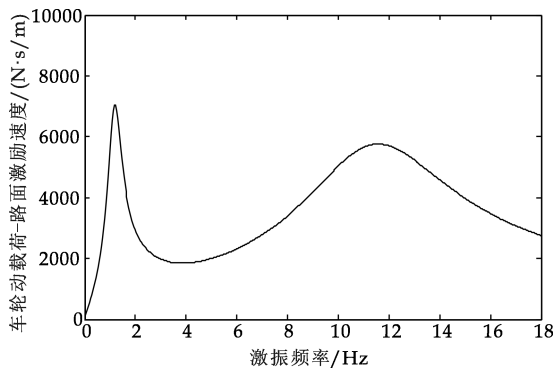
将表 1 的参数带入式(5)~(7),利用 MATLAB 软件计算并绘制出系统 3 个振动响应量关于路面激励速度的幅频特性曲线如图 2 所示。



(a) 车身加速度幅频特性曲线



(b) 悬架动挠度幅频特性曲线



(c) 车轮动载荷幅频特性曲线

图 2 响应量关于路面激励速度的幅频特性曲线

2.4 响应量的均方根值

本文取 C 级路面,由文献[15-16]查得路面不平度 $G_q(n_0)$ 为 $256 \times 10^{-6} \text{ m}^3$;车速取 50 km/h,利用式(4)计算各个响应量的均方根值,计算结果如表 2 所示。

表 2 各响应量的均方根值

	车身垂向加速度 /(m/s^2)	悬架动挠度 /m	车轮动载荷 /N
均方根值 ψ	1.056 1	0.009 8	699.699 1

2.5 当路面激励为简谐位移激励时系统的响应

当路面激励为简谐位移激励 $q = q_0 \sin(\omega t)$ 时, q_0 为位移幅值, ω 为激振频率,前文算出了系统的二阶固有频率及相应的主振型,则系统的振型矩阵 $\Phi = [\phi_1, \phi_2]$, 利用振型矩阵作坐标变换,令 $Z = \Phi \eta$, η 为主坐标,并用 Φ^T 左乘原方程式 2,使原方程解耦,得主质量矩阵 $M_p = \Phi^T M \Phi$,主刚度矩阵 $K_p = \Phi^T K \Phi$,主阻尼矩阵 $C_p = \Phi^T C \Phi$,原方程解耦为

$$M_p \ddot{\eta} + C_p \dot{\eta} + K_p \eta = \Phi^T F$$

式中: $F = F_0 \sin(\omega t)$; $F_0 = [0 \quad k_2 q_0]^T$. 由振型叠加法得原坐标下的稳态响应

$$Z(t) = \Phi \eta(t) = \sum_{i=1}^2 \phi_i \eta_i(t) = \sum_{i=1}^2 \frac{\phi_i \phi_i^T F_0}{K_{pi} \sqrt{(1 - \lambda_i^2)^2 + (2\xi_i \lambda_i)^2}} \sin(\omega t - \varphi_i)$$

式中: $\varphi_i = \arctan \frac{2\xi_i \lambda_i}{1 - \lambda_i^2}$; K_{pi} , 第 i 阶主刚度; λ_i , 激振频率与系统第 i 阶固有频率之比 ω/ω_i ; ξ_i , 第 i 阶振型阻尼比. 计算出车身位移

$$z_1(t) \approx \frac{1.009 \ 7 q_0 \sin(\omega t - \varphi_1)}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{7.31}\right)^2\right)^2 + (0.061 \ 39 \omega)^2}}$$

车身加速度

$$\ddot{z}_1(t) = -\omega^2 z_1(t) = A \sin(\omega t - \varphi_1)$$

因正弦曲线的均方根值为幅值 A 的 $1/\sqrt{2}$ 倍,故加速度的均方根值

$$\Psi = \frac{1.009 \ 7 \omega^2 q_0 / \sqrt{2}}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{\omega}{7.31}\right)^2\right)^2 + (0.061 \ 39 \omega)^2}}$$

根据 GB7031-87 查得 C 级路面高程幅值在 0.02 m 范围内,取 $q_0 = 0.02 \text{ m}$,路面统计分析的空间频率在 $0.011 \text{ m}^{-1} < n < 2.83 \text{ m}^{-1}$,由时间频率 $f = nv$, $v = 50 \text{ km/s}$,计算出路面激励频率在 0.96 ~ 246.9 rad/s 范围内,作出加速度均方根值随激振频率的变化曲线如图 3 所示。

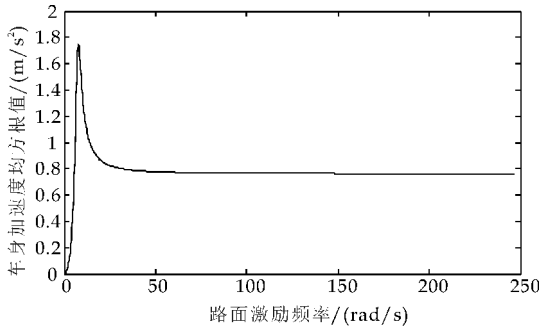


图 3 加速度均方根值随激振频率的变化曲线

由图 3 看出,车身加速度均方根值在固有频率附近达到最大值 1.8 m/s^2 ,当激励频率超过了固有频率后,加速度趋近 0.8 m/s^2 ,所以车身加速度均方根应在 $0.8 \sim 1.8 \text{ m/s}^2$ 之间并接近 0.8 m/s^2 ,与前一种方法计算结果进行对比,可以看出该方法能够为响应量的均方根预估出大致的范围。

3 悬架参数对平顺性的影响

3.1 悬架刚度对平顺性的影响

为探讨悬架刚度对汽车平顺性的影响,在其他参数不变的情况下,将悬架刚度 k_1 由 20 kN/m 每 2 kN/m 逐级增加到 50 kN/m ,并计算出每个刚度下各平顺性指标的均方根值,绘制其随悬架刚度的变化曲线如图 4 所示。

由图 4 看出,随着悬架刚度 k_1 的增大,车身垂向加速度的均方根值单调递增,悬架动挠度单调递减,车轮动载荷先减小后增大,说明减小悬架刚度可以提高乘坐舒适性,同时也会增加撞击限位块的概率.故不能为了追求舒适性而一味地降低悬架刚度,刚度过小也会增加车轮动载荷,严重时会使车轮离开地面,在紧急制动时会产生严重的汽车“点

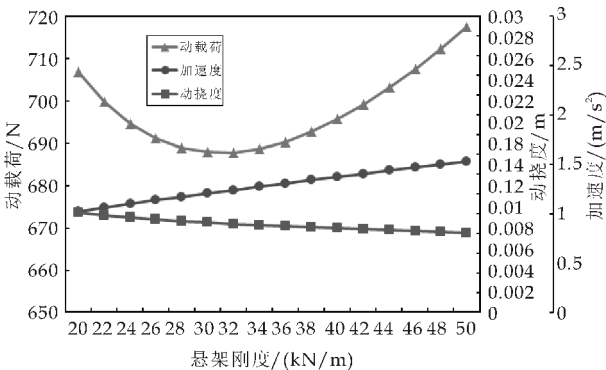


图 4 平顺性指标的均方根值随刚度变化曲线

“头”现象. 因此对于行驶路况比较好的轿车, 采用适当的“软”弹簧可以提高舒适性. 对于一般的轿车, 从舒适性的角度出发, 推荐悬架刚度 k_1 取 22~30 kN/m 比较好.

3.2 阻尼系数对平顺性的影响

为衰减车身自由振动和抑制车身、车轮的共振, 悬架系统中应具有适当的阻尼. 为探讨减震器阻尼系数对平顺性的影响, 其他参数不变, 将阻尼系数 c 由 500 N·s/m 每 100 N·s/m 逐级增加到 2 500 N·s/m, 并计算每个阻尼系数下各指标的均方根值, 绘制其随减震器阻尼系数的变化曲线如图 5 所示.

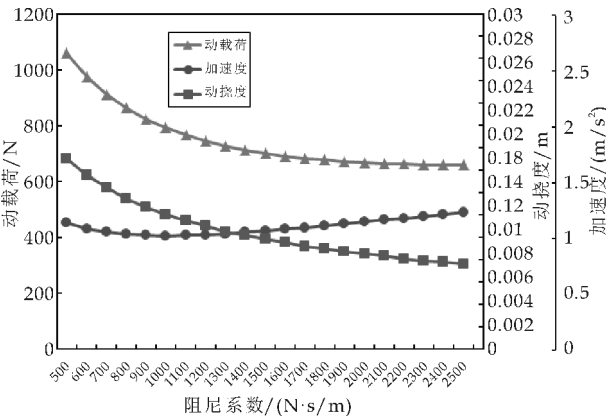


图 5 平顺性指标的均方根值随
阻尼系数变化曲线

由图 5 看出, 随着减震器阻尼系数 c 的增大, 车身垂向加速度的均方根值先减小后增大, 悬架动挠度和车轮动载荷的均方根值均大幅减小, 说明提高减震器阻尼主要可以降低动挠度, 使撞击限位块的概率降低, 也能防止车轮跳离地面, 改善行驶稳定性, 提高汽车的安全性. 综合考虑三项指标, 可以看出当阻尼系数在 1 100~2 000 N·s/m 范围内, 汽车平顺性最佳, 相应的阻尼比在 0.192 5~0.35, 因此, 对于一般型号的轿车, 阻尼比设置在 (0.19~0.35) 范围左右平顺性最宜, 与文献[5]推

荐范围相吻合.

4 结论

通过研究发现悬架参数 (k_1 、 c) 的改变, 对车身加速度、悬架动挠度、车轮动载荷的影响各异, 本文依次改变悬架刚度 k_1 和减震器阻尼系数 c 来研究对汽车平顺性的影响, 发现对于行驶路况较好的轿车, 适当地减小悬架刚度可以提高乘坐舒适性; 而增大减震器阻尼系数主要可以改善汽车的安全性, 降低撞击限位块的概率, 对于一般型号的轿车, 阻尼比推荐设置在 (0.19~0.35) 范围左右.

参考文献

[1] 余志生. 汽车理论[M]. 5 版. 北京: 机械工业出版社, 2015.

[2] 史广奎, 李 桢, 孟宪民. 汽车设计中减震器相对阻尼系数的确定[J]. 汽车工程, 1995, 17(6): 367-373.

[3] 毕凤荣, 郝志勇, 谢庆森, 等. 汽车悬架系统非线性阻尼的优化设计[J]. 天津大学学报, 2002, 35(1): 78-82.

[4] 张振华, 董明明. 2 自由度车辆悬架线性模型最佳相对阻尼系数的解析分析[J]. 北京理工大学学报, 2008, 28(12): 1 057-1 059.

[5] 顾信忠, 张铁山. 汽车减震器相对阻尼系数的确定[J]. 车辆与动力技术, 2011, 122(2): 29-33.

[6] 徐 斌, 王国栋, 曹立文. 悬架参数对行驶平顺性和道路友好性的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(2): 191-194.

[7] 吕彭民, 何丽梅, 尤晋闽. 基于舒适性和轮胎动载的车辆悬架参数优化[J]. 中国公路学报, 2007, 20(1): 112-117.

[8] Avesh M, Srivastava R. Modeling simulation and control of active suspension system in MATLAB SIMULINK environment[C]//2012 Students Conference on Engineering and Systems. Piscataway: IEEE Computer Society, 2012: 1-6.

[9] Soliman A. Effect of road roughness on the vehicle ride comfort using semiactive suspension system[C]//SAE 2010 World Congress and Exhibition. Warrendale: SAE International, 2010: 84-93.

[10] 李 杰, 秦玉英, 赵 旗, 等. 用于分析车辆随机振动的一种新方法[J]. 机械设计, 2009, 26(4): 14-17.

[11] 王 宇, 秦 峰, 高连兴. 汽车悬架主要性能参数的匹配研究[J]. 拖拉机与农用运输车, 2006, 33(2): 83-87.

[12] 周长城, 周金宝, 任传波, 等. 汽车振动分析与测试[M]. 北京: 北京大学出版社, 2010.

[13] 容一鸣, 阳 杰. 车辆随机输入的动态仿真和试验研究[J]. 汽车工程, 2001, 23(5): 349-351.

[14] 段虎明, 石 峰, 谢 飞, 等. 路面不平度研究综述[J]. 振动与冲击, 2009, 28(9): 95-101.

[15] GB 7031-86. 车辆振动输入路面不平度表示方法[S].

[16] 陈杰平, 陈无畏, 祝 辉, 等. 基于 MATLAB/SIMULINK 的随机路面建模与不平度仿真[J]. 农业机械学报, 2010, 41(3): 11-15.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0152-05

基于蓝牙与 MQTT 服务器的 DALI 智能照明系统设计

张玉杰, 郭向阳, 李 栋

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对目前 DALI 系统控制规模小、管理不便以及智能化程度低的问题,提出了一种基于蓝牙与 MQTT 服务器的 DALI 智能照明系统.该系统结合互联网技术,利用手持设备 APP 通过云端服务远程控制 DALI 系统,实现对 DALI 系统组网分区、设备管理、参数查询以及实时监控等功能.同时,在局域控制范围内 DALI 系统采用蓝牙 4.0 无线控制和 DALI 总线控制相结合的方法,使不便布线的场所实现无线控制,进一步拓展 DALI 系统的应用范围.实验表明该系统功能完善,运行稳定.

关键词:DALI 系统; 蓝牙 4.0; MQTT 服务器; 智能照明

中图分类号:TN915 **文献标志码:**A

Design of DALI intelligent lighting system based on bluetooth and MQTT server

ZHANG Yu-jie, GUO Xiang-yang, LI Dong

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

Abstract:Aiming at current DALI system with small scale,management inconvenience and intelligent degree problem,this paper presents a DALI intelligent lighting system based on Bluetooth technology and MQTT server. The system combined with the Internet technology, and use of handheld devices APP remote control DALI system through the cloud services,to achieve the DALI system network partition,device management,query parameters and real-time monitoring,etc. Meanwhile, in the local control range DALI system uses Bluetooth 4.0 wireless control and DALI bus control method of combining to make place for the inconvenience wiring wireless control,and further expand the scope of application DALI system. The experiment shows that the system has perfect function and stable operation.

Key words:DALI system; bluetooth 4.0; MQTT server; intelligent lighting

* 收稿日期:2016-06-11

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2014K07-17); 西安市科技计划项目(CXY1436(1))

作者简介:张玉杰(1966—),男,陕西咸阳人,教授,硕士生导师,研究方向:信息采集与处理、模式识别、嵌入式系统开发

0 引言

在信息化、网络化的今天,智能照明控制技术已经将现代照明推向了节能化、智能化、人性化、艺术化以及个性化的全新高度^[1]. DALI(Digital Addressable Lighting Interface)照明系统因其安装简捷、易于维护、结构灵活、价格低廉等优势,备受照明控制领域的青睐,为业界广泛采用的智能照明技术. 传统的 DALI 照明系统最多可接入 64 个可寻址设备,无法实现远程监控,在较大规模照明场合的应用中往往受到限制,并且在现实中对旧楼照明的智能化改造以及一些复杂特殊的场所,也会面临安装布线难等问题^[2].

针对以上问题,本文提出一种基于 MQTT 服务器和蓝牙 4.0 通信技术的 DALI 智能照明系统设计方案. 使传统 DALI 系统具备接入云端的能力,实现互联网服务的加载,形成“云+端”的典型架构,从而实现 DALI 照明系统大规模扩展和网络化控制. 用户可以通过 APP 端完成远程控制,并且利用服务器云计算、大数据处理的特点,为 DALI 照明系统提供实时运行状态分析、能源管理、故障分析等增值服务. 同时在局域控制范围内,将蓝牙 4.0 通信技术应用于 DALI 系统中,将 DALI 系统由单一通信介质(双线)的控制,拓展到射频 RF 控制,使不便布线的场所实现无线控制,从而增加 DALI 照明控制系统的应用范围.

1 总体设计方案

DALI 智能照明控制系统主要由手持设备 APP、MQTT 服务器、WiFi 路由设备、应用控制器、控制面板、DALI 传感器、灯具节点设备以及 DALI 电源组成,系统结构如图 1 所示. 每个区域内的系统设备有两种通信方式,挂载到总线上的设备通过 DALI 总线通信,无线控制部分之间采用蓝牙 4.0 通信.

MQTT 服务器为硬件设备和 APP 提供灵活的接入方式,当手持设备 APP 和应用控制器在云端完成注册、绑定之后,即可通过 MQTT 服务器进行控制命令和数据的传输.

手持设备 APP 作为系统的监控中心,可实现对控制面板、DALI 传感器和灯具节点设备地址分配,地址识别以及系统参数配置与查询,如控制方式选择、场景设置、上电功率等级、最大功率等级、最小功率等级、渐变时间和渐变速率等参数的设

置. 同时,还具有单灯控制、分组控制、场景记忆以及场景切换等控制功能.

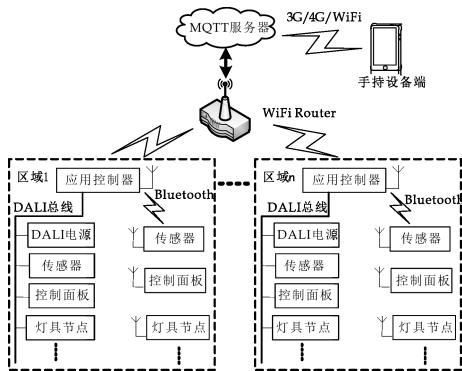


图 1 系统结构图

应用控制器作为 APP、DALI 总线设备、蓝牙通信设备信息传输中枢,内置 MICO 互联网操作系统,通过对 WiFi 通信任务、蓝牙 4.0 通信任务、DALI 接口通信任务以及存储系统任务合理调度,实现对 DALI 系统设备的地址分配、参数配置、状态查询、实时控制等功能.

DALI 主机包括控制面板和传感器. 控制面板通过 DALI 总线将操作信息反馈至应用控制器,应用控制器根据系统参数以及反馈信息统一调度控制指令,从而实现灯具节点的控制. 传感器通过对周围环境亮度以及人流量信息进行实时检测,并将采集到的信息反馈至应用控制器,进而对本区域的灯具进行实时的亮度控制.

灯具节点由 DALI 控制电路、LED 灯具驱动电路以及 LED 灯具这三部分组成. DALI 从机能够接受应用控制器的指令信息,执行调光、存储系统参数以及反馈灯具状态等任务^[3,4].

2 系统硬件设计

2.1 应用控制器硬件设计

应用控制器采用以 ARM Cortex-M4 为核心的 32 位微控制器 STM32F411RET6,其主要功能特性有:① 512 K 字节的内置 Flash 可编程存储器,SRAM 多达 128 K 字节,最高频率可达 100 MHz;② 50 个 GPIO 引脚,可配置为下拉或上拉模式,响应电平或边沿触发中断;③ 6 个 16 位和 2 个 32 位通用定时器;④ 3 个 USART 控制器和 5 个 SPI 控制器.

