

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

陕西科技大学学报

Shaanxi Keji Daxue Xuebao
(双月刊 1982年创刊) 第35卷 第4期 2017年8月25日出版

Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Bimonthly Started in 1982)
Vol. 35 No. 4 Aug. 2017

主管单位：陕西省教育厅
主办单位：陕西科技大学

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

主 编：李志健
副 主 编：杨 军

Chief Editor Li Zhi-jian
Associate Editor Yang Jun

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

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

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

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

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

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

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

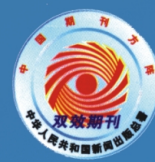
中国标准连续出版物号：ISSN 2096-398X
CN 61-1080/TS



陕西科技大学学报

第三十五卷 第四期（总第173期）

二〇一七年八月



- 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 2096-398X
CODEN SKDXAE

陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

SHANXI KEJI DAXUE XUEBAO

4 | 第35卷 第4期
VOL. 35 NO. 4
2017

陕西科技大学主办



目 次

· 轻工技术与工程 ·

- 氧化铝纤维对纸基摩擦材料摩擦学性能的影响 陆赵情, 胡文静, 谢 璠(1)
- 几种新型复鞣剂的应用性能研究 强涛涛, 韩咪咪(6)
- 可释放负氧离子聚氨酯合成革贝斯的制备及性能 冯见艳, 李 溪, 王学川, 等(11)
- N-取代马来酰亚胺光敏感纳米粒子的制备及其药物可控释放性能研究
..... 吴 弟, 余丽丽, 罗晓民(16)
- 赤泥释硫规律及氧化钙-金属盐协同固硫技术的研究 丁绍兰, 张 咪, 王 明(21)
- 总固体浓度对猪粪中温连续厌氧发酵的影响 常 华, 李海红, 闫志英(27)

· 材料科学与工程 ·

- 古陶瓷颜料中国紫的制备及表征 张超武, 张 楠, 王夏云, 等(32)
- $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 ABS 系统磁光玻璃的析晶动力学研究
..... 郭宏伟, 宋建波, 殷海荣, 等(38)
- 利用介孔氧化硅 SBA-15 浸渍吸附合成硅铁红色料 何选盟, 李童心, 徐 艳, 等(44)
- 锂离子电池 Si/MCMB 复合负极材料的制备及其性能 杨晓武, 杨 蕊(49)
- CF 表面 Al_2O_3 涂层及 CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料的研究
..... 赵雪妮, 何富珍, 王旭东, 等(54)

· 化学与化学工程 ·

- 磷酸酯型氟硅表面活性剂的合成及表面活性 黄良仙, 张 乐, 杜 倩, 等(60)
- 氨基磺酸改性萘酰亚胺聚合物的制备及性能 张光华, 吕 彤, 郭明媛(65)
- PVA 对骨胶胶膜结构及性能的影响 苏秀霞, 崔 明, 刘 静(72)
- 响应曲面法优化超声提取风化煤中腐殖酸 牛育华, 延小雨, 罗 翼, 等(79)
- 有机氟醇改性超支化水性聚氨酯的合成与性能研究 郝丽芬, 裴萌萌, 许 伟, 等(84)

聚醚改性有机硅消泡剂的制备	赵 洁, 李献起(90)
苋蓝提取物/PBS 复合材料的性能及相容性改善研究 ...	宋 洁, 延小雨, 张 敏, 等(94)
聚己二酸乙二醇酯/端羟基多壁碳纳米管复合材料结晶行为的研究	王海军, 李镇伟(100)
聚合物驱三层窜流油藏试井模型及井底压力动态	曾 杨, 康晓东, 唐恩高, 等(106)
· 生命科学与工程 ·	
影响乳清分离蛋白乳化特性的因素研究	易建华, 孙艺飞, 朱振宝(112)
黑 76 号小麦麸皮花色苷提取工艺优化	朱振宝, 梁茜茜, 易建华(117)
干酪乳杆菌抗热保护剂的 Plackett-Burman 试验研究	陈 合, 寇建波, 杨 妍, 等(122)
短短芽孢杆菌的鉴定及其抑菌物质的初步研究	龚国利, 王忠忠(126)
B16 细胞与 HaCaT 细胞体外共培养模型的建立	朱祯慧, 朱丽清, 陈金妹, 等(132)
猫儿屎内生真菌 DL06 次生代谢产物及抑菌活性的研究	杨秀芳, 龙园园, 许 倩, 等(138)
· 机械、电气工程与信息技术 ·	
板栗真空爆壳工艺的有限元分析	杨立军, 张 佳, 王 哲, 等(142)
基于视觉的小型冲压件识别定位研究	卢 军, 秦豆豆, 罗 昊(147)
基于逆向工程的工艺品建模及快速成型研究	高 彤, 刘子建, 徐倩倩(153)
基于遗传算法优化 BP 神经网络的短期发电量预测 ...	郭文强, 师 帅, 张 筱, 等(159)
基于 MB_LBP 旋转不变特征的 AdaBoost 人脸检测算法研究	亢 洁, 李 珍, 王晓东, 等(164)
布谷鸟搜索算法的 IT2FLS 在 PEMFC 湿度软测量中的应用	朱笑花(168)
基于极化天线的机会中继选择协作通信	王明伟, 张会生, 李立欣, 等(173)
· 物理与数学科学 ·	
一类不确定非线性系统的自适应跟踪控制	李彦欣, 李伟明(179)
基于主成分因子分析的中国鞋业竞争力分析	路 华, 王世成(185)



Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Published on Aug. 25, 2017

Vol. 35

No. 4

Sum No. 173

CONTENTS

Effects of alumina fiber on the tribological property of composite paper-based friction material	LU Zhao-qing , HU Wen-jing , XIE Fan (1)
Study on application properties of several new types of re-tanning agents	QIANG Tao-tao , HAN Mi-mi (6)
Preparation and properties of negative oxygen ion releasing polyurethane synthetic leather base	FENG Jian-yan , LI Xi , WANG Xue-chuan , et al (11)
Study on synthesis and control release of N-substituted maleimide photosensitive nanoparticle	WU Di , YU Li-li , LUO Xiao-min (16)
The sulfur release rule from red mud and sulfur fixation with the synergistic effect of calcium oxide and metal salt	DING Shao-lan , ZHANG Mi , WANG Ming (21)
The effect of total solid concentration on swine manure continuous anaerobic fermentation under medium temperature	CHANG Hua , LI Hai-hong , YAN Zhi-ying (27)
Preparation and characterization of an ancient ceramic pigment: Chinese purple	ZHANG Chao-wu , ZHANG Nan , WANG Xia-yun , et al (32)
Study on the crystallization kinetic behavior of Dy ³⁺ /Tb ³⁺ doped magneto-optic glasses	GUO Hong-wei , SONG Jian-bo , YIN Hai-rong , et al (38)
The synthesis of hematite-silica red pigments through mesoporous silica SBA-15 impregnated and adsorbed method	HE Xuan-meng , LI Tong-xin , XU Yan , et al (44)
Preparation and performance of Si/MCMB composites as anode materials for lithium-ion batteries	YANG Xiao-wu , YANG Rui (49)
Study of Al ₂ O ₃ coating on CF surface and CF/Al ₂ O ₃ / HA composites	ZHAO Xue-ni , HE Fu-zhen , WANG Xu-dong , et al (54)
Synthesis and surface activity of phosphate ester type fluorosilicone surfactants	HUANG Liang-xian , ZHANG Le , DU Qian , et al (60)
Synthesis and properties of aminosulfonic naphthalimide copolymers	ZHANG Guang-hua , LV Tong , GUO Ming-yuan (65)
Influence of PVA on structure and properties of the bone glue films	SU Xiu-xia , CIU Ming , LIU Jing (72)
Ultrasound-assisted extraction of humic acid from weathering coal with response surface methodology	NIU Yu-hua , YAN Xiao-yu , LUO Yi , et al (79)
Study on synthesis and its properties of organic fluorine alcohol modified hyperbranched waterborne pol-	

yurethane	HAO Li-fen , PEI Meng-meng , XU Wei , et al (84)
Preparation of polyether modified polysiloxane defoamer	ZHAO Jie , LI Xian-qi (90)
Study on performance and compatibility improvement of <i>Isatis indigotica</i> Fort. extracts/PBS compos- ites	SONG Jie , YAN Xiao-yu , ZHANG Min , et al (94)
Study on crystallization behavior of poly (ethylene adipate)/hydroxy-multi-walled carbon nanotubes blends	WANG Hai-jun , LI Zhen-wei (100)
Well testing model and pressure dynamics for crossflow triple-layer reservoirs by polymer flooding	ZENG Yang , KANG Xiao-dong ,TANG En-gao , et al (106)
Study on the factors influencing the emulsifying properties of whey protein isolates YI Jian-hua , SUN Yi-fei , ZHU Zhen-bao (112)
Optimization of conditions for anthocyanins extraction from black wheat 76 bran ZHU Zhen-bao , LIANG Xi-xi , YI Jian-hua (117)
Study on thermal protective agent of <i>Lactobacillus casei</i> by Plackett-Burman design CHEN He , KOU Jian-bo , YANG Yan , et al (122)
Identification of <i>Brevibacillus brevis</i> strain and preliminary study on its antibacterial substance GONG Guo-li , WANG Zhong-zhong (126)
Construction of the co-culture model of B16 cells and HaCaT cells in vitro ZHU Zhen-hui , ZHU Li-qing , CHEN Jin-mei , et al (132)
Study on antimicrobial activity and the secondary metabolites of endophytic fungi DL06 from <i>Decaïsnea</i> <i>fargesii</i> YANG Xiu-fang , LONG Yuan-yuan , XU Qian , et al (138)
The finite element analysis on vacuum shell-exploding process of Chinese chestnut YANG Li-jun , ZHANG Jia , WANG Zhe , et al (142)
Research on recognition and location of small stamping parts based on machine vision LU Jun , QIN Dou-dou , LUO Hao (147)
Research of handicraft modeling and rapid prototyping based on reverse engineering GAO Tong , LIU Zi-jian , XU Qian-qian (153)
Short-term power generation prediction based on BP neural network optimized by genetic algorithm GUO Wen-qiang , SHI Shuai , ZHANG Xiao , et al (159)
Research on the AdaBoost face detection algorithm based on the rotation invariant features of MB_LBP KANG Jie , LI Zhen , WANG Xiao-dong , et al (164)
Application of IT2FLS based on cuckoo search algorithm in PEMFC humidity soft sensing ZHU Xiao-hua (168)
Opportunistic relay selection cooperative communication with polarization antennas WANG Ming-wei , ZHANG Hui-sheng , LI Li-xin , et al (173)
Adaptive tracking control for a class of uncertain nonlinear systems LI Yan-xin , LI Wei-ming (179)
Analysis of Chinese footwear competitiveness based on principal component analysis LU Hua , WANG Shi-cheng (185)

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0001-05

氧化铝纤维对纸基摩擦材料摩擦学性能的影响

陆赵情, 胡文静, 谢 璠

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用湿法成型工艺制备未添加氧化铝纤维和添加氧化铝纤维的两种复合纸基摩擦材料. 借助材料表面性能综合测试仪和热重分析仪对制备的纸基摩擦材料的摩擦磨损性能和耐热性能进行检测和研究,采用扫描电镜对磨损表面进行观察分析,从而探究两种纸基摩擦材料在相同的载荷和同一转速下的摩擦磨损性能和耐热性能. 结果表明:氧化铝纤维的添加对材料及摩擦磨损性能和耐热性能有显著影响. 摩擦前期,材料的动摩擦系数波动性较大,摩擦后期,材料的动摩擦系数波动曲线呈平稳状态,且氧化铝纤维的添加增加了纸基摩擦材料运行的平稳性,降低了磨损率,并提高了纸基摩擦材料的耐热性能.

关键词:氧化铝纤维; 纸基摩擦材料; 动摩擦系数; 磨损率; 耐热性能

中图分类号:TS758⁺.7 **文献标志码:**A

Effects of alumina fiber on the tribological property of composite paper-based friction material

LU Zhao-qing, HU Wen-jing, XIE Fan

(College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:A novel paper-based friction material via wet-forming skills with the addition of alumina fibers was fabricated. The tribology and wear properties and the thermostability were investigated with the help of CFT-I multi-functional material surface performance tester and the thermogravimetric analyzer (TGA) under the same load and speed. Scanning electron microscopy (SEM) was also used to observe and analyze the worn surface. The results showed that the addition of alumina fibers had obvious effects on tribological properties and the thermostability. In the early stage of friction, the dynamic friction coefficient of materials was volatile and in the late stage, the wave curve of dynamic friction coefficient was in steady state. Moreover the addition of alumina fibers increased the stationarity of paper-based friction materials and reduced the wear rate. Meanwhile, the excellent heat stability of alumina fibers improved the heat resistance of paper-based friction materials.

Key words:the alumina fibers; paper-based friction materials; the dynamic friction coefficient; wear rate; the heat resistance

* 收稿日期:2017-06-02
基金项目:十三五国家重点研发计划项目(2016YFB0303304); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2016KTCQ01-87)
作者简介:陆赵情(1979—),男,浙江金华人,教授,博士,研究方向:高性能纤维及其纸基功能材料

0 引言

纸基摩擦材料是将纤维、填料、摩擦性能调节剂采用湿法抄造制成摩擦材料原纸,经树脂浸渍加工而成的复合材料,主要应用于汽车传动系统和制动系统^[1,2]。因其具有摩擦系数稳定、磨损率低、使用寿命长、噪音小及可保护对偶材料等优点,已经发展成为一类越来越重要的湿式摩擦材料^[3,4]。随着科技的进步和人民生活水平的提高,机械及汽车工业逐渐向着高速、重载、安全、舒适的方向发展,人们对于纸基摩擦材料的性能要求更多更高,因此改善材料的耐热性能、提高材料的摩擦稳定性及延长材料的寿命已经成为了国内外学者广泛关注的热点。

发达国家对纸基摩擦材料也早有研究。Amar Patnaik 等^[5]通过研究硅酸铝陶瓷纤维和芳纶纤维的配比来制备酚醛树脂基的纸基摩擦材料;H. J. Hwang 等^[6]研究了碳纳米管的添加对纸基摩擦材料摩擦性能和导热性能的影响;美国专利 US 5478642^[7]也提出了使用高性能的碳纤维、芳纶纤维和棉纤维,以及碳颗粒、石墨作为填料制备双层纸基摩擦材料。

国内对纸基摩擦材料也做了相对的研究,西北工业大学的付业伟等^[8]研究了碳纤维复合纸基摩擦材料耐热性能、摩擦性能和磨损性能。这些方法都存在着一一定的缺陷,竹纤维和木纤维制得的纸基摩擦材料虽然成本低,但其耐热耐磨性能差;芳纶纤维和碳纤维等高性能纤维的大量使用不仅会增加摩擦材料的生产成本,而且芳纶纤维和碳纤维表面光滑,化学惰性^[9],与基体中的其他组分结合差。总体而言,国内在增强纤维的选择研究方面虽然有了一定的进展,但纤维的选择类型还比较单一,混杂纤维研究较少。

氧化铝纤维作为一种新型的超轻质高温绝热材料,有较好的耐热稳定性和化学稳定性,其复合材料的力学性能、耐磨性、硬度均有提高,热膨胀系数降低;又与树脂基体结合良好,比玻璃纤维的弹性大,比碳纤维的压缩强度高,其复合材料正逐步在一些领域取代玻璃纤维和碳纤维^[10-13]。然而对氧化铝纤维应用在纸基摩擦材料方面的研究较少,且对其摩擦性能的影响机理也尚不明确。

因此,本文研究了氧化铝纤维的添加对纸基摩擦材料摩擦磨损性能的影响。纸基摩擦材料是由高性能纤维湿法成型抄造,为了进一步提高材料的摩擦磨损性能和耐热性能,添加氧化铝纤维这种新组

分到材料基体中,对比研究了相同载荷和相同转速下纸基摩擦材料的动摩擦系数、磨损率和热稳定性。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料包括抄纸原料和十二烷基苯磺酸钠等药品。抄纸用的原料包括各种纤维、粘结剂、填料、摩擦性能调节剂、各种助剂等。纤维包括碳纤维、芳纶纤维、竹纤维、氧化铝纤维、海泡石绒;填料包括硅藻土、氧化铝粉体等;摩擦性能调节剂是石墨;助剂有羧基丁苯胶乳、聚氧化乙烯(PEO)、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)。

1.2 纸基摩擦材料原纸的制备

将纤维及其原料放入标准疏解机中,制成浆料悬浮液。采用纸样抄取器将其制成纸基摩擦材料原纸,定量为 100 g/m^2 。用酚醛树脂对原纸进行浸渍,将浸渍后的原纸烘干后在平板硫化机上进行热压成型处理,制成纸基摩擦材料,如图 1 所示。

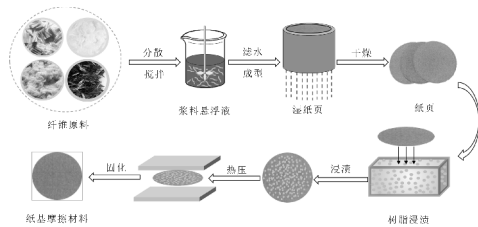


图 1 纸基摩擦材料的制备工艺流程图

1.3 纸基摩擦材料的性能表征

采用 CFT-I 型材料表面性能综合测试仪对制备好的纸基摩擦材料的摩擦磨损性能进行检测,检测其在负载载荷 100 N ,转速 300 r/min 的条件下所检测得到的摩擦磨损性能。

使用材料表面性能综合测试仪对材料的摩擦磨损实验结束后,用无水乙醇浸泡样片并将其干燥,再采用 VEGA-3-SBH 型扫描电子显微镜(SEM)观察磨损表面形貌。

采用 TGA-Q500 型热重分析仪测试纸基摩擦材料样片的耐热性能。

2 结果与讨论

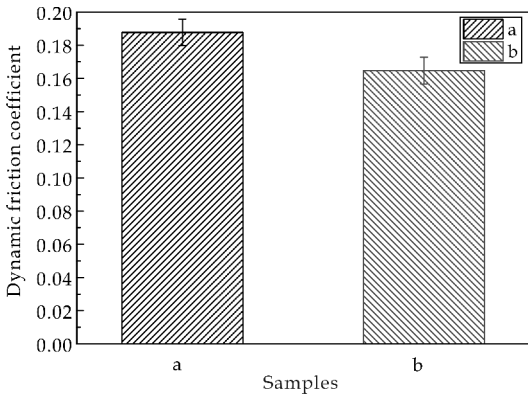
2.1 纸基摩擦材料的摩擦磨损性能

一般情况下,影响材料摩擦磨损性能的因素有许多,如负载载荷、摩擦转速、摩擦时间、表面状态以及材料的结构成分等。摩擦的时间是一个变化的量,随着时间的增加,材料表面的温度和状态有所

变化,这些都将反映到材料摩擦性能的变化^[14].其中,摩擦系数是表征材料传动/制动效率的重要参数,摩擦系数越高表明传动/制动效率越高;在不同实验条件下波动越小,即表明材料摩擦稳定性越好^[15,16];摩擦过程中的磨损始终是增加的.

2.1.1 纸基摩擦材料的摩擦性能

图 2 为各试样的动摩擦系数对比图.由图 2 可以看出,添加氧化铝纤维纸基摩擦材料的动摩擦系数与未添加氧化铝纤维纸基摩擦材料的动摩擦系数相比略有下降,约为 11%,但仍符合摩擦材料行业国标规定的动摩擦系数为 0.15~0.19 的标准.有研究表明^[17-19],随着摩擦时间的增加,摩擦系数有所下降,这被认为摩擦表面的温度起着重要作用,局部高温造成的低熔点纤维或金属软化并形成氧化物摩擦膜,这种膜使得摩擦面变得光滑,因此有利于降低摩擦系数.



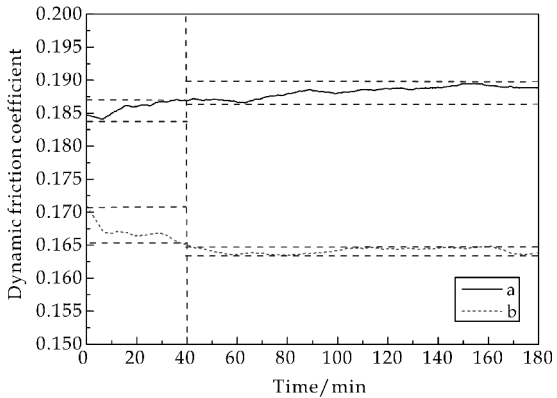
a: 未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料; b: 添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料

图 2 未添加氧化铝纤维和添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的动摩擦系数

图 3 为各试样的动摩擦系数随时间变化的波动曲线图.由图 3 可以看出,在实验的开始阶段,两条摩擦系数曲线随时间的变化出现波动,随着实验的进行又逐渐达到平稳状态.随时间的变化,未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的摩擦系数略有升高的趋势,添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的摩擦系数略有降低的趋势,但摩擦系数整体变化不明显,这是因为纸基摩擦材料在磨擦一段时间后,磨损表面变得粗糙而使得摩擦界面的相对运动阻力变大、摩擦系数升高,而氧化铝纤维作为硬质相可以强化基体,使得纸基摩擦材料的强度和硬度明显提高,从而有效地阻止初期摩擦产生的表面易粗糙的现象,因此与未添加氧化铝纤维相比,摩擦系数略有下降.