应用控制器主要包括 WiFi 通信模块、DALI 接口电路、蓝牙通信模块、调试接口、LED 指示以及电源电路等,应用控制器工作电源由 DALI 总线

电源提供,其硬件框图如图 2 所示。

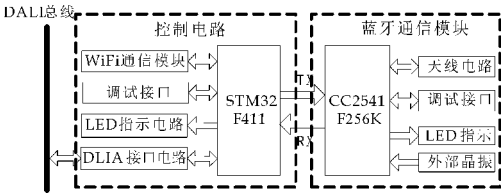


图 2 应用控制器硬件框图

2.1.1 WiFi 通信电路

WiFi 通信电路主要用于实现 APP 端与应用控制器在云端注册、绑定以及通信等功能. 该通信电路以 ESP8266 芯片为核心, 具有强大的片上处理和存储能力. ESP8266 使用 3.3 V 电源供电, 通过 SPI 接口与主控制器 STM32F411RET6 进行数据交换。

2.1.2 DALI 接口电路

DALI 系统与应用控制器通信必须满足 DALI 协议的电气特性. DALI 总线采用双线差分驱动, 总线传输高电平范围是 9.5~22.5 V, 传输低电平范围是 -6.5~6.5 V, 并且总线电流小于 250 mA. 为了保证通信电路的稳定可靠, DALI 接口电路采用光电耦合器进行隔离^[5,6], 其接口电路如图 3 所示。

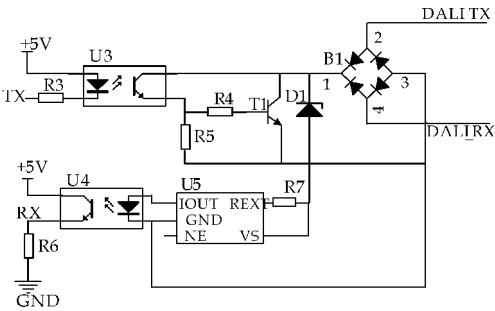


图 3 DALI 通信电路

2.1.3 蓝牙 4.0 通信电路

蓝牙通信模块采用 CC2541F256K 芯片为主控制器, CC2541 集成了 2.4 GHz 射频收发器, 是一款完全兼容 8051 内核的无线射频单片机^[7]. 蓝牙通信电路如图 4 所示, 其外围电路包括外部晶振电路、巴伦匹配电路及单极性 PCB 天线等. 外部晶振电路采用 2 个晶振, 32.768 KHZ 晶振和 32 MHz 晶振; 天线电路采用倒 F 天线; 巴伦匹配电路将 CC2541 输出的双端信号转换成两倍的单端信号以与倒 F 天线相匹配^[8]. CC2541 通过 UART 串口与微控制器 STM32F411 进行数据交换。

2.2 蓝牙控制面板硬件设计

蓝牙控制面板以 CC2541F256K 芯片为核心,

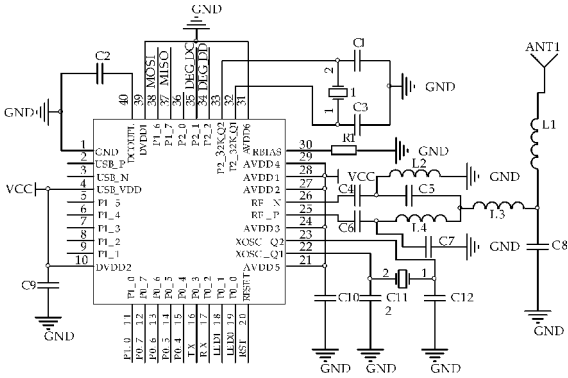


图 4 蓝牙通信电路

主要包括电源电路、天线电路、调试接口电路以及按键电路, 其硬件框图如图 5 所示. 无线控制面板采用低功耗蓝牙 BLE 通信, 并且使用纽扣电池供电, 无需信号线和电源线, 用户可根据实际应用场景要求随意变换安装位置, 从而便于系统安装以及后期维护。

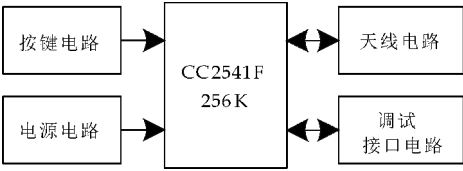


图 5 无线控制面板硬件框图

2.3 蓝牙传感器硬件设计

蓝牙传感器硬件主要包括蓝牙通信电路、光照采集电路以及人体探测电路, 硬件框图如图 6 所示. 其中, 光照采集模块采用 BH1750FIV 芯片, 实现对环境亮度实时采集; 人体探测传感器模块采用热释电红外检测元件, 通过 BISS0001 对传感信号进行处理实现人体识别. 无线传感器节点根据配置的工作模式, 将采集的信息传输至应用控制器。

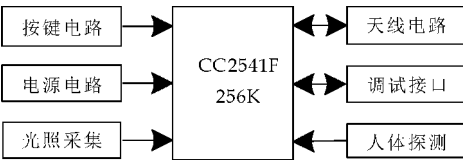


图 6 无线传感器硬件框图

2.4 无线灯具节点硬件设计

无线灯具节点在蓝牙通信电路的基础上加入了 LED 驱动模块. LED 驱动电路主要包括 AC/DC 转换电路、BUCK 降压电路、PFC 功率因数校正电路以及恒流源控制部分, 其硬件框图如图 7 所示. 灯具控制器 MCU 将 PWM 信号通过光耦输出至恒流源驱动芯片的调光引脚, 并根据 PWM 调制信号调节 LED 驱动电流, 实现对 LED 灯具亮度的

平滑调节,同时 MCU 通过电流检测电路实时采集驱动电流,以此判断灯具是否正常工作。

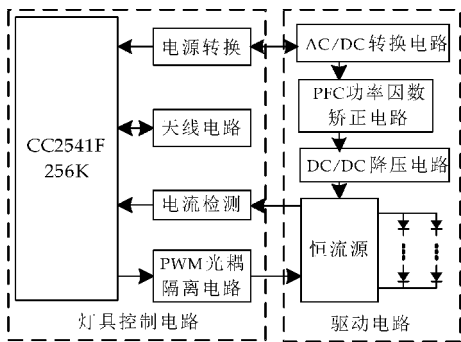


图 7 无线灯具节点硬件框图

3 系统软件设计

3.1 MQTT 服务器架设

MQTT 服务器作为系统数据传输、存储、分析以及任务调度的中心,主要包括云端数据代理转发系统、用户管理系统、MQTT 协议通信系统、API 接口系统。其中,云端数据代理转发模块负责数据连接、发布和订阅的编码/解码,以及心跳包的连接;设备管理模块负责设备连接、数据采集、存储、分析以及处理等;用户管理模块负责用户注册、管理设备列表等;MQTT 协议通信模块负责设备 APP、服务器、设备之间的消息通信。API 接口模块负责调用相应的应用程序。

在设计过程中,采用 Mosquitto 开源软件搭建 MQTT 代理服务器。该软件支持订阅/发布的消息模式,提供一到多的消息分发机制,降低应用的耦合度,并且具有良好的跨平台性^[9]。在系统命令中,mosquitto 工具用于启动代理,mosquitto _passwd 工具用于管理密码,mosquitto _pub 用于发布消息,mosquitto _sub 用于订阅消息,配置文件 mosquitto. conf 中设置端口、心跳时间以及客户端最大并发数等重要参数^[10,11]。

3.2 手持设备 APP 软件设计

手持设备 APP 作为系统监控中心,实现与智能硬件的注册以及绑定,并通过 MQTT 服务器通信服务,实现 APP 与 DALI 系统的数据交互,从而实现对 DALI 系统的远程控制、参数配置以及状态查询等功能。

手持设备 APP 采用 Android 操作系统开发平台,手持设备 APP 软件的开发包括三个方面:①用户交互界面的设计,界面层主要包括用户管理界面、参数配置界面、灯具控制界面以及地址分配界

面等;②系统逻辑控制的设计,该部分主要用于系统数据分析以及系统设备的管控;③数据存储采用 SQLite 数据库,实现对 DALI 系统的用户信息、配置参数信息、状态数据等的存储,并且利用 MQTT 通信服务实现手持设备端与云端的数据通信。APP 软件设计架构按照分层的思想,对程序进行层层处理^[12-15],如图 8 所示。

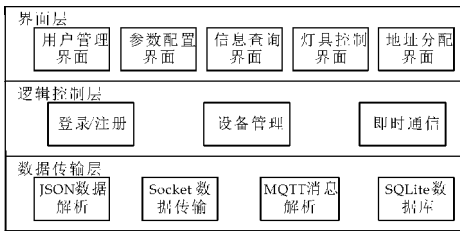


图 8 APP 软件架构图

3.3 应用控制器软件设计

应用控制器的软件开发以 MICO 物联网操作系统为平台,通过对系统初始化、任务创建、任务调度来实现系统功能。应用控制器的软件架构如图 9 所示。其中,主控制器软件主要包括底层驱动程序、MICO 物联网操作系统、高级应用程序和用户应用程序^[16]。底层驱动程序是保证硬件正常工作的基础,主要包括 Flash 驱动、UART 驱动、WiFi 驱动、LED 驱动以及 DALI 接口驱动等。高级应用程序主要包括各种通信协议栈以及逻辑运算函数等。应用程序通过调用各种接口函数,实现应用控制器与 APP 端通信,DALI 协议栈的移植和应用调度,以及通过串口与 CC2541 蓝牙模块通信等功能。

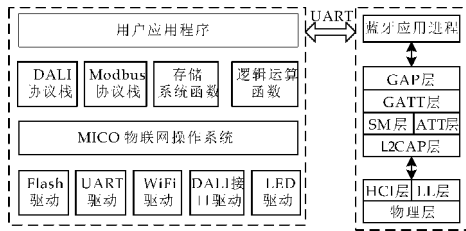


图 9 应用控制器软件架构图

4 系统测试

为测试系统性能,搭建了一个测试平台,其中主要包括 1 部 Android 智能手机, MQTT 服务器,1 个 WiFi 路由设备,1 个应用控制器,基于双线控制的 DALI 照明控制部分和基于蓝牙通信的无线照明控制部分。系统测试主要分为系统通信测试和系统功能测试。

(1)系统通信测试。完成手持设备 APP 和应用控制器在 MQTT 服务器的注册、绑定之后,手持

APP 端发送配置命令,利用 DALI 测试工具可以监测到 DALI 总线的前向帧数据和后向帧数据,如图 10 所示.同时,利用蓝牙数据分析仪可以监测到蓝牙无线网络传输的配置指令信息,如图 11 所示.经过反复测试,系统整体通信正常、稳定,并且具有实时性.

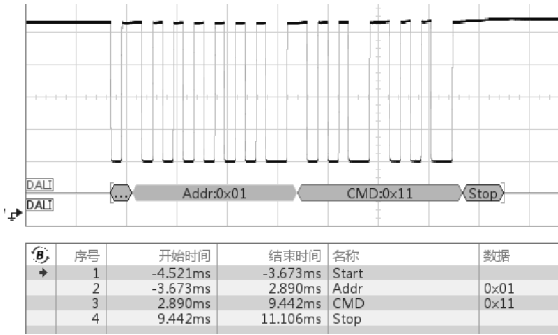


图 10 DALI 总线通信测试图

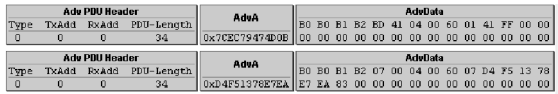
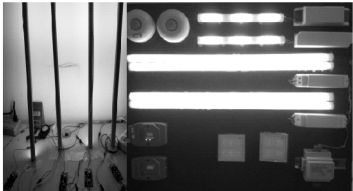


图 11 蓝牙网络通信测试图

(2)系统功能测试主要包括对系统设备的地址分配、参数配置、状态查询、实时控制等功能测试.通过操作手持 APP 发送配置指令、查询指令以及控制指令,完成系统各个功能测试,测试实物图如图 12 所示.



无线照明控制部分 DALI 总线控制部分

图 12 系统功能测试实物图

测试结果表明,该照明控制系统通信正常,工作稳定,结构灵活,便于用户对 DALI 系统安装、组网以及控制.

5 结束语

本文提出的基于蓝牙通信技术和 MQTT 服务器的 DALI 照明控制系统,实现了对 DALI 照明系统的远程配置、组网以及控制,解决了在大规模照明系统中 DALI 网络地址不足弊端.同时,在局

部控制范围内采用蓝牙 4.0 无线通信,使不便布线的场所实现无线控制,进一步拓展了 DALI 系统的应用范围.经过应用测试表明,本系统功能完善,兼容性强,能够稳定工作,具有广阔的应用前景.

参考文献

[1] 梁人杰. 智能照明控制技术发展现状与未来展望[J]. 照明工程学报, 2014, 25(2): 15-26.

[2] 庄裕浩, 黄文鉴, 陈宣仲, 等. 基于 DALI 和 ZigBee 集成网络的照明技术研究[J]. 照明工程学报, 2015, 26(5): 32-36.

[3] 张玉杰, 吴安安. 基于 TCP/IP 及 DALI 总线技术的智能照明控制系统[J]. 电视技术, 2015, 39(22): 23-26, 43.

[4] 冯 燕, 李凌宇. DALI 总线照明系统以太网控制网关的实现[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(8): 50-52.

[5] 李 军, 陈建胜, 梁嵩明. 基于 DALI 协议的家居 LED 智能照明控制系统的设计与实现[J]. 现代建筑电气, 2014, 5(8): 11-15.

[6] 张岳军. 智能照明系统的研究与开发[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.

[7] 张晓彬, 张 珣. 基于蓝牙组网的灯光控制系统研究与设计[J]. 物联网技术, 2015(8): 22-24, 29.

[8] 丁 磊, 张彩祥, 冯永晋, 等. 基于蓝牙 4.0 的低功耗电子货架标签设计[J]. 电子技术应用, 2014, 40(5): 28-30, 40.

[9] 钟良骥, 桂学勤, 廖海斌, 等. 基于 MQTT 的物联网平台设计与分析[J]. 邵阳师范高等专科学校学报, 2014, 34(6): 52-55.

[10] 许金喜, 张新有. Android 平台基于 MQTT 协议的推送机制[J]. 计算机系统应用, 2015, 24(1): 185-190.

[11] Shinho Lee, Hyeonwoo Kim, Dong kweon Hong. Correlation analysis of MQTT loss and delay according to QoS level[C]//The International Conference on Information Networking. Washington: IEEE Computer Society Washington, 2013: 714-717.

[12] 关庆余, 李鸿彬, 于 波. MQTT 协议在 Android 平台上的研究与应用[J]. 计算机系统应用, 2014, 23(4): 196-200.

[13] 尹京花, 王华军. 基于 Android 开发的数据存储[J]. 数字通信, 2012(6): 79-81.

[14] 李家科. Android 系统分析与开发[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.

[15] 黄伟敏. Android 平台的即时通信系统客户端设计方案[J]. 现代电子技术, 2011, 34(16): 140-142.

[16] 张玉杰, 边旭辉, 杨 萍. 基于 GPRS 技术的远程互相关流量测控系统[J]. 自动化仪表, 2014, 35(7): 44-47.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0157-05

一种氧气分析仪激光器的温度控制系统研究

张根宝, 程震晨

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:激光氧气分析仪是一种新型氧气分析仪器,其半导体激光器的温度变化会引起激光束波长变化,严重降低数据准确性以及仪器寿命.研究了一种用于激光氧气分析仪半导体激光器的温度控制方法及其实现.通过 MATLAB/Simulink 仿真,给出基于参数自适应模糊 PID 的激光器温度控制算法.硬件采用 AD590 作为温度传感器,以 STM32F407 为控制器,以半导体制冷器为执行器建立温度控制系统.该系统能够有效控制激光器温度,具有响应快,超调小,余差小的特点.

关键词:氧气分析仪; 激光器温控; 参数自适应模糊 PID; STM32; 半导体制冷器

中图分类号:TP273.5 **文献标志码:**A

Study of a temperature control system of laser on oxygen analyzer

ZHANG Gen-bao, CHENG Zhen-chen

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

Abstract: The laser oxygen analyzer is a new type of oxygen analyzer. The temperature change of the semiconductor laser will cause the laser beam wavelength change, which will seriously reduce the accuracy of the data and the life of the instrument. In this paper, a temperature control method for the semiconductor laser of laser oxygen analyzer is studied. Based on the MATLAB/Simulink simulation, the parameter self-tuning fuzzy PID laser temperature control algorithm is presented. The control system of temperature, taking AD590 as temperature sensor, STM32F407 as controller, thermoelectric cooler as actuator, is developed. The system can effectively control the temperature of the laser, which has the characteristics of fast response, low overshoot and residual.

Key words: laser oxygen analyzer; temperature control of laser; parameter self-tuning fuzzy PID; STM32; thermoelectric cooler

* 收稿日期:2016-05-29

基金项目:西安市科技计划项目(CXY1436(1))

作者简介:张根宝(1958—),男,陕西白水人,教授,硕士生导师,研究方向:过程控制系统应用、智能仪器仪表开发

0 引言

可调谐二极管激光吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer, TDLAS) 技术是新型氧气浓度分析技术, 具有高灵敏度、高分辨率、快速检测等特点. 可调谐激光式氧气分析仪选择的激光器波长需与氧气的特征吸收谱线相匹配, 此波长在近红外区为 760nm. 受仪器自身发热、环境温度变化等因素影响, 分析仪的激光器输出功率发生波动, 激光束波长发生变化, 仪器稳定性、准确性以及使用寿命降低, 必须对激光器温度加以控制^[1,2].

目前, 国外的激光器温度控制产品处于领先水平, 但价格昂贵. 国内激光器专用温控系统较少, 精度较低, 操作性能较差^[3-5]. 激光器温度控制研究具有现实意义和研究前景, 本研究给出了基于参数自适应模糊 PID 的激光器温度控制方案, 通过 MATLAB 仿真分析, 确定控制器结构和参数, 通过软硬件协同设计搭建了一套氧气激光器温度控制系统.

1 控制系统设计

氧气激光器温度控制系统结构如图 1 所示. 系统以 ARM 芯片 STM32F407 为主控制器, 由温度传感器 AD590、信号调理电路以及 ADC 组成温度采集通道, 以 DAC、半导体制冷器 (Thermoelectric Cooler, TEC) 及其驱动电路为温度控制通道. 系统工作机理为: 蝶形封装的激光器模块内部集成了 TEC 和 AD590, 集成温度传感器 AD590 采集激光器的表面温度信号, 经过调理电路后, 由高分辨率 ADC 进行模数转换; 主控制器 STM32F407 接收来自温度采集通道的信号, 在人机交互界面实时显示, 并与输入的设定值比较, 运行相应的温度控制算法程序得到控制量; TEC 驱动模块接收 DAC 模块输出的模拟信号, 控制流入 TEC 的电流流向和大小, 实现对激光器的制冷或制热闭环控制.

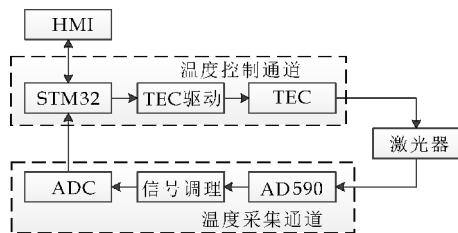


图 1 系统结构图

2 硬件设计

2.1 主控制器与传感器

选用意法半导体公司 (ST) 推出的高性能微控制器 STM32F407 设计激光器温控系统的主控单元. 该微控制器芯片基于 ARM 公司 32 位 Cortex-M4 内核, 工作频率可达 168 MHz, 内置大容量高速存储器, 集成多个高精度 ADC、DAC. 此外, 芯片集成了 FPU 和单周期 DSP 指令, 具备高性能数字信号处理能力^[6-8]. 芯片集成丰富的片上资源和外设接口, 具有较高的性价比, 可以有效保证系统高实时性、准确性的要求.

温度传感器采用美国 AD 公司的单片集成两端感温电流源 AD590, 具有体积小、线性好、精度高的特点. AD590 与 STM32 组成的温度信号采集电路如图 2 所示. AD590 输出电流 $I = (273 + T) \mu A$, T 为摄氏温度. 使用电压跟随器输出采样电阻两端电压, 差动放大器输出 $V_o = (100K/10K)(V_2 - V_1)$, V_o 接主控制器的 ADC, 该电路能使 AD 转换结果与摄氏温度保持线性比例关系.

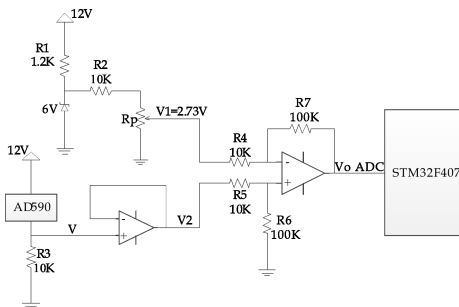


图 2 温度采集电路

2.2 TEC 电路分析

半导体制冷器简称 TEC, 是激光器温度控制系统中的核心器件. 电流通过两种不同导体材料组成回路时, 在不同导体接头处随着电流方向不同会分别出现吸、放热现象, 称为珀尔贴效应^[9]. TEC 正是利用珀尔贴效应, 由多对热电元件 (半导体晶粒) 经串并联组合而成, 其结构如图 3 所示.