且由图 3 还可以看出,前期 40 min,添加氧化

铝纤维的纸基摩擦材料与未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料相比,其摩擦系数波动在更大的一个范围内,40 min 以后,添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料与未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料相比,其摩擦系数的波动在更小的一个范围内.由此说明:摩擦初期,纸基摩擦材料的动摩擦系数波动性较大;摩擦后期,纸基摩擦材料的动摩擦系数波动曲线呈平稳状态,氧化铝纤维增加了纸基摩擦材料的平稳性.氧化铝纤维与碳纤维共同作用,有效地阻止了材料局部过热造成的塑性流动,最终使得摩擦材料由急剧磨损转变为平稳磨损.



a: 未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料; b: 添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料

图 3 未添加氧化铝纤维和添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的动摩擦系数波动曲线

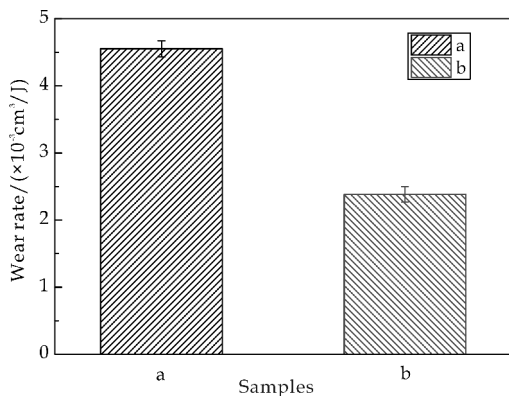
2.1.2 纸基摩擦材料的磨损性能

磨损率是表征复合纸基摩擦材料使用寿命的一个重要参数.磨损率越低,则表明纸基摩擦材料使用寿命越长;在高载荷高温条件下磨损率越低,即表明材料越适合在大热负荷条件下使用^[15].

图 4 为各试样的磨损率的对比柱状图.由图 4 可以看出,未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料磨损率明显大于添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的磨损率,高出约 47%.说明氧化铝纤维的添加有利于降低磨损率,缓解磨损的严重性,也充分说明了氧化铝纤维具有优异的耐磨性.

造成以上实验现象的原因如下:纸基摩擦材料在摩擦过程中,摩擦副间的微凸体相互咬合,这种初期啮合使得摩擦系数处于时刻波动的状态,随着时间的增加,摩擦热的不断积聚致使材料表面局部软化,材料强度降低,局部的高温使得微凸体中低熔点的组分发生破碎,然后熔融形成了致密的膜,这些膜使得此时摩擦副之间的接触表现为膜与膜之间的接触,形成的摩擦膜在一定程度上具有流动性,减少了接触面的剪切应力,降低了摩擦系数,从

而起到润滑作用^[20-22].而且,在复合材料中,基体和增强体之间的界面粘结往往较弱,随着时间的继续增加,摩擦力逐渐增加并超过一定极限时,界面将会发生破裂,致使摩擦膜破裂,纤维等从基体拔出,并随周围发生塑性变形的基体而脱落,产生越来越多的磨粒和磨屑,最终磨损量和磨损率增大.



a:未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料;b:添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料

图 4 未添加氧化铝纤维和添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的磨损率

2.2 纸基摩擦材料的磨损表面分析

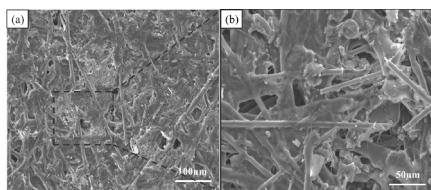
对纸基摩擦材料的摩擦性能起重要作用的因素还与摩擦后的磨损表面密切相关.实际上,在摩擦条件下,强烈磨损后形成的大量磨斑呈现在摩擦表面,通过对磨斑表面进行观察和分析来讨论氧化铝纤维影响材料摩擦磨损性能的因素.

图 5 所示为未添加氧化铝纤维和添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的磨损表面的磨斑电镜图.其中,图 5(a)和(b)为未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的摩擦前电镜图.由图 5(a)和(b)可以看出,未经摩擦前的纸基摩擦材料的各组分表面较为光滑和平整,在树脂的包覆下,纤维和填料紧密的交织,被树脂粘结剂粘结在一起.

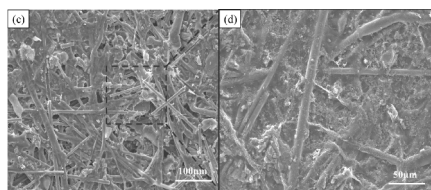
图 5(c)和(d)为添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的摩擦前电镜图.由图 5(c)和(d)可以看出,纸基摩擦材料的各组分在树脂的粘结下,更加紧密的交织在一起.

图 5(e)和(f)为未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的摩擦后电镜图.由图 5(e)和(f)可以看出,摩擦后的纸基摩擦材料表面有明显剥落的痕迹,各组分与树脂基体间的剥离严重,部分纤维被磨断,这主要是因为摩擦过程中在外力作用 and 高温条件下,材料的部分纤维和填料组分发生滑移和断裂,这些断裂和被破坏的组分黏着能力很差,容易脱落而附着在磨损基体表面.

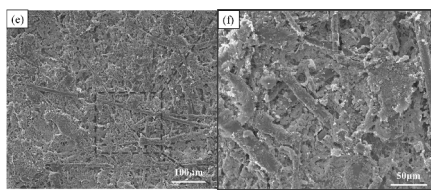
图 5(g)和(h)为添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的摩擦后电镜图.由图 5(g)和(h)可以看出,其间有少量的蚀点和较浅的沟槽,磨痕也相对较浅,这可能是因为摩擦过程产生的热量不能及时导出,而在接触区域大量聚集,致使不耐高温的组分在较高温度下发生软化,从而造成热变形.且认为加入氧化铝纤维后,材料整体耐热性提高,原本摩擦过程中产生强烈的局部过热会因材料耐高温性的提高,使材料表面的微凸体减缓脱落和凸起,形成较微小的磨粒,这些磨粒在刚性摩擦滑块的作用下挤入因摩擦发热而变软的基底中,使接触区域产生较大的形变和应力,在表面形成微坑和轻度的蚀点损伤.因此,由图 5(g)和(h)可知,未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料摩擦后表面的磨损情况比添加氧化铝纤维的磨损情况较为严重,主要是认为氧化铝纤维有利于降低材料的摩擦磨损性能.



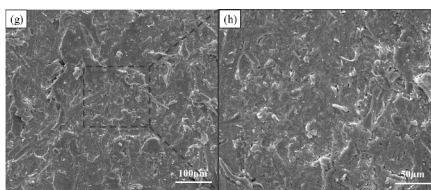
(a)未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料摩擦前(×500) (b)未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料摩擦前(×1 000)



(c)添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料摩擦前(×500) (d)添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料摩擦前(×1 000)



(e)未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料摩擦后(×500) (f)未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料摩擦后(×1 000)



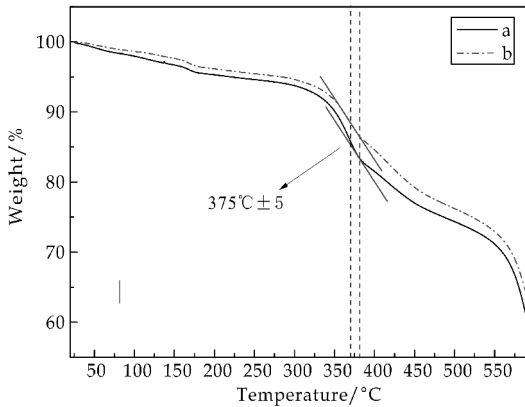
(g)添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料摩擦后(×500) (h)添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料摩擦后(×1 000)

图 5 未添加氧化铝纤维和添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的磨损表面电镜图

2.3 纸基摩擦材料的耐热性能

热重分析仪的热重曲线是表征材料耐热性能的重要参数,随着温度的变化,材料的各组分在不同的温度下产生了一定的热损失。

图 6 是纸基摩擦材料的热重曲线图。由图 6 中曲线可知,两种纸基摩擦材料的分解温度相近,这是由于纸基摩擦材料的耐热性能主要取决于酚醛树脂浸渍液,两种纸基摩擦材料都是在相同条件下被酚醛树脂浸渍,纸基摩擦材料中各组分被树脂包覆、粘结在一起,树脂占有重要的作用。试样 a(未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料)与试样 b(添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料)最大分解速率点温度均在 375℃ 附近,且添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的热分解温度始终高于未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的热分解温度,说明氧化铝纤维优异的耐热性能,在一定程度上可以降低纸基摩擦材料的分解速率,减少其质量损失。



a: 未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料; b: 添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料

图 6 未添加氧化铝纤维和添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的热重曲线图

在相同的实验条件下,添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的热分解温度始终在未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料的热分解温度之上,其原因在于氧化铝纤维优异的耐热性能。在纸张成形的过程中,氧化铝纤维和各组分之间均匀的分散、结合在一起,形成了结构均一、组成致密的纸基摩擦材料,随着温度的升高,纸张在不断的失重,所有的组分在其对应的玻璃化温度转变点发生变化,导致各组分随温度慢慢流失,但始终保持不变的是,添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料所能承受的热负荷大于未添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料,说明在升温的过程中,氧化铝纤维和其他高熔点纤维或填料物质紧密交织,保护了整个材料在升温过程中的质量流

失。

3 结论

(1)添加氧化铝纤维的纸基摩擦材料动摩擦系数的波动性在摩擦初期较大,摩擦后期的曲线呈平稳状态,氧化铝纤维提高了纸基摩擦材料的平稳性。

(2)氧化铝纤维的添加有利于降低磨损率,缓解磨损的严重性,这一点充分说明了氧化铝纤维具有优异的耐磨性。

(3)氧化铝纤维优异的耐热性能,在一定程度上可以降低纸基摩擦材料的分解速率,减少质量损失,整体提高纸基摩擦材料的耐热性能。

参考文献

[1] Hongyuan Z. , Ardian M. , Anne N. , et al. Tribochemistry on clutch friction material lubricated by automatic transmission fluids and the link to frictional performance[J]. Tribology, 2013, 135(4): 041 801-041 811.

[2] Zhang X. , Li K Z. , Li H. J. , et al. Tribological and mechanical properties of glass fiber reinforced paper-based composite friction material[J]. Tribology International, 2014, 69(3): 156-167.

[3] Bajpai P K, Singh I, Madaan J. Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites[J]. Wear, 2013, 297(1-2): 829-840.

[4] Huber T. , Müssig J. Fibre matrix adhesion of natural fibres cotton, flax and hemp in polymeric matrices analyzed with the single fibre fragmentation test[J]. Composite Interface, 2008, 15(2-3): 335-349.

[5] Amar P. , Mukesh K. , Bhabani K. S. , et al. Performance sensitivity of hybrid phenolic composites in friction braking: Effect of ceramic and aramid fibre combination[J]. Wear, 2010, 269(11): 891-899.

[6] Hwang H. J, Jung S. L. , Cho K. H. , et al. Tribological performance of brake friction materials containing carbon nanotubes[J]. Wear, 2010, 268(8): 519-525.

[7] L H Mccord. Resin-based friction material comprising aramid, acrylic and carbon fibers in a phenolic resin binder [P]. US: 5478642, 1995-12-26.

[8] 付业伟, 李贺军, 李克智. 纸基摩擦材料绿色制备工艺与摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学报, 2004, 24(2): 172-176.

[9] Rina Sa, Yan Yan, Zhenhai Wei, et al. Surface modification of aramid fibers by bio-inspired poly(dopamine) and epoxy functionalized silane grafting[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 23(6): 21 730-21 738.

[10] Seufert L. Alumina fiber[P]. US: 3808015, 1974-4-30.

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0006-05

几种新型复鞣剂的应用性能研究

强涛涛, 韩咪咪

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:将胶原蛋白粉制备的复鞣剂、胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂、端羟基超支化聚合物复鞣剂和胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1 : 1 复配四种复鞣剂分别应用于绵羊蓝湿服装革的复鞣工序中,并对其复鞣应用性能进行了考察.结果表明:胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂表现出良好的复鞣效果,该复鞣剂具有很好的填充性能,可以改善坯革的收缩温度、抗张强度、撕裂强度,同时具有良好的染料耐干擦性能,不会产生“败色”现象.

关键词:复鞣剂;复鞣效果;性能对比

中图分类号:TS529.2 **文献标志码:**A

Study on application properties of several new types of re-tanning agents

QIANG Tao-tao, HAN Mi-mi

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

Abstract: The re-tanning agents prepared by collagen powder, acrylic re-tanning agents modified by collagen, hydroxyl-terminated hyperbranched polymer re-tanning agents and re-tanning agents of the re-tanning agents prepared by collagen powder and hydroxyl-terminated hyperbranched polymer with the mass ratio of 1 : 1 as four kinds of re-tanning agents, then they were used in sheep wet blue garment leather re-tanning process, and the re-tanning application performance were investigated. The results show that acrylic re-tanning agents modified by collagen exhibited good re-tanning effect, which has a very good filling performance. The shrinkage temperature, tensile strength and tear resistance all have been improved, the resistance to dry rubbing is good, which will not emerge fading phenomenon.

Key words: re-tanning agents; re-tanning effect; properties comparison

* 收稿日期:2017-06-10

基金项目:十三五国家重点研发计划项目(2017YFB0308502);陕西省科技厅重点科技创新团队计划项目(2013KCT-08);陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04)

作者简介:强涛涛(1980—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:合成革与皮革绿色化学品的制备及其作用机理

0 引言

复鞣在皮革生产中占有重要的位置,被皮革界称为“点金术”。通过复鞣,可以改变革的身骨特性,赋予成革良好的弹性、延伸性、柔软性、染色性、丰满性和防水性等^[1]。因此,复鞣材料的质量是决定复鞣效果的重要因素^[2]。

复鞣剂种类很多,传统的复鞣剂有两种:分别是无机盐类复鞣剂(主要有铬盐、铝盐和锆盐)和有机类复鞣剂(植物鞣剂、合成鞣剂、树脂鞣剂和聚合物复鞣剂等)。制革工业产生的皮革固体废弃物中含有丰富的胶原蛋白和铬资源,其中胶原蛋白占了80%以上,以胶原蛋白为原料可以制备皮革复鞣剂。近十几年来,超支化聚合物的研究已取得突破性进展,成为合成化学中的一个蓬勃发展、倍受瞩目的领域,其以新奇的结构、独特的性能^[3-8]在制革行业中的应用越来越多。水性超支化聚合物是超支化聚合物中的一大类^[9,10],其可作为皮革复鞣剂使用^[11],超支化聚合物外围的大量端基官能团,与皮革纤维分子上的活性基团($-OH$, $-NH_2$, $-COOH$)或 Cr^{3+} 等反应,将形成牢固的化学键,因而可部分替代铬鞣剂,减少制革过程中铬盐的用量和废水中的铬离子、油脂、染料等残留量,保护环境,达到清洁化制革的要求^[12]。

因此,本文将胶原蛋白粉制备的复鞣剂、胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂、端羟基超支化聚合物复鞣剂和胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物1:1复配四种复鞣剂分别应用于绵羊蓝湿服装革复鞣工序中,研究这四种复鞣剂的复鞣应用效果,并考察复鞣后革的各项性能指标。

1 实验部分

1.1 主要原料及试剂

蓝湿皮,工业级,河北东明皮革有限公司;脱脂剂 DEOIL OB,工业级,宏博科技有限公司;铬复鞣剂 TLM,碱度为40%,土耳其劲山化工有限公司;中和剂 DESOTAN NT, pH6.5~8.5,固含量30±3.0%,四川德赛尔化工实业有限公司;胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂,固含量77%, pH5.0~5.5,实验室自制;胶原蛋白粉制备的复鞣剂,固含量32%, pH5.5,实验室自制;端羟基超支化聚合物复鞣剂,固含量81.02%, pH5.5,相对分子质量611 g/mol,实验室自制;加脂剂 LQ-5,工业级,四川德

赛尔化工实业有限公司;黑色染料 BLACK G135,工业级,四川德赛尔化工实业有限公司。

1.2 主要仪器设备

转鼓, GSD-350, 无锡新达轻工机械有限公司;电子天平, BS224S, 北京赛多利斯仪器系统有限公司;数字皮革厚度测定仪, MH-YDI, 陕西科技大学阳光电子研究所;摩擦色挠度测试仪, Y571D, 温州方圆仪器有限公司;数字式皮革收缩温度测定仪, MSW-YD4, 陕西科技大学阳光电子研究所;皮革拉力强度测试机, XK-8012, 昆山向科检测仪器有限公司。

1.3 四种复鞣剂的合成

1.3.1 胶原蛋白粉制备的复鞣剂的合成

胶原蛋白粉制备的复鞣剂的合成过程如下:将10 g 工业胶原蛋白粉分散于100 mL 水中,待其充分溶胀后,加热到45℃并搅拌直至完全溶解,然后用纱布过滤,得胶原蛋白溶液。

在带有回流冷凝管、电动搅拌器、氮气保护装置的250 mL 四口烧瓶中加入胶原蛋白溶液,调节溶液pH为5左右;打开冷凝水,升温到75℃并加入10 g 单体(丙烯酸丁酯和苯乙烯,其质量比为1:1.5)的混合液,预乳化30 min;然后再缓慢滴加单体质量3%的引发剂过硫酸钾/亚硫酸氢钠(摩尔比3:2),反应2 h;最后升温至85℃,保温一定时间,自然冷却至室温,出料。即得到泛蓝光的白色乳液^[13]。

1.3.2 胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂的合成

胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂的合成过程如下:先将10 g 胶原水溶液加入三口烧瓶(胶原蛋白的质量分数为30%),调节溶液pH为5左右,升温至80℃,使用常压滴液漏斗分别滴加10 g 单体丙烯酸、丙烯酸丁酯(摩尔比为3:1)和单体总质量1.5%的引发剂硝酸铈铵(先加2/3),滴加时间为2 h,继续升温至85℃保温反应1 h,然后补加剩下的引发剂继续反应30 min;降温至50℃以下,用氨水中和至pH值5.0~5.5,出料^[14]。

1.3.3 端羟基超支化聚合物复鞣剂的合成

一代端羟基超支化聚合物复鞣剂的合成过程如下:在250 mL 三口烧瓶中加入0.1 mol 二乙醇胺和10 mL 甲醇,混合物在室温下搅拌至二乙醇胺完全溶解后,缓慢滴加0.2 mol 丙烯酸甲酯,加料完毕后升温至35℃保温反应4 h,然后抽真空除

去甲醇和过量的丙烯酸甲酯,合成 AB₂ 型单体. 然后采用有核“一步法”,控制单体和中心核三羟甲基丙烷的摩尔比为 3 : 1,一次投料进行反应,在三口烧瓶中加入一定量的中心核和 2% 的对甲苯磺酸,升温至 110 ℃~120 ℃,开始搅拌并滴加单体,120 ℃下反应 5 h. 使用旋转蒸发仪在 -0.08 MPa、100 ℃下反应 1 h,直到没有气泡冒出为止,得到一种黄色的粘稠液体,即一代端羟基超支化聚合物^[15].

1.3.4 胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1 : 1 复配复鞣剂的合成

胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1 : 1 复配复鞣剂的合成过程如下:将胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物复鞣剂复配体系按 1 : 1 的比例混合,置于磁力搅拌器上 800 r/min,在室温(25 ℃)下搅拌均匀即可.

1.4 复鞣应用对比实验工艺

复鞣工艺如表 1 所示,所用复鞣剂分别为胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂、胶原蛋白粉制备的复鞣剂(外加 1%JFC 渗透剂)、端羟基超支化聚合物复鞣剂及胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1 : 1 复配复鞣剂,实验过程中所加四种复鞣剂的量已根据其固含量折算成相同的有效含量,其应用于绵羊蓝湿皮分布图如图 1 所示.

表 1 复鞣应用实验工艺

工序	用量/%	化料	时间/min	温度/℃	pH	备注
水洗	200	水	10	40		测定厚度
复鞣	100	水		40		
	3	复鞣剂	60			
水洗	200	水		40		测定厚度

注:工艺过程中回水、水洗、中和、加脂染色等工艺均为复鞣常规工艺.

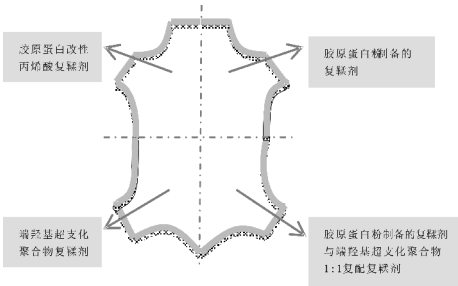


图 1 四种复鞣剂应用部位分布图

1.5 复鞣后应用性能测试

依照国家有关标准,对复鞣前后皮革的增厚率、收缩温度、干湿擦牢度、以及物理力学性能等指标进行检测,以综合考察复鞣前后的性能变化.

1.5.1 增厚率

分别测定四种复鞣剂复鞣前后皮革定点处的厚度^[16],取样是在革的背臀部、腹胛部各取 5 个点进行测量,测量点呈十字形,结果以算数平均值表示,精确至 0.01 mm.

1.5.2 干湿擦牢度

根据轻工行业标准方法^[16]分别测试四种复鞣剂复鞣后革的耐干、湿擦牢度.

1.5.3 收缩温度

根据国际(国家)标准测定方法^[17]分别测定四种复鞣剂复鞣后革的收缩温度.

1.5.4 抗张强度和撕裂强度

分别测定四种复鞣剂复鞣后革的抗张强度和撕裂强度^[18,19].

2 结果与讨论

2.1 增厚率

四种不同复鞣剂鞣后革的增厚率如表 2 所示. 由表 2 可知,胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂对皮革的增厚率远优于胶原蛋白粉制备的复鞣剂,这是因为该复鞣剂材料分子链上含有较多的羧基活性基团可以与铬鞣革中的铬(Ⅲ)发生配位作用,形成胶原-铬(Ⅲ)-胶原蛋白改性丙烯酸树脂三位一体的螯合物,同时该复鞣剂进入皮革纤维的分子链间,其含有的大量羧基与皮革内部或表面的铬,及大分子链上的氨基、羧基通过配位键、氢键而形成了化学交联网络^[20]. 其中端羟基超支化聚合物复鞣剂和胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1 : 1 复配复鞣剂增厚效果几乎一致,略次于胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂,其均在腹胛部位增厚明显,说明其具有良好的选择填充性.

表 2 不同复鞣剂鞣后革增厚率

复鞣剂	臀部 增厚率/%	腹胛部 增厚率/%
胶原蛋白粉制备的复鞣剂	0.3	0.2
胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂	9.4	1.6
端羟基超支化聚合物复鞣剂	2.3	4.6
胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1 : 1 复配复鞣剂	1.5	5.0

2.2 收缩温度

四种不同复鞣剂鞣后革的收缩温度如表 3 所示. 由表 3 可知,胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂和端羟基超支化聚合物复鞣剂复鞣后,其收缩温度高于其他两种复鞣剂,由于胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂分子上含有大量的羧基活性基团可以和革纤维表面或内部的铬发生多点结合,另外该树脂复鞣剂与纤维分子链间还存在强烈的分子间力,分子链间又

可相互缠结、吸附,总的效果是形成了物理缠结-吸附网络;而端羟基超支化聚合物复鞣剂分子含有的活性基团—OH 较多,其可以与胶原纤维上大量的—NH₂ 成氢键结合,同时它自身的羟基取代其它基团,与有配位点的铬离子形成新的配合物,从而提高革的耐湿热稳定性。

表 3 不同复鞣剂鞣后革收缩温度

复鞣剂	Ts 横 /℃	Ts 纵 /℃	平均值 /℃
胶原蛋白粉制备的复鞣剂	118.9	110.2	114.6
胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂	126.1	125.0	126.0
端羟基超支化聚合物复鞣剂	126.7	125.2	126.0
胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1:1 复配复鞣剂	125.4	124.1	124.8

2.3 耐干湿擦牢度

四种复鞣剂复鞣后革的耐干、湿擦牢度如表 4 所示。由表 4 可知,胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂鞣革有良好的耐干擦性能,但耐湿擦性略低于其它三种复鞣剂。由于胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂分子含有一NH₂ 基团,在染色时对染料分子有一定的吸附作用,因而该复鞣剂鞣革表现出良好的耐干擦性能。但该复鞣剂鞣革的耐湿擦性略低于其他三种鞣革,原因是该复鞣剂鞣革时吸附了更多的染料分子,因而湿擦时部分结合不牢固的染料分子容易脱落。

从表 4 中还可以看出,端羟基超支化聚合物复鞣剂鞣革的干擦级数略低,可能是由于端羟基超支化聚合物复鞣剂分子含有的活性基团—OH 较多,其与胶原纤维上大量的—NH₂ 成氢键结合,胶原纤维上未与—OH 发生氢键结合的—NH₂ 相对较少,对染料分子吸附作用较低,故呈现出较低的干擦性能。

表 4 不同复鞣剂鞣后革耐干湿擦牢度级数

复鞣剂	干擦级数	湿擦级数
胶原蛋白粉制备的复鞣剂	2	2
胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂	2.5	1.5
端羟基超支化聚合物复鞣剂	1.5	2
胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1:1 复配复鞣剂	2	2

2.4 抗张强度和撕裂强度

四种复鞣剂鞣后革的抗张强度和撕裂强度测试结果如表 5 和表 6 所示。由表 5、表 6 可知,端羟基超支化聚合物复鞣剂复鞣后物理机械性能最优,略高于其他三种复鞣剂。这是由于端羟基超支化聚合物具有特殊的支化结构和大量的端基官能团,进入皮革内部后,与皮胶原形成氢键结合以及在胶原纤维之间生成有效的交联结构,具有很好的复鞣效

果。正是这种交联作用,有效地抑制了革纤维受到轴向拉力作用时所产生的变形,提高了革样的撕裂强度和抗张强度。

表 5 不同复鞣剂复鞣后皮革的抗张强度

复鞣剂	横向 /MPa	纵向 /MPa	平均值 /MPa
胶原蛋白粉制备的复鞣剂	8.97	10.33	9.65
胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂	6.42	10.72	8.57
端羟基超支化聚合物复鞣剂	8.57	12.92	10.74
胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1:1 复配复鞣剂	9.08	13.58	11.33

表 6 不同复鞣剂复鞣后皮革的撕裂强度

复鞣剂	横向/ (N/mm)	纵向/ (N/mm)	平均值/ (N/mm)
胶原蛋白粉制备的复鞣剂	24.58	23.54	24.06
胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂	26.81	23.65	25.23
端羟基超支化聚合物复鞣剂	26.69	20.45	23.57
胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1:1 复配复鞣剂	21.78	22.15	21.96

2.5 增深效果讨论

四种复鞣剂鞣后革的粒面和肉面颜色对比图(从左往右分别为胶原蛋白粉制备的复鞣剂、胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1:1 复配复鞣剂、胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂、端羟基超支化聚合物复鞣剂鞣后革的颜色)如图 2 和图 3 所示。由图 2、图 3 可以看出,胶原蛋白粉制备的复鞣剂和胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂复鞣后,革的粒面和肉面颜色均优于其它两种复鞣剂,不会产生败色现象。这是因为这两种复鞣剂分子中含有较多的一NH₂ 活性基团,对阴离子染料的亲和力提高,吸附和反应更易发生,上染率、固色率也随之提高,因而复鞣时坯革不会产生败色现象。

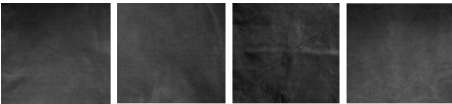


图 2 粒面颜色对比图

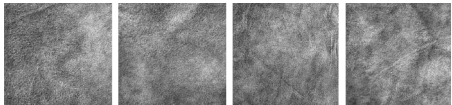


图 3 肉面颜色对比图

3 结论

通过对胶原蛋白粉制备的复鞣剂、端羟基超支化聚合物复鞣剂、胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1:1 复配复鞣剂和胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂的复鞣应用性能进行对比,综合检测结果表明:

(1) 胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂对皮革的增厚率远优于胶原蛋白粉制备的复鞣剂, 其中端羟基超支化聚合物复鞣剂和胶原蛋白粉制备的复鞣剂与端羟基超支化聚合物 1 : 1 复配复鞣剂增厚效果差不多, 略次于胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂; 胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂和端羟基超支化聚合物复鞣剂复鞣后, 其收缩温度高于其他两种复鞣剂; 端羟基超支化聚合物复鞣剂鞣后物理机械性能最优, 略高于其它三种复鞣剂。

(2) 胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂鞣革有良好地耐干擦性能, 但耐湿擦性略低于其它三种复鞣剂; 胶原蛋白粉制备的复鞣剂和胶原蛋白改性丙烯酸复鞣剂复鞣后, 革的粒面和肉面颜色均优于其它两种复鞣剂, 不会产生败色现象。

参考文献

- [1] 魏世林, 刘振华. 制革工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [2] 王少强, 邱化玉. 丙烯酸树脂复鞣剂的应用现状及其前景[J]. 皮革化工, 2007, 24(1): 19-23.
- [3] 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] Turner S R, Voit B I, Mourey T H. All-aromatic hyperbranched polyesters with phenol and acetate end groups: Synthesis and characterization[J]. Macromolecules, 1993, 26(17): 4 617-4 623.
- [10] Kricheldorf H R, Stoeber O, Luebbbers D. New polymer syntheses star-shaped and hyperbranched polyesters by polycondensation of tri-methylsilyl 3, 5-Diacetoxybenzoate[J]. Macromolecules, 1995, 28(7): 2 118-2 123.
- [11] 陈华林, 刘白玲, 罗 荣. 超支化聚合物的分子设计及在皮革化工中的应用[J]. 中国皮革, 2006, 35(17): 14-17.
- [12] 陈华林, 刘白玲, 罗 荣. 超支化聚合物皮革复鞣剂的合成及应用[J]. 中国皮革, 2007, 36(15): 13-16.
- [13] 郝晓丽. 基于废弃皮胶原改性的造纸施胶剂的制备及其性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [14] 袁鸿昌, 陈 慧, 单志华, 等. 胶原水解物与丙烯酸的接枝共聚物的应用-引发体系的影响研究[J]. 中国皮革, 2015, 44(3): 17-21.
- [15] 王学川, 袁绪政, 强涛涛, 等. 端羟基超支化聚合物的合成及对铬鞣革复鞣性能的影响[J]. 精细化工, 2009, 26(1): 11-16.
- [16] 罗晓民, 丁绍兰, 周庆芳. 皮革理化分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013.
- [17] QB/T 2711-2005, 皮革收缩温度的测定[S].
- [18] QB/T 2711-2005, 皮革物理和机械试验抗张强度的测定[S].
- [19] QB/T 2711-2005, 皮革物理和机械试验撕裂强度的测定[S].
- [20] 陈武勇, 李国英. 鞣制化学(修订版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0011-05

可释放负氧离子聚氨酯合成革 贝斯的制备及性能

冯见艳, 李 溪, 王学川, 冯 强, 薛嘉莹

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:医学研究证明负氧离子产品对人体有保健作用,因此能释放负氧离子的功能性合成革研发成为一种趋势.本实验选用负氧离子粉和聚氨酯共混的方法,采用湿法凝固工艺制备可释放负氧离子聚氨酯合成革贝斯.研究了负氧离子/填料用量、复合比例等因素对产品负氧离子释放量、聚氨酯成肌性、微孔结构以及力学性能的影响.实验结果表明:复合填料用量为 20%,木质粉与负氧离子质量比为 5:15 时,聚氨酯成肌性为 54.1%,贝斯拉伸强度为 7.06 MPa,撕裂强度为 45.28 N/mm,负氧离子释放量达到 2 000 个/cm² 以上.

关键词:负氧离子; 聚氨酯合成革; 湿法凝固

中图分类号:TS56 **文献标志码:** A

Preparation and properties of negative oxygen ion releasing polyurethane synthetic leather base

FENG Jian-yan, LI Xi, WANG Xue-chuan, FENG Qiang, XUE Jia-ying

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

Abstract: Medical research shows that negative oxygen ion products have a health effect on human body, so the research and development of functional synthetic leather which can release negative oxygen ion has become a trend. In this study, negative ion powder and polyurethane are blended to prepare polyurethane synthetic leather base releasing negative oxygen ions by a wet coagulation process. The effects of composite fillers dosage, negative oxygen ion and filler ratio and other relevant factors on base negative oxygen ion release, PU muscles membrane, cellular structure and mechanical properties were observed. The results showed as follows: When composite fillers dosage was 20% and the mass ratio of wood powder and negative oxygen ions was 5:15, PU film muscle membrane was 54.1%, the base tensile strength was 7.06 MPa, the base tear strength was 45.28 N/mm, and the negative oxygen ions release reached above 2 000 unit / cm³.

Key words: negative oxygen ions; polyurethane synthetic leather; wet coagulation

* 收稿日期:2017-04-07

基金项目:陕西省教育厅产业化培育计划项目(203011643); 国家级大学生创新创业训练计划项目(1209)

作者简介:冯见艳(1978—),女,山东沂水人,副教授,在读博士研究生,研究方向:水性聚氨酯制备及生态功能化合成革生产

0 引言

负氧离子又称空气负离子,是指获得 1 个或 1 个以上的电子带负电荷的氧气离子.根据大地测量学和地理物理学国际联盟大气联合委员会采用的理论,空气负离子是 $O_2 - (H_2O)_n$, 或 $OH - (H_2O)_n$, 或 $CO_4 - (H_2O)_2$ ^[1-3]. 负氧离子作为氧的活性种之一,对改善环境和促进人体健康都具有重要作用.科学研究发现,负氧离子能与细菌、灰尘、烟雾等带正电的微粒相结合,并聚集成球落到地面,从而起到杀菌和消除异味的作用^[4].负氧离子还可以改善人体微循环,促进人体血液循环,帮助睡眠,消除疲劳,调节神经等有明显的效果;保持居住环境负氧离子释放量达到 400 个/cm³ 以上,可改善人类身体的状况,有保健作用^[5,6].

一般而言,人每天需要约 130 亿个负离子,而我们的居室、办公室、娱乐场所等环境,只能提供约 1~20 亿个负离子,这种供求之间的巨大反差,往往容易导致肺炎,气管炎的呼吸疾病.合成革作为天然皮革的替代品,其产品性能不断提高,产品的应用领域也越来越广,由传统的鞋革、沙发革、箱包革及服装革等拓展到家具软包装、汽车内饰、室内墙体装饰等方面;因此可释放负氧离子聚氨酯合成革的制备与性能研究已然成为一种趋势,并且可以广泛应用于轻工、化工、电子、纺织、医疗、建筑、汽车、航空等领域^[7-12].

本文通过负氧离子/聚氨酯共混方法,将负氧离子粉以填料的形式加入,采用湿法凝固工艺制备出可释放负氧离子的聚氨酯湿法合成革(是半成品,称为贝斯);并分析测试贝斯的负氧离子释放量、力学性能以及复合材料成膜微孔结构等;为生态功能性合成革研发与生产提供一定的技术支持^[13].

1 实验部分

1.1 实验原料

湿法聚氨酯 HDW-3050T,烟台华大化学有限公司;负氧离子粉(释放量 70 000),河北省灵寿县京鹏矿产品加工厂;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),市售;木质粉,碳酸钙,凝固助剂 OT-70,底布由昆山华富合成皮革有限公司提供.

1.2 负氧离子聚氨酯湿法贝斯制备

在烧杯中先加入填料,而后加入适量 DMF,充分搅拌确保填料均匀分散于 DMF 中;按设计的配方将 DMF 溶胀的填料加入到聚氨酯树脂中,用高速搅拌机搅拌 20 min 后,缓慢停止搅拌;测量浆料

的粘度(6 000~8 000 mPa·s);离心脱泡 5 min,最后用 150~200 目过滤网过滤备用.

将剪取的若干块 A4 大小底布用 15%DMF 水溶液常温预处理 30 min,轧车轧去多余水分,再烫平至基布含湿率为 35%;利用涂布棒按设定厚度在底布上刮涂涂层浆料;进入凝固槽(DMF 的含量一般为 25%,温度 30℃)凝固 8~15 min;梯度水洗 8~10 次(60℃~80℃),DMF 残留浓度低于 1%;100℃,定幅干燥 5~8 min 得聚氨酯合成革湿法贝斯.

1.3 性能测试

1.3.1 厚度的检测

根据 QB/T 2709-2005《皮革物理和机械试验厚度的测定》方法进行测试.

1.3.2 聚氨酯湿法成膜成肌性的检测

成肌性:是指通过树脂成膜厚度的保持率来体现,成肌性能的好坏直接影响到膜层的丰满感及手感.

不同位置的 5 个点测厚,并标记测厚点,放入 120℃烘箱烘干,在原标记处测烘干后厚度;计算烘干前后厚度的比值,用%表示.

$$\text{成肌性} = \frac{d_1}{d_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: d_1 —涂层干燥后厚度,mm; d_0 —涂层湿态厚度,mm.

1.3.3 强度指标测定

按要求取样,先按照中华人民共和国轻工行业标准 QB/T2707-2005 规定进行空气调节,后按照 QB/T2709-2005 进行测试,实验结果取 3 块样品的算术平均值.

1.3.4 负氧离子聚氨酯涂层微孔结构观察

将样品在液氮中冷冻脆断,经喷金处理后,采用 FEI Q45 型扫描电镜对负氧离子/聚氨酯贝斯横截面进行观察分析.

1.3.5 负氧离子释放量的检测

样品经过恒温恒湿处理后,将负离子检测仪 IT-10 放于待检测物体上进行负氧离子浓度检测.

2 结果与讨论

2.1 填料用量对聚氨酯成膜膜力学性能的影响

填料的使用会提高聚氨酯的成肌性、降低生产成本,调节聚氨酯的微孔结构并赋予成膜一定的功能性.采用负氧离子粉、木质粉和碳酸钙为填料,按照表 1 所示配比制备浆料,在底布成膜,以聚氨酯成肌性、拉伸强度、断裂伸长率以及负氧离子释放量等为考察指标,优化出较好的涂层进行后续的实验.

表 1 填料用量					
实验序号	HDW-3050T /份	OT-70/份	负 /份	木 /份	钙 /份
1#	100	3	0	0	0
2#	100	3	5	0	0
3#	100	3	10	0	0
4#	100	3	15	0	0
5#	100	3	20	0	0
6#	100	3	25	0	0
7#	100	3	30	0	0
8#	100	3	0	30	0
9#	100	3	0	0	30

注:表中的“负”是指负氧离子粉;“木”是指木质粉;“钙”是指碳酸钙,下文亦同。

由表 2 可以看出,随着负氧离子粉用量的增加,成膜的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势;当负氧离子粉添加量为 10 份时,拉伸强度达到最大 7.44 MPa,产生这种现象的原因是在一定范围内负氧离子粉的加入,能较好在聚氨酯中均匀分散,粒度分布窄,团聚性小,纳米级负氧离子粉为聚氨酯浆料在湿法凝固时提供了晶核,起到了骨架作用,在聚氨酯大分子间产生了一定的内交联作用,从而在一定程度上提高了其拉伸强度。当添加量逐渐增大,用量大于 10 份后,负氧离子在聚氨酯中分散程度变差,粉体之间范德华力大于负氧离子粉双电层斥力并接近一定程度时,开始产生聚集,使得颗粒团聚,破坏聚氨酯湿法凝固形成的连续泡孔结构,使得整体强度下降。当负氧离子粉、木质粉、碳酸钙的用量同样是 30 份时相比较,碳酸钙作为纳米级无机填料,聚氨酯湿法成膜成肌性差,为 45.37%;其成膜拉伸强度降低显著,仅为 3.50 MPa;木质粉是采用天然木屑为原料,是聚氨酯合成革专用增厚微孔剂,其聚氨酯的成肌性达到 49.68%,但由于其粒径大、大分子结构,其添加对湿法膜泡孔的连续性破坏作用大,显著的降低了材料的拉伸强度。随着负氧离子粉用量的增加,负氧离子的释放量是逐步增加的,最高可达到 2 747 个/cm³ 释放量。综合考虑力学性能和负氧离子释放量,选用木质粉和负氧离子粉作为共混填料进行进一步实验。

表 2 填料用量对成膜性能影响				
实验序号	成肌性 /%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	负氧离子释放量 /(个/cm ³)
1#	42.62	7.11	975.43	36
2#	44.35	7.32	951.97	1 146
3#	46.56	7.44	913.72	1 762
4#	50.18	6.50	842.76	2 239
5#	47.54	5.98	795.05	2 459
6#	48.52	5.85	777.64	2 706
7#	49.47	5.74	736.87	2 747
8#	49.68	4.38	718.34	57
9#	45.37	3.50	710.39	61

2.2 复合填料对比对成膜性能的影响

聚氨酯 HDW-3050T 用量为 100 份,凝固助剂

OT-70 为 3 份,木质粉用量为 5 份,选择不同的负氧离子粉用量进行实验,所制得聚氨酯合成革贝斯的力学性能如表 3 所示。

表 3 复合填料对比对成膜性能影响				
$m_{木} : m_{负}$	成肌性/%	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	撕裂强度 /(N/mm)
5 : 5	44.10	6.72	901.29	55.12
5 : 10	46.37	6.98	821.01	53.63
5 : 15	54.10	7.06	793.05	45.28
5 : 20	55.66	6.45	779.27	40.14
5 : 25	56.30	6.03	772.36	38.21
0 : 30	49.47	5.74	736.87	37.28

由表 3 可知,当保持木质粉的添加量为 5 份,逐渐增加负氧离子粉的用量,成膜涂层的拉伸强断裂伸长率、撕裂强度是逐渐降低;拉伸强度先逐步提高在木质粉与负氧离子质量比 $m_{木} : m_{负}$ 为 5 : 15 时达到最大值 7.06 MPa,随着负氧离子粉用量的增加,复合膜的拉伸强度下降,其原因是随着填料用量增加,浆料粘度增大,填料在聚氨酯中的均匀分散困难,其不均匀部分对连续的聚氨酯泡孔层破坏性增大。

木质粉 5 份负氧离子粉 15 份时,湿法成膜的成肌性是 54.10%,拉伸强度是 7.06 MPa,撕裂强度为 45.28 N/mm。

2.3 负氧离子释放量

表 4 和表 5 为不同负氧离子添加量和不同复合填料对比对负氧离子释放量的影响结果。

表 4 负氧离子添加量对负氧离子释放量的影响						
天数 /天	负氧离子释放量/(个/cm ³)					
	空白	负 10	负 15	负 20	负 25	负 30
0	36	1 792	2 297	2 489	2 607	2 851
3	46	1 784	2 285	2 479	2 587	2 824
6	52	1 776	2 278	2 471	2 558	2 794
9	40	1 769	2 269	2 457	2 517	2 768
12	38	1 762	2 251	2 444	2 537	2 736
15	42	1 754	2 242	2 437	2 496	2 696
18	48	1 749	2 231	2 406	2 481	2 685
21	42	1 745	2 223	2 390	2 458	2 669
24	39	1 739	2 199	2 369	2 447	2 657
27	50	1 734	2 195	2 361	2 445	2 649
30	49	1 732	2 188	2 356	2 506	2 627

表 5 不同复合填料对比对负氧离子释放量的影响								
天数 /天	负氧离子释放量/(个/cm ³)							
	空白	木 5 负	木 5 负 5	木 5 负 10	木 5 负 15	木 5 负 20	木 5 负 25	
0	36	1 484	1 857	2 516	2 559	2 896		
3	46	1 338	1 930	2 460	2 529	2 806		
6	52	1 281	2 057	2 387	2 502	2 768		
9	40	1 292	2 027	2 329	2 489	2 751		
12	38	1 370	1 960	2 293	2 435	2 697		
15	42	1 341	1 942	2 276	2 395	2 689		
18	48	1 338	1 913	2 236	2 370	2 658		
21	42	1 338	1 899	2 202	2 351	2 610		
24	39	1 301	1 885	2 170	2 330	2 592		
27	50	1 295	1 879	2 165	2 306	2 546		
30	50	1 283	1 853	2 138	2 289	2 517		
33	46	1 268	1 827	2 099	2 257	2 508		

由表 5 可知,随着负氧离子用量的增加,负氧离子的释放量逐步增加,其释放量随着时间的延长,释放量逐渐减少,但降低幅度不是很大;当 m (木质粉): m (负氧离子粉)为 5 : 15 份时,其负氧离子的释放量可达到 2 516 个/ cm^3 以上,达到负氧离子的监测等级 IV 级;而空白样的释放量始终小于 60 个/ cm^3 ,表明其释放量数值即是空气环境的负氧离子含量.