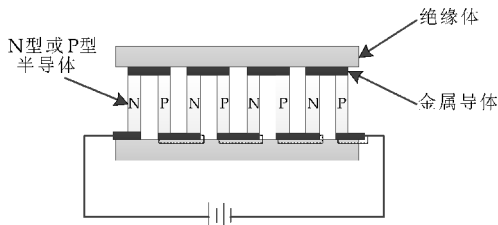


图 3 TEC 结构示意图

TEC 驱动电路按输出模式可分为线性模式和开关模式^[9,10]. 简单的线性驱动电路可由如图 4 所示的桥式推挽功率放大电路构成, 两组达林顿管分

率 e_c , K_p, K_i, K_d 的一般整定原则如下:

(1) 当偏差 e 较大时, 误差较大, 为使系统有较快的响应速度, 应取较大的 K_p ; 为了防止偏差变化率 e_c 瞬时过大, 应取较小的 K_d ; 为了避免较大的超调, 应对积分作用加以限制, 通常取 $K_i = 0$.

(2) 当偏差 e 处于中等大小时, 为使系统相应具有较小的超调, K_p 应取得小些, K_i 取值要适当, 这时 K_d 取值对系统影响较大, 取值应大小适中, 以保证系统的响应速度.

(3) 当偏差 e 较小时, 为使系统具有较好的稳定性, K_p 与 K_i 均应取大些, 同时为避免系统在设定值附近振荡, 并考虑系统的抗干扰性能, K_d 值的选择应根据偏差变化率 e_c 来确定, 当 e_c 较大时, K_d 取较小值, 当 e_c 值较小时, K_d 取较大值, 一般情况下, K_d 为中等大小^[14, 15]

根据以上整定原则, 总结出一套 K_p, K_i 和 K_d 的模糊逻辑整定模型, 如表 1 所示, 三个模糊控制规则从左到右依次为 $\Delta K_p, \Delta K_i, \Delta K_d$.

表 1 K_p, K_i, K_d 模糊推理规则表

e_c	e				
	NB	NS	ZE	PS	PB
NB	PB ZE NS	ZE NB ZE	PB NB ZE	PS NB ZE	ZE ZE PS
NS	PB ZE NS	ZE NS NB	PS NS NS	ZE ZE ZE	NB ZE PS
ZE	PB ZE NS	ZE NS NB	PS ZE NB	ZE PS ZE	NB PS PS
PS	PB ZE PS	NS ZE NS	NS PS NS	NS PS ZE	NB PB NS
PB	PB ZE PS	NS PS ZE	NB PS ZE	NS PB ZE	NB PB NS

3.2.3 解模糊策略和 PID 参数调整

模糊推理的结果, 即模糊控制器的输出变量, 一般情况下是一个模糊集, 不能直接用于控制被控对象, 需要先转化成执行器可以执行的精确量. 此过程一般称为解模糊, 本文采用重心法(加权平均法). 在控制的初始阶段, 采用 Ziegler-Nichols 等工程整定方法对 PID 控制器进行参数预整定, 然后投入模糊自适应 PID 控制. 经过模糊推理得到 PID 参数的修正量 $\Delta K_p, \Delta K_i$ 和 ΔK_d 后, 对 PID 参数进行调整, 以满足控制要求.

3.3 Simulink 仿真分析

使用 MATLAB 的模糊控制工具箱, 根据上述模糊推理器设计原则, 建立模糊控制器, 在 Simulink 下调用该控制器, 建立基于控制系统参数自适应模糊 PID 控制器的仿真模型, 并与常规 PID 控制做对比, 仿真模型如图 7 所示^[16, 17]. 得到阶跃响应曲线如图 8 所示, 可知参数自适应模糊 PID 控制相对常规 PID 算法具有响应快, 超调小的特点.

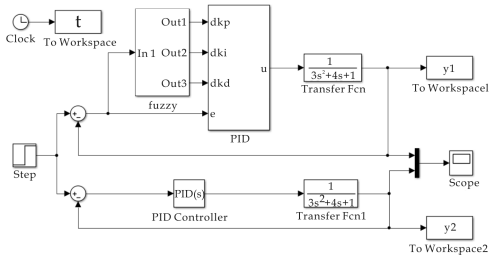


图 7 Simulink 仿真模型

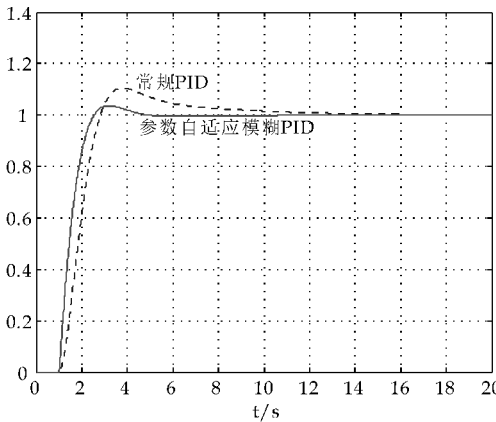


图 8 阶跃响应曲线

3.4 程序流程

基于主控制器 STM32F407 实现激光器温控系统的程序整体流程图如图 9 所示, 首先进行相关的初始化工作, 包括时钟配置、定时器配置、LCD 初始化等, 通过 HMI 得到温度设定值数据, 通过 AD 转换得到实时温度数据, 调用参数自适应模糊 PID 算法得到控制量输出, 定时器时间到重复执行程序采样、运算、输出. 其中参数自适应模糊 PID 子程序流程如图 10 所示, 首先计算温度偏差 e 和偏差变化率 e_c , 通过条件选择执行查表操作, 确定 PID 参数增量, 计算得到模糊调整后的 PID 参数, 运行 PID 算法得到控制量输出.

4 数据分析

对该氧气分析仪激光器温度控制系统进行实验测试, 首先观察氧气分析仪工作后, 在不施加控制时, 记录激光器温度数据, 如图 11 所示, 受仪器自身发热和环境温度影响, 激光器温度上升, 5 min 后温度在 23.5 °C 左右变化, 趋势逐渐放缓.

通过 HMI 设置温度 20 °C, 启动温度控制系统, 施加闭环控制, 得到温度曲线如图 12 所示, 分析可知, 系统经过约 27 s 后温度稳定在设定温度附近, 期间超调量控制在 8.5%, 余差为 0.05 °C.

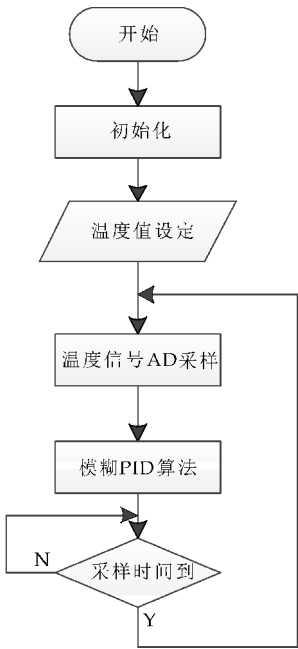


图 9 整体流程图

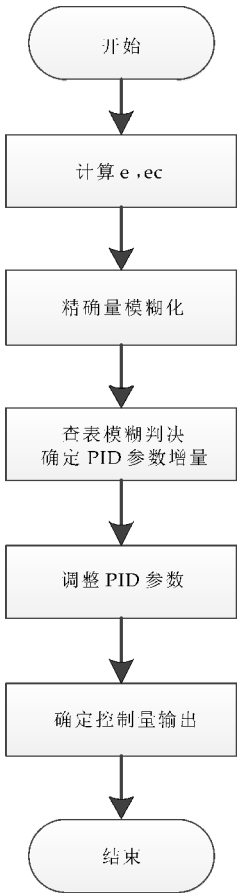


图 10 算法程序流程

5 结论

本文研究了一种氧气分析仪激光器的温度控制方法. 给出了一种基于参数自适应模糊 PID 的激光器温度控制算法, 搭建了系统硬件平台, 设计

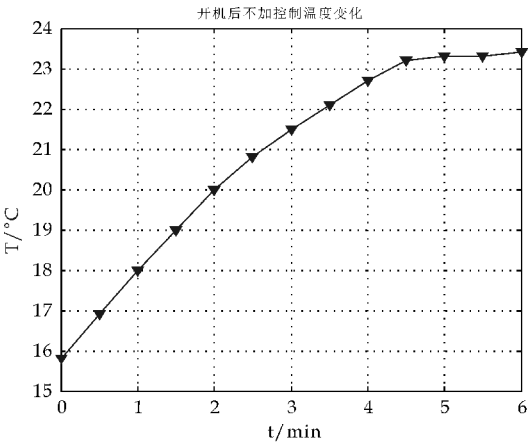


图 11 开机后不加控制温度变化图

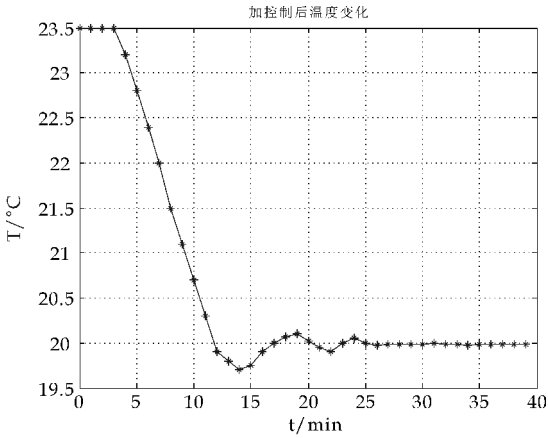


图 12 启动温控系统后温度变化

了基于硬件平台的温控系统程序. 仿真分析和实验数据表明, 该系统具有响应快、超调小、精度高的特点, 能够有效控制激光器温度, 保证氧气分析仪稳定性和使用寿命. 该系统经过改进, 可以应用于其他激光吸收光谱技术的系统中, 具有较大研究价值和现实意义.

参考文献

[1] 洪 晔, 黄岩平, 张玉广. 氧探测器及氧气测量方法的发展与应用[J]. 舰船防化, 2010(4): 35-38.

[2] 张志荣, 吴 边, 夏 滑, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱技术的气体浓度测量温度影响修正方法研究[J]. 物理学报, 2013, 62(23): 183-189.

[3] 赵裕繁. 激光气体分析仪整机测试系统设计[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2012.

[4] 严 索, 李顶根, 于召亮. 基于 ADRC 的半导体激光器温度控制的仿真研究[J]. 工业仪表与自动化装置, 2013(1): 3-5, 45.

[5] 傅泽宏. 激光气体分析仪在 RFCC 再生烟气测量中的应用[J]. 化工自动化及仪表, 2012, 39(11): 1 418-1 422, 1 485.



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0162-06

关于人体颈动脉硬化斑块诊断优化仿真

杨 云,董 雪,齐 勇

(陕西科技大学 电气与信息工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:人体颈动脉血流动力学数据与颈动脉硬化斑块形成有重要关联,其具有高维度、非线性等复杂属性.支持向量机算法在克服维数灾难问题和处理非线性数据上具有显著优势.基于该算法,首先通过多次实验得到在血流动力学信息中与颈动脉硬化斑块形成最为相关的属性子集,并对惩罚因子与核函数参数进行选择与优化,结果显示分类器性能有所提高,但并不明显,分类准确率只有58.2%;然后又通过集成学习将其准确率提升了17.3%,达到75.5%,所建立的诊断分类器可为临床提供一定的参考意见.

关键词:支持向量机;颈动脉硬化斑块诊断;性能优化;性能评估

中图分类号:TP391.9

文献标志码:A

Research on carotid atherosclerotic plaque diagnosis basd on SVM

YANG Yun, DONG Xue, QI Yong

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

Abstract: There is an important link between human carotid artery hemodynamic data and carotid atherosclerotic plaque formation, the hemodynamic data has high dimension and nonlinear attributes. The support vector machine algorithm has significant advantages in overcoming the curse of dimensionality and nonlinear data processing. Based on this algorithm. Firstly, the most relevant attributes subset of the hemodynamic data is obtained through many experiments. Secondly, the parameters of the cost and the kernel functions are selected and optimized. The results show that the classifier performance has improved, but not obviously. The accuracy is only 58.2%. And then through the ensemble learning the accuracy increased by 17.3%, and the final classification accuracy is 75.5%, the established diagnostic model can provide some references for clinical treatment.

Key words: SVM; carotid angiosclerosis plaque; classifier optimization; classifier performance

* 收稿日期:2016-04-20

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,陕西咸阳人,教授,博士,研究方向:数据仓库与数据挖掘

0 引言

颈动脉硬化多发于中老年人,最显著的特点是硬化斑块的形成,硬化斑块形成后可能导致动脉狭窄^[1],而血管内血流状况的改变可能进一步改变动脉管壁上的压力使动脉狭窄更加严重,引起硬化斑块的破裂、脱落等,严重危害人们的生命健康^[2].目前,颈动脉硬化斑块的诊断大多通过医生人工分析颈动脉多普勒超声所提供的信息来做出判断,这样复杂且高维的信息数据人脑很难处理^[3],数据挖掘技术对高维且复杂的数据分析提供了有力支持,尤其是对缺少先验知识的医学数据.而少数利用 BP (Back Propagation)算法来分析处理颈动脉超声数据的,又会带来过度拟合等问题^[4,5],支持向量机在处理小样本、非线性数据时能避免 BP 算法所产生的过学习问题.因此,本研究采用高性能的支持向量机算法,对西安市唐都医院 311 例颈动脉硬化患者血流数据进行分析,建立颈动脉硬化斑块诊断分类器,并研究颈动脉硬化斑块的形成与血流动力学参数的关系.

1 人体颈动脉硬化斑块诊断分类器优化原理

优化该诊断分类器时主要有两个问题,一是支持向量机建立分类器时,它的核函数与参数的选择;二是单个的弱支持向量机分类器通常情况下分类效果不佳,针对该问题用集成学习的思想将弱分类器进一步优化提升.

在对支持向量机核函数与参数进行设置时总想要得到最好的参数组合,然而直到今天也没有一个能满足各种不同需要的参数设置的最好方法,一般在实际中经常会用到的解决办法就是把惩罚因子与核函数参数控制在一定范围内进行穷尽,用这种思想并通过某种评估方法,例如,本文所使用的 20 折交叉验证法对一定范围内的所有可能取值进行评估,然后选取最优的.

通常单个弱分类器的性能并不理想,集成学习的出现在一定程度上解决了用单个分类算法对数据集进行分类时性能不优的弊端,但这也受到了数据集质量与数量以及挖掘算法选用的是不是适合等问题的制约,但在大多数情况下与单个分类器相比较而言,集成分类器效果都会有所提高,它所依据的理论基础是统计技术中的迭加分类器,并用某种方式将许多单一分类器结合起来而取得比单个分类器更高的准确率.一个集成支持向量机示意图如图 1 所示.

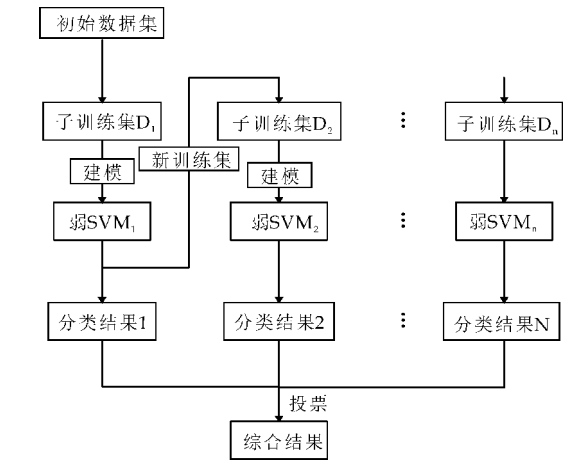


图 1 集成支持向量机

2 颈动脉斑块诊断分类器建立的方法

2.1 数据预处理

颈动脉硬化斑块诊断分类器建立过程中,首先,选取除血流动力学参数属性以外其他属性基本统一均衡的样本,如所选的 311 例样本中,有 168 例有硬化斑块,143 例无硬化斑块,男性 155 例,女性 156 例,且年龄范围在 50~70 岁之间,电子病历显示他们均不患有其他疾病,该样本集中每一个样本对应一个病人的血流动力学参数以及斑块有无的诊断结果.

2.1.1 血流动力学数据规范化

颈动脉血流动力学参数包括以下属性:颈内动脉收缩期的峰值流速 (IVmax)、舒张末期流速 (IVmin)、收缩期与舒张期流速比值 (IVmax/IVmin)、平均血流速度 (ITAMAX)、搏动 (IPI)、阻力指数 (IRI),它们的数值范围如表 1 所示,椎动脉收缩期的峰值流速 (VVmax)、舒张末期流速 (VVmin)、收缩期与舒张期流速比值 (VVmax/VVmin)、平均血流速度 (VTAMAX)、搏动指数 (VPI)、阻力指数 (VRI),它们的数值范围如表 2 所示.

表 1 颈内动脉各参数大小

属性(单位)	最小值	最大值
IVmax/mm	5	107
IVmin/mm	10	45
IVmax/IVmin	0.21	4.33
ITAMAX/(cm/s)	18	68
IPI	0.54	1.76
IRI	0.41	0.77

表 2 椎动各脉参数大小

属性(单位)	最小值	最大值
VVmax/mm	13	70
VVmin/mm	2	27
VVmax/VVmin	1.69	10.5
VTAMAX/(cm/s)	5	49
VPI	0.55	5.18
VRI	0.2	0.9

由表 1 和表 2 可知,12 个数值属性范围与单位各不相同,因此要进行规范化处理,规范化能够有效避免某些过大属性值对较小属性值在建立分类器时的影响.使用数据挖掘工具 WEKA 的非监督过滤器(UnsupervisedFilter)下的 Normalize 规约发现,将整个数据集简单的规约至[0,1]之间分类效果很差,经过多次实验结果对比规约至[0,10]区间内更有利于支持向量机数据挖掘.该样本集中每一个实例都对应了一个病人的血流动力信息参数以及斑块有无的诊断结果分类标记分别记做‘1’,‘-1’,Weka 给出实例斑块有无的诊断结果统计图如图 2 所示.

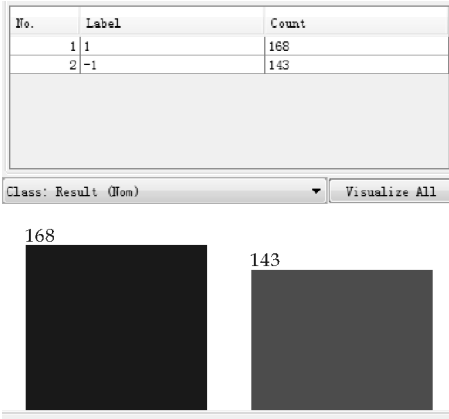


图 2 诊断结果统计图

2.1.2 血流动力学参数属性过滤

属性选择作为数据预处理的一种重要方法对数据进行约减,在颈动脉血流动力学参数数据集的 12 个属性中,无关属性会对分类器建立造成负面影响,通常只保留最为相关的属性而去除冗余属性^[6],这样既提高了算法性能又加快了算法运行速度^[7,8].对血流动力学数据集进行离散处理,利用增益比率评价方法对不同属性与诊断之间的相关性进行评价.评价过程中采用 Ranker 搜索策略,可对每个属性的相关值由高到低的进行排序,并根据设定的阈值过滤掉部分属性.通过对实验结果分析,得到血流动力学属性与颈动脉硬化斑块诊断相关性大小的排序为 $VPI > IV_{max}/IV_{min} > VV_{max}/VV_{min} > VV_{max} > VRI > IRI > IV_{max} > ITAMAX > IPI > VTAMAX > IV_{min} > VV_{min}$.

由于 Ranker 的阈值难以确定,无法准确过滤属性,有时甚至过滤掉了能获得更好分类效果的属性子集,因此从相关性最小的属性 VV_{min} 开始依次向相关性增大的方向移除属性,形成 13 个属性子集,包括属性全集和空集,再用支持向量机进行

验证,通过评估在 13 个属性子集上支持向量机的分类效果,来获得相关性最高并且属性个数最小的属性子集.选取 Kappa 统计量、平均绝对误差和均方根误差进行评估,其中 Kappa 统计量的值越大在该属性子集上的分类效果越好,而平均绝对误差和均方根误差则是数值越小分类器性能越好.以移除次数为横坐标,3 个评估参数大小为纵坐标绘制 3 条曲线,如图 3 所示.

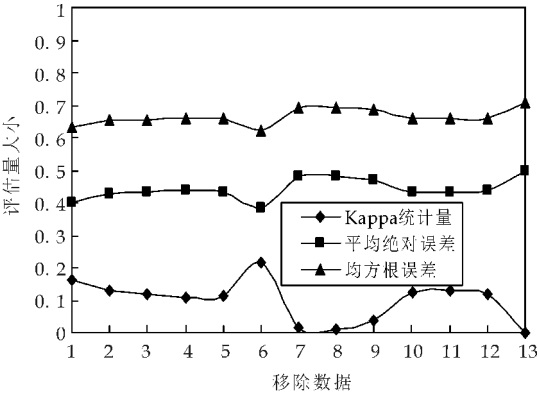


图 3 支持向量机对属性子集评估结果

如上图所示,从属性全集开始,依次移除每个属性后,获得的第六个属性子集 $\{VPI, IV_{max}/IV_{min}, VV_{max}/VV_{min}, VV_{max}, VRI, IRI, IV_{max}\}$ 有最大的 Kappa 统计量以及最小的平均绝对误差与均方根误差,此时所建立的分类器具有最好的分类效果,因此,该属性子集即为目标属性子集,而这 7 个属性是血流力学参数种与颈动脉硬化斑块形成最为相关的属性.

2.2 基于支持向量机的仿真实验

2.2.1 支持向量机原理

支持向量机(support vector machines, SVM)是由 Vapnik 等提出的一类新型数据挖掘算法^[9,10],它能利用线性分类器实现对非线性分类边界的描绘,主要用于小样本、非线性的分类和回归,在一定程度上解决了过学习和维数灾难等问题,广泛应用于基因分类、人脸识别等领域中^[11,12].SVM 的基本思想是对于二分类线性可分数据产生一个超平面 $w \cdot x + b = 0$,其中 w 为权值向量, x 为输入向量, b 为偏置,超平面与样本点之间的间隔称为分离边缘,如图 4 所示.距离最优超平面最近的实例称为支持向量,支持向量是最难分类的数据点在支持向量机的运行中起着主导作用,SVM 就是要找到使得分离边缘最大,也就是利用支持向量所定义的最优超平面,并且使样本点位于其两侧,因此要确定分离边缘最大时 w 和 b 的最优值(w_0, b_0),然而直接求得(w_0, b_0)不太可能,因此转化为

如下的约束优化问题^[13].

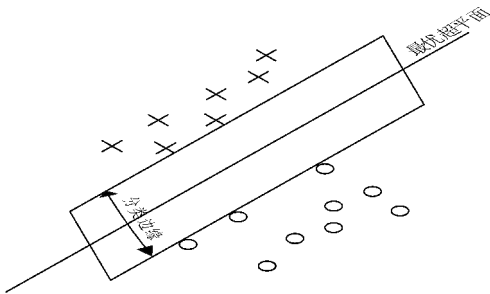


图 4 最优超平面示意图

对于给定的训练样本
 $T = \{(x_1, t_1), \dots, (x_p, t_p)\}, p = 1, 2, \dots, p, x_i \in R^n, t_p \in (-1, 1)$
其中, $t_p \in (-1, 1)$ 为分类类别标识, 为找到 w_0 和 b_0 , 问题转化为使其在

$$t_p(w \cdot x_p + b) \geq 1, p = 1, 2, \dots, P \tag{1}$$

约束条件下有最小的代价函数:

$$\phi(w) = \frac{1}{2} \|w\|^2 \tag{2}$$

该代价函数是 w 的凸函数, 因而保证了局部最优解一定是全局最优解^[14], 然后利用 Lagrange 系数法和 KKT 条件解得最优超平面为:

$$f(x) = \text{sgn}(\sum_{p=1}^P a_p t_p (x_p \cdot x) + b), a_p \geq 0 \tag{3}$$

式(3)中: $a_p = (a_1, a_2, \dots, a_p)^T \in R_+^p$ 为 Lagrange 系数.

对于非线性可分数据引入了松弛变量 $\xi_p \geq 0$ 与惩罚因子 C , 与线性可分类似约束条件变为:

$$t_p(w \cdot x_p + b) \geq 1 - \xi_p, p = 1, 2, \dots, P \tag{4}$$

最小代价函数为:

$$\phi(w, \xi) = \frac{1}{2} \|w\|^2 + C \sum_{p=1}^P \xi_p \tag{5}$$

不同的是, 非线性可分模式分类需将输入向量映射到一个高维特征向量空间, 使大多数分线性可分模式在特征空间中可转化为线性可分模式, 在特征空间构造最优超平面时, 仅使用特征空间中的内积, 根据泛函分析用满足 Mercer 定理的核函数 $K(x_p, x)$, 它就对应了某一转换空间的内积^[15], 因此, 非线性可分的最优超平面为:

$$f(x) = \text{sgn}(\sum_{p=1}^P a_p t_p K(x_p, x) + b), 0 \leq a_p \leq C \tag{6}$$

常用的核函数 $K(x_p, x)$ 有线性核函数、多项式核函数、Sigmoid 核函数等, 以及径向基核函数, 分别定义为以下公式, 即

$$K(x_p, x) = x' * x_p \tag{7}$$

$$K(x_p, x) = [(x \cdot x_p) + 1]^q \tag{8}$$

$$K(x_p, x) = \tanh(k(x \cdot x_p) + 1) \tag{9}$$

$$K(x_p, x) = \exp\left(-\frac{|x - x_p|^2}{2\sigma^2}\right) \tag{10}$$

2.2.2 支持向量机参数优化

上述公式(7)、(8)、(9)、(10)中, 除公式(7)没有参数, 公式(8)需确定多项式核函数的最优阶数 q , 公式(9)中需确定 Sigmoid 核函数的宽度 k , 公式(10)中径向基核函数的宽度 $2\sigma^2$. 此外还有支持向量机自身参数惩罚因子 c , 要分别与上述参数进行组合来确定整个支持向量机的参数设置. 当使用线性核函数时只需优化惩罚因子 c 的值, 所以使用 Weka 中的 CVPParameterSelection 单个属性优化方法, 将它在 $2^{-8} \sim 2^8$ 之间按照步长为 1 进行搜索, 得到最优的 c 为 0.943 6; 使用多项式核函数时, 对 (q, c) 参数对优化时使用 Weka 中的网格搜索, 将 q 在常用的 1~10 范围内, c 在 $2^{-8} \sim 2^8$ 内按步长为 1 进行搜索, 得到 q, c 最优值为 (3, 0.999 9); 使用 Sigmoid 核函数时, 对 (k, c) 在 $2^{-8} \sim 2^8$ 内进行同样搜索得到的最优值为 (0.062 5, 0.965 2); 当使用径向基核函数时, 对 $(2\sigma^2, c)$ 进行相同搜索得到最优值为 (0.157 9, 0.910 5).

通过上述过程, 在一定范围内确保了各个核函数参数与惩罚因子组合的最优性, 为建立支持向量机诊断分类器需选取其中能使支持向量机性能最优的一组参数作为最终参数组合, 将 20 折交叉验证所得的平均绝对误差做为评判标准, 结果如表 3 所示. 由表 3 可知, 当使用径向基核函数建立支持向量机时平均绝对误差值分别低于线性、所项式以及 Sigmoid 核函数 7.4%、0.4%、7.1%, 所以选择径向基核函数建立支持向量机.

表 3 核函数参数与平均绝对误差

	线性	多项式	Sigmoid	径向基
平均绝对误差	0.492 0	0.421 6	0.488 6	0.418 0

2.2.3 集成学习优化

集成学习中有装袋法与提升法两种不同的方法可对分类器集成. 装袋法中生成的每个分类器彼此之间都是独立的, 而提升法中则是迭代的生成每个分类器并且生成过程中后一个都要受到前一个的影响, 它还会为所生成的各个分类器赋予不同的权值大小. 它们都是用投票法将多个单一分类器的结果综合在一起. 与提升法相比, 装袋法更侧重用防止过度拟合的发生, 而提升法更注重提高分类器的性能, 为提高颈动脉硬化斑块分类器的准确度采用提升法中最具代表性的 Adaboost 算法来对准

确率进行改善,该算法的流程图如图 5 所示.在 Adaboost 算法中需要确定迭代次数,进行 30 次实验并将平均绝对误差作为评价标准,结果如图 6 所示.由图 6 可知,迭代次数为 15 次的时候,平均绝对误差最小,最小值为 0.242 8,在进行更多次的迭代时误差值趋于平稳,所以此时所建立的集成支持向量机的性能最优.

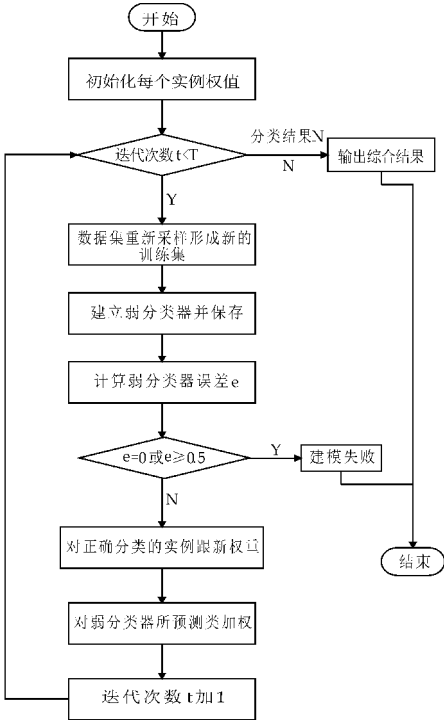


图 5 Adaboost 算法流程图

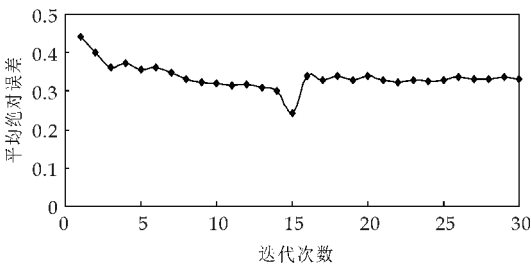


图 6 平均绝对误差随迭代次数变化图

3 仿真结果

对仿真结果进行分析时,首先对 BP 算法与支持向量机算法结果进行比较;其次将默认参数与优化后的参数进行对比;最后对集成优化后的分类器性能进一步比较.评估方法都采用 20 折交叉验证.

3.1 BP 算法与支持向量机结果对比

将 Weka 中默认参数下的 BP 算法与默认参数下的支持向量机所得评估结果进行统计,结果如表 4 所示.由表 4 可以看出,支持向量机的分类准确率高于 BP 算法 8.04%,平均绝对误差、均方根

误差与相对均方根误差低于 BP 算法 8.1%、5.9%、16.56%,因此在颈动脉血流信息数据集上支持向量机的性能优于 BP 算法.

表 4 核函数参数与平均绝对误差

	正确分类率/%	平均绝对误差	均方根误差	相对均方根误差/%
支持向量机	58.2	0.418 0	0.462 1	84.13
BP 算法	50.16	0.500 3	0.521 4	100.69

3.2 参数优化后结果对比

选择径向基核函数建立支持向量机时,Weka 中参数 $2\sigma^2$ 与 c 默认值为 (0,1),优化后的值为 (0.157 9,0.910 5),将二者的评估参数进行对比,结果如表 5 所示.由该表可知,默认值时的平均绝对误差、均方根误差与相对均方根误差分别高于优化后的参数 3.5%、12.5%、6.1%,因此通过网格搜索后参数的确得到了优化.但只是参数优化对分类器的性能提升并不显著,所以进行集成优化.

表 5 核函数参数与平均绝对误差

参数值	平均绝对误差	均方根误差	相对均方根误差/%
默认值	0.452 7	0.587 5	90.23
优化后	0.418	0.462 1	84.13

3.3 集成优化后结果对比

将优化前单个支持向量机与优化后集成支持向量机的评估参数进行统计,结果如表 6 所示.由表 6 可知,集成向量机正确分类率提高了 17.3%,平均绝对误差降低了 17.5%、均方根误差降低了 10.1%,而相对均方根误差减少了 34.01%.经过对比分析发现,对单个支持向量机集成优化后所建立的诊断分类器的各项误差值均有所降低.

表 6 单个与集成支持向量机的评估参数

	正确分类率/%	平均绝对误差	均方根误差	相对均方根误差/%
优化前	58.2	0.418	0.4621	84.13
优化后	75.5	0.2428	0.3614	50.12

医学诊断性试验的质量通常用敏感性和特异性来衡量.敏感性是指在患病的人群中诊断结果是肯定的比例,特异性是指在没有病的人群中诊断结果是否定的比例,分别表示为公式(11)、(12).

$$FP/(FP+TN)$$
(11)

$$TN/(FP+TN)$$
(12)

式中:TN 为正确的肯定,FP 为错误的否定.

以敏感性为纵轴,特异性为横轴,将单个支持向量机与集成支持向量机的颈动脉硬化斑块诊断分类器的 ROC 曲线(Receiver Operating Characteristic Curve)同时绘制在图 7 中,曲线下面积记为 AUC,当 $AUC>0.5$ 时,AUC 越接近于 1,说明诊断效果越好;当且仅当 $AUC>0.5 \wedge AUC<1$

时,分类器才是有价值的;AUC 在 0.9 以上时分类器较准确. 单个支持向量机的曲线下面积 $AUC=0.572$,集成支持向量机的曲线下面积为 $AUC=0.75$,进一步说明了集成优化后分类器性能得到了提高,并且该分类器具有一定的价值,而颈动脉血流动力学参数与颈动脉硬化斑块的形成有着密切联系.

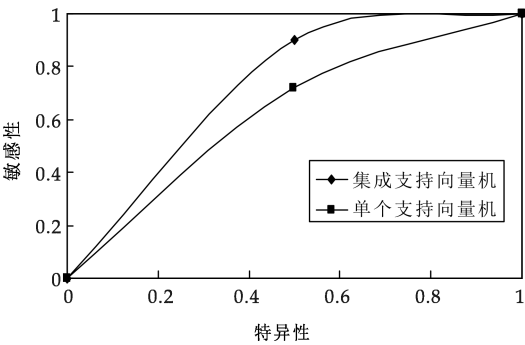


图 7 单个与集成支持向量机 ROC 曲线

4 结论

支持向量机可以实现对颈动脉血流动力学参数的信息融合与分析,在分类器建立过程中,经过属性过滤得到了血流动力学信息集中与颈动脉硬化斑块形成最为相关的属性子集. 在使用支持向量机建立分类器时用穷尽的思想在一定范围内对其核函数参数与惩罚因子经过选择优化,发现分类器性能有所提高,而后通过集成优化使得分类器的性能得到了很大的提升. 通过所建分类器可知,颈动脉硬化斑块的形成与颈动脉血流动力学参数有着密切的关系,在临床中虽不能仅凭血流动力学参数做出诊断,但也应当充分考虑血流动力学参数带来的影响.

参考文献

[1] 白志勇,李敬府,杨玉杰,等. 颈动脉粥样硬化斑块超声造

影特征分析[J]. 中国超声医学杂志,2011,27(11):994-996,1 044.

[2] 杨 鑫. 三维超声图像中颈动脉粥样硬化的表型量化与分析[D]. 武汉:华中科技大学,2013.

[3] 孙海燕,黄品同,黄福光,等. 超声造影评价颈动脉粥样硬化斑块的初步研究[J]. 中华超声影像学杂志,2007,16(3):219-221.

[4] 诸 毅. 超声颈动脉血流量测量系统设计[D]. 上海:复旦大学,2004.

[5] 郭 翌. 超声信息分析及其在动脉粥样硬化判别中的应用[D]. 上海:复旦大学,2008.

[6] Alagugowri. S, D R. T. Christopher. Enhanced heart disease analysis and prediction system [EHDAPS] using data mining[J]. International Journal of Emerging Trends in Science and Technology,2014,9(1):1 555-1 556.

[7] Kennethr, Robertk, Joseph. Machine learning, medical diagnosis, and biomedical engineering research-commentary [J]. Biomedical Engineering OnLine, 2014, 13 (1): 94-103.

[8] Golino H F, Amaral L S B, Duarte S F P, et al. Predicting increased blood pressure using machine learning[J]. Journal of Obesity,2014,6(2):99-103.

[9] 顾成扬,吴小俊. 基于 EST 和 SVM 的乳腺癌识别新方法[J]. 计算机工程与应用,2011,47(8):183-185,193.

[10] Jose M, Pablo E, Carlo B, et al. Prediction of the hemoglobin level in hemodialysis patients using machine learning techniques[J]. Computer Methods and Programs in Biomedicine,2014,117(2):208-217.

[11] 顾亚祥,丁世飞. 支持向量机研究进展[J]. 计算机科学,2011,38(2):14-17.

[12] Mattia C F Prosperi, Susana Marinho. Predicting phenotypes of asthma and eczema with machine learning[J]. BMC Medical Genomics,2014,7(1):82-88.

[13] 丁世飞,齐丙娟,谭红艳,等. 支持向量机理论与算法研究综述[J]. 电子科技大学学报,2011,40(1):1-10.

[14] 程 然. 最小二乘支持向量机的研究和应用[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.

[15] 杨雯斌. 支持向量机在大规模数据中的应用研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:1000-5811(2016)05-0168-06

基于 WSN 的湿地水环境监测系统 拓扑控制算法研究

陈 红

(西安工业大学 电子信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为了消除 LEACH 算法由于簇头节点随机选取机制和单跳通信所造成的能量空洞问题,提出了一种改进算法.该算法基于最佳簇头概率及节点剩余能量和通信距离优化了簇头选取机制,采用多跳传输方式降低了网络能量消耗.结合湿地水环境特点,对算法的实际性能进行仿真,结果表明:该改进算法在存活节点个数和能量均衡方面均优于原算法,存活节点个数是 LEACH 算法的 4.6 倍,剩余能量是 LEACH 算法的 8.2 倍,有效延长了湿地水环境监测网络的工作寿命.

关键词:湿地水环境;无线传感器网络;拓扑控制算法;工作寿命

中图分类号:TP393

文献标志码:A

Topology control of wireless sensor networks oriented wetland water environment monitoring

CHEN Hong

(School of Electronic Information Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: To eliminate energy voids of the low energy adaptive clustering hierarchy algorithm caused by the asymmetrical distribution of nodes of cluster heads and single hop communication, an improved low energy adaptive clustering hierarchy nodes topology control algorithm was proposed on the optimal cluster head probability, distance of transmission and surplus energy of nodes to optimize nodes of cluster heads and multi-hop communication effectively reduce the energy consumption of the network. In this paper, the actual performance of the algorithm was simulated combining with features of wetland water environment. The results of simulation show that the improved algorithm in number of surviving nodes and energy balance was better than that of the original algorithm, the number of surviving nodes was 4.6 times of LEACH algorithm and the surplus energy was 8.2 times of the LEACH algorithm. The improved algorithm effectively prolong the working life of monitoring network was in wetland water environment.

Key words: wetland water environment; wireless sensor network; topology control algorithm; working life

* 收稿日期:2016-06-21

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0503);陕西省科技厅科学技术发展计划项目(2009K08-10)

作者简介:陈 红(1980—),女,宁夏平罗人,讲师,研究方向:无线传感器网络、信息论与编码

0 引言

湿地享有“地球之肾”的美誉,具有不可替代的生态功能,其生态环境包括空气环境、水环境、土壤环境等,其中能最好地反映湿地生态环境情况的是水环境. 现有的水环境监测方法主要分为人工采样法、实验室分析法及采用由监控中心和若干监测站组成的自动监测系统. 人工采样法、实验室分析法存在周期长、劳动强度大、针对性差、数据采集慢等问题. 采用由监控中心和监测子站的方法则要铺设电缆和建立子站,不仅监测范围有限,而且对湿地水域易造成破坏. 因此,上述两种方法并不适用于湿地水环境的监测^[1]. 研究湿地水环境参数的高效、实时获取新方法,已成为湿地管理及保护的重要任务.

近年来极具影响力的技术之一便是无线传感器网络(Wireless Sensor Network, WSN),针对湿地独特的水环境特点,把 WSN 技术引入到湿地水环境监测中,是近年来研究的焦点. 文献[1]提出了一种基于 WSN 的实时数据监测系统,应用于我国西溪湿地的水环境监测. 文献[2]针对藏区湿地人烟稀少,地理环境和湿地环境复杂的特点,设计了一套利用 WSN 进行湿地监测和保护的方案. 文献[3]提出了一种利用 WSN 进行湿地水质监测时,对叶绿素和蓝藻水质指标的连续监测数据中异常数据的处理方法. 在面向湿地水环境监测的 WSN 中,一般选择干电池作为电源,因此首要目标是延长网络的工作寿命^[4-6].