2.4 成膜微孔结构及填料的分布

为了直观的观察填料在聚氨酯中的分散及其湿法成膜微孔结构,利用扫描电子显微镜对聚氨酯合成革贝斯的断面结构进行观察,结果如图 1 及图 2 所示.

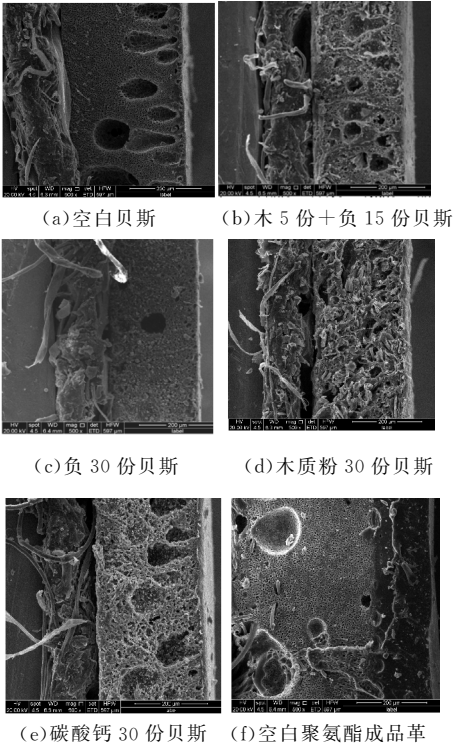


图 1 聚氨酯合成革贝斯微孔结构 SEM 图($\times 500$)

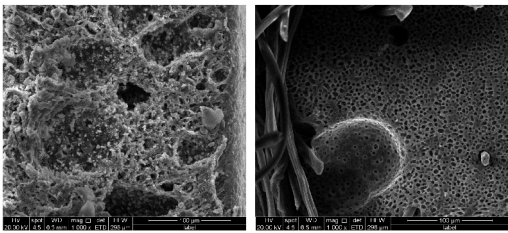
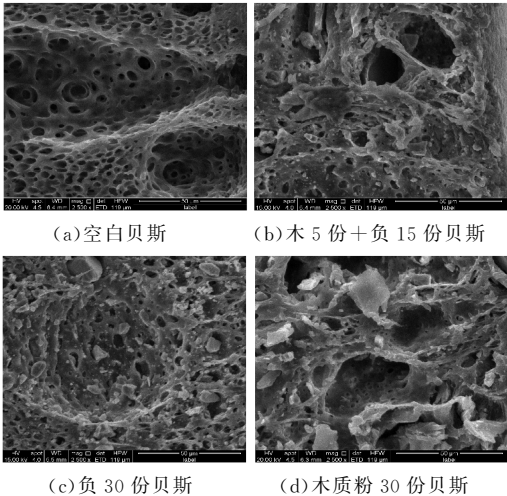


图 2 填料在聚氨酯中的分布 SEM 图($\times 2500$)

由图 1 和图 2 可知:(a)空白贝斯,不添加填料,聚氨酯表面层凝固速,形成大孔,接近底布处形成致密均匀的海绵孔;(b)木质粉 5 份和负氧离子粉 15 份复合制备的贝斯,纳米级负氧离子粉和木质粉在聚氨酯中能够均匀分散,在聚氨酯中起到“骨架”作用,凝固时作为聚氨酯凝聚的成核点,形成明显的指形孔,泡孔大小均匀致密,是生产中期望得到的泡孔结构,贝斯的力学性能较好;(c)负氧离子粉 30 份所得贝斯的微观结构,可以看出负氧离子粉在聚氨酯中的分散较为均匀,形成的聚氨酯微孔孔径小,致密而均匀;(d)木质粉 30 份贝斯微孔结构,可以看出木质粉均匀分布在聚氨酯中,尺寸较大,表面凹凸粗糙,能够起到好的填充作用,但木质粉的存在对聚氨酯微孔的连续性破坏较大,破坏孔壁结构,因此其力学性能比较差;(e)碳酸钙 30 份贝斯微孔结构,可以看出碳酸钙在聚氨酯中分散较均匀,形成泡孔大小不一,大量碳酸钙的添加破坏聚氨酯孔壁结构,发泡层与底布之间界面清晰,粘结性差,致使其力学性能变差;(f)空白聚氨酯成品革微观结构,可看出清晰的底布和湿法发泡层涂层以及干法贴面的致密涂层,在中间的湿法贝斯层中,没有填料的加入,大部分聚氨酯凝固后形成致密的蜂窝状微孔,有少数大孔的存在.

3 结论

(1)通过对负氧离子聚氨酯湿法贝斯的研究,实验结果表明:木质粉 5 份负氧离子粉 15 份聚氨酯膜的成肌性达到 54.1%;聚氨酯合成革贝斯的拉伸强度是 7.06 MPa,撕裂强度是 45.28 N/mm,负氧离子释放量达到 2 000 个/ cm^3 以上,达到负氧离子的监测等级 II 级.

(2)通过扫描电镜观察可以清晰地看出负氧离子粉和木质粉在聚氨酯中能够均匀分散,聚氨酯中起到“骨架”作用,凝固时作为聚氨酯凝聚的成核点,形成明显的指形孔,泡孔大小均匀致密,使得该贝斯的力学性能较好.

参考文献

[1] 饶秀俊. 负氧离子研究的现状和现实意义探讨[J]. 企业科技与发展, 2015(16): 27-28, 31.

[2] 周 佳. 负氧离子在海滨疗养中的理疗作用和护理利用[J]. 中国疗养医学, 2010, 19(7): 607-608.

[3] 阚 莉, 陈 明. 空气中负氧离子研究现状[J]. 资源节约与环保, 2015(7): 123.

[4] 朱长春, 吕国会. 中国聚氨酯产业现状及“十三五”发展规划建议[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(3): 1-25.

[5] 徐建先, 徐 啸, 杨艳锋. 负氧离子粉及利用其制备慢弹记忆棉和 PU 合成革的方法[P]. 中国专利: CN105330893A, 2016-02-17.

[6] 潘亚泽. 我国人造革合成革现状及发展趋势[J]. 山东工业技术, 2014(18): 214-215.

[7] 冯见艳, 高富堂, 张晓镭, 等. 人工皮革的发展历程, 现状及趋势[J]. 中国皮革, 2005, 34(15): 10-13.

[8] 曲建波. 合成革工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.

[9] 笪丽红, 苏 星, 胡兆阳, 等. 一种负离子高释放量聚氨酯合成革及其制造方法[P]. 中国专利: CN105544236A, 2016-05-04.

[10] 张国国, 张 彬, 陈炳琪, 等. 一种负离子聚氯乙烯合成革及其制造方法[P]. 中国专利: CN103485189A, 2014-06-29.

[11] 孟宪鸿, 陈跃华. 新型 PU 革——负离子革的研制[J]. 中国皮革, 2003, 32(21): 15-17.

[12] Wurz P, Schletti R, Aellig M R. Hydrogen and oxygen negative ion production by surface ionization using diamond surfaces[J]. Surface Science, 1997, 373(1): 56-66.

[13] 罗晓民, 曹 敏, 魏照凡, 等. 阻燃型合成革湿法贝斯的制备研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(4): 16-20.

[14] U. Ramamurty, F. W. Zok, F. A. Leckie, et al. Strength variability in alumina fiber-reinforced aluminum matrix composites[J]. Acta Materialia, 1997, 45(11): 4 603-4 613.

[15] Tanimoto Y, Nemoto K. Effect of sintering temperature on flexural properties of alumina fiber-reinforced, alumina-based ceramics prepared by tape casting technique[J]. Journal of Prosthodontics, 2006, 15(6): 345-352.

[16] Lei Li, Weimin Kang, Yixia Zhao, et al. Preparation of flexible ultra-fine Al₂O₃ fiber mats via the solution blowing method[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 409-415.

[17] 韩晓明, 高 飞, 宋宝韞, 等. 摩擦速度对铜基摩擦材料摩擦磨损性能影响[J]. 摩擦学学报, 2009, 29(1): 89-96.

[18] 宋晓东, 杨 方, 齐乐华, 等. 碳纤维长度与取向对纸基摩擦材料热负荷及摩擦学性能影响[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(1): 65-72.

[19] 付业伟, 李贺军, 李爱军, 等. 一种纸基摩擦材料的摩擦特性[J]. 复合材料学报, 2005, 22(2): 78-82.

[20] 刘德宝, 崔春翔. 氮化物陶瓷颗粒增强铜基复合材料的干摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(1): 54-59.

[21] 姚 萍, 屏熊翔, 李世鹏, 等. Fe 及 SiO₂ 对铜基刹车材料摩擦磨损性能的影响机制[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(5): 478-483.

[22] 张永振, 邱 明, 上官宝, 等. 高速干摩擦条件下铝基复合材料的摩擦磨损行为研究[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(4): 343-347.

[23] Jie Fei, Wei Luo, JianFeng Huang, et al. Effect of carbon fiber content on the friction and wear performance of paper-based friction materials[J]. Tribology International, 2015, 87: 91-97.

[24] Holinski R, Hesse D. Changes at interfaces of friction components during braking[J]. Automobile Engineering, 2003, 217: 765-770.

[25] Berthier Y, Descartes S. The role and effects of the third body in the wheel-rail interaction [M]. USA: Fatigue Fract Engng Mater Struct, Black well Publishing Ltd. , 2004: 423-436.

【责任编辑:蒋亚儒】

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 5 页)

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0016-05

N-取代马来酰亚胺光敏感纳米粒子的制备及其药物可控释放性能研究

吴 弟¹, 余丽丽², 罗晓民¹

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安医学院 药学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和呋喃保护的 N-羟乙基马来酰亚胺的甲基丙烯酸酯(D)为单体,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,含有邻硝基苄基的邻硝基苯乙二醇二甲基丙烯酸甲酯(CL)为光敏感交联剂,通过微乳聚合的方法制备了一种新型光敏感纳米粒子.并以尼罗红(NR)作为模型分子,研究了纳米粒子对脂溶性药物的包载和释放性能.

关键词:邻硝基苄基; N-取代马来酰亚胺; 光敏感; 微乳聚合

中图分类号:O625. 61 **文献标志码:**A

Study on synthesis and control release of N-substituted maleimide photosensitive nanoparticle

WU Di¹, YU Li-li², LUO Xiao-min¹

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

Abstract: A novel type of photosensitive nanoparticles were prepared by a microemulsion polymerization process, using methyl methacrylate (MMA) and furan protected methacrylate N-hydroxyethyl maleimide (D) as monomers, 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator, O-nitrophenyl ethylene glycol dimethacrylate (CL) containing O-nitrobenzyl as photosensitive cross-linker. Package load capacity and the light controlled release ability of this nanoparticles for liposoluble drugs were studied using Nile red (NR) as the model molecules.

Key words: O-nitrobenzyl; N-substituted maleimide; photo sensitive; microemulsion polymerization

0 引言

环境敏感型纳米粒子是目前药物载体材料的研究热点之一. 根据环境刺激的类别差异,可分为温敏感型^[1]、pH 敏感型^[2]、光敏感型^[3]、氧化还原敏感型^[4]等各类敏感型纳米粒子. 与 pH 和氧化还原等化学刺激相比,光刺激是一种洁净的外部物理刺激,可控性较强,无需体内化学环境的变化,毒副作用更小^[5]. 光敏感纳米药物载体通常是通过在结构中引入光敏感的化学基团(如偶氮苯、螺吡喃、香

* 收稿日期:2017-01-21
基金项目:陕西省教育厅产业化培育计划项目(16JF003)
作者简介:吴 弟(1988—),男,安徽滁州人,在读硕士研究生,研究方向:光敏感纳米药物载体

豆素等^[6],用波长 ≤ 360 nm的高强度的紫外光($6 \sim 20$ mW/cm⁻²)^[7]刺激来实现其光响应,但存在生物体不能耐受的问题,限制了其实际应用.因此,亟需开发低毒、高效、高响应波长的光敏感药物载体.

据文献报道,邻硝基苄酯(ONB)及其衍生物类光敏感性基团对低强度的光(365 nm、490 nm、719 nm)刺激具有一定的响应能力^[8],并且此类光敏感性基团种类较多,合成简便,光解效果更佳,因而在光敏感药物载体方面具有更高的研究价值^[9].同时,临床研究表明,在载体表面引入主动靶向性基团将更有利于药物的定位输送.由于马来酰亚胺在水相环境中可与巯基发生迈克尔加成反应^[10,11],可作为药物载体中含巯基的主动靶向性基团的连接点^[12],为后续光敏感药物载体的进一步功能化改性提供反应点位.但是由于马来酰亚胺本身可参与自由基聚合^[10],因此关于自由基聚合构建的含有马来酰亚胺结构的纳米粒子报道较少.

为此,本实验合成了呋喃保护的马来酰亚胺单体,并将其与 ONB 类光敏交联剂进行微乳聚合,首次获得了含有马来酰亚胺单体的光敏感纳米粒子,并以尼罗红(NR)为模型分子分析该粒子对于脂溶性分子的低强度紫外光($5\,000\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$)的刺激响应性能.为光敏感靶向性药物载体的设计开发提供理论依据和基础实验数据.

1 实验部分

1.1 主要试剂

邻硝基苄乙酮,化学纯,广东翁江化学试剂;甲基丙烯酰氯,97%,萨恩化学技术(上海);氧杂酸酐,生化级,上海阿拉丁生化科技;乙醇胺,分析纯,上海阿拉丁生化科技;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,上海晶纯生化科技.

1.2 制备方法

1.2.1 光敏感交联剂邻硝基苄乙二醇二甲基丙烯酸甲酯(CL)的合成

邻硝基苄乙二醇二甲基丙烯酸甲酯(CL)的合成路线如图1所示.具体的制备方法、表征及性能检测详见参考文献^[13].

1.2.2 单体D的合成

呋喃保护的 N-羟乙基马来酰亚胺(单体 B)和呋喃保护的 N-羟乙基马来酰亚胺的甲基丙烯酸酯(单体 D)的合成路线如图2所示.取氧杂酸酐(单体 A)1.0 g(6.0 mmol)溶于 30 mL 甲醇中,制成

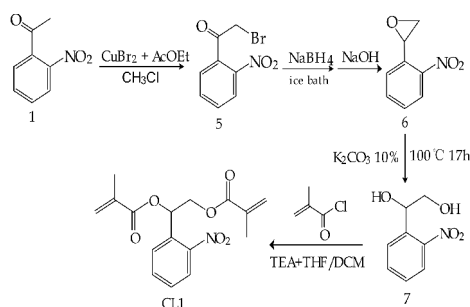


图1 CL的合成路线

溶液1;另取乙醇胺0.36 mL(6.0 mmol)加入甲醇2 mL、三乙胺(TEA)0.8 mL(6.0 mmol),制成溶液2;然后将溶液2滴加到溶液1中,60 °C搅拌回流3.5 h;冷却至室温,TLC检测(展开剂二氯甲烷(DCM):甲醇:冰乙酸=20:1:1),无水Na₂SO₄干燥,浓缩后用适量的95%乙醇洗涤,干燥得到白色固体状的单体B 0.889 g,产率为71%.

取单体B 0.515 g(2.464 mmol)于50 mL圆底烧瓶中,加入适量的四氢呋喃(THF)使其完全溶解,共沸除水,加入15 mL DCM使其完全溶解,冰浴(0 °C)搅拌,再加入0.58 mL甲基丙烯酰氯和0.54 mL TEA,反应2.5 h,TLC检验(展开剂乙酸乙酯(EA):石油醚(PE)=3:4),用40 mL饱和NaHCO₃洗涤三次,无水Na₂SO₄干燥,浓缩,再以EA:PE=3:4为洗脱剂柱层析纯化,得到目标产物白色固体状的单体D 0.533 g,产率为77%.

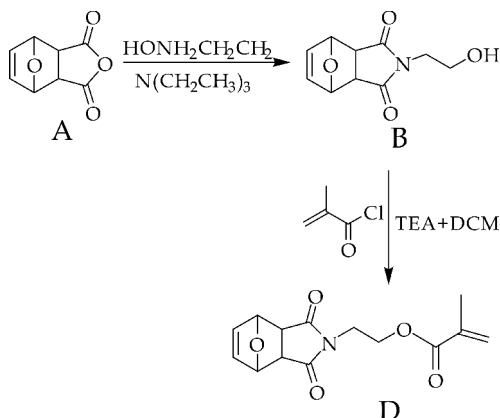


图2 单体B和单体D的合成路线

1.2.3 光敏感纳米粒子的合成

光敏感纳米粒子的合成路线如图3所示.量取40 μL 甲基丙烯酸甲酯(MMA)于10 mL茄型瓶中,称取10 mg 单体D溶于0.5 mL DCM中加入上述反应瓶中,再依次加入质量分数 $w=5\%$ 的AIBN的DCM溶液10 μL 、CL 2.5 mg、蒸馏水5 mL、十二烷基硫酸钠(SDS)0.5 mg,超声处理(1

200 W, 2 s 超声, 2 s 间歇) 3 min, 转移至厚壁耐压瓶中通 N_2 5 min 后升温至 80 $^{\circ}C$ 搅拌 6 h. 冷却至室温, 敞口搅拌过夜, 使 DCM 自然挥发, 用水透析 24 h (每 2 h 换一次透析液) 后, 最终将产物冷冻干燥, 制得白色光敏感纳米粒子.

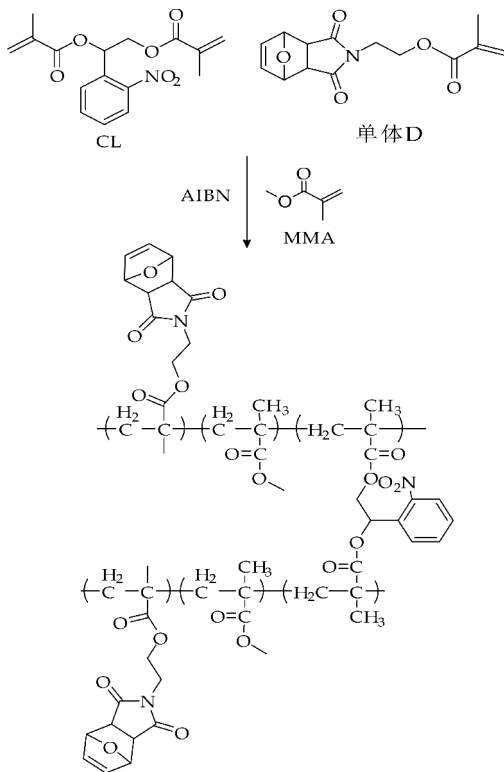


图 3 光敏感纳米粒子的合成路线

1.2.4 载 NR 光敏感纳米粒子的合成

精确称取 NR 4 mg 于 10 mL 容量瓶中, 用 THF 溶解并定容至 10 mL 配制 NR 母液备用. 量取 50 μL MMA 于 10 mL 称量瓶中, 量取 120 μL NR 母液溶于 0.5 mL DCM 中加入上述称量瓶中, 再依次加入 $w = 5\%$ 的偶氮二异丁腈 (AIBN) 的 DCM 溶液 10 μL 、CL 2.5 mg、蒸馏水 5 mL、SDS 0.5 mg, 超声处理 (1 200 W, 2 s 超声, 2 s 间歇) 3 min, 转移至厚壁耐压瓶中通 N_2 5 min 后升温至 80 $^{\circ}C$ 搅拌 6 h, 冷却至室温, 打开瓶盖, 过夜, 待 DCM 挥发完, 透析冷冻干燥, 制得加载 NR 的光敏感纳米粒子.

1.3 检测及表征

1.3.1 结构表征

核磁共振氢谱 (1H -NMR): AVANCE III 400MHz 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司, 溶剂为氘代氯仿 ($CDCl_3$); 红外光谱 (FT-IR): TENSOR27, 德国 Bruker 公司; 场发射扫描电镜 (SEM): S4800 型, 日本理学公司; 紫外光源: B-100AP 紫外灯 (365 nm), 美国 UVP 公司.

1.3.2 载 NR 纳米粒子的光敏感性能测试

用美国 Perkin Elmer 公司 LS55 荧光分光光度计测试样品的荧光光谱. 将制备好的载 NR 纳米粒子取 1 mL 超声 10 min 充分分散, 先用紫外灯 (365 nm) 照射 0 min、0.5 min、1 min、2 min、4 min、8 min、15 min 后分别扫描三个样品的荧光发射, 其中激发波长为 557 nm, 狭缝值 $Ex = 10$ 、 $Em = 6$, 波长范围为 580~700 nm.

2 结果与讨论

2.1 单体 D 的结构表征

单体 D 的 1H -NMR 谱见图 4 所示. 由图 4 可知, $\delta = 6.50$ 处为 2, 3 双键上的 2 个 H 信号 (为单峰); $\delta = 6.05$ 、 $\delta = 5.54$ 两处单峰为 10 位置双键上的氢信号, 由于存在双键的立体异构, 因此该处的峰出现在两个不同的化学位移上; $\delta = 5.24$ 处为醚键连接的 1, 4 两个位置上的 H 信号; $\delta = 4.26$ 附近为 8 处 H 的信号, 与反应物相比该处的信号向低场移动明显, 证明了酯键的生成; $\delta = 3.80$ 附近为酰胺键连接的 7 处的 H 信号, 该处与反应物相比没有显著的变化; $\delta = 2.85$ 处为 5, 6 两个对称位置的 H 信号; $\delta = 1.88$ 处出现了 9 位置的甲基信号. 因此 1H -NMR 表征结果显示得到的单体结构符合预期.