而网络拓扑作为介质访问控制(Medium Access Control, MAC)层协议和路由层协议的重要平台,对其进行控制是实现设计目标的重要手段,通过控制拓扑结构也可以对网络的整体性能进行优化^[7-9]. LEACH 算法是早期被提出的典型算法.

1 LEACH 算法的问题

LEACH 算法采取随机自治的方法选举簇头. 是否成为簇头由节点自己决定. 在成功选举为簇头后,该节点向区域内其他节点发送消息,所有未当选为簇头的节点,根据收到信号的不同强度,加入信号最强的簇头所创建的簇. 完成簇的建立后,网络将进行稳定数据传输,此时主要完成簇内成员节点的数据传送. 簇头对网络中全部成员节点的数据进行处理,将处理完的数据传输给网关^[10-12]. 此过程中,若需要传输大量数据或者簇头离网关较远,则会增加簇头节点的能量消耗.

采取随机选举方式得到的簇头节点在网络中具有随机性,主要表现在簇头概率随机和在网络中的分布随机. 在 WSN 中,若簇头个数过少,则每个簇涵盖的区域相对大,非簇头节点与簇头的间距变大,导致信息传递过程中负载加大,影响节能效果^[13]. 若簇头个数太多,则会导致多余的信息融合,各周期中总耗能增加,影响网络的生命周期;节点传输的数据量、节点与目标间的距离共同决定了传输数据所消耗的能量,分布随机性易造成簇头与簇成员节点间、网关节点与簇头节点间的通信距离不均衡,数据量越大,离簇头越远,则完成通讯需要的能量越多^[14].

在湿地水环境监测网络中,若簇头节点处于网络边沿或者集中到一块区域内,则簇成员节点需要消耗更多的能量完成其与簇头的通信,网络的能耗也会因为簇头与网关间的距离过大而增加;LEACH 算法中,所有的簇头节点与网关通信时均采用单跳形式,期间会出现多条路径的衰减现象,导致耗能增加^[15].

综上,若选择在湿地水环境监测网络中采用 LEACH 算法,极易产生网络节点的剩余能量不平衡问题,加速节点死亡,导致监测网络的寿命减少. 为了消除 LEACH 算法存在的缺陷,针对湿地水环境监测中 WSN 的特点,本文从簇头选择、剩余能量和通信方式三方面对 LEACH 算法进行了改进,提出了改进算法 LEACH-TR,以降低系统总的能量消耗,实现延长监测网络生存寿命的目标.

2 改进算法

2.1 最优簇头概率

用 q 表示最佳簇头个数,设传感器节点个数为 N ,区域范围为 $M \times M$,节点均衡分布在此区域内. 每帧中簇头节点的能耗^[16]由式(1)计算

$$E_{CH} = kE_{dec} \left(\frac{N}{q} - 1 \right) \times kE_{DA} \frac{N}{q} + kE_{dec} + k\epsilon_{amp} d_{toBS}^4 \quad (1)$$

式(1)中: k 为每个数据所含的 bit 数, E_{DA} 为传感器节点进行数据融合的能量损耗, d_{toBS} 为簇头到网关的距离, E_{dec} 为电路的能量消耗, ϵ_{amp} 为多径衰减模式放大倍数. 非簇头节点在一帧中的能耗为:

$$E_{non-CH} = kE_{dec} + k\epsilon_{fs} \frac{1}{2\pi} \frac{M^2}{q} \quad (2)$$

ϵ_{fs} 表示自由空间衰减模型的扩大系数.

所以一帧中整个簇的总能量消耗为:

$$E_{cluster} = E_{CH} + \left(\frac{N}{q} - 1 \right) E_{non-CH} \approx$$

$$E_{CH} + \frac{N}{q} E_{non-CH} \quad (3)$$

整个网络消耗的能量为:

$$E_{all} = qE_{cluster} = k(E_{dec}N + E_{DA}N + \epsilon_{amp}d_{toBS}^4 + E_{dec}N + \epsilon_{fs} \frac{1}{2\pi} \frac{M^2}{q} N) \quad (4)$$

令 E_{all} 对 q 求导,并令其等于 0,得到最优簇头数目为:

$$q_{opt} = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \sqrt{\frac{\epsilon_{fs}}{\epsilon_{amp}}} \frac{M}{d_{toBS}^2} \quad (5)$$

假设测试区域为一个 $100 \text{ m} \times 100 \text{ m}$ 的正方形监测水域,随机放置 100 个节点,网关到簇头的最大间距为 $\sqrt{50^2 + 50^2} = \sqrt{2500 + 2500} \approx 71 \text{ m}$,最小距离为 0,所以 $0 < d_{toBS} < 71$,将此值代入式(5)中得 $7 < q_{opt} < 10$,用 p 表示最优簇头概率,则 $0.07 < p < 0.1$,在此范围内网络存活时间最长。

2.2 簇头选取机制

针对 LEACH 算法对簇头的随机概率选举机制存在的不足,本文在簇头选举阶段,不仅看随机数,而且考虑节点剩余能量和节点与网关的距离,选择同时具备剩余能量多和距离网关近的节点作为簇头节点,分析模型如图 1 所示。

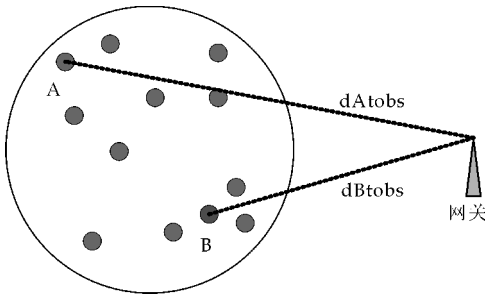


图 1 剩余能量修正分析模型

假定 A 节点的剩余能量高于 B 节点,由图 1 可知,A 节点距网关的距离大于 B 节点,通过剩余能量的比较及初始能量的大小,可以判断选择哪个节点将减少节点在数据传输时的能量消耗。

若 A、B 节点分别被选举为簇头节点,则本轮算法运行结束后,两节点的剩余能量分别为:

$$E'_A = E_A - E_{dec} - k\epsilon_{amp}d_{AtoBS}^4 \quad (6)$$

$$E'_B = E_B - E_{dec} - k\epsilon_{amp}d_{BtoBS}^4 \quad (7)$$

选取剩余能量多的节点为簇头节点,以此为据对节点进行簇头选举,可得:

$$E'_A > E'_B \quad (8)$$

即:

$$E_A - k\epsilon_{amp}d_{AtoBS}^4 > E_B - k\epsilon_{amp}d_{BtoBS}^4 \quad (9)$$

由 $E_A > E_B$ 可知,若要得到 $E'_A > E'_B$,还需讨论

d 的大小,即节点距网关的距离.当 d_{AtoBS} 远大于 d_{BtoBS} 时,会出现 $E'_A < E'_B$.节点 A 虽然剩余能量大于 B 节点,但由于其距网关的距离远大于节点 B,使得 A 节点当选簇头后,向网关传输信息所耗费的能量大于 B 节点.所以在簇头选取时,综合考虑节点的剩余能量和节点距网关的距离,防止节点在传输数据过程中过早死亡。

基于以上模型分析,修正原有 LEACH 算法的剩余能量因子,如式(10)所示,以保障所选举的簇头向网关传输数据所耗费的能量最低:

$$E' = E - E_{cluster} \quad (10)$$

E 表示在本轮簇头选举开始之前节点的剩余能量; $E_{cluster}$ 表示该节点当选本轮簇头后,在向网关传输数据时消耗的能量.由此,可以增加剩余能量大的簇内节点成为簇头的概率,从而优化簇头的随机选取机制,平衡节点的能耗。

2.3 多跳传输方式

因此,改进算法 LEACH-TR 中选用多跳通信,在簇头节点中选举超级簇头节点,距网关较远的簇头节点可选择其他超级簇头节点对其要发送的信息转发,缩短通信距离,避免离网关较远的簇头节点直接进行数据传输,从而降低能量消耗。

节点通过单跳通信方式直接向网关传输长度为 $k \text{ bit}$ 的数据包所需能量^[17]为:

$$E_{direct} = E_{dec}(k) + E_{amp}(k, d) \quad (11)$$

通过多跳通信方式经过 n 跳向网关传输数据所需能量为:

$$E_{indirect} = n[E_{dec}(k) + E_{fs}(k, d)] + (n-1)E_{Rt}(k) \quad (12)$$

E_{direct} 采用多径衰落信道模型,则 $E_{direct} - E_{indirect}$ 如式(13)所示:

$$E_{direct} - E_{indirect} = k[n^4\epsilon_{mp}d^4 - (2n-2)E_{dec} - n\epsilon_{fs}d^2] \quad (13)$$

由上式可知,对于湿地水环境监测系统,网络规模较大,多跳通信的跳数 n 取到一定值时,代入式(13),则有 $E_{direct} - E_{indirect} > 0$,即采用多跳的通信方式,可以减少湿地水环境监测系统的网络能耗值。

2.4 改进算法实现步骤

综合以上几方面的研究,LEACH-TR 改进算法过程如下:

(1)根据湿地水环境监测系统的实际需求,选定网关节点的位置;

(2)选取最优簇头数目,为 LEACH 算法簇头

选举阶段做准备;

(3)使用修正后的剩余能量计算公式 $E' = E - E_{cluster}$, 结合原始 LEACH 算法簇头选举阶段的随机数生成普通簇头节点;

(4)计算普通节点到所有簇头的距离, 选择出最优的簇并加入, 成为簇内成员节点, 完成分簇;

(5)利用三角型的原则, 如果节点通过其它簇头节点到网关的距离小于直接到网关节点, 则将那个节点设置为超级簇头节点, 使簇头间形成层次结构, 其中簇头之间的上一级称为超级簇头节点;

(6)遍历, 直到所有的节点加入到簇中;

(7)每个簇的成员节点发送数据至网关: 如果有超级簇头节点则通过超级簇头节点转发, 如果没有则由簇头节点直接转发至网关, 最终完成数据的传输。

3 仿真及分析

3.1 仿真参数

为验证文中算法, 运用仿真软件 MATLAB 对改进算法的性能进行仿真, 场景为模拟的湿地水环境监测。随机放置 100 个节点在 100 m×100 m 的正方形目标仿真区域中, 设置网关节点的坐标为 (50 m, 50 m)。

表 1 仿真参数

参数类型	参数取值
节点初始能量/J	0.5
$E_{dec}/nJ \cdot bit^{-1}$	50
$E_{Rx}/nJ \cdot bit^{-1}$	50
$E_{DA}/nJ \cdot bit^{-1}$	5
$\epsilon_{fs}/pJ \cdot bit^{-1} \cdot m^{-2}$	10
$\epsilon_{amp}/pJ \cdot bit^{-1} \cdot m^{-4}$	0.001 3

3.2 结果分析

3.2.1 最优簇头数分析

在湿地水环境监测系统中, 合理选取最优簇头数对监测网络是非常重要的。若簇头偏多, 由于簇头直接与网关节点互通数据, 发射功率大, 会导致网络消耗太多能量; 若簇头个数偏少, 又会增加簇头节点的通信能耗负担, 导致簇头节点能量过快消耗, 缩短整个网络生存时间。所以, 合理选取簇头数可以延长网络寿命。现选用 LEACH-TR 算法对以下几种不同 p 值进行仿真分析。

图 2 表示 LEACH-TR 在不同的 p 值下, 运行 500 轮过程中, 簇头数目的变化趋势。当 $p=0.05$ 时, 随着轮数的增加, 在第 300 轮左右, 簇头数目开始有较大的衰减; 当 $p=0.08$ 时, 在第 400 轮左右, 簇头数目出现较明显地衰减, 导致分簇数目变少;

而当 $p=0.1$ 时分簇数目变化波动相对平缓, 维持在 $0.1 \times 100=10$ 簇上下浮动, 没有出现大幅衰减, 很好地保障了网络分簇数目的稳定性。

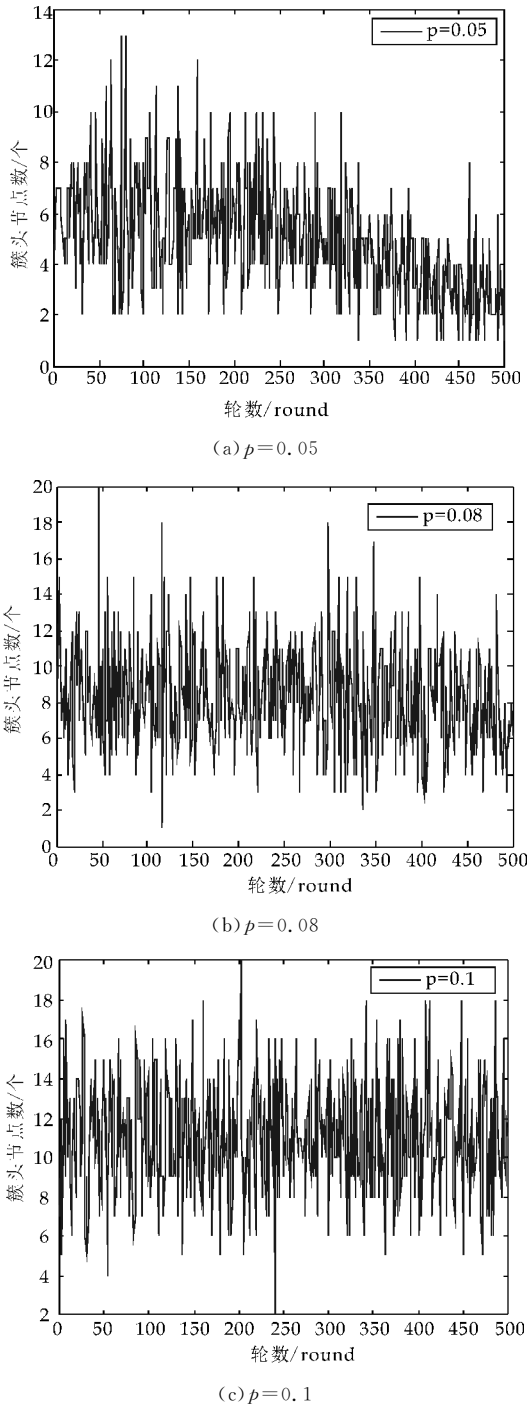


图 2 不同 p 值下簇头数变化情况

3.2.2 对簇头节点分布的均匀性分析

在湿地水环境监测网络中, 网络的能量消耗主要受网络中的簇头节点位置分布情况影响, 本文分别对 LEACH 算法及改进算法运行至 300 轮时网络中簇头节点的分布位置进行仿真比较, 结果如图 3 所示。

网络运行至 300 轮时, 网络中节点剩余能量出

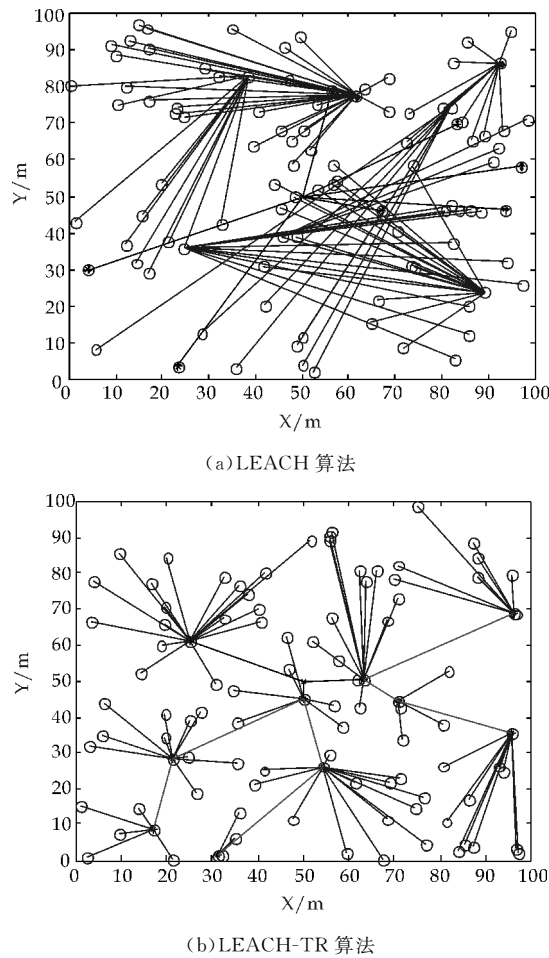


图 3 各算法 300 轮簇头节点分布图

现较大差异,此时 LEACH 算法仍采用随机机制选取簇头,出现明显的分簇不均衡问题,在簇与簇之间,存在较大的节点数目差距,使得某些簇头节点由于簇成员节点数目过多,导致其在传输数据过程中能量过快耗尽,缩短网络工作寿命.而 LEACH-TR 算法在进行簇头选举时考虑了剩余能量因素,剩余能量越大,被选作簇头的概率也越大,各簇头节点的簇成员节点数目相差不大,均衡了网络的能量消耗,降低了湿地水环境监测网络的功耗,延长了网络的生命期.

3.2.3 存活节点个数对比

分别对 LEACH 和 LEACH-TR 算法运行过程中节点的存活个数进行对比.

图 4 表示 LEACH 和 LEACH-TR 经过 500 轮后存活节点的分布情况.图 4 中实心点代表截止当前轮数($r=500$ 时)网络中已经死亡的节点,“○”表示尚存活的节点,“×”表示网关节点.网络中死亡节点数量过大将导致监测区域中出现存活节点空白区,此时剩余节点信息不足以反映整个监测区域的水环境情况,监测结果误差较大.由图 4 可知,运行至 500 轮时,LEACH 算法存活节点仅剩

17 个,离网关远的节点死亡快,且死亡节点的数量很多,使整个网络出现了大部分盲区,导致数据采集的缺漏,影响了网络性能. LEACH-TR 此时存活节点为 79 个,是 LEACH 的 4.6 倍,避免了网络盲区,延长了网络的工作寿命,提高了监测精度和可靠性.

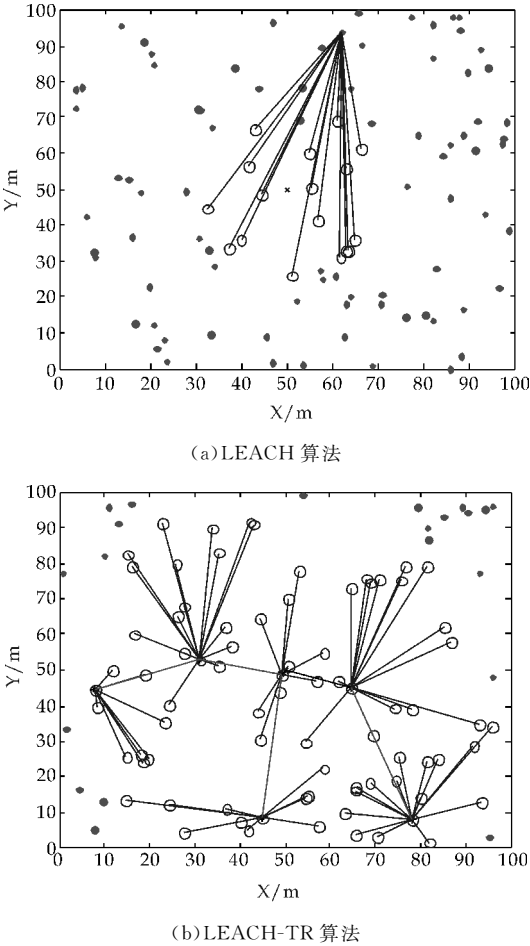


图 4 各算法 500 轮存活节点分布图

3.2.4 网络的剩余能量比较

网络剩余能量的多少,是直接关系到网络是否能继续运行的关键指标.表 2 给出了 LEACH 和 LEACH-TR 算法运行 500 轮过程中,网络剩余能量随轮数的变化情况.