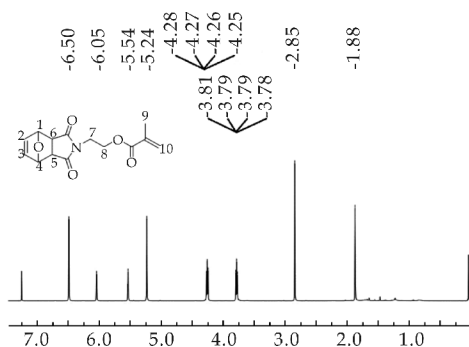


图 4 单体 D 的 1H -NMR 谱图

2.2 光敏感纳米粒子的结构表征

2.2.1 FT-IR 分析

图 5 为纳米粒子的红外谱图. 由图 5 可知, 3 446.2 cm^{-1} 处为 D 基团的 $-NH$ 的吸收峰, 2 935.6 cm^{-1} 处为 CL 基团和 D 基团的 $-CH_3$ 吸收峰, 1 728.1 cm^{-1} 为 CL 基团和 D 基团中羰基 $C=O$ 键的吸收峰, 1 576.1 cm^{-1} 处的吸收峰为 NO_2 中 $N=O$ 双键的振动吸收区域, 1 447.4 cm^{-1} 处是甲基的变形振动吸收峰, 1 334.9 cm^{-1} 处是醚键 $C-O-C$ 的吸收峰.

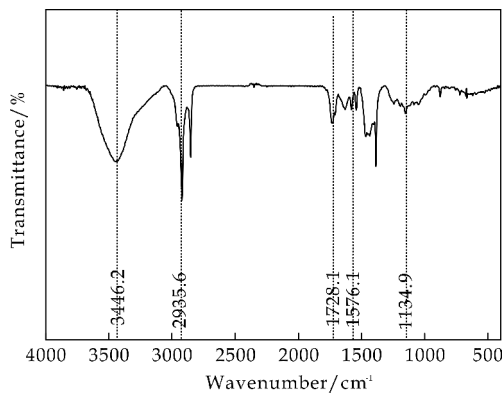


图 5 纳米粒子的红外光谱图

图 6 为不同光照时间下纳米粒子的红外图谱。由图 6 可知,在 1730.9 cm^{-1} 处为缔合的羧基 C=O 双键的吸收峰,随光照时间的增加强度增大 C=O 双键的强度增加,而且在 983.1 cm^{-1} 处出现的新峰为羧基的 -OH 峰吸收佐证了羧基的存在,所以光照裂解形成了羧酸,在 1576.1 cm^{-1} 处的吸收峰为 NO_2 中 N=O 双键的振动吸收区域,吸收峰随光照时间的增长而逐渐消失,可能是由于苯环上的 NO_2 的裂解发生变化而引起的, 1454.1 cm^{-1} 为 NO 的红外吸收区域, 1272.4 cm^{-1} 和 1339.2 cm^{-1} 两个位置处出现新峰可以归属为芳香胺的 C-N 特征吸收峰,从而证明了苯环上的 NO_2 在光照后生成 NO。

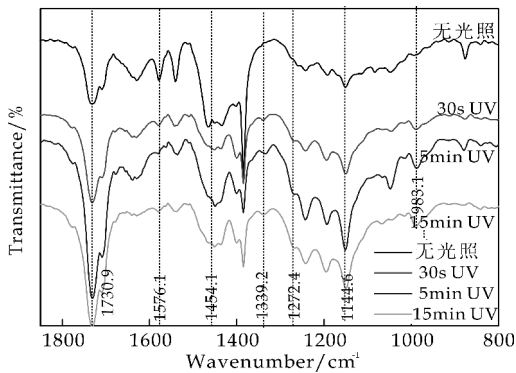


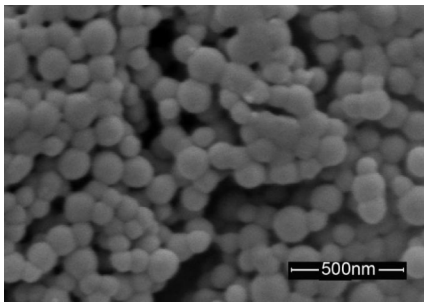
图 6 纳米粒子在紫外光照射下的红外光谱图

2.2.2 SEM 形貌观察

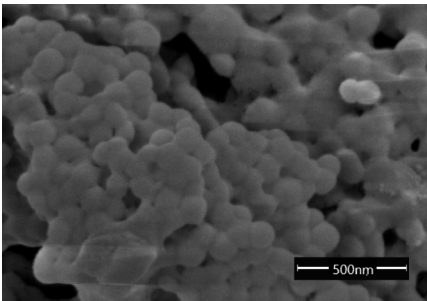
图 7 为纳米粒子光照前后的 SEM 图。由图 7 可知,该实验获得的纳米粒子粒径分布较为均匀,球形较为完整,但是存在着一些黏连的现象需要改善。光照后,纳米粒子有部分结构的坍塌,粒子之间的黏连现象更加显著。

2.3 光敏感纳米粒子 NR 包载与释放

图 8(a)、(b) 和 (c) 分别为含 CL 5%、15% 和 25% 的载 NR 纳米粒子随光照时间的荧光图谱。NR 是一种脂溶性荧光分子,当其被包载于粒子的核心



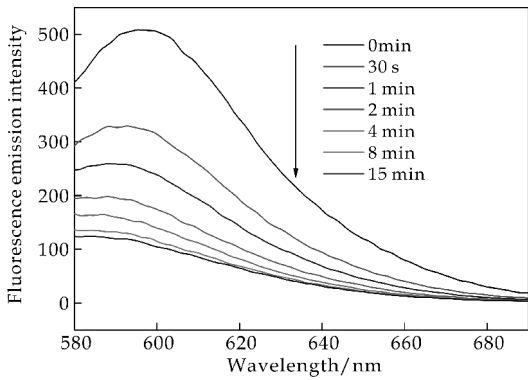
(a) 光敏感纳米粒子的光照前 SEM 图



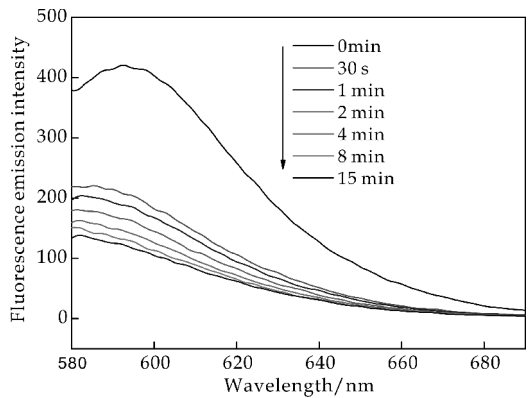
(b) 光敏感纳米粒子的光照后 SEM 图

图 7 光敏感纳米粒子的 SEM 图

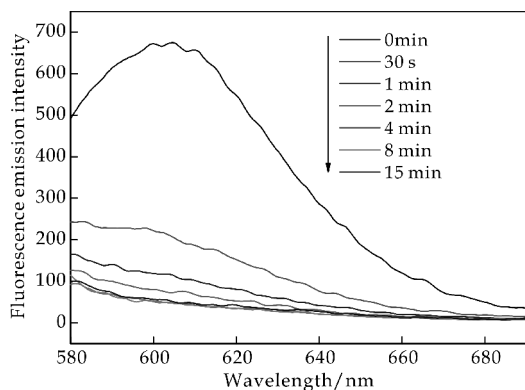
时,体系显示较强的荧光,而当其被释放进出水相后,NR 沉降出来,荧光强度快速下降。从图 8 可以直观地看出,光照可加快 NR 的释放,相同光照时间对不同浓度 CL 的纳米粒子影响不同。由此可见,该粒子可用于脂溶性药物的包载与光控释放。



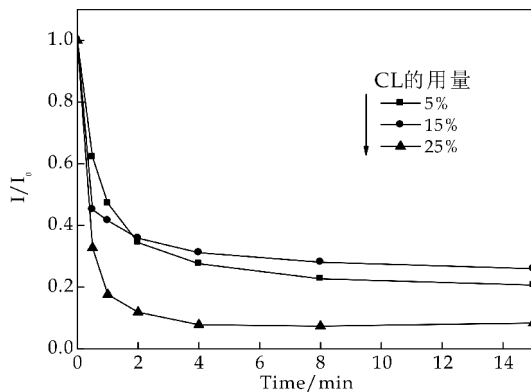
(a) CL 比例为 5% 的载 NR 纳米粒子光照后荧光图谱



(b) CL 比例为 15% 的载 NR 纳米粒子光照后荧光图谱



(c)CL 比例为 25% 的载 NR 纳米粒子光照后荧光图谱



(d)不同比例 CL 的纳米粒子对应的 NR 释放比率

图 8 不同比例 CL 的载 NR 纳米粒子光照后荧光图谱以及 NR 释放比率

图 8(d)为不同交联度的载 NR 纳米粒子在光照过程中的 NR 释放动力学曲线. 由图 8(d)可知, 在低强度 UV (365 nm, 5 000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) 照射下, NR 被持续快速的释放;照射后大约 30 s 内,有大约 30%~50% 的 NR 被释放,照射 15 min 后大约 70%~90% 的 NR 被释放,表明这种纳米粒子具有较高的光敏感性和释放效率.

交联剂是粒子药物光控释放能力的一个重要影响因素. 当交联剂含量小于 15% 时,15 min 的光照可引起 80 % 以上的药物释放,当其交联剂含量达到 25% 时,其 15 min 光控释放效率达到 90% 以上. 但是由于本实验前期只对比了交联剂为 15% 以下的样品,因此选择了交联剂含量较少的样品 (5%) 为主要研究对象,建议后期的实验可重点考察高浓度交联剂情况下粒子的各项性能.

3 结论

(1)实验合成了呋喃保护的含马来酰亚胺的单体 D.

(2)通过微乳聚合的方法,首次合成了含有马来酰亚胺基团的光敏感型纳米粒子药物载体,为后期含巯基的功能性基团的引入奠定了基础,可实现

光敏感纳米粒子的功能多样化.

(3)这种纳米粒子对 NR 光控释放性能的研究有效地证明了该纳米粒子具有较高的光敏感性和释放效率,并且可控性良好,对生物体伤害较低,可以实现药物快速、高效、安全、按需释放的目的,从而有效提高药物的利用率.

参考文献

- [1] Kohori F, Sakai K, Aoyagi T, et al. Preparation and characterization of thermally responsive block copolymer micelles comprising poly (N-isopropylacrylamide-b-DL-lactide)[J]. Journal of Controlled Release, 1998, 55(1): 87-98.
- [2] 邢 洋. 低分子肝素 pH 敏感巯基壳聚糖纳米粒的研究 [D]. 太原:山西医科大学, 2014.
- [3] Chen L, Wang W, Su B, et al. A light-responsive release platform by controlling the wetting behavior of hydrophobic surface[J]. ACS Nano, 2014, 8(1): 744-751.
- [4] Li Y L, Zhu L, Liu Z, et al. Reversibly stabilized multifunctional dextran nanoparticles efficiently deliver doxorubicin into the nuclei of cancer cells[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2009, 48(52): 9 914-9 918.
- [5] Wang H C, Zhang Y, Possanza C M, et al. Trigger chemistries for better industrial formulations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 12(7): 6 369-6 382.
- [6] Jiang Z, Li H, You Y, et al. Controlled protein delivery from photosensitive nanoparticles[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2015, 103(1): 65-70.
- [7] Chung Sung Lee, Kun Na. Photochemically triggered cytosolic drug delivery using pH-responsive hyaluronic acid nanoparticles for light-induced cancer therapy[J]. Biomacromolecules, 2014, 15(11): 4 228-4 238.
- [8] Bagheri A, Yeow J, Arandian H, et al. Polymerization of a photocleavable monomer using visible light[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2016, 37(11): 905-910.
- [9] 莫 斌. 光断裂型化和嵌段接枝共聚物的合成及性能研究 [D]. 苏州:苏州大学, 2015.
- [10] 卢彦兵, 孙荣欣, 孙丽丽, 等. 基于 RAFT 过程的 N-(4-羧基苯基)马来酰亚胺和苯乙烯可控自由基共聚合[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 39-41, 45.
- [11] Hermanson G T. Bioconjugation techniques [M]. New York: Academic Press, 2008: 183.
- [12] 周 杰. 马来酰亚胺聚谷氨酸天冬氨酸靶向肽聚合物药物载体系统的建立与应用 [D]. 上海:华东师范大学, 2013.
- [13] 余丽丽. 光敏纳米药物载体制备及其性能研究 [D]. 西安:陕西科技大学, 2011.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0021-06

赤泥释硫规律及氧化钙-金属盐 协同固硫技术的研究

丁绍兰, 张 咪, 王 明

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 XRD、SEM 和 EDS 等分析手段对赤泥的性能进行了表征. 通过单因素试验对赤泥固硫技术进行研究, 考察了烧结温度、烧结时间和空气流量对赤泥中硫的释放量的影响, 而后添加固硫剂以及金属添加剂, 探讨固硫剂以及金属添加剂对赤泥中硫的固定的影响. 试验结果表明: 在温度 600 ℃、烧结时间 60 min、空气流量 0.4 m³/h 的条件下, 释硫率可达 95.27%. 随着 CaO 固硫剂的添加, 固硫率最大可达 78.31%. 金属添加剂以 SiO₂ 和 Ba(NO₃)₂ 的效果较好. 1 000 ℃下, 添加 SiO₂、Ba(NO₃)₂ 的固硫率分别为 53.22%、55.73%, 相比空白组高约 38.17%.

关键词:赤泥; 固硫; 释硫率
中图分类号:X75 **文献标志码:**A

The sulfur release rule from red mud and sulfur fixation with the synergistic effect of calcium oxide and metal salt

DING Shao-lan, ZHANG Mi, WANG Ming

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

Abstract: The performance of red mud were characterized by using analytical means such as XRD, SEM and EDS. The sulfure fixation of red mud were studied through single factor experiment. The effects of temperature, time, and air flow on the sulfur releasing performance of red mud's were investigated. Then sulfur fixation agent and metallic additon were added to explore the impacts on sulfure fixation efficiency. The results showed that the optimum operating conditions are as follows: temperature 600 ℃, sintering time 60 min and air flow 0.4 m³/h. Under these conditions, the sulfur release rate could reach 95.27%. Sulfur fixation efficiency increased with the increase of CaO addition. The highest sulfur fixation was 78.31%. Promotion of metallic addition on CaO sulfur fixation performance differed, of which SiO₂ and Ba(NO₃)₂ had better performance comprehensively. The results showed that at 1 000 ℃, sulfur fixation efficiency of adding SiO₂, Ba(NO₃)₂ was 53.22%, 55.73%, respectively, much higher than blank value 38.17%.

Key words: red mud; sulfur fixation; sulfur release rate

* 收稿日期:2017-01-29
基金项目:陕西皇城玉全集团横向科研项目
作者简介:丁绍兰(1963—),女,山西襄汾人,教授,博士,研究方向:环境监测、清洁生产

0 引言

赤泥是炼铝工业的废料,因其中含有 Fe_2O_3 , 故而呈红色,并命名为赤泥^[1]. 赤泥的排放量和氧化铝出产量比值为 0.8~1.5^[2,3]. 纵观全球,中国氧化铝的出产量在全世界范围内占据首位,约占全球总产量的 30%,总积聚量可达 20 000 万吨. 炼铝产业的飞速发展以及在随着环境恶化而导致的大量次级铝土矿的产出,使得赤泥排放量剧增,长期以来,不仅破坏地表生态环境,还会渗入地下,危害地下水源,并且严重危害当地的空气环境^[4]. 赤泥的大量产出却没有经过合理的处理使得赤泥污染问题显得尤为凸出.

《赤泥综合利用指导意见》^[5] 指出了赤泥综合利用所存在的问题,指出了赤泥脱硫是后续赤泥的进一步综合利用的必经之路,强调了其重要性. 探寻低成本的赤泥脱硫方法不仅能减小赤泥的危害,减小炼铝工业的成本投入,还能促进炼铝工业的发展. 由于铝土矿的成分不一,导致全球赤泥的组分含量也不尽相同^[6]. 赤泥中的 S 含量为 0.1%~5%,其含量较少,故对其去除研究的关注亦不多. 利用赤泥烧砖是赤泥主要的资源化利用途径,但是赤泥中的 S 会以 SO_2 的形式溢出,污染大气,并危害工人的健康. 因此赤泥的固硫尤为重要.

现有的固硫剂大多是以 CaO 、 CaCO_3 等为主的碱金属化合物. 高温条件下的固硫效率低其根本原因在于较低的固硫剂活性以及硫酸钙的耐热性不高^[7]. 肖佩林等^[8] 研究了 Fe、Si 组分对钙基固硫剂的影响,结果表明在加入 Fe、Si 组分后,高温煅烧过程中会形成 Ca-Fe-Si-O 体系,此体系的化合物缓解了 CaSO_4 的分解,使得固硫率得以增加. Desai N J 等^[9] 和 Yang R T 等^[10] 研究了铁系化合物对氧化钙固硫的影响. 结果表明, Fe_2O_3 可以较好的阻止 CaSO_4 的高温分解,当 Fe_2O_3 的添加量为 1.1 % 时,白云石显示出最大的活性. 在 900 °C 时,添加了铁系金属氧化物的白云石比没有添加的白云石在反应活力上提高了一半以上. 王丽英等^[11] 探讨了锰系、铝系和钠系金属氧化物添加剂对钙基固硫剂固硫效果的影响. 结果显示, MnO_2 可以催化 CaO 的固硫反应,同时 MnO_2 自身也具备一定的固硫作用. Al_2O_3 可以促使 SO_2 转化为 SO_3 ,同时添加 Al_2O_3 可以生成铝钙的金属化合物,提高了 CaSO_4 的分解温度; Na_2CO_3 受热分解产生 CO_2 ,可作为 CaO 的疏松剂,增大了固硫剂的孔隙率,从而提高了 CaO 的固硫率. 目前来说,国内外关于固硫剂研究有着较为完善

的成果,但是却没有一种固硫剂可以在实际中完全应用. 限于试验室条件的精准控制,实际运用中则常常无法达到预期的效果,因此进一步的试验探索是有必要的.

本研究在对赤泥性能测试表征的基础上,从释硫率、固硫率两个角度对铝厂赤泥的固硫进行了较系统的研究,试图得到一种合适的固硫剂,为赤泥烧砖的资源化利用提供技术支持.

1 实验部分

1.1 实验材料

赤泥样采自山西铝厂排放的赤泥. 布设 10 个采样点. 将各采样点的表层泥土清除后各取 5 kg 左右赤泥带回. 将取回的赤泥倒在塑料薄膜上均匀摊开,置于阴凉处使其自然风干. 风干后的赤泥用木棍碾散后,采取四分法取出代表性的试样,在 105 °C 的烘箱中充分干燥后密封备用. 赤泥的基本性质如表 1 所示,化学成分如表 2 所示.

表 1 赤泥的特性参数

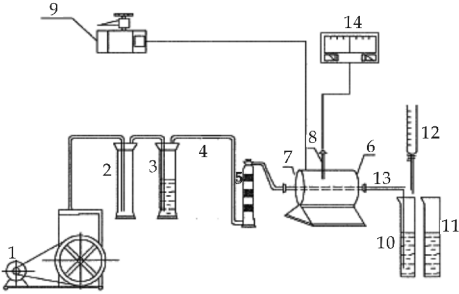
原料	含水率/%	pH	密度/(g·cm ³)
赤泥	3.89	11.39	2.942

表 2 赤泥化学成分

氧化物	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti
质量百分比/%	23.75	13.82	5.51	28.01	4.42	3.00

1.2 实验装置

将泥样置于瓷舟中,放在管式电炉中灼烧,通入空气,收集燃烧后的气体,通过改变条件,研究燃烧后生成气体中 SO_2 的产量变化. 实验装置图如图 1 所示.



主要部件名称:2. 缓冲瓶 3. 洗气瓶 5. 干燥塔 6. 管式炉 10. 吸收杯 14. 温度指示

图 1 实验装置示意图

1.3 实验方法

准确称量 0.5 g 的赤泥样置于瓷舟. 将仪器接好,检查装置气密性. 往淀粉吸收液中加入适量的碘酸钾溶液,使其呈现稳定的蓝色. 升温速率为 5 °C/min. 待温度升到 600 °C 时,将瓷舟推入管式炉

高温区,旋紧螺丝,打开气泵,检查气密性,试验期间,一旦颜色变浅立即滴加碘酸钾溶液使其颜色恢复.记录消耗的总碘酸钾量.

1.4 测试项目及方法

用 X 射线衍射仪(D/max22000pc)在 10°~70° 范围内分析赤泥组分;采用 X 射线荧光光谱仪(D/max22000pc)进行赤泥化学成分分析;采用扫描电镜(S4800)进行赤泥的微观形貌试验,喷金进样,在测试电压 3.0 kV 调节不同的放大倍数观测赤泥的微观形态;使用能谱仪(S4800)对赤泥进行能谱分析.使用能谱仪(S4800)对赤泥进行分析检测,分析其中 S 元素的含量.

2 结果与讨论

2.1 赤泥的表征结果

2.1.1 赤泥矿物组分

图 2 为赤泥的矿物组成测试结果.从图 2 可知,赤泥的矿物成分较为复杂,与铝土矿的品质关系密切,但其主要成分是相似的,为钙霞石、钛钠氧化物、石榴石、方解石等.方解石可能是由于炼铝工艺过程中加入生石灰或者 CO₂ 后的结果^[4].此外,赤泥的矿物组成随堆积时间的增加也会产生一定的差异.一般来说,年份较老的赤泥其中 2CaO·SiO₂ 的衍射峰难以辨别,而霞石的衍射峰则清晰可辨.同时赤泥中也含有少量铁、铝、镁、硅的化合物,限于组分复杂的特征峰以及衍射仪器的精度,使得大部分的复杂化合物难以辨别.

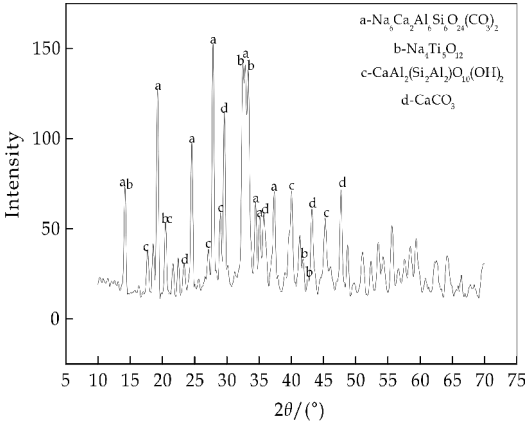
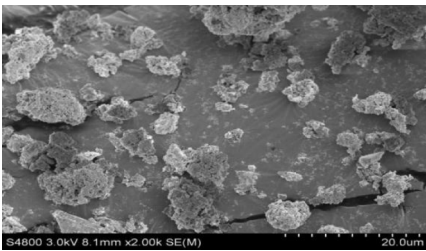


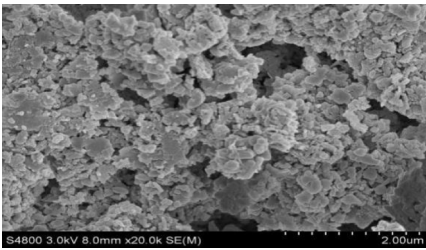
图 2 赤泥 XRD 分析

2.1.2 赤泥的微观结构分析

微观形貌分析的样品来自自然风干后的赤泥团粒,该赤泥经干燥、喷金处理后,利用扫描电镜观察其形貌,如图 3 所示.图 3(a)、(b)分别为赤泥在 3.0 kV 电压下不同放大倍数(2 000 倍和 20 000 倍)电镜照片.



(a)放大 2 000 倍赤泥电镜照片



(b)放大 20 000 倍赤泥电镜照片

图 3 赤泥的微观结构照片

从图 3 可以看出,赤泥表面较为粗糙,可能是由于其表面覆盖了大量的碱的缘故.赤泥的粒度较小,一般不会超过 0.1 mm,由于赤泥表面存在有一定量的游离氧化物,期间通过互相接触而联结在一起使得赤泥的出现一般都是以小颗粒团的形式出现^[12,13].

2.1.3 赤泥能谱分析

图 4 为赤泥的能谱分析结果.由图 4 可知,赤泥中大量含有 Ca、Si、Al、Fe 等元素.另外,经能谱分析赤泥中含有少量的硫(其质量分数为 0.14%,原子质量分数为 0.09%).

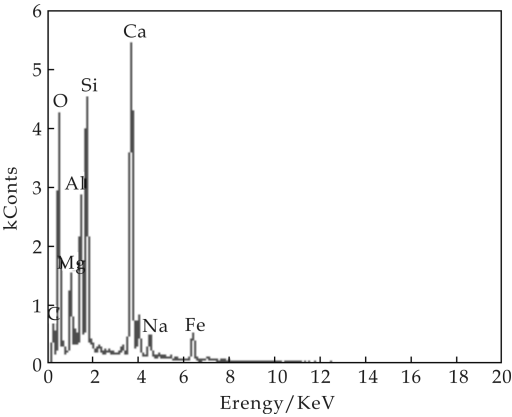


图 4 赤泥能谱分析图

2.2 赤泥固硫的试验结果

赤泥能谱分析结果表明,赤泥中硫的质量分数为 0.14%.则 0.5 g 赤泥样的全硫量 $m=0.7$ mg.测试得到滴定度为 0.056 65,滴定度反映的是碘酸钾标准溶液对硫滴定的难易程度.在相同的含硫量的情况下,滴定度越大,消耗的碘酸钾量越大.用

含硫量相近的标准物质测试滴定度使得试验过程中释硫率的计算更为准确。

2.2.1 温度对硫释放的影响

将赤泥样分别在 100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1 000℃ 处恒温 20 min, 记录各温度处消耗的总碘酸钾量, 计算释硫率. 考察温度对硫释放的影响, 其结果如图 5 所示。

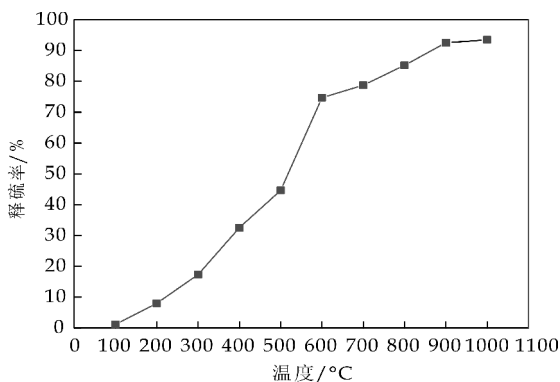


图 5 温度对释硫率的影响

由图 5 可以看出, 赤泥在较低温度时, 亦有 SO_2 生成. 随着温度的升高, SO_2 的释放率不断增大, 在 600℃ 时增大到 76.07%, 随后随着温度的继续增大, 释硫率增长渐缓. 最终在温度为 1 000℃ 时, 释硫率达到了 93.47%。

2.2.2 烧结时间对释硫率的影响

待温度升至 600℃, 将瓷舟推入管式炉高温区, 分别记录在 5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min、70 min、80 min、90 min 处碘酸钾的总消耗量. 考察烧结时间对释硫率的影响, 其结果如图 6 所示。

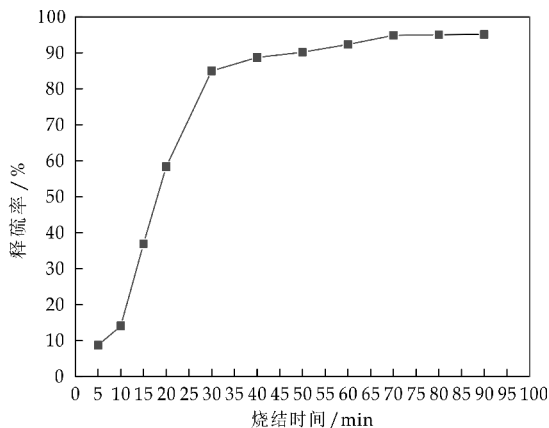


图 6 烧结时间对释硫率的影响

从图 6 可以看出, 随着烧结时间的增长, 释硫率增大, 起初释硫率随时间的增长而快速增大, 在 30 min 时释硫率达到 84.98%。而后, 烧结时间对

释硫率的影响减小, 释硫率的增长渐缓, 60 min 处达 92.34%, 并趋于稳定。

2.2.3 空气流量对释硫率的影响

将瓷舟推入管式炉高温区, 分别在空气流量为 0.1 m³/h、0.2 m³/h、0.3 m³/h、0.4 m³/h、0.5 m³/h 的条件下进行试验, 记录碘酸钾的总消耗量. 考察空气流量对赤泥中硫的释放影响, 其结果如图 7 所示。

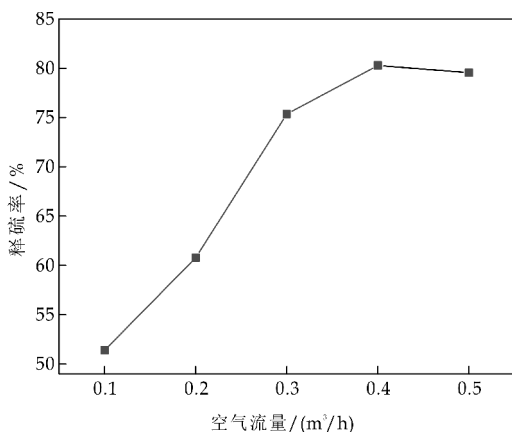


图 7 空气流量对释硫率的影响

从图 7 可以看出, 赤泥在烧结过程中通过与空气接触燃烧生成 SO_2 等大气污染物. 空气流动量不同, 将会影响赤泥烧结砖的燃烧速度, 烧结砖中硫的燃烧和 SO_2 的释放速度亦会随之变化. 从图 7 可以看出, 随着空气流量的增加, 赤泥的释硫率也在随之增大. 并在空气流量为 0.4 m³/h 时达到最高为 80.28%, 这可能是由于在空气流量增大时, 赤泥的燃烧速度加快, 原料中硫的燃烧速度与二氧化硫的释放速度亦加快. 在空气流量为 0.5 m³/h 时, 释硫率略微降低为 79.55%。这可能是由于较大的空气流量使炉温降低, 从而影响赤泥中硫的释放。

2.2.4 氧化钙添加量对硫固定的影响

称取赤泥样置于瓷舟, 在 CaO 添加量为 0.1% 时进行试验, 而后以 0.1% 的增量增加 CaO 的添加量, 共进行 5 次试验. 将瓷舟推入电炉高温区, 设置升温程序在 500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1 000℃ 时恒温 20 min. 分别记录在不同 CaO 添加剂量下, 不同温度消耗的碘酸钾总量. 考察氧化钙添加量对硫固定的影响, 结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 添加 CaO 能较好的促进固硫率的增长. CaO 的添加量越大, 固硫率越好. 在 600℃ 时, 空白样、0.1% CaO、0.2% CaO、0.3% CaO、0.4% CaO、0.5% CaO 的固硫率分别为 23.93%、

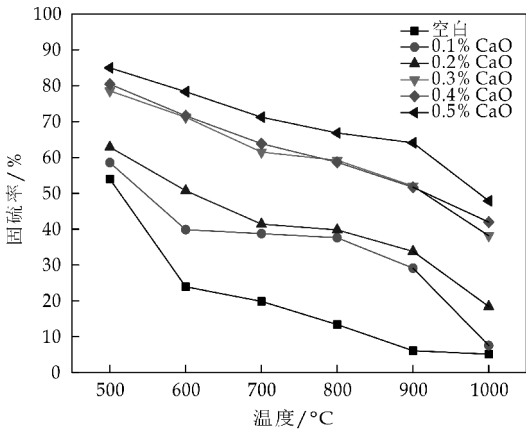


图 8 氧化钙添加量对固硫的影响

39.87%、50.72%、71.19%、71.59%、78.31%。反应气体 SO_2 、 O_2 扩散到 CaO 表面并与之反应,生成产物 CaSO_4 ,使固硫率增大^[14-16]。从 500 °C 上升到 1 000 °C,固硫率逐渐降低。这是因为在较高温度下,产生的 CaSO_4 会分解。

取添加 CaO 后的赤泥样,在 10 °~70 °的范围内对其进行 X 光衍射分析,分析 CaO 对赤泥固硫的机理。添加 CaO 后的赤泥样 X 光衍射分析如图 9 所示。

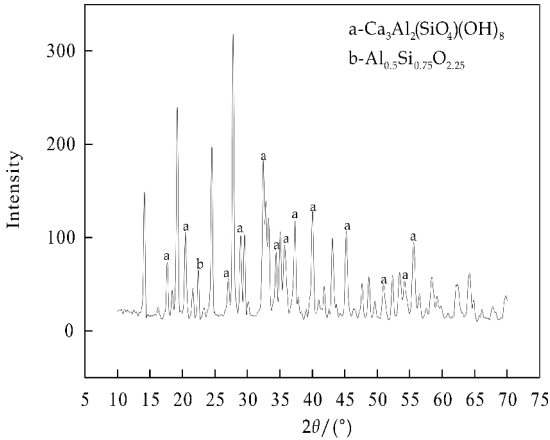


图 9 添加 CaO 后的赤泥样 XRD 图

在图 9 中,X 衍射图谱上并没有 CaSO_4 和 CaSO_3 物相。这可能是经高温燃烧形成的赤泥物相复杂,物相变化较大,很不稳定^[17]。脱硫方法工艺不同,赤泥中的 CaSO_4 、 CaSO_3 形态和结构也会不同,并且结晶度可能较低;另一方面限于 X 光衍射仪的灵敏度,加上较低的硫总量,使得 XRD 测量分析不出 CaSO_4 和 CaSO_3 物相,但是钙基固硫产物 CaSO_4 是一定存在的^[18]。

添加 CaO 后的赤泥样经灼烧后生成了 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ 、 $\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.75}\text{O}_{2.25}$ 等 Al-Si-O 化合物,这种化合物是一种耐高温物相,它与 CaSO_4 晶体紧共生,附于其表面,起到高温下阻止或缓解

CaSO_4 分解的作用。

2.2.5 金属添加剂对固硫的影响

称取赤泥样置于瓷舟,添加一定量的 CaO ,分别添加一定量的 Na_2CO_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Ba}_2(\text{NO}_3)_2$ 。将瓷舟推入电炉高温区,设置升温程序在 500 °C、600 °C、700 °C、800 °C、900 °C、1 000 °C 时恒温 20 min。分别记录消耗的碘酸钾总量。考察金属添加剂对固硫的影响,其结果如图 10 所示。

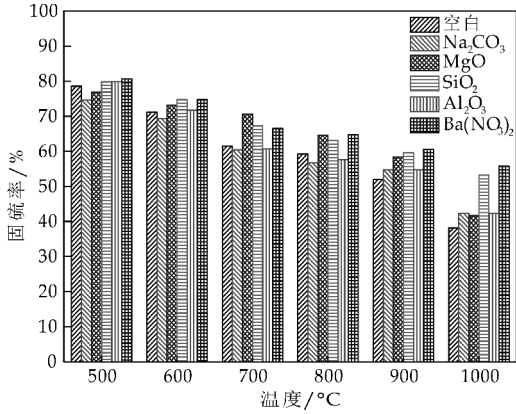


图 10 金属添加剂对固硫的影响

从图 10 可以看出,金属添加剂能够提高 CaO 对 SO_2 的吸收。掺加金属离子后,固硫体系中出现更多的粒子缺陷,更加有利于 Ca^{2+} 的扩散。扩散理论指出^[19], Ca^{2+} 可以扩散到 CaSO_4 外表面,通过与 SO_2 的充分接触生成 CaSO_4 ,将硫固定,使固硫率增大。

由图 10 还可以看出,从 500 °C 到 800 °C 时,添加 Na_2CO_3 的固硫率皆小于空白值, Na_2CO_3 的添加降低了 CaO 的固硫率,这是因为 Na_2CO_3 加热分解生成 CO_2 ,使得整个固硫体系内的气体压力变大,阻止了 SO_2 与 CaO 的表面扩散反应。另外,生成的 CO_2 还充当着固硫体系疏松剂的角色,使其整体显得更为蓬松,有利于 SO_2 与固硫剂的充分接触。因此,在反应阶段后期, Na_2CO_3 表现出较好的促进固硫的效果,但是固硫率增加不大。

MgO 的添加可以较好的增大 CaO 的固硫率,但由于 MgO 的高温活性较差,高温条件下不稳定,固硫率从 700 °C 的 70.62% 降低至 1 000 °C 时的 41.65%,此时已接近空白值,对 CaO 固硫率的提高不大 MgO 的加入可能导致烧结砖原料中 MgO 含量过高,致使烧结过程中出现爆裂等现象。因此 MgO 不适合作为烧结砖烧结过程中的固硫添加剂。

SiO_2 可以较为明显的促进 CaO 对 SO_2 的固定。在高温时尤其明显,1 000 °C 下,添加 SiO_2 的

固硫率为 53.22 %，远大于空白值 38.17 %。这可能是因为 SiO₂ 的加入使得赤泥中生成了更多的 Al—Si—O 化合物。这种化合物的生成，能够有效阻止固硫产物 CaSO₄ 的分解。另有资料显示，在有 SiO₂ 存在时，固硫剂中的钙不是以 CaO 的形式参加固硫反应，而是以 CaSiO₃ 的形式与 SO₂ 发生更激烈的化学反应。从 500 ℃ 到 800 ℃，Al₂O₃ 的添加对固硫率的增长作用较小。700 ℃ 时添加 Al₂O₃ 的固硫率为 60.67 %，略低于空白值。这可能是在较低温度条件下，Al₂O₃ 不参与固硫反应。1 000 ℃ 下，添加 Al₂O₃ 的固硫率为 42.38 %，略高于空白值 38.17 %。进一步升高温度可以增加固硫率。

Ba(NO₃)₂ 能明显促进 CaO 对 SO₂ 的吸收，

增大固硫率。1 000 ℃ 下，添加 Ba(NO₃)₂ 的固硫率为 55.73 %，远大于空白值 38.17 %。在高温条件下表现出更好的固硫效果，这可能是因为一部分的 Ba²⁺ 与 SO₂ 生成了耐高温的 BaSO₄，一部分的 Ba²⁺ 生成少量的 Ba—Al—Si—O 化合物，Ba—Al—Si—O 化合物也是一种耐高温化合物，它附着在硫酸钙表面，形成一层保护层，阻止或是抑制 CaSO₄ 的分解。

表 3 为方差分析结果，如表 3 所示，温度和不同金属添加剂的 F 值均小于 F_{0.01}(5,25)，且其 P 值均小于 0.01。由此可以认为温度和金属添加剂的种类对 SO₂ 的固定的影响都是非常显著的。

表 3 方差分析表

因变量:X(固硫率/%)							
源	Ⅲ型平方和	df	均方	F	Sig.	F _{0.01} (5,25)	显著性水平
校正模型	4 371.975	10	437.198	55.298	1.580E-14	3.85	
截距	143 382.133	1	143 382.133	18 135.465	2.717E-37		
T(温度)	4 058.901	5	811.780	102.677	7.773E-16		* *
K(添加剂种类)	313.074	5	62.615	7.920	1.385E-4		* *
误差	197.654	25	7.906				
总计	147 951.763	36					
校正的总计	4 569.629	35					
a. R 方 = .957(调整 R 方 = .939)							

3 结论

- (1)赤泥中含有大量的硅、钙、铝的金属化合物。赤泥颗粒细小，表面较为粗糙。
- (2)单因素试验表明：升高温度、增加烧结时间、适当增大空气流量有助于赤泥中硫的释放。在温度 600 ℃、烧结时间 60 min、空气流量 0.4 m³/h 的条件下，释硫率可达 95.27 %。
- (3)固硫率随 CaO 添加量的增加而增大。在 600 ℃ 下，0.5 %CaO 的固硫率达到 78.31 %。在添加相同量 CaO 的情况下，固硫率随着温度的升高而降低。
- (4)金属添加剂对 CaO 固硫效果的促进作用不尽相同。其中 SiO₂ 和 Ba(NO₃)₂ 的耐高温效果最好。

本实验使用强碱性赤泥作为研究对象，对其进行固硫研究，探索了赤泥的处理途径，降低赤泥的危害，为后续赤泥的综合利用提供理论和技术基础。

参考文献

[1] 朱应宝. 试论我国氧化铝工业的工艺思路[J]. 世界有色金属, 2002(11):24-27.

[2] 曹 瑛,李卫东,刘艳改. 工业废渣赤泥的特性及回收利用现状[J]. 硅酸盐通报,2007,26(1):143-145.

[3] 王致华,杨 忠. 浅谈我国氧化铝工业面临的问题和发展方向[J]. 有色金属工业,2000(7):27-29.

[4] 郭 玲,杨巧文,袁金沙,等. 燃煤高温固硫机理研究[J]. 广东化工,2016,43(1):83-84.

[5] 张自杰. 工信部和科技部发布《赤泥综合利用指导意见》[J]. 墙材革新与建筑节能,2010(12):57.

[6] Ruyters S, Mertens J, Vassilieva E, et al. The red mud accident in ajka (hungary): Plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(4): 1 616-1 622.

[7] 胡宇杰,唐朝波,陈永明,等. 铅锌混合硫化精矿的低温熔盐还原固硫熔炼[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(12): 3 488-3 496.

[8] 肖佩林,李书年. 铁硅系添加剂对型煤燃烧时硫行为的影响[J]. 环境科学学报, 1996, 16(1): 97-102.

[9] Desai N J, Yang R T. Catalytic fluidized-bed combustion enhancement of sulfation of calcium oxide by iron oxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1983, 22(1): 119-123.

[10] Yang R T, Shen M S, Steinberg M. Fluidized-bed combustion of coal with lime additives; Catalytic sulfation of lime with iron compounds and coal ash[J]. Environmental Science & Technology, 1978, 12(8): 915-918.

[11] 王丽英,杨巧文,张亚楠,等. 燃煤固硫添加剂的研究[J]. 化工之友, 2007(17): 47-48.

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0027-05

总固体浓度对猪粪中温连续厌氧发酵的影响

常 华¹, 李海红^{1*}, 闫志英²

(1. 西安工程大学, 陕西 西安 710048; 2. 中国科学院 成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘 要:以猪粪为原料,在中温(35 ℃)连续厌氧发酵的条件下,研究总固体浓度(TS)对产甲烷的影响.采用 5 L 自制厌氧发酵装置,设置总固体浓度分别为 4%、6%、8%、10%、12% 进行连续厌氧发酵实验,以日产甲烷量、日产甲烷浓度、氨氮和挥发酸为评价指标.结果表明:随着 TS 浓度的递增,日平均产甲烷量分别为 2.38 L、3.80 L、2.35 L、2.68 L、2.04 L;产甲烷浓度均维持在 56% 左右,只有 TS 浓度为 12% 时低于 50%;挥发性脂肪酸(VFA)的浓度与 TS 呈正比,且 TS 浓度大于 6% 时,丁酸和乙酸会在系统内累积,抑制产甲烷菌的活动.综合各项指标,当 TS 浓度为 6% 时,厌氧发酵体系运行最稳定,产气性能最好.

关键词:总固体浓度;猪粪;厌氧发酵;甲烷
中图分类号:X713 **文献标志码:**A

The effect of total solid concentration on swine manure continuous anaerobic fermentation under medium temperature

CHANG Hua¹, LI Hai-hong^{1*}, YAN Zhi-ying²

(1. Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Experiment was conducted by using swine manure as raw material, which was to investigate the influence of methane production by total solids concentration (TS) under the condition of medium temperature (35 degrees) continuous anaerobic fermentation. Using anaerobic fermentation device made by the 5 L, the total solid concentration were 4%, 6%, 8%, 10%, 12% to conduct the continuous anaerobic fermentation experiment. the experiment evaluation indexes were daily methane production, daily methane concentration, ammonia nitrogen, and volatile acid. The results show that the average daily methane production was 2.38 L、3.80 L、2.35 L、2.68 L、2.04 L with total solids concentration (TS) increasing; Methane concentrations was maintained around 56%. Only the concentration of TS was 12% it was under 50%; the concentration of volatile fatty acid (VFA) was proportional to the concentration of TS. When the concentration of TS was more than 6%, butyric acid and acetic acid would accumulate in the system inhibiting the activity of methanogens. Integrated indi-

* 收稿日期:2017-02-18
基金项目:国家 973 基础研究发展计划项目(2013CB733500); 国家国际科技合作专项项目(2013DFA61260); 四川省应用基础研究计划项目(2013JY0050)
作者简介:常 华(1987—),女,陕西延安人,助理工程师,硕士,研究方向:固体废物处理
通讯作者:李海红(1971—),女,陕西西安人,教授,研究方向:固体废物处理,1624116019@qq.com

cators,when the concentration of TS was 6%,the operation of anaerobic fermentation system was the most stable and the gas production performance was the best.

Key words:total solid concentration; swine manure; anaerobic digestion; methane

0 引言

世界经济的快速发展,伴随着大量不可再生能源的消耗,同时也造成了一系列的环境问题,所以如何利用可再生的清洁能源替代不可再生能源受到了人们的关注.而沼气作为清洁的生物质新能源为减缓传统能源的消耗开辟了有效途径.通过厌氧发酵技术从禽畜粪便等生物质原料中获取沼气,还可解决农业固废问题.据不完全统计,我国每年的畜禽粪便产生量高达 8 亿吨左右,约可产沼气 1 820 亿 m³,可替代燃煤 2 亿吨,相当于 2011 年全国能源消费总量的 5.75%^[1].因此,畜禽粪便的产沼气潜力巨大.连续厌氧发酵具有复杂的生物化学反应过程,温度、接种物、固体浓度等都是厌氧发酵的影响因素.其中固体浓度是影响厌氧消化产气率的重要因素之一.有研究表明固体浓度(Total Solid,TS)越高,产气速率越快;但固体浓度太高则会造成挥发酸、氨氮等中间产物的积累^[2-4],甲烷菌的发酵环境发生改变,抑制了甲烷菌的生长,从而影响厌氧消化的产气效率^[5-8].因而不同固体浓度是影响禽畜粪便产气稳定性的最重要因素.

实验在中温(35℃)条件下,选取猪粪为研究原料,通过设置不同固体浓度,测定每天的产甲烷量、产甲烷浓度、氨氮、挥发性脂肪酸,分析随着固体浓度的变化对发酵过程和产气效率的影响.以期禽畜粪便产甲烷在实际生产中的应用提供数据参考.

1 实验部分

1.1 材料

原材料猪粪取自成都双流某养猪场,剔除杂物后置于 4℃冰箱待用.接种物为本实验室中温(35℃)厌氧发酵富集驯化的发酵液.发酵原料基本性质如表 1 所示.

表 1 猪粪和接种物的特性

项目	TS/%	VS/%	C/%	N/%	C/N
猪粪	22.62	18.31	37.73	3.19	11.83
接种物	5.88	3.73	29.75	2.35	12.66

注:TS 为总固体浓度;VS 为挥发性固体浓度.下同.

1.2 实验设计

以猪粪为发酵原料,设置 5 组连续厌氧消化实

验,发酵体系的固体浓度分别为 4%、6%、8%、10%、12%,在中温(35℃)条件下运行,反应器为有机玻璃制成,有效容积 5 L.各发酵体系的 TS 浓度始终保持不变,每日总进料量 250 g,水力停留时间为 20 d,日进猪粪量 m 猪粪(g)=250×TS 体系/TS 猪粪,每天的进料量如表 2 所示.

表 2 连续厌氧消化实验设计

原料/TS	4%	6%	8%	10%	12%
猪粪量/g	44.21	66.31	88.42	110.52	132.67
水/g	205.79	183.69	161.58	139.48	117.33
总进料量/g	250	250	250	250	250

1.3 分析方法

(1)总固体浓度(TS):采用重量法,将样品混匀置于 105℃烘箱(天津泰斯特仪器,202-OAB)中烘至恒重.

(2)挥发性固体浓度(VS):样品在 TS 的基础上,置于 500℃~600℃的马弗炉(哈尔滨第二电炉厂,RJM-1.8-10A)中灼烧至恒重,减少的那部分重量即为 VS.

(3)C 质量分数、N 质量分数、C/N:将样品混匀置于 60℃烘箱中烘至恒重,将烘好的固体研磨过 400 目筛,用锡纸包裹过筛后的粉状物并称重,置于碳氮分析仪进行测定.

(4)甲烷浓度:用安捷伦(7890A)气相色谱测定,色谱条件如下:检测器:TCD;柱温 80℃;进样口温度 200℃;检测器温度 200℃;填充柱:0.3 cm×200 cm;载气选择氮气,流量为 25 mL/min.

(5)产甲烷量:用集气袋收集每日所产气体,用北京合百意燃气计量表测量记录每日所产气体总量,日产甲烷量=气体总量×日产甲烷浓度×100%.

(6)VFA:用安捷伦气相色谱测定,总酸的浓度为各个单酸的浓度之和.

(7)氨氮:用 FC-100 型多用分析测定仪测定.

2 结果与讨论

2.1 日产甲烷量

甲烷的产气量能直观反映厌氧消化系统的产气性能,是判断厌氧消化进度的重要依据.图 1 为不同固体浓度的日产甲烷量.

从图 1 可以看出,日产甲烷量整体趋势呈现出

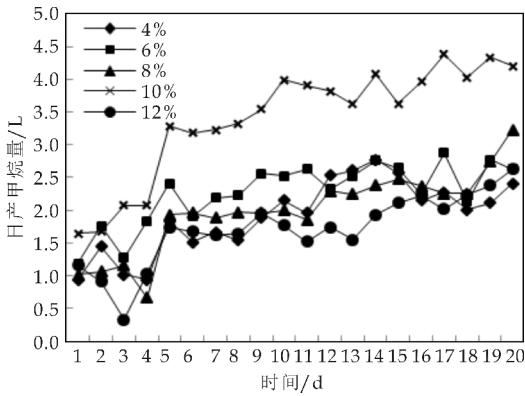


图 1 不同固体浓度对日产甲烷量的影响

$V(TS6\%) > V(TS10\%) > V(TS4\%) > V(TS8\%) > V(TS12\%)$. TS 浓度为 6% 时平均日产甲烷量为 3.8 L, 产气最高峰出现在第 17 d 为 4.62 L, 在发酵初期日产甲烷量每天依然呈下降趋势, 从第 5 d 开始日产甲烷量稳步升高, 整体维持在一个比较稳定的状态; TS 浓度为 10% 时平均日产甲烷量为 2.68 L, 在整个发酵过程中, 产甲烷量始终没有出现大波动, 相对较稳定, 到第 17 d 时达到产甲烷量最高峰为 3.11 L; TS 浓度为 4% 的平均日产甲烷量为 2.35 L, 发酵的前 4 d 产气量每天呈下降趋势, 从第 5 d 开始稳步回升, 到第 14 d 时达到产甲烷最高峰为 3.1 L, 之后产甲烷量有所下降, 但日产甲烷量基本维持在 2.5 L 左右; TS 浓度为 8% 时平均日产甲烷量为 2.38 L, 产气最高峰出现在第 20 d 为 3.45 L, 前 4 d 产气量每天都有所下降, 到第 5 d 时开始回升, 直到发酵结束产甲烷量都没有发生大波动; TS 浓度为 12% 时平均日产甲烷量为 2.04 L, 产气最高峰出现在第 20 d 为 2.82 L, 它的产气性能最差, 虽然产气潜力较高, 但是它的有机物浓度过高, 超过了体系微生物的降解能力, 可能其厌氧环境不适合甲烷菌的生长, 从而抑制了其活性. 数据表明 TS 浓度为 6% 时, 平均日产甲烷量最高且相对稳定, TS 浓度为 10% 时, 日产甲烷量最稳定.

2.2 日产甲烷浓度

根据产气中甲烷的百分含量可判断厌氧发酵中占优势的是酸化反应还是甲烷化反应, 当甲烷含量等于或者高于 50% 时, 甲烷反应占优势^[9]. 图 2 为不同固体浓度的日产甲烷浓度.

从图 2 可以看出, 日产甲烷浓度整体趋势呈现出 $c(TS4\%) > c(TS6\%) > c(TS10\%) > c(TS8\%) > c(TS12\%)$. 各组的 TS 浓度不同, 但是它们的变化趋势都是一致的, 发酵的前 6 d, 甲烷浓度每天都在降低, 从第 6 d 开始各组的甲烷浓度均

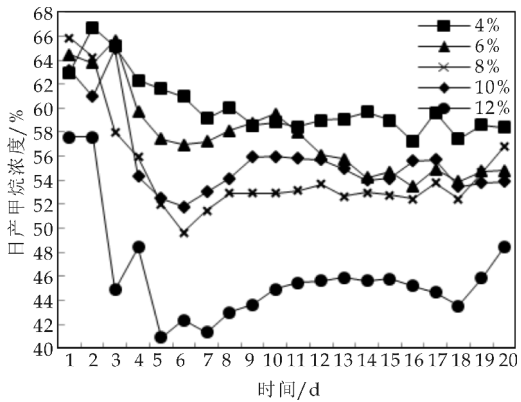


图 2 不同固体浓度对日产甲烷浓度的影响

维持在一个稳定的水平. TS 浓度为 4%、6%、8%、10% 时, 平均日产甲烷浓度分别为 60.1%、57.6%、54.6%、55.7%, 其中日产甲烷浓度均在 50% 以上, 大部分时间甲烷浓度维持在 56% 左右, 说明这几组发酵体系产甲烷情况良好、稳定. TS 浓度为 12% 时, 甲烷浓度大部分时间维持在 44% 左右, 该组的日产甲烷量也最低, 说明发酵过程中酸化反应占优势, 有机物负荷过高, 可能抑制了甲烷菌的生长.

2.3 氨氮含量

在厌氧消化过程中, 氮平衡是非常重要的影响因素, 由于厌氧微生物细胞增殖缓慢, 只有很少的氮转化为细胞, 氨氮以铵态氮 NH_4^+ 和游离氨 NH_3 两种形式存在, 高浓度的氨氮对产甲烷菌具有毒害作用^[4]. 图 3 为不同固体浓度对氨氮含量影响的变化曲线.

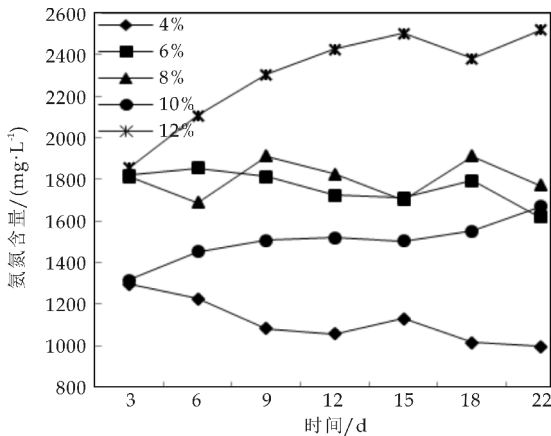


图 3 不同固体浓度对氨氮含量的影响

从图 3 可以看出, 氨氮浓度整体趋势呈现出 $c(TS12\%) > c(TS8\%) > c(TS6\%) > c(TS10\%) > c(TS4\%)$. 当 TS 浓度为 4% 时, 氨氮浓度最低, 并且一直呈现下降趋势, 这说明该 TS 浓度下, 微生物繁殖生长良好, 不断消耗体系的氨作为自己的营养物质, 每天所进原料的氨含量不能满足微生物的

需求,因此氨氮浓度呈现下降趋势.当 TS 浓度为 6%、8% 时,氨氮浓度波动较小,一直维持在 1 800 mg/L 左右.当 TS 浓度为 10%、12% 时,氨氮浓度整体呈现上升趋势,这是因为该 TS 浓度下,每日的进料量过大,有机负荷过高,虽然微生物需要一定的氨作为氮源,但是整个体系的微生物数量有限,当氨氮浓度达到某一限值时,发酵体系对氨氮的耐受性将趋于饱和,此时继续进料,氨氮质量就会积累,从而氨氮含量呈现递增趋势.有学者报道在厌氧消化过程中,当氨氮质量浓度增加到 3 000 mg/L 以上时,氨抑制作用明显^[10].因此,实验中在不同固体进料浓度下,反应器中氨氮含量均在产甲烷菌群代谢的安全范围之内.

2.4 挥发性脂肪酸(VFA)含量

产酸发酵过程中,VFA 产生情况可以反映发酵体系是否具备了产酸菌群生长和代谢适宜的环境条件,而 VFA 中乙酸、丙酸、丁酸和戊酸是衡量其发酵效果的最可靠的指标^[11,12].

图 4 是不同固体浓度连续厌氧消化总 VFA 的变化曲线图.从图 4 可以看出,VFA 的浓度和 TS 呈正比.当 TS 浓度为 4% 时,VFA 浓度波动很小,VFA 浓度始终在 307 mg/L 以下,表明系统中的酸物质能够被微生物及时分解利用,没有发生酸积累.当 TS 浓度为 6%、8%、10% 时,VFA 的含量呈现一个缓慢上升的趋势,但变化的幅度均在合理范围内.当 TS 浓度为 12% 时,VFA 的上升幅度很大,达到了初始值的 6 倍,这表明代谢产生的酸没有被产甲烷菌及时利用发生了酸积累,其产甲烷量和甲烷浓度在所有试验组里值也是最低的.

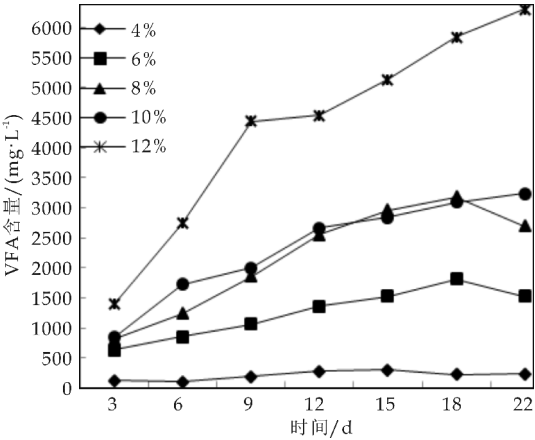
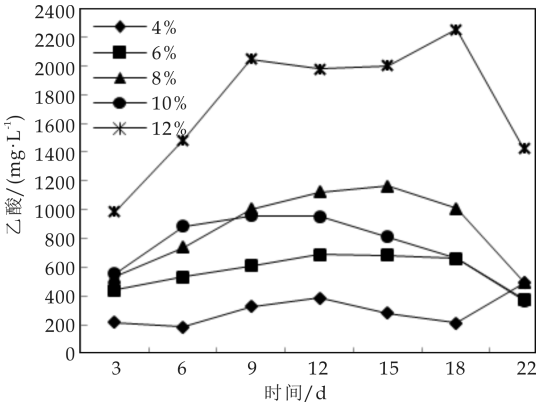
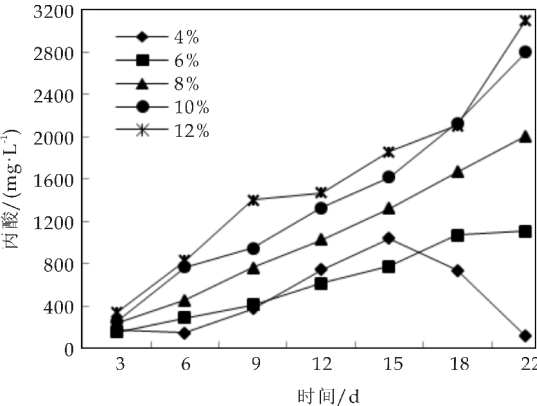


图 4 不同固体浓度对 VFA 含量的影响

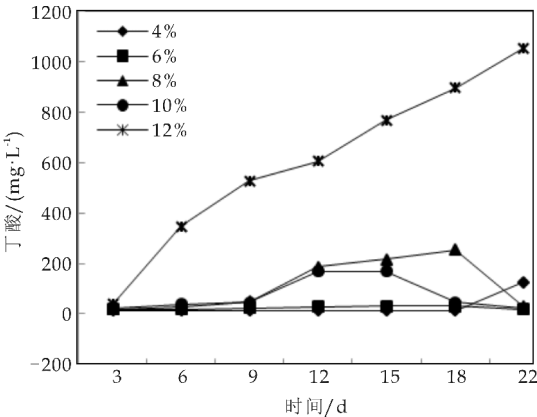
图 5 分别为不同固体浓度发酵体系乙酸、丙酸、丁酸和戊酸的变化曲线图.在产乙酸菌的作用下,丙酸、丁酸和戊酸可被降解为乙酸,而乙酸是产



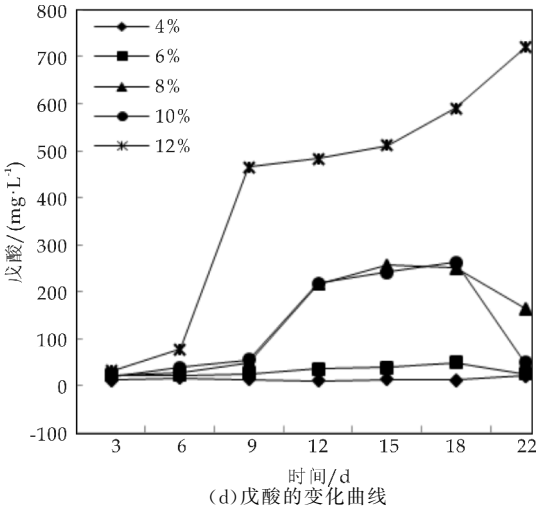
(a) 乙酸的变化曲线



(b) 丙酸的变化曲线



(c) 丁酸的变化曲线



(d) 戊酸的变化曲线

图 5 乙酸、丙酸、丁酸和戊酸的变化曲线

甲烷菌的利用底物,因此,图 5 乙酸的变化曲线和 VFA 变化曲线基本一致.任南琪等^[13]的相关研究结果表明:当丁酸浓度高于 2 000 mg/L 时,比产气速率降低,菌群活性被缓慢抑制;当丙酸浓度高于 310 mg/L 时,比产气速率降低,菌群活性很快被抑制;当乙酸浓度高于 2 341 mg/L 时,比产气速率开始下降,乙酸浓度达到 4 010 mg/L 时,比产气速率锐减,菌群活性被严重抑制.由于丙酸的毒性是最大的,从丙酸的变化曲线可以看出,第 6 d 开始,TS 浓度为 6%、8%、10%、12% 的发酵系统丙酸浓度均超过 310 mg/L,产甲烷活动会受到不同程度的抑制.而从图 5 可以看出,丁酸和戊酸的变化规律抑制,当 TS 浓度大于 6% 时,丁酸和乙酸的浓度在发酵后期都会上升逐渐在系统内累积,从而抑制产甲烷菌的活动.

3 结论

(1)随着 TS 浓度的增加,产甲烷量、甲烷浓度与氨氮浓度,均不是呈正比增加.日产甲烷量整体趋势为 $V(TS6\%) > V(TS10\%) > V(TS4\%) > V(TS8\%) > V(TS12\%)$,日平均产甲烷量分别为 3.80 L、2.68 L、2.38 L、2.35 L、2.04 L;日产甲烷浓度整体趋势为 $c(TS4\%) > c(TS6\%) > c(TS10\%) > c(TS8\%) > c(TS12\%)$,TS 浓度为 4%、6%、8%、10% 时,大部分时间甲烷浓度维持在 56% 左右,TS 浓度为 12% 时,甲烷浓度大部分时间维持在 44% 左右;氨氮浓度整体趋势为 $c(TS12\%) > c(TS8\%) > c(TS6\%) > c(TS10\%) > c(TS4\%)$.

(2)VFA 的浓度和 TS 呈正比,TS 浓度为 4% 时,VFA 浓度始终在 307 mg/L 以下,TS 浓度为 6%、8%、10% 时,浓度始终在 3 100 mg/L 以下,TS 浓度为 12% 时,峰值浓度为 6 303 mg/L,是初始值的 6 倍;TS 浓度大于 6% 时,丁酸和乙酸会在系统内累积,抑制产甲烷菌的活动.

(3)以猪粪为原料中温连续厌氧发酵,TS 浓度为 6% 时,发酵体系运行最稳定,产气性能最好.

参考文献

- [1] 国家统计局农村社会经济调查司. 中国农村统计年鉴 [M]. 北京:中国统计出版社,2011.
- [2] 潘云锋,李文哲. 物料浓度对畜粪厌氧消化的影响[J]. 农机化研究,2008,30(1):193-195,199.
- [3] Jurado, E, Antonopoulou, G, Lyberatos, G, et al. Continuous anaerobic digestion of swine manure: ADM1-based modelling and effect of addition of swine manure fibers pretreated with aqueous ammonia soaking [J]. Applied Energy, 2016, 172:190-198.
- [4] 唐 波,李 蕾,何 琴,等. 总氨氮在餐厨垃圾厌氧消化系统中的积累及其抑制作用[J]. 环境科学学报,2016,36(1):210-216.
- [5] G. Bujoczek, J. Oleszkiewicz, R. Sparling, et al. High solid anaerobic digestion of chicken manure [J]. Journal of Agricultural Engineering Research, 2000, 76(1):51-60.
- [6] 尹冬雪,刘娟娟,季艳敏,等. 光照强度对猪粪、牛粪厌氧发酵的影响研究[J]. 农业环境科学学报,2012,31(2):428-434.
- [7] 陈 欣,涂德浴,隋倩雯,等. 固体浓度对猪粪厌氧消化甲烷产出特性的影响[J]. 中国农业气象,2014,35(2):149-155.
- [8] 翟宁宁,孙树贵,张 彤,等. 猪粪和牛粪固液分离物厌氧发酵产气效果研究[J]. 农机化研究,2014(4):202-207.
- [9] Zhou Jun, Zhang Rui, Liu Fenwu, et al. Biogas production and microbial community shift through neutral pH control during the anaerobic digestion of pig manure [J]. Bioresource Technology, 2016, 217:44-49.
- [10] Tampio E, Ervasti S, Paavola T, et al. Anaerobic digestion of autoclaved and untreated food waste [J]. Waste Management, 2014, 34(2):370-377.
- [11] Wang Junqin, Shen Dongsheng, Xu Yanhua. Effect of acidification percentage and volatile organic acids on the anaerobic biological process in simulated landfill bioreactors [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(7):1 677-1 681.
- [12] Lim S J, Kim B J, Jeong C M, et al. Anaerobic organic acid production of food waste in once-a-day feeding and drawing-off bioreactor [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(16):7 866-7 874.
- [13] 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0032-06

古陶瓷颜料中国紫的制备及表征

张超武, 张楠, 王夏云, 张利娜, 王芬

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:中国紫和中国蓝作为古陶瓷颜料中的典型代表,因其绚丽的色彩和独特的物理化学性能,受到了人们的广泛关注.本文采用共沉淀-水热法制备中国紫颜料前驱体,然后在不同温度下进行焙烧,最终获得性能较好的颜料产物.利用 XRD, SEM 和 FTIR 等对所得产物进行表征分析.最终结果显示,利用共沉淀-水热法制备的前驱体经过煅烧后所获得的颜料与未经煅烧样品相比,不仅色彩鲜艳,结晶度高,而且具有良好的微观形貌.该法与传统方法相比,降低了能耗,简化了操作,真正做到了低能高效.