由表 2 的数据可知,LEACH 算法运行在 100 轮内时,与 LEACH-TR 在剩余能量方面相差不大,运行至 200 轮时,LEACH 算法消耗的能量已明显多于 LEACH-TR 算法,此时 LEACH-TR 剩余能量是 LEACH 的 2.4 倍;当算法运行至 400 轮时,LEACH-TR 剩余能量是 LEACH 的 6.2 倍;当算法运行至 500 轮时,LEACH-TR 剩余能量是 LEACH 的 8.2 倍.在网络运行的整个过程中,LEACH-TR 算法明显比 LEACH 算法消耗更少的能量.算法的改进使湿地水环境监测网络在整体

的能量均衡性方面得到有效改善,减少了节点传送信息消耗的能量,改善了监测网络的低功耗性能,最终有效延长了湿地水环境监测网络的工作寿命。

表 2 网络剩余能量随轮数变化情况

轮数/ <i>r</i>	<i>r</i> =1	<i>r</i> =100	<i>r</i> =200	<i>r</i> =300	<i>r</i> =400	<i>r</i> =500
LEACH 剩余能量/ <i>J</i>	1.993 1	1.271 7	0.561 3	0.246 0	0.123 9	0.062 8
LEACH-TR 剩余能量/ <i>J</i>	1.998 2	1.678 7	1.358 4	1.059 4	0.767 1	0.514 0
轮数/ <i>r</i>	<i>r</i> =600	<i>r</i> =700	<i>r</i> =800	<i>r</i> =900	<i>r</i> =1 000	<i>r</i> =1 500
LEACH 剩余能量/ <i>J</i>	0.044 9	0.026 0	0.016 1	0.009 6	0.007 4	0.003 9
LEACH-TR 剩余能量/ <i>J</i>	0.336 7	0.221 00	0.188 6	0.155 3	0.094 3	0.074 9

4 结论

本文基于对传统 LEACH 算法的深入分析,提出改进算法 LEACH-TR,主要解决了原算法因簇头节点随机选取和单跳通信所造成的能量空洞问题.改进算法给出了最佳簇头概率,综合考虑了节点剩余能量和节点与网关的距离,优化了簇头的随机选取机制,显著提升了 LEACH 算法簇头节点分布的合理性,采用多跳传输方式降低了网络能量消耗,提升了整个监测网络的低功耗性能,有效延长了湿地水环境监测网络的工作寿命,且算法运行稳定.

文中仅对簇头选择、通信方式进行了研究,后续研究可在功率控制与分簇算法的结合方面开展.另外,完成网络通信所涉及的所有环节,都会对 WSN 的网络寿命产生影响,因而仅仅进行拓扑控制无法达到最优的效果.如何将各层协议与拓扑控制进行协同耦合,也将是 WSN 拓扑控制研究中的关注点之一.

参考文献

[1] 蒋 鹏. 基于无线传感器网络的湿地水环境数据视频监测系统[J]. 传感技术学报, 2009, 22(2): 244-248.

[2] 肖俊生, 张金溪, 李照耀, 等. Zigbee 技术在藏区湿地保护应用中的研究[J]. 西北民族大学学报(自然科学版), 2013, 34(2): 39-42.

[3] 陈平林, 蒋锦刚, 刘 婷. 无线传感器网络连续监测湿地水质异常数据的检测与处理——以西溪湿地为例[J]. 湿地科学, 2014, 12(5): 618-620.

[4] 徐久强, 毕伟伟, 朱 剑, 等. WSN 中多跳均匀分簇路由算法的设计与仿真[J]. 系统仿真学报, 2011, 23(5): 992-996.

[5] 胡峰松, 肖 球. 一种基于 LEACH 的能耗均衡多跳路由算法[J]. 小型微型计算机系统, 2014, 35(2): 70-73.

[6] 刘 晔, 傅忠谦. 无线传感器网络中陷阱空洞的有效检测与修复[J]. 计算机工程与应用, 2016, 52(5): 104-109.

[7] Lambertif F, Sanna A, Paravati G, et al. Mixed marker-based/marker-less visual odometry system for mobile robots[J]. International Journal of Advanced Robotic Systems, 2013, 10(1): 1-3.

[8] Aghilif F, Salerno A. Driftless 3-D attitude determination and positioning of mobile robots by integration of IMU with two RTK GPSs[J]. IEEE/ASME Transactions on Mechatronics, 2013, 18(1): 21-24.

[9] 冯永亮, 雷伟军. 无线传感器网络 LEACH 协议的研究与改进[J]. 信息技术, 2016, 38(2): 145-152.

[10] 杨 志, 陈 暄, 龙 丹. WSN 中一种基于拓扑优化的数据收集方案[J]. 计算机应用与软件, 2014, 31(3): 250-252.

[11] 李玉民, 禹继国, 万胜利. 基于物理干扰模型的 WSN 拓扑控制算法[J]. 计算机工程, 2014, 40(5): 89-92.

[12] 刘浩然, 韩 涛, 李雅倩, 等. 具有路径能耗优化特性的 WSN 无标度容错拓扑控制算法[J]. 通信学报, 2014, 35(6): 64-68.

[13] 康一梅, 李志军, 胡 江, 等. 一种低能耗层次型无线传感器网络拓扑控制算法[J]. 自动化学报, 2010, 36(4): 544-548.

[14] Kuilaa P, Jana P K. Energy efficient load-balanced clustering algorithm for wireless sensor networks[J]. Procedia Technology, 2012, 6: 771-777.

[15] 何常胜, 夏晓峰. 基于分布式模糊逻辑推理的 WSN 分簇算法[J]. 现代电子技术, 2016, 39(5): 67-72.

[16] Fu Chunyao, Zhi Fangjiang, Wei Wei, et al. An energy balanced algorithm of LEACH protocol in WSN[J]. International Journal of Computer Science, 2013, 1(2): 354-359.

[17] Ye Jihua, Wang Wen, Jiang Aiwen. An energy balanced clustering protocol for heterogeneous WSN based on Leach[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2015, 28(12): 1 853-1 860.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0174-05

具有指数型发生率的离散 SIS 模型的动力学研究

毛红艳, 曹 慧, 蔺小林

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:研究了一类具有指数发生率的离散 SIS 传染病模型的动力学性态. 利用再生矩阵的方法定义了模型的基本再生数; 对模型进行分析得到平衡点的存在性和稳定性, 同时也得到了模型的持久性; 通过参数赋值, 利用数值模拟方法对平衡解的相关结果进行了验证.

关键词:SIS 模型; 差分方程; 平衡点; 渐近稳定性

中图分类号:O151.21 **文献标志码:**A

The dynamics of discrete-time SIS model with exponential occurrence rate

MAO Hong-yan, CAO Hui, LIN Xiao-lin

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

Abstract:In this paper, the discrete-time SIS epidemic model with exponential occurrence rate is investigated. Using the renewable matrix method, we defined the basic reproductive number; The existence and stability conditions of equilibria and the persistence of SIS model are discussed. Numerical simulations are conducted to demonstrate our theoretical results.

Key words:SIS model; differential equation; equilibrium point; asymptotic stability

0 引言

近些年来, 传染病模型已经成为生物数学研究的一个热门话题. 传染病的发展过程与时间紧密相关, 从统计学的观点来看, 使用离散时间替代连续时间(采集数据是在离散的时间段收集的)更符合客观实际, 特别对具有较慢传播率的传染病更是如此.

为了合理描述传染病的传播机理, 发生率起着至关重要的作用. Mena Lorca 等^[1]研究了具有双线性发生率 $\beta S(t)I(t)$ 和标准发生率 $\frac{\beta S(t)I(t)}{N(t)}$ 的传染病模型. 这两种发生率的传染病数量都是按照线性来增长的, 显然不是所有的传染病数量都是严格按照线性增长, 这有一定的局限性. Capasso 等^[2]在研究霍乱时, 采用了饱和发生率 $\beta S(t)I(t)/(I + \alpha I(t))$, 相对于双线性发生率虽然有所改进, 但传染病传播本身比较复杂, 运用指数型发生率 $e^{-\beta I(t)/N(t)} S(t)$ 来描述感冒等常见的传染病会更符合事实.

* 收稿日期:2016-03-11

基金项目:国家自然科学基金项目(11301314); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JQ1025); 陕西科技大学学术团队计划项目(2013XSD39)

作者简介:毛红艳(1989—), 女, 河南叶县人, 在读硕士研究生, 研究方向:生物数学理论及应用

1 SIS 模型建立及分析

本文讨论治愈后还会再次感染的传染病模型,即离散 SIS 传染病模型. 离散 SIS 传染病模型是在仓室模型^[3]的基础上,把总人口分为易感者和感染者两个仓室,记 t 时刻易感者的人口数量为 $S(t)$,感染者人口数量为 $I(t)$,总人口数量为 $N(t)$,满足 $N(t)=S(t)+I(t)$.

本文在研究疾病传播过程中,做三个假设:

- (1)易感者患病不存在潜伏期,也就是疾病的潜伏期比较短可以忽略不计;
- (2)一个染病者一旦与易感者接触就必然具有一定的感染力;
- (3)每一个新入人口都是易感者,包括新生儿和迁入口,且新入人口记为常数 Λ .

当单位时间内易感者个体成为感染者概率是 $1-G(I)$,其中 $G:[0,\infty]\rightarrow[0,1]$ 是一个单调函数^[4],满足:

$$G(0)=1, G'(x)<0, G''(x)\geq 0, \forall x\in[0,\infty]$$

在模型中,取 $G(I)=e^{-\frac{\beta I(t)}{N(t)}}$,则 $p(1-e^{-\frac{\beta I(t)}{N(t)}})S(t)$ 为单位时间内感染的人数,其中, $\beta>0$ 代表单位时间内一个染病者所导致感染的人数, $0<p<1$ 代表单位时间内个体存活概率, $0<\gamma<1$ 是单位时间内染病者被成功治愈的概率(假设感染者不会因病而死亡), $p\gamma I(t)$ 是单位时间内治愈的染病者. 在上述假设条件下,易感者和感染者之间的转化过程可用图 1 表示.

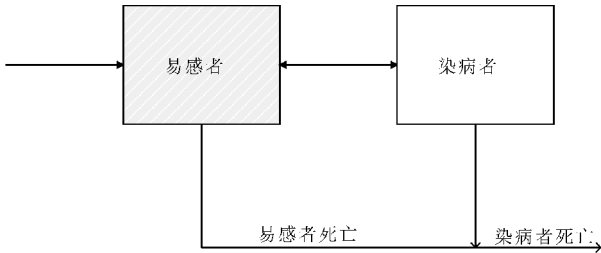


图 1 SIS 模型

运用差分方程^[5]表示此模型,则相应的数学模型为:

$$\begin{cases} S(t+1)=\Lambda+pe^{-\frac{\beta I(t)}{N(t)}}S(t)+p\gamma I(t) \\ I(t+1)=p(1-e^{-\frac{\beta I(t)}{N(t)}})S(t)+p(1-\gamma)I(t) \end{cases} \quad (1)$$

引理 1 随着时间的增加,人口总数 $N(t)$ 满足 $\lim_{t\rightarrow\infty}N(t)=N^*$.

对模型(1),若将模型中的两个方程相加可得 $N(t+1)=\Lambda+pS(t)+pI(t)$,且在任意时间段内满足 $N(t)=S(t)+I(t)$,由此可得一阶差分方程

$N(t+1)=\Lambda+pN(t)$,该差分方程的平衡点为 $N^*=\frac{\Lambda}{1-p}$,满足初值条件 $N(0)=N_0$ 的解为 $N(t)=N^*+p^t(N(0)-N^*)$. 由于 $0<p<1$,当 $N(0)<N^*$ 时,所以随时间增加 $N(t)<N^*$,当 $N(0)>N^*$ 时,对于任意 $\epsilon>0$,当 t 充分大时,有 $N(t)\leq N^*+\epsilon$ 成立,此时,容易证明

$\Omega=\{(S,I)\mid S\geq 0, I\geq 0, S+I\leq N^*\}$ 是模型的正向不变区域:从 Ω 中出发的解始终停留在 Ω 中,因此, $\lim_{t\rightarrow\infty}N(t)=N^*$.

下面将在条件 $S(t)+I(t)\leq N^*$ 下,研究与模型(1)的极限状态模型(2)解的性态.

$$\begin{cases} S(t+1)=\Lambda+pe^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}}S(t)+p\gamma I(t) \\ I(t+1)=p(1-e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}})S(t)+p(1-\gamma)I(t) \end{cases} \quad (2)$$

为了下面讨论方便起见,先给出离散线性系稳定性判据.

对线性系统

$$X(t+1)=AX(t) \quad (*)$$

其零解的渐近稳定性有如下判据.

引理 2^[6] (Jury 判据) 设系统(*)的特征多项式为

$$P_n(\lambda)=|\lambda I-A|=a_0\lambda^n+a_1\lambda^{n-1}+\cdots+a_{n-1}\lambda+a_n$$

则系统(*)的零解渐近稳定的充分必要条件为

$$\begin{cases} P_n(1)>0, (-1)^nP_n(-1)>0 \\ W(2,0)>|W(2,2)| \\ W(m,0)>0, m=3,\cdots,n-1 \end{cases}$$

其中: $a_0=1, W(n,i)=a_i, i=0,1,\cdots,n$,

$$W(m,i)=\begin{vmatrix} W(m+1,0) & W(m+1,m+1-i) \\ W(m+1,m+1) & W(m+1,i) \end{vmatrix}$$

 $m=2,3,\cdots,n-1; i=0,1,\cdots,m.$

2 基本再生数

基本再生数^[7]表示在发病初期,当所有人均为易感者时,一个染病者在其平均染病期内所传染的人数. $R_0=1$ 往往是系统的一个阈值,通常可用 R_0 讨论传染病的性态. 当 $R_0<1$ 时,疾病会最终消失,当 $R_0>1$ 时,疾病会在人群中持续存在. 当 $R_0>1$ 且比较大时,表示该传染病很难控制,并可能在该地区爆发大规模的流行病.

对模型(1),根据再生矩阵^[8]的方法,可写出矩阵生育矩阵 F 和过渡矩阵 V ,其中

$$F=[p(1-e^{-\frac{\beta I(t)}{N(t)}})S(t)]$$

$$V=[p(1-\gamma)I(t)]$$

根据基本再生数的计算方法可知：

$$[f] = \frac{\partial}{\partial I(t)} [p(1 - e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}})S(t)] \Big|_{I(t)=0} = [p\beta]$$

$$[v] = \frac{\partial}{\partial I(t)} [p(1 - \gamma)I(t)] \Big|_{I(t)=0} = [p(1 - \gamma)]$$

因此

$$R_0 = \rho[f(1 - v)^{-1}] = \frac{p\beta}{1 - p(1 - \gamma)}$$

在此表达式中， $p\beta$ 表示一个病人单位时间内成功感染人数， $\frac{1}{1 - p(1 - \gamma)}$ 代表平均染病期。显然可知， $R_0 < 1$ 等价于 $p(1 - \gamma + \beta) < 1$ ， $R_0 > 1$ 等价于 $p(1 - \gamma + \beta) > 1$ 。也就是，当 $p(1 - \gamma + \beta) < 1$ 时，一个染病者在其平均染病期内成功感染病人数小于 1，疾病会逐渐消失。当 $p(1 - \gamma + \beta) > 1$ 时，一个染病者在其平均染病期内成功感染病人数大于 1，疾病将持续存在。

运用参考文献[9]中的迭代方法，使用数学软件 matlab 进行数值模拟，可以得到感染者 $I(t)$ 与三个参数 p, β, γ 的关系。给定初值， $I(0) = 25, S(0) = 75$ 在满足 $0 < p < 1, \beta > 0, 0 < \gamma < 1$ 的条件下，得到感染者 $I(t)$ 与三个参数 p, β, γ 的关系如图 2 所示。

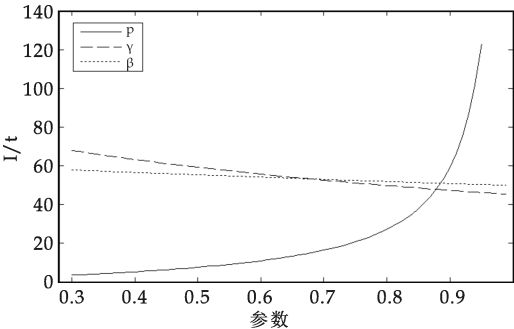


图 2 感染者 $I(t)$ 随三个参数变化趋势图

3 平衡点的存在性和稳定性

定理 1 模型(2)恒存在无病平衡点 $p_0 = (0, \frac{\Lambda}{1 - p})$ ；当 $p(1 - \gamma + \beta) > 1$ 时，模型(2)存在唯一的地方病平衡点。

证明：首先讨论模型(2) 的无病平衡点的存在性。

把 $I=0$ 代入模型(2) 则可得到 $S^0 = \frac{\Lambda}{1 - p}$ ，即染病者数量为 0 时，模型的无病平衡点设为 p_0 ，并且 $p_0 = (0, \frac{\Lambda}{1 - p})$ 。

当 $p(1 - \gamma + \beta) > 1$ 时，讨论地方病平衡点的

存在性，分析模型(2)，取 $f:[0, 1] \rightarrow [0, 1]$ ，则 $f(y) = p(1 - e^{-\beta y})(1 - y) + p(1 - \gamma)y$ (3) 其中， $\frac{I(t)}{N^*} = y, \frac{S(t)}{N^*} = x, y = 1 - x$ 。可知式(3) 关于 y 是二阶连续的，对其关于 y 求导可得

$$f'(y) = pe^{-\beta y}(\beta(1 - y) + 1) - p\gamma \tag{4}$$

$$f''(y) = -p\beta e^{-\beta y}(\beta(1 - y) + 2) \tag{5}$$

计算式(4)可知， $f'(0) = p\beta + p(1 - \gamma)$ ，当 $p(1 - \gamma + \beta) > 1$ 时， $f'(0) > 1$ ， $f(1) = p(1 - \gamma) < 1$ ，根据介值定理可知，存在 $y_0 \in [0, 1]$ ，使得 $f(y_0) = y_0$ ，当 $y \in [0, y_0]$ ，满足 $f(y) > y$ ，因此 $f'(y_0) \leq 1$ 。因为 $f''(y_0) < 0$ ，则当 $y \in [y_0, 1]$ ， $f'(y) < f'(y_0) \leq 1$ ，则 $\int_{y_0}^y f'(x)dx < \int_{y_0}^y dx$ ，当 $y \in [y_0, 1]$ ， $f(y) < y$ 。因此，当 $y \in [0, 1]$ ， $f(y)$ 存在唯一的平衡点 y_0 ，使得 $f(y_0) = y_0$ 。当 $f(y)$ 存在唯一的平衡点 y_0 ，则可以得到模型(2)存在唯一的平衡点。

定理 2 当 $p(1 - \gamma + \beta) < 1$ 时，模型(2) 的无病平衡点 $p_0(0, \frac{\Lambda}{1 - p})$ 是全局渐近稳定的；当 $p(1 - \gamma + \beta) > 1$ ，模型(2) 的无病平衡点 $p_0(0, \frac{\Lambda}{1 - p})$ 是不稳定的。

证明：首先，当 $p(1 - \gamma + \beta) < 1$ 时，模型(2) 的无病平衡点 $p_0(0, \frac{\Lambda}{1 - p})$ 为局部渐近稳定的，对模型(2)进行线性化之后可得到矩阵：

$$J = \begin{pmatrix} pe^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}} & p\gamma - \frac{p\beta S(t)}{N^*}e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}} \\ p(1 - e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}}) & p(1 - \gamma) + \frac{p\beta S(t)}{N^*}e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}} \end{pmatrix} \tag{6}$$

代入 p_0

$$J_0 = \begin{bmatrix} p & p(\gamma - \beta) \\ 0 & p(1 - \gamma - \beta) \end{bmatrix}$$

其特征多项式为：

$|\lambda I - J_0| = (\lambda - p)(\lambda - p(1 + \beta - \gamma))$ ，可得 J_0 的特征多项式的根为 $\lambda_1 = p, \lambda_2 = p(1 + \beta - \gamma)$ ，利用 Jury 判据可以知道，当 $p(1 - \gamma + \beta) < 1$ ，模型(2)的无病平衡点 p_0 为局部渐近稳定的。

又因为 $I(t + 1) = p(1 - e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}})S(t) + p(1 - \gamma)I(t)$ 所以， $I(t + 1) = p(1 - e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}})S(t) + p(1 - \gamma)I(t) \geq 0$ ，当 $I(t) \rightarrow 0$ 时，对 $e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}}$ 关于 I 在原点处泰勒展开，可得：

$$e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}} = 1 + \left(-\frac{\beta I(t)}{N^*}\right) + \frac{\left(-\frac{\beta I(t)}{N^*}\right)^2}{2!} +$$

$$\frac{\left(-\frac{\beta I(t)}{N^*}\right)^3}{3!} + \dots,$$

又 $\frac{\beta I(t)}{N^*} \leq 1$, 因此, $\left(\frac{\beta I(t)}{N^*}\right)^{2n} \geq \left(\frac{\beta I(t)}{N^*}\right)^{2n+1}, n =$

1, 2, 3... 所以 $e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}} \geq 1 + \left(-\frac{\beta I(t)}{N^*}\right)$, 则可以得到:

$$I(t+1) \leq p\left(\frac{\beta}{N^*}\right)S(t) + p(1-\gamma)I(t) \leq$$

$$p(1+\beta-\gamma)I(t)$$

当 $p(1-\gamma+\beta) < 1$ 时, 可知 $I(t) \rightarrow 0, S(t) \rightarrow \frac{\Lambda}{1-p}$, 可得 p_0 是全局稳定的. 当 $p(1-\gamma+\beta) > 1$,

$I(t) \rightarrow \infty, p_0$ 是不稳定的, 得证.

以下运用数学软件 matlab 数值模拟来验证地方病平衡点的稳定性.

当 $p(1-\gamma+\beta) > 1$ 时, 参数 $\Lambda=10, p=0.9, \beta=0.3, \gamma=0.05$, 即 $R_0=1.862\ 07 > 1$, 给定初值:

$$I(0)=25, S(0)=75,$$

$$I(0)=50, S(0)=50,$$

$$I(0)=75, S(0)=25,$$

可得到地方病平衡点的数值模拟结果, 如图 3 所示.

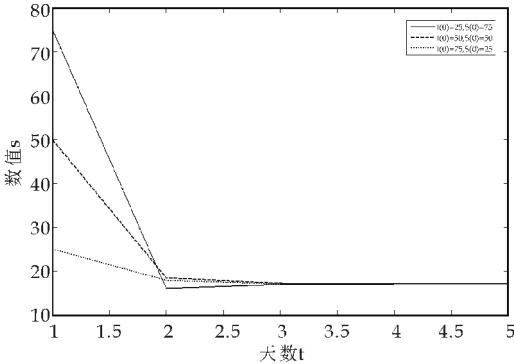


图 3 易感者随时间变化趋势

通过数值模拟得到模型(2)的地方病平衡点 $p_1=(17, 121\ 961, 82.878\ 038)$, 且 p_1 是局部渐近稳定的. 将 p_1 带入(6)中得到模型(2)在 p_1 处的线性化矩阵: $J_1 = \begin{bmatrix} 0.701\ 881 & 0.008\ 945 \\ 0.198\ 119 & 0.818\ 945 \end{bmatrix}$ 可计算 J_1 的特征方程为 $\lambda^2 - 1.520\ 826\lambda - 0.573\ 029 = 0$, 其根分别是 $\lambda_1 = 0.836\ 225, \lambda_2 = 0.688\ 319$, 利用 Jury 判据可以知道, 模型(2)的地方病平衡点 p_1 是局部渐近稳定的.

4 持久性

下面我们讨论模型在 $R_0 > 1$ 时, 模型(2)是持久^[10]的.

定理 3 当 $R_0 > 1$ 时, 模型(2)是持久的.

证明: 假设, $X = \{(S, I) \mid S \geq 0, I \geq 0\}, X_0 = \{(S, I) \in X \mid I \geq 0\}$, 且 $\partial X_0 = X/X_0$. 记 $\Phi: R_+^2 \rightarrow R_+^2$ 是模型(2)的解映射, 也就是 $\Phi_t(S(0), I(0)) = (S(t), I(t)), t \in N$. 显然 Φ_t 在平面坐标系第一象限内连续, X, X_0 都是正向不变集, X_0 是 X 中的相对开集, 并且 ∂X_0 是 X 中的相对闭集. 对于模型(2), 可知 Φ_t 有一个全局紧的吸引子 Ω .

设 $M_\partial = \{(S(0), I(0)) \in \partial X_0 \mid \Phi_t(S(0), I(t)) \in \partial X_0, \forall t \geq 0, t \in N\}$, 则 $M_\partial = \{(S, 0) \in \partial X_0 \mid S \geq 0\}$. 事实上, $\{(S, 0) \in \partial X_0 \mid S \geq 0\} \subseteq M_\partial$, 对于 $\forall (S(0), I(0)) \in M_\partial$, 可以判定 $I(t) = 0, \forall t \geq 0, t \in N$ 恒成立. 否则, 存在 $T \geq 0$, 使 $I(t) > 0, t \geq T, t \in N$. 也就是, 当取初值 $(S(0), I(0)) \in M_\partial$, 则 $(S(t), I(t)) \notin M_\partial$. 根据以上分析, $M_\partial = \{(S, 0) \in \partial X_0 \mid S \geq 0\}$ 成立, M_∂ 中仅包含一个平衡点 p_0 , 且 p_0 是渐近稳定的.

由于 $R_0 > 1$ 等价于 $p(1-\gamma+\beta) > 1$, 对于模型(2)相应的初值 $(S(0), I(0)) \in X_0$, 所得到的任意解, 可以断言, $\limsup_{t \rightarrow \infty} I(t) > \epsilon$. 否则, 存在 $T_1 > 0$, 使得 $I(t) \leq \epsilon, t \geq T_1$.

$$S_1(t+1) = \Lambda + pS_1(t) + p\gamma\epsilon \tag{7}$$

其中, $S_1(t+1) \leq S(t+1)$, 式(7)的平衡点为 $S_1^* = \frac{\Lambda + p\gamma\epsilon}{1-p}$, 且当 $t \rightarrow \infty, S(t) \leq S_1(t) \rightarrow S_1^*$. 因此, 存在 $T_2 > 0, \eta > 0$, 使得 $t \geq \max\{T_1, T_2\}$, 满足: $|S_1(t) - S_1^*| < \eta$, 因此可知:

$$I(t+1) = p(1 - e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}})S(t) + p(1-\gamma)I(t) \geq p(1 - e^{-\frac{\beta I(t)}{N^*}})\left(\frac{\Lambda + p\gamma\epsilon}{1-p} - \eta\right) + p(1-\gamma)I(t) \geq \frac{p\beta}{N^*}\left(\frac{\Lambda + p\gamma\epsilon}{1-p} - \eta\right)I(t) + p(1-\gamma)I(t)$$

由于 $\epsilon \rightarrow 0, \eta \rightarrow 0$, 所以, $I(t+1) \geq p(1+\beta-\gamma)I(t)$, 而 $R_0 > 1$, 这时出现矛盾, 所以当 $t \rightarrow \infty, I(t) \rightarrow \infty, \limsup_{t \rightarrow \infty} I(t) > \epsilon$.

对于给定的参数数值可得到地方病平衡点 p_1 , 且 p_1 是集合 X 中的孤立不变集, 并满足 $W^s(p_1) \cap X_0 = \emptyset$, 则集合 M_∂ 中的每一条轨道都趋近 p_1 , 并且 p_1 在集合 M_∂ 中是非循环的. 故存在 $\delta > 0$, 对 $\forall (S(0), I(0)) \in X_0$, 满足:

$$\liminf_{t \rightarrow \infty} \varphi_t(S(0), I(0), \partial X_0) > \delta,$$

也就是模型(2)对应于初值 $(S(0), I(0)) \in X_0$ 的解 $(S(t), I(t))$ 满足: $\liminf_{t \rightarrow \infty} I(t) > \delta$. 因此, 模型(2)是持久的.

5 小结

本文依据多个传染病模型^[10-14]研究结果,给出了合理的模型假设,并对模型进行了分析和研究,得到 SIS 模型的无病平衡点和地方病平衡点,对无病平衡点和地方病平衡点的稳定性给出了判断. 而由于方程求解的局限性,只能给出地方病平衡点存在唯一性. 本文利用再生矩阵的方法,定义了基本再生数 R_0 . 当 $R_0=1$ 是系统的阈值,会根据分支理论再进一步讨论. 本文主要论证系统的无病平衡点和地方病平衡点在 $R_0>1$ 和 $R_0<1$ 时的存在性和稳定性.

参考文献

[1] Mena Lorca J, Hethcote H W. Dynamic models of infections diseases as regulators of population sizes[J]. Journal of Mathematical Biology, 1992, 30(7): 693-716.

[2] Capasso V, Serio G. A generalization of the kermack mckendrick deterministic epidemic model[J]. Mathematical Biosciences, 1978, 42(1/2): 43-61.

[3] 周义仓, 曹 慧, 肖燕妮. 差分方程及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2014.

[4] Carlos Castillo Chavez, Abdul Aziz Yakubu. Dispersal, disease and life-history evolution[J]. Mathematical Biosciences, 2001, 173: 35-53.

[5] 刘纯英. 几类高阶差分方程的动力学行为[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.

[6] 龚德恩. 经济控制论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 65-68.

[7] Linda J. S. Allen, P. van den Driessche. The basic reproduction number in some discrete-time epidemic models [J]. Journal of Difference Equations and Applications, 2008, 14: 127-147.

[8] Cao H, Zhou Y C. The discrete age-structured SEIT model with application to tuberculosis transmission trends[J]. Mathematical and Computer Modelling, 2012, 55: 215-228.

[9] 蒯小林. 现代数值分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2014.

[10] 曹 慧, 王玉萍. 具有饱和治愈率的离散 SIS 传染病模型的动力学性[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2013, 31(5): 147-150.

[11] 曹 慧, 周义仓. 具有饱和治疗的离散 SEIS 结核病模型的动力学性态[J]. 数学的实践与认识, 2014, 44(18): 209-216.

[12] 杨俊仙, 闫 萍. 一类具非线性发生率的 SIQS 传染病模型的动力学性态分析[J]. 浙江大学学报, 2015, 42(3): 271-275.

[13] 陈 辉, 徐 瑞. 一类具有饱和发生率的离散型 SIS 传染病模型[J]. 军械工程学院学报, 2014, 26(5): 70-74.

[14] 王 蕾, 王 凯, 张学良, 等. 具有标准发生率和因病死亡率的离散 SIS 传染病模型的全局稳定性分析[J]. 数学的实践与认识, 2014, 44(19): 310-316.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 161 页)

[6] 刘贯营, 赵玉荣. Cortex-M4 内核微处理器 DMA 方式的高速 A/D 采样[J]. 单片机与嵌入式系统应用, 2012(7): 71-72.

[7] 张根宝, 李 露. 基于 STM32 的 PS/2 数字键盘通信协议模拟与实现[J]. 电子器件, 2014, 37(3): 579-582.

[8] 张根宝, 谢晓静, 程振晨. 一种氨气变送器温度补偿方法的研究与实现[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(5): 167-170, 177.

[9] 陈 威, 杨 铸, 张 为. 一种高精度激光器温控电路的设计[J]. 激光技术, 2014, 38(5): 669-674.

[10] 杨家桂. 基于 MAX1968 的 LD 自动温度控制系统设计[J]. 电子工程师, 2007, 33(6): 64-67.

[11] 王丰华, 李建清, 吴剑锋. 多源表面温度信号发生装置的硬件设计[J]. 仪表技术与传感器, 2014(1): 83-84, 106.

[12] 曾光奇, 胡均安, 王 东, 等. 模糊控制理论与工程应用 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2006.

[13] 王述彦, 师 宇, 冯忠绪. 基于模糊 PID 控制器的控制方法研究[J]. 机械科学与技术, 2011, 30(1): 166-172.

[14] 王 安, 杨青青, 闫文字. 模糊自整定 PID 控制器的设计与仿真[J]. 计算机仿真, 2012, 29(12): 224-228.

[15] 李 茜, 李 彬, 朱雪丹. 模糊自整定 PID 控制器的设计与仿真[J]. 化工自动化及仪表, 2010, 37(3): 25-28.

[16] 李 健, 王冬青, 王丽美. 模糊 PID 控制器设计及 MATLAB 仿真[J]. 工业控制计算机, 2011, 24(5): 56-57, 95.

[17] 杨益兴, 崔大连, 周爱军. 模糊自适应 PID 控制器及 Simulink 仿真实现[J]. 舰船电子工程, 2010, 30(4): 127-130.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)05-0179-05

异方差模型两阶段估计的一种新方法

崔 蕾, 张晓琴

(山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

摘 要:异方差是线性回归模型中经常出现的问题, 解决异方差问题的一个常用的方法是两阶段最小二乘法. 当样本容量较小时, 通过分组产生重复数据, 将会损失大量样本信息, 使得两阶段最小二乘法得到的估计结果不具有精确性和有效性. 利用正交表将样本容量扩大, 并通过分组产生重复数据, 进而对数据进行两阶段估计. 结果表明, 该方法大大降低了估计的误差, 得到了更准确的拟合模型.

关键词:异方差; 两阶段最小二乘法; 分组; 正交表

中图分类号:O212.1 **文献标志码:**A

A new method of two-stage estimation about heteroscedastic model

CUI Lei, ZHANG Xiao-qin

(School of Mathematics Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract:Heteroscedasticity is a problem that often appears in the linear regression model, two-stage least squares method is a common method to solve this problem. When the sample size is small, grouping the samples to produce repeated data will lose a lot of information, and this will lead to the loss of accuracy and effectiveness for the estimation of two-stage least squares method. In this paper, we will expand further samples using orthogonal array, and grouping them to obtain repeated data, finally we can get the estimate by two-stage estimation. Results show that this method will reduce the error of estimation, and get a more accurate fitting model.

Key words:heteroscedastic; two-stage least squares method; grouping; orthogonal array

0 引言

同方差性是经典线性回归模型中的一个重要假设, 它是指在回归模型中, 所有的随机误差项都具有相同的方差. 然而在经济、地理、医药等领域中, 由于遗漏解释变量、测量误差以及随机因素的影响, 大部分案例是不满足这个假设的, 也就是说, 模型具有异方差性^[1,2]. 当线性模型中存在异方差时, 普通最小二乘法^[3]得到的估计不具有有效性, 甚至不是渐进有效的, 此时无法对模型参数进行显著性检验. 这样, 我们需要对异方差问题进行深入研究.

解决异方差的基本思路有两个: 一个是变异方差为同方差^[4], 另一个是降低模型异方差性^[5]. 其

* 收稿日期:2016-06-24

基金项目:山西省自然科学基金项目(2015011044); 山西省国际合作与交流项目(2015081020); 山西省高等学校教学改革项目(J2014006)

作者简介:崔 蕾(1991—), 女, 山西晋城人, 在读硕士研究生, 研究方向:异方差模型

中加权最小二乘法^[6]和原模型变换法^[7]将原异方差问题转换为同方差问题解决,而模型的对数变换^[8]仅仅降低了异方差的程度.对于特定的一些回归模型,原模型变换法是解决异方差问题的一个有效方法,其中随机误差项的方差估计是异方差的一个核心问题.常用的估计方法包括贝叶斯估计法^[9]、极大似然估计^[10]、两阶段最小二乘估计^[11]等.

计量经济学中,一些无法观测的数据常常留在回归模型的误差项中,导致模型有内生的解释变量,这时两阶段最小二乘法成为一个良好的、稳健的估计方法.施三支和宋立新^[12]研究了函数部分对模型的影响,首先忽略参数部分,利用部分多项式求得函数,然后根据两阶段估计,使用最小二乘法估计了参数项,并推导了参数的渐近性.欧阳志刚^[13]利用两阶段最小二乘法和联立方程,首先估计国民收入、消费、投资、净出口值,并把该值作为相应的工具变量代入联立方程,其次用普通最小二乘法估计了模型参数,分析了政府支出对经济的贡献.

叶阿忠^[14]于 2002 年提出了非参数计量经济中联立模型的局部线性两阶段最小二乘估计,并于 2004^[15]年对此方法进行推广,提出两阶段最小二乘变窗宽估计,他利用大数定理及中心极限定理证明了两种估计都具有渐进正态性和一致性.2006 年,张荷冠^[11]提出了分组数据的异方差检验,并分别给出了一元及多元异方差模型的两阶段估计方法.但是,通过控制每组的样本量,会改变分组情况,不同的分组将会导出不同的参数估计和回归模型,进而使得预测误差也各不相同.特别是当样本容量较小时,分组将会损失一部分样本信息,使得回归模型精确度降低.

对于异方差,Zhang X Q 等^[16]提出了一个基于正交表的非参数估计方法,该方法利用正交表产生重复数据,并通过加权最小二乘法得到参数的估计.考虑到正交表是一个常用的实验设计方法,它可以将样本容量扩大,我们将对两阶段最小二乘的第一阶段进行改进,使得该方法在应对样本量较少的情况时也可以产生好的估计效果.

本文结构如下:第 1 节为引言,第 2 节介绍异方差模型中,利用混合正交表对两阶段估计法的改进,第 3 节从模拟和实例两方面,通过和原方法进行对比,表明改进后的方法可以降低误差,参数估计也更精确,第 4 节对全文进行概括和总结.

1 两阶段最小二乘改进

本节首先简单介绍张荷冠提出的两阶段估计,然后用正交表作为工具对该方法进行了一些改进.

1.1 分组数据两阶段估计

张荷冠^[11]通过分组对异方差模型做了两阶段估计.对于多元线性回归模型,设 $(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{pi}, y_i), (i=1, 2, \dots, n)$ 为样本数据,首先将多元线性回归模型转化为多个一元线性回归模型,并分别对每个一元线性回归模型进行异方差性检验,这里不妨设第一个自变量 x_1 是引起模型异方差的主要因素,然后对该数据进行下列操作:

(1)将样本数据按照自变量 x_1 从小到大排序,其他自变量和因变量保持原来的对应关系;

(2)将样本分为 k 组,第 i 组 n_i 个元素, $n = \sum_{i=1}^k n_i$,记 x_{1i} 为第一个自变量第 i 组的组中值,则分组后数据记为 $(x_{1i}, x_{2ij}, \dots, x_{pij}, y_{ij}), i=1, 2, \dots, k, j=1, 2, \dots, n_i$;

(3)假设分组数据 $(x_{1i}, x_{2ij}, \dots, x_{pij}, y_{ij})$ 满足多元回归模型

$$\begin{cases} y_{ij} = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2ij} + \dots + \beta_p x_{pij} + \epsilon_{ij}, \\ \epsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_i^2 \sigma_{ij}^2), \epsilon_{ij} \text{ 与 } \epsilon_{i'j'} \text{ 相互独立.} \end{cases} \quad (1)$$

对原模型做变换,等式两端同除以 σ_i ,则误差项 ϵ_{ij}/σ_i 变为同方差;

(4)第一阶段:由于 $s_i^2 = \frac{1}{n_i - 1} \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$, $E(s_i^2) = \sigma_i^2 \sigma_{ij}^2$,故可以用 s_i 估计 σ_i ;

(5)第二阶段:将估计量 $\hat{\sigma}_i$ 代入变换后的模型,则变换后模型的 OLS 系数估计量即为原模型的 GLS 系数估计.

1.2 两阶段估计法的改进

当样本容量较小时,通过分组产生重复数据会导致大量样本信息损失,使得回归模型精确度降低.张晓琴^[16]等提出利用正交表产生重复数据的方法,我们可以将此方法应用到分组数据中,对两阶段估计法的第一阶段进行改进.