关键词:中国紫; 共沉淀-水热法; 低能高效

中图分类号:TQ62 **文献标志码:**A

Preparation and characterization of an ancient ceramic pigment: Chinese purple

ZHANG Chao-wu, ZHANG Nan, WANG Xia-yun, ZHANG Li-na, WANG Fen

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

Abstract: Chinese purple and Chinese blue as the representative of ancient ceramic pigments have been widely concerned due to their brilliant colors and unique physical and chemical properties. In this paper, the ancient Chinese purple pigment precursor is prepared by hydrothermal and co-precipitation method and then sintered at different temperatures, resulting in pigment products with better performance. The obtained products were characterized by the XRD, SEM and FTIR measurements. The final results showed that the prepared pigment after calcination is not only colorful and well crystallized, but also has good morphology compared with the pigment without calcination. Generally speaking, this method can reduce energy consumption and can simplify process operation, and thus is an energy efficient method compared with traditional method.

Key words: Chinese purple; co-precipitation and hydrothermal synthesis; energy efficient

0 引言

颜色赋予了世界无限的生机与活力,带给人类视觉上美的感受与享受.而颜料作为传递颜色的工具,在现代乃至古代都得到了较快的发展.紫色在封建统治时期一度被认为是权利与地位的象征,只有君王才可以穿紫色的衣服.物以稀为贵,考虑到古代科技水平的限制,可以想象那时候紫色颜料的缺乏.有研究^[1]发现,中国紫的出现来源于道教的发展,人们为了追求永生,便出现了大量的道士炼制所谓的长生不老药,其实就是所谓最早的含钡玻璃,后来随着道家思想逐渐被儒家思想取代,中国紫这种含钡玻璃的副产物也逐渐消失.随着世界第八大奇迹兵马俑的出现,这种在战国乃至汉代时期被广泛应用的紫色颜料逐渐被人们所熟知,它就是中国紫.鉴于对历史文化的探知,人们逐渐开始了对中国紫的制备以及应用的大量探究.现在的大量科学研究表明,中国紫除了可以作为壁画、陶瓷等的着色颜料,而且具有较好的红外冷光性能,即在近红外区呈现出较高的放射量子效率和较长的激发态寿命^[2],因此在生物医学分析^[3]、电子信息传递^[4]和激光技术^[5]等领域获得了广泛的应用.

材料的性能与它的组成和结构息息相关,中国紫的空间群为 $I4/m2$,它是由一个个单独存在的 $(SiO)_4$ 四面体单元,依靠末端的氧原子键合两个联结的铜原子,从而形成 $Cu-Cu$ 二聚体,这种 $Cu-Cu$ 二聚体通过无穷排列便形成了具有层状结构的“中国紫”.由于 $Cu-Cu$ 二聚体中存在化学性质不稳定的 $Cu-Cu$ 金属键,因此中国紫具有较低的化学稳定性和特殊的物理性能^[6].在严格的层状框架 $Cu_2(SiO_3)_4$ 的环境中含有作为发色团的平面型 Cu^{2+} ,因此形成了中国紫独特的颜色^[7].

中国古代杰出的工匠们通常是使用重晶石 $BaSO_4$ 或碳酸钡 $BaCO_3$ 等含钡矿物与石英、含铜矿物和必不可少的铅盐添加物在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1\text{ }000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 连续反应几个小时后制备中国紫的^[8].该法虽然能够获得色彩鲜艳的中国紫颜料,但是颗粒之间的接触面积较小,反应不充分,因此往往需要较高的温度,即需要克服较高的反应势垒,而且产物里面杂质较多,产率较低.同时为了有效地降低反应温度,多采用加入助熔剂的方式,而这些助熔剂以铅盐为主,不同程度的对环境产生了一定的影响.同时,中国紫在超过 $1\text{ }050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温后会发生分解,生成中国蓝 $(BaCuSi_4O_{10})$ 和 Cu_2O 、 $BaSiO_3$ 等,所

以即使是在实验室内,也很难通过固相反应得到纯的 $BaCuSi_2O_6$ ^[9].

近几年,随着软化学合成方法的出现与发展,有人^[7]利用纯水热法来制备中国紫,但水热温度高达 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,水热时间长达 48 h ,对试验设备的要求较高,实验过程较为繁琐.共沉淀-水热合成技术^[10]是将共沉淀技术与水热技术进行完美结合,把溶液共沉淀反应得到的产物作为水热反应前驱物,进行水热反应.此技术不用直接进行高温煅烧,粉体在高温高压的条件下,通过控制水热反应条件使晶粒充分生长,逐步发育到期望的晶粒尺寸及形貌,这样能够有效避免晶粒异常长大、缺陷形成、粉体硬团聚和煅烧过程杂质引入的现象.从使用方法和实际操作上,共沉淀-水热法突显出自己独有的特色,不论从能源消耗还是合成效率上以及实验的便利性上,共沉淀-水热法都具有高的稳定性,能源最减性.它是能够达到高效快速便捷的合成方法.本文利用该法有效地降低了水热温度,缩短了水热时间,做到了真正意义上的低能高效.后期再结合低温焙烧,从而获得色彩鲜艳,结晶状况较好的中国紫样品.

1 实验部分

1.1 实验药品

硅酸钠($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, AR),天津市天力化学试剂有限公司;硝酸铜($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, AR, $>99.0\%$),天津市天力化学试剂有限公司;硝酸钡($Ba(NO_3)_2$, AR, $>99.5\%$),天津市天力化学试剂有限公司;实验中所用水均为去离子水.

1.2 中国紫的制备

以硅酸钠为硅源,以硝酸铜为铜源,以硝酸钡为钡源,按照摩尔比 $n(Si):n(Cu):n(Ba)=2:1:1$ 的比例分别称取原料.先将硅酸钠加入去离子水中并进行搅拌,待溶解完成后依次加入硝酸铜和硝酸钡,磁力搅拌 30 min 后将溶液转移到有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜内.在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下水热处理 20 h ,制得中国紫颜料的前驱体,将前驱体过滤、洗涤、干燥后,在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热炉中结晶化烧结 5 h ,最终制得纯度高、颜色好的中国紫颜料.

1.3 样品的分析与表征

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

构进行分析,测试条件:Cu K α 辐射, $\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$,管压 40 kV,测量角度 2θ 为 $10^\circ \sim 70^\circ$.管流 40 mA,狭缝 DS,RS 和 SS,分别为 1° 、 $0.3\ \text{mm}$ 和 1° .采用 S4800 场发射扫描电镜观察样品的形貌和表面结构,测试条件为加速电压 3.0 kV,电流 $10\ \mu\text{A}$.采用德国耐驰 STA449C 型差热分析仪对前驱物的热处理过程进行了分析,测定温度由 $0^\circ\text{C} \sim 1\ 200^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\ \text{K}/\text{min}$, N_2 氛围,流速为 $50\ \text{mL}/\text{min}$.采用 WSD-3C 全自动白度计仪器进行样品的白度测试.采用 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy,FTIR)测试样品特征集团的振动峰,采用 KBr 压片,室温条件测试,波数范围 $400 \sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对中国紫结构的影响

将利用共沉淀-水热法制备的前驱体经过离心、过滤和洗涤后,将其放置于马弗炉中在一定温度下烧结,目的是为了促进样品晶格生长和结晶完全,而焙烧温度的选择对所制备样品的结构特征等多方面具有决定性的影响.为了分析中国紫颜料前驱体的最佳焙烧温度,采用 TG-DSC 法研究了前驱体在加热过程中的物理化学性质和状态的变化.

图 1 为共沉淀-水热法制备的中国紫颜料前驱体的 TG-DSC 的曲线.从 TG 曲线可以看出,样品在 $0^\circ\text{C} \sim 1\ 180^\circ\text{C}$ 之间一直处于严重的失重状态,直到 $1\ 200^\circ\text{C}$ 才趋于平缓,中国紫颜料前驱体在该过程中质量损失为 31.83%.对应的 DSC 曲线上有五个比较明显的吸热峰.第一次失重在 80°C 左右,这是由于样品中大量自由水的脱除.第二次失重在 520°C 左右,这可能是由于片层结构间结构水的脱除.第三、四次失重发生在 700°C 左右与 850°C 左右,可能是由于反应物结构的重组.第五次失重发生在 $1\ 000^\circ\text{C}$ 左右,可能是形成的硅酸铜钡颜料在高温下发生了部分分解,形成了硅酸铜,硅酸钡等杂质.结果表明中国紫的最佳合成温度范围在 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 之间.

为了证明后期焙烧对中国紫颜料晶体的形成与生长的影响,现将未进行焙烧的中国紫颜料前驱体与 700°C 焙烧过的样品的 XRD 结构图作一对比,结果如图 2 所示.

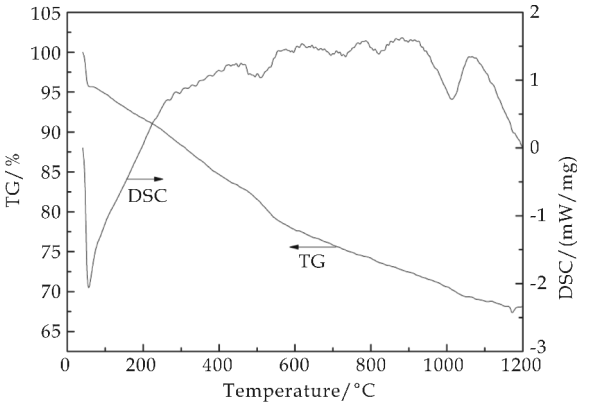
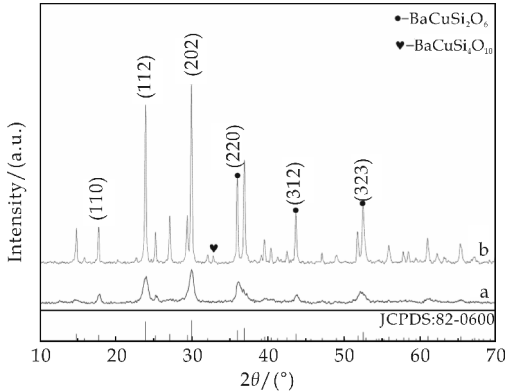


图 1 中国紫颜料前驱体的 TG-DSC 曲线



a: 未焙烧; b: 700°C 焙烧

图 2 样品的 XRD 图谱

图 2 中的 a 曲线为未经焙烧的中国紫颜料前驱体的 XRD 图谱, b 曲线为 700°C 下焙烧过的中国紫颜料样品的 XRD 图谱.两者相比较可以发现,未经焙烧的样品虽然在 2θ 角为 17.798° 、 23.958° 、 30.005° 、 36.044° 、 43.746° 和 52.933° 分别出现了比较明显的衍射峰,对应的分别为 (110)、(112)、(202)、(220)、(312) 和 (323) 晶面,但是与经过焙烧的样品的 XRD 图谱相比,不仅峰值强度不高,而且峰形较宽,说明只是初步形成了中国紫晶体,晶体并没有完全长大,结晶状况并不好.为了使晶体进一步长大,后续的焙烧工作必不可少.此时,焙烧温度的选择成了影响晶体结构至关重要的因素.

焙烧温度与样品的物相组成、晶体类型和微观形貌等都有着密切的联系,为了考察焙烧温度对实验结果的影响,将水热后的样品分别在 600°C 、 700°C 、 750°C 和 800°C 下焙烧 5 h,通过结构与颜色的对比,来确定中国紫颜料的最佳焙烧温度.

图 3 为不同焙烧温度下中国紫样品的 XRD 图谱.从图 3 可以看出,中国紫样品的前驱体经过煅烧后,结合 PDF # 82-0600 卡片,样品的峰与标准

卡片的峰对应得比较好,只有少量的杂峰出现,说明利用该法制备得到的样品的纯度较高.可以明显看到,样品在 600 ℃ 烧结时,已经出现了比较明显的衍射峰,但是峰强度并不是很强,没有其它任何比较明显的杂质峰出现.随着焙烧温度的升高,衍射峰强度提高,峰宽变小,说明随着焙烧温度的升高,晶体逐渐长大,样品结晶更完全.700 ℃、750 ℃ 和 800 ℃ 的样品的谱图对比可以发现,特征衍射峰的峰型和强度变化不大,表明此时再增加温度对样品晶格生长已没有任何意义.而且随着温度的升高,800 ℃ 下获得的样品的硬度增大,说明样品颗粒间发生烧结,粒度分布不均,晶体异常长大,玻璃相出现,为后期的研磨工作增加了障碍,不利于将来工业化的应用.由此推测,可以得出中国紫的最佳烧结温度为 700 ℃,比传统的固相烧结反应中的 900 ℃ 的煅烧温度要低很多,而且不需要添加任何助熔剂.

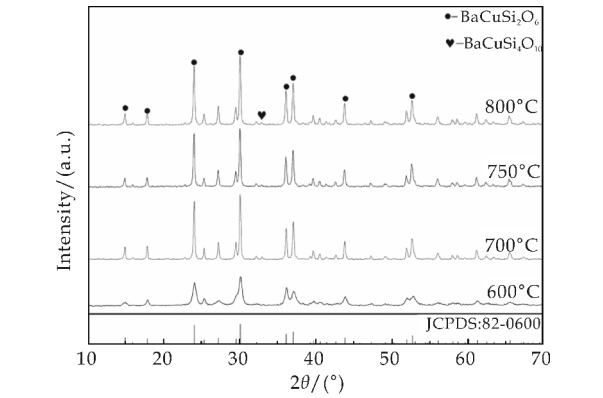


图 3 样品的 XRD 图谱

进一步的分析可以从利用谢乐公式计算的不同烧结温度下样品的晶粒尺寸和晶胞参数两个方面进行阐述.谢乐公式的表达式为 $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ (K 为常数; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角).在上式中,常数 K 的取值与 β 的定义有关,当 β 为半宽高时, K 取 0.89.当 β 为积分宽度时, K 取 1.0.表 1 为不同焙烧温度下样品的晶粒尺寸和晶胞参数的详细数据.

从表 1 可以看出,当样品的烧结温度从 600 ℃ 升高到 750 ℃ 时,样品晶粒尺寸有明显的增大,从 54.936 nm 增加到 55.387 nm.这主要是由于温度升高促进了晶体的生长,晶体在较低温度下发育不完全,随着温度的升高,晶体逐渐长大.当温度升高到 800 ℃ 时,晶粒尺寸反而减小,说明晶体发生过烧,样品的宏观表现为压制成的圆片状样品发生骤缩,有非晶态物质出现,硬度增加,为后期的研磨工

作增加了困难.另一方面温度的升高也使得样品晶格参数逐渐增加,同样的,800 ℃ 时样品的晶胞参数也出现了较小幅度的减小,仍然归因于过烧.而 700 ℃ 和 750 ℃ 样品的晶粒尺寸变化不大,对照 PDF # 82-0600 卡片, $a = b = 7.042$ nm, $c = 11.133$ nm,平均晶粒尺寸为 55.208 nm,所以进一步说明中国紫颜料粉体的最佳烧结温度是 700 ℃.

表 1 不同焙烧温度下样品的晶粒尺寸和晶胞参数(a,b,c)

烧结温度 /℃	晶粒尺寸 /nm	a /nm	b /nm	c /nm
600	54.936	7.035	7.035	11.097
700	55.286	7.049	7.049	11.125
750	55.387	7.049	7.049	11.145
800	55.364	7.050	7.050	11.137

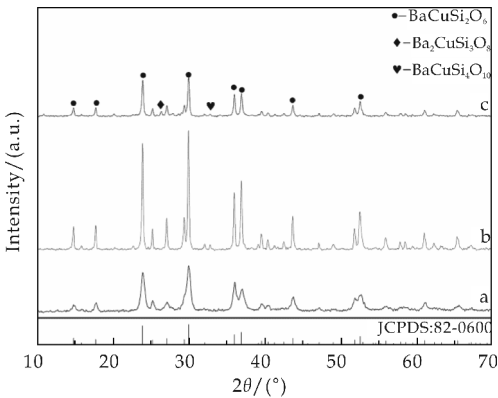
2.2 水热时间对中国紫结构的影响

由于本文采用的方法是将共沉淀与水热法相结合来制备中国紫颜料的前驱体,所以相对于共沉淀(只是简单地将几种原料混合,静置一段时间之后便可以得到水热反应的前驱体),水热反应的条件要复杂得多,水热温度和水热时间等的选择都会对最终产物的结构和形貌产生一定的影响.为了减少实验变量对实验结果的影响,初步将水热温度设定为 180 ℃,水热时间分别设定为 12 h、20 h 和 24 h.

图 4 为 180 ℃ 下水热不同时间合成的前驱体在 700 ℃ 下焙烧后获得的中国紫样品的 XRD 图谱.从图 4 可以看出,水热时间为 20 h 时获得的中国紫样品的结晶性能最好,衍射峰强度最高,峰宽较小,都说明了样品具有较高的结晶度.水热时间 12 h 和 24 h 的样品的 XRD 谱图虽然出现了比较明显的特征峰,但是峰的强度较弱,特别是水热时间为 12 h 的样品的 XRD 谱图,不仅峰的强度较弱,而且峰形较宽.这一现象说明,水热时间为 12 h 时,水热时间较短,反应物反应不充分,在后期进行焙烧时,易形成许多大颗粒烧结体,从而对实验结果产生一定的影响.水热时间为 24 h 时,获得的 XRD 衍射峰虽然强度较低,但是峰宽与 12 h 所获得的峰相比,峰宽较小,说明水热时间过长时,中国紫在后期的焙烧过程中会发生分解,出现一定量的杂质.

表 2 为 700 ℃ 下不同水热时间制备样品的晶粒尺寸和晶胞参数.从表 2 可以看出,随着水热时间的增加,平均晶粒尺寸从 55.061 nm 增加到 55.286 nm,随后又减小到 55.136 nm,说明水热时间的选择对样品的晶粒尺寸和晶胞参数会产生较

大的影响. 水热时间较短, 反应不完全, 影响晶体的发育, 水热时间过长, 会有少量的杂相出现.



a: 水热 12 h; b: 水热 20 h; c: 水热 24 h

图 4 样品的 XRD 图谱

表 2 不同水热时间制备样品的晶粒尺寸和晶胞参数(a, b, c)

水热时间 /h	晶粒尺寸 /nm	a /nm	b /nm	c /nm
12	55.061	7.030	7.030	11.138
20	55.286	7.049	7.049	11.125
24	55.136	7.043	7.043	11.112

2.3 焙烧温度对中国紫颜色的影响

中国紫之所以能够呈现出比较绚丽的颜色, 主要原因是对光的选择性吸收和反射, 作为发色团的平面型 Cu²⁺ 是使颜料呈现颜色的基础. 过渡金属离子 Cu²⁺ 具有 4S1-23dx 型电子结构, 它最外层的 S 层、次外层的 d 层、属第三层的 f 层上均未充满电子, 这些未成对电子不稳定, 容易在次亚层轨道间发生跃迁, 由于这些电子自身能量较高, 因此需要较少能量即可激发, 此时跃迁所需能量刚好是可见光区域内光子所具有的能量, 故能选择性吸收可见光而着色^[11]. 而焙烧温度与样品的晶体结构和物相组成具有一定的关系, 从而会对中国紫颜料的呈色产生一定的影响.

在 CIE 均匀颜色空间中(见图 5)^[12], L* 为明度指数, 表示在近似均匀的三维颜色空间中物体色的明度坐标. 颜色明亮度 L* 的取值范围为 0~100, L* 值为 0 表示对光全部吸收的理想黑色, L* 为 100 表示对光全部反射的纯白物质. a*、b* 为色度指数, 表示该颜料在颜色空间的色度坐标. a* 为正值表示偏红程度, 负值表示偏绿程度. b* 为正值表示偏黄程度, 负值表示偏蓝程度. 一般情况下, 除了 Lab 值, 还会用 c* 值来表示颜料的色彩饱和度, c* 的值可由下式^[13] 计算:

$$c^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \tag{1}$$

颜色空间坐标位置之间的距离 ΔE^* , 即色彩偏离度, 该值的大小表示两个样品之间的颜色差别的大小, 通常情况下 ΔE^* 的值在 6 以下变化都是可以允许的. 色差 ΔE^* (单位 NBS) 值可由下式^[12] 计算:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \tag{2}$$

式(2)中: ΔL^* 为两样品间明度差值; Δa^* 、 Δb^* 分别为两样品间色度指数差值.

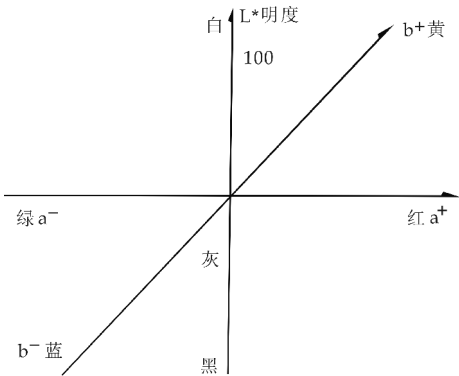


图 5 CIE 均匀颜色空间

根据 XRD 的数据分析, 中国紫