假设样本数据 $(x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{pi}, y_i), i=1, 2, \dots, n$ 满足下列回归模型:

$$\begin{cases} y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_p x_{pi} + \epsilon_i, \\ \epsilon_i \sim N(0, \sigma_i^2 \sigma_{i'}^2), \epsilon_i \text{ 与 } \epsilon_{i'} \text{ 相互独立, } i \neq i'. \end{cases} \quad (2)$$

且设 x_1 是引起模型异方差性的主要原因,这里我们不妨设 $p=3$,并通过正交表 $L_9(3^4)$ 产生重复数据,然后对数据分组,进行两阶段估计.具体步

骤如下:

(1)根据正交表 $L_9(3^4)$ 及张晓琴^[16] 提出的方法,第 i 个样本变换后产生的重复数据记为:

$(x_{1i}, x_{2i}, x_{3i}) \rightarrow$

$$\begin{pmatrix} x_{1i} - \Delta x_{1i} & x_{2i} - \Delta x_{2i} & x_{3i} - \Delta x_{3i} \\ x_{1i} - \Delta x_{1i} & x_{2i} & x_{3i} \\ x_{1i} - \Delta x_{1i} & x_{2i} + \Delta x_{2i} & x_{3i} + \Delta x_{3i} \\ x_{1i} & x_{2i} - \Delta x_{2i} & x_{3i} \\ x_{1i} & x_{2i} & x_{3i} + \Delta x_{3i} \\ x_{1i} & x_{2i} + \Delta x_{2i} & x_{3i} - \Delta x_{3i} \\ x_{1i} + \Delta x_{1i} & x_{2i} - \Delta x_{2i} & x_{3i} + \Delta x_{3i} \\ x_{1i} + \Delta x_{1i} & x_{2i} & x_{3i} - \Delta x_{3i} \\ x_{1i} + \Delta x_{1i} & x_{2i} + \Delta x_{2i} & x_{3i} \end{pmatrix} \doteq$$
$$\begin{pmatrix} x_{1i1} & x_{2i1} & x_{3i1} \\ x_{1i2} & x_{2i2} & x_{3i2} \\ x_{1i3} & x_{2i3} & x_{3i3} \\ x_{1i4} & x_{2i4} & x_{3i4} \\ x_{1i5} & x_{2i5} & x_{3i5} \\ x_{1i6} & x_{2i6} & x_{3i6} \\ x_{1i7} & x_{2i7} & x_{3i7} \\ x_{1i8} & x_{2i8} & x_{3i8} \\ x_{1i9} & x_{2i9} & x_{3i9} \end{pmatrix}$$

其中 $\Delta=0.01$;

(2)对于每个因变量的观测值 y_i ,从正态分布 $N(y_i, \theta^2)$ 中产生 9 个随机数,记为 $y_{ij}, i=1, 2, \dots, n, j=1, 2, \dots, 9$,其中 $\theta^2=0.01$,并把 y_{ij} 与 $(x_{1ij}, x_{2ij}, x_{3ij})$ 相对应;

(3)对第 i 个样本产生的 9 个观测值 $(x_{1ij}, x_{2ij}, x_{3ij}, y_{ij})(j=1, 2, \dots, 9)$ 按第一个自变量从小到大排列,其他自变量及因变量保持原对应关系,记与第 i 个样本相关的排序后的数据为第 i 组 $(i=1, 2, \dots, n)$,并记该组中第一个自变量的组中值为 $x_{(1i)}$,则分组后的数据记为 $(x_{(1i)}, x_{(2ij)}, x_{(3ij)}, y_{(ij)})$;

(4)分组数据仍满足多元回归模型(2),对模型进行变换,得同方差模型

$$\begin{cases} \frac{y_{(ij)}}{\sigma_i} = \frac{\beta_0}{\sigma_i} + \beta_1 \frac{x_{(1i)}}{\sigma_i} + \beta_2 \frac{x_{(2ij)}}{\sigma_i} + \beta_3 \frac{x_{(3ij)}}{\sigma_i} + \frac{\epsilon_{(ij)}}{\sigma_i}, \\ \frac{\epsilon_{(ij)}}{\sigma_i} \sim N(0, \sigma^2) \end{cases} \quad (3)$$

(5)第一阶段:由 $s_i^2 = \frac{1}{n_i - 1} \sum_{j=1}^{n_i} (y_{(ij)} - \bar{y}_i)^2, \bar{y}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} y_{(ij)}$,这里 n_i 直接取为正交表的试验数(行

数), $E(s_i^2) = \sigma^2 \sigma_i^2$,故可用第 i 组的标准差的平方 s_i^2 来估计第 i 个方差 σ_i^2 ;

(6)第二阶段:将估计量 $\hat{\sigma}_i^2 = s_i^2$ 代入变换后的模型,则变换后模型的 OLS 系数估计量即为原模型的 GLS 系数估计.

2 模拟与实例

2.1 随机模拟

本小节将通过模拟数据,将改进后的方法和两阶段估计法进行比较.假设回归方程为:

$$y_i = 0.2 + 1 \cdot x_{1i} + 1 \cdot x_{2i} + 1 \cdot x_{3i} + \epsilon_i, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4)$$

其中, ϵ_i 服从正态分布 $N(0, x_{1i}^2/100)$,且 ϵ_i 与 $\epsilon_j (i \neq j)$ 相互独立.由于原两阶段估计法中,通过改变分组的组数 k ,估计的误差也会相应的改变,因此,我们将分别列出 $k=3, k=6, k=10$ 时,随机误差项和因变量观测值的平均绝对误差 MAE_{Σ} 和 MAE_y ,测定系数 R^2 以及系数的估计值 $\hat{\beta}$.这里,我们假设样本量较小,模拟中取 $n=30$,当自变量来自不同分布时,结果如表 1~3 所示.

表 1 均匀分布两阶段估计法与改进后方法误差比较

评价指标	两阶段估计法改进	两阶段估计法		
		$k=3$	$k=6$	$k=10$
MAE_{Σ}	4.149 296 0	18.220 620	17.267 290	17.438 150
MAE_y	0.452 527 9	0.532 945 1	0.546 108 4	0.809 677 1
R^2	0.991 030 4	0.961 746 5	0.987 293 0	0.965 853 0
$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{\beta}_0 \\ \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \hat{\beta}_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.083 124 39 \\ 1.017 742 54 \\ 1.024 398 71 \\ 0.986 771 57 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2.435 768 1 \\ 0.952 448 9 \\ 0.889 616 8 \\ 0.755 820 8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.599 308 1 \\ 1.080 687 5 \\ 0.989 865 7 \\ 1.039 019 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1.181 408 5 \\ 0.814 607 0 \\ 0.909 093 2 \\ 1.000 404 4 \end{pmatrix}$

表 2 正态分布两阶段估计法与改进后方法误差比较

评价指标	两阶段估计法改进	两阶段估计法		
		$k=3$	$k=6$	$k=10$
MAE_{Σ}	2.075 344	22.460 82	21.173 09	21.332 75
MAE_y	0.224 816 1	0.570 477 7	0.558 093 2	0.793 495 5
R^2	0.998 380 6	0.997 889 3	0.983 324 5	0.890 302 7
$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{\beta}_0 \\ \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \hat{\beta}_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.145 545 5 \\ 1.000 464 2 \\ 1.022 316 4 \\ 1.002 966 9 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.108 245 5 \\ 0.950 251 6 \\ 0.987 004 7 \\ 1.050 284 3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.058 345 8 \\ 1.163 436 8 \\ 0.875 356 0 \\ 0.817 392 8 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.881 889 5 \\ 1.546 537 6 \\ 0.610 800 8 \\ 0.466 746 1 \end{pmatrix}$

表 3 指数分布两阶段估计法与改进后方法误差比较

评价指标	两阶段估计法改进	两阶段估计法		
		$k=3$	$k=6$	$k=10$
MAE_{Σ}	0.277 519 6	2.406 403 0	2.258 605 0	2.211 810 0
MAE_y	0.087 292 3	0.200 629 8	0.141 163 1	0.215 639 0
R^2	0.996 395 3	0.961 539 7	0.992 435 2	0.992 518 2
$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{\beta}_0 \\ \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \hat{\beta}_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.204 729 9 \\ 0.943 952 6 \\ 0.989 826 2 \\ 1.032 744 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.358 267 2 \\ 1.144 386 5 \\ 1.047 774 5 \\ 0.672 022 6 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.013 462 39 \\ 0.957 645 98 \\ 1.085 116 67 \\ 1.090 937 93 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.258 736 8 \\ 0.858 867 1 \\ 1.058 328 9 \\ 1.022 665 8 \end{pmatrix}$

由表 1~3 可得,无论分布的类型如何改变,改进后的两阶段估计法得到的测定系数 R^2 都比

原方法的测定系数大,这说明改进后的方法拟合的回归方程更接近实际模型,且用改进后方法得到的参数估计 $\hat{\beta}$ 更接近模型参数 $(0.2,1,1,1)$.尽管通过适当控制 k 的取值,可以降低原方法的误差,但是改进后两阶段估计法的平均绝对误差 $MAE_{\hat{y}}$ 和 MAE_y 均比原两阶段估计法的 $MAE_{\hat{y}}$ 和 MAE_y 小.由此可见,改进后的方法在第一阶段估计随机误差项的方差以及第二阶段估计因变量的值中,都比原方法具有更高的精确度.特别是第一阶段,改进后的方法得到的误差项方差与实际方差更接近,如图 1 所示.

图 1 中三条阶梯形虚线“ $k=3$ ”,“ $k=6$ ”和“ $k=10$ ”表示的是不同分组时两阶段法得到的方差估计,“improvement”代表的是改进后方法得到的方差估计,“true”表示的是随机误差项方差的实际值.由图 1 可得,改进后的方法基本与实际方差重合.因此,基于分组的两阶段法并不适用于求解随机误差项估计量,而改进后的方法不管是估计误差项方差还是因变量值,都表现出良好的适应性.

2.2 实例分析

这里仍利用文献[11]的数据,将改进后的方法和原文献的方法进行对比.由于文献中数据包括一个因变量:消费性支出,以及三个自变量:收入、食品支出和文化服务支出.因此,这里需要对这些数据进行回归分析.文献[11]已经对 31 个地区城镇居民家庭全年人均数据进行了检验,并得出该数据具有异方差性.故我们只列出原方法和改进后方法的参数估计,并给出相应的因变量的平均绝对误差 MAE_y 和测定系数 R^2 .结果如表 4 所示.

表 4 城镇居民人均数据两阶段估计法与改进后方法误差比较

评价指标	两阶段估计法改进	两阶段估计法			
		$k=3$	$k=6$	$k=10$	$k=15$
MAE_y	0.226 49	0.290 65	0.252 77	0.235 41	NaN
R^2	0.942 42	0.885 30	0.917 76	0.926 46	NaN
$\hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{\beta}_0 \\ \hat{\beta}_1 \\ \hat{\beta}_2 \\ \hat{\beta}_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -0.099 & 0.13 & 36 \\ 0.597 & 0.79 & 54 \\ 0.128 & 0.89 & 75 \\ 1.826 & 0.92 & 79 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.737 & 0.15 & 2 \\ 0.311 & 0.61 & 1 \\ 0.454 & 0.39 & 8 \\ 1.844 & 0.28 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.143 & 0.18 & 2 \\ 0.609 & 0.20 & 9 \\ 0.345 & 0.72 & 4 \\ 0.308 & 0.20 & 5 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0.369 & 0.56 & 3 \\ 0.422 & 0.63 & 2 \\ 0.525 & 0.15 & 7 \\ 1.286 & 0.27 & 7 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} NaN \\ NaN \\ NaN \\ NaN \end{pmatrix}$

表 4 显示消费性支出与收入,食品支出,娱乐文化支出均成正相关性.两种不同的方法也显示出一致的结论.但是,从平均绝对误差 MAE_y 和测定系数 R^2 来看,改进后的两阶段法有更小的平均绝对误差和更优的拟合程度,也就是,改进后的方法估计的因变量值 \hat{y} 更接近实际观测值,拟合的方程更接近实际模型.且从表 4 可以看出,原文献中两阶段估计法随着组数 k 的增加,估计的精确度也随之提高.但是,由于这里样本容量 $n=31$,当 k 继续增加到 10 以上时,至少存在一组样本,其样本个数低于 3,若该组样本中两个因变量值相同,则这一组的标准差 s_i 将为 0,此时,原文的方法将不具有有效性,表 4 中 $k=15$ 正是属于这种情况.而改进后的方法,由于分组是一定的,且每组样本个数较大,避免了这种情况的发生.

3 结论

经济学中,由于样本的测量误差会随着时间的推移而不断改变,地区间抽样技术的先进程度也各不相同.因此,常常导致回归模型中随机误差项具

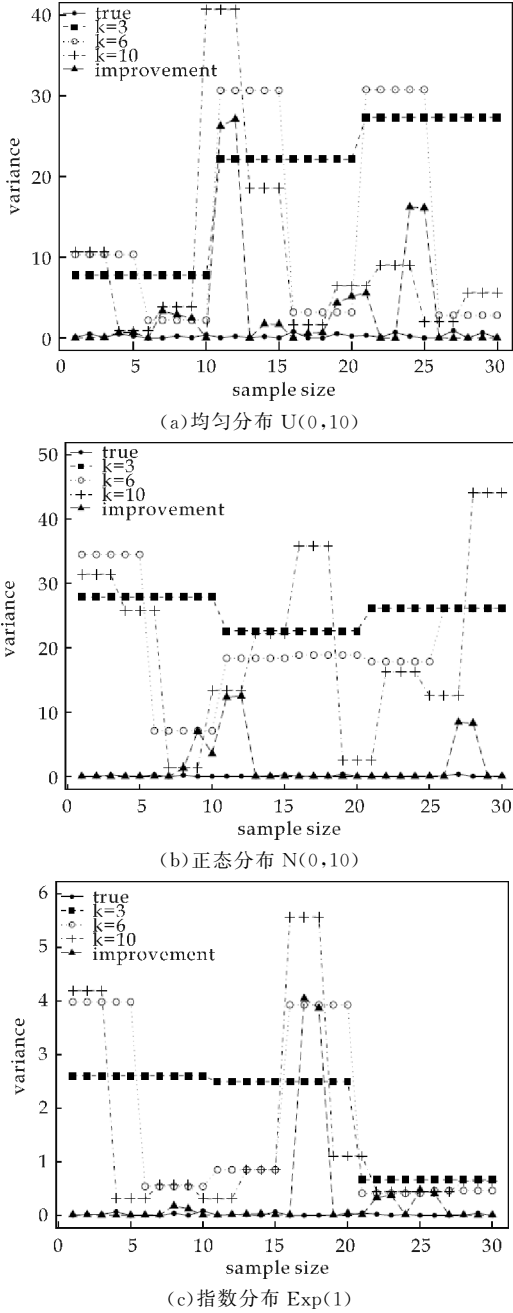


图 1 随机误差项方差实际值与两方法估计值比较

有异方差性,而两阶段最小二乘法是计量经济学中常用的异方差估计方法,该方法需要重复数据进行估计,对样本分组是产生重复数据的一种方法.然而,不同的分组方法将导致两阶段估计法得到的估计结果各不相同.特别是样本容量较少时,组数过少将导致样本信息大量损失,组数过多,每组的样本个数降低,导致两阶段估计法不具有有效性.而本文中改进的方法通过正交表将每个样本数据扩大为一组,然后再进行两阶段估计避免了该情况的发生.

通过模拟数据和实例分析,结果表明:不管从平均绝对误差还是拟合的测定系数来看,改进后的两阶段法可以得到更优的参数估计和拟合模型,比原方法更精确,更有效.

尽管改进后的方法在估计随机误差项的方差以及模型系数中都表现出良好的适应性.但由于利用正交表扩大自变量样本后,因变量的产生具有随机性,这会影响误差项方差的估计,进而使模型拟合精度降低.且对于扩大后的每组样本,用第一个因变量的组中值代替本组中所有该因变量的观测值,也并不是完全合理的.因此在今后的研究中,我们需要从这两方面作进一步探索.

参考文献

- [1] Pelenis, Justinas. Bayesian regression with heteroscedastic error density and parametric mean function[J]. *Journal of Econometrics*, 2014, 178(3): 624-638.
- [2] Cao C Z, Lin J G, Zhu X X. On estimation of a heteroscedastic measurement error model under heavy-tailed distributions[J]. *Computational Statistics & Data Analysis*, 2012, 56(2): 438-448.
- [3] 李子奈, 潘文卿. 计量经济学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [4] Kwanho C, In Kwon Y, Richard A, et al. Asymptotic theo-

- ry for Box-Cox transformations in linear models[J]. *Statistics & Probability Letters*, 2000, 51(4): 337-343.
- [5] 王红瑞, 林 欣, 钱龙霞, 等. 基于异方差检验的水文过程隐含周期分析模型及其应用——II 应用[J]. *水利学报*, 2008, 39(12): 1 296-1 301.
- [6] Wang C, Qi F, Shi G M, et al. A linear combination-based weighted least square approach for target localization with noisy range measurements[J]. *Signal Processing*, 2014, 94: 202-211.
- [7] Feng Z H, Wang T, Zhu L X. Transformation-based estimation[J]. *Computational Statistics & Data Analysis*, 2014, 78: 186-205.
- [8] Packard G C. Multiplicative by nature: Logarithmic transformation in allometry[J]. *Journal of Experimental Zoology*, 2014, 332(4): 202-207.
- [9] 鄢伟安, 宋保维, 段桂林, 等. 威布尔部件的经验贝叶斯评估[J]. *系统工程理论与实践*, 2013, 33(11): 2 980-2 985.
- [10] Fortin M, Daigle G, Ung C H, et al. A variance-covariance structure to take into account repeated measurements and heteroscedasticity in growth modeling[J]. *European Journal of Forest Research*, 2007, 126(4): 573-585.
- [11] 张荷观. 基于分组的异方差检验和两阶段估计[J]. *数量经济技术经济研究*, 2006, 23(1): 129-137.
- [12] 施三支, 宋立新. 部分线性回归模型中的广义似然比检验[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2007, 45(1): 56-62.
- [13] 欧阳志刚. 我国政府支出对经济增长贡献的经验研究[J]. *数量经济技术经济研究*, 2004, 21(5): 5-10.
- [14] 叶阿忠. 非参数计量经济联立模型的局部线性两阶段最小二乘估计[J]. *运筹与管理*, 2002, 11(5): 19-23.
- [15] 叶阿忠. 非参数计量经济联立模型的局部线性两阶段最小二乘变窗宽估计[J]. *数学的实践与认识*, 2004, 34(1): 13-18.
- [16] Zhang X Q, Hao H X, Liang J Y. A new nonparametric estimation method of the variance in a heteroskedastic model[J]. *Hacettepe University Bulletin of Natural Sciences & Engineering*, 2015, 44(1): 239-245.

【责任编辑: 陈 佳】

陕西科技大学 5 项科技成果 荣获陕西省 2015 年度科学技术奖

2016 年 9 月 22 日,陕西省科技创新大会在西安召开,陕西科技大学 5 项科技成果荣获陕西省 2015 年度科学技术奖。陕西省委书记娄勤俭、省长胡和平、副省长张道宏等领导出席会议并讲话,陕西科技大学校长姚书志参加了会议。陕西科技大学独立主持完成的 4 项科技成果荣获陕西省科学技术奖二等奖,与他人合作完成的 1 项成果荣获陕西省科学技术奖三等奖。具体获奖科技成果如下:

张美云、李金宝、蒋学、徐永建、修慧娟、马兴元、曹力君、贺行、张向荣完成的“基于高性能微晶纤维素制备的麦草高值利用技术与应用”科研成果获得陕西省科学技术奖二等奖;汤伟、董继先、王博、王樨、赵延惠、刘权茂、董超、李虎完成的“中高速卫生纸机全集成自动化控制系统”科研成果获得陕西省科学技术奖二等奖;张安龙、王森、罗清、杜飞、景立明、任建华、王猛、郝建昌完成的“高效厌氧好氧二级生化加芬顿氧化技术用于有机废水处理的技术推广”科研成果获得陕西省科学技术奖二

等奖;曹丽云、欧阳海波、李嘉胤、许占位、孔新刚、介燕妮、卢靖、费杰、李翠艳完成的“锂离子电池材料湿化学合成研究及应用”科研成果获得陕西省科学技术奖二等奖;陕西咸阳宇迪电子有限公司与陕西科技大学张方辉、范应娟、孙立蓉、张麦丽、牟强合作完成“高性能 LED 线光源技术研究”科研成果获得陕西省科学技术奖三等奖。

陕西省科学技术奖是陕西省人民政府设立的省级最高科技奖,每年评选一次,以表彰奖励在科学技术进步活动中做出突出贡献的科技工作者。与以往不同,2016 年大会首次颁发了陕西省基础研究重大贡献奖,奖金为 80 万元,专门用于奖励为基础研究做出重大贡献的卓越人士,旨在进一步调动全省基础研究科研人员的积极性和创造性,持续增强陕西基础研究领域的竞争能力。2015 年度,陕西全省共有 256 项成果获得陕西省科学技术奖。其中,一等奖 36 项、二等奖 109 项、三等奖 111 项。



图 1 陕西科技大学田径场



图 2 陕西科技大学实验楼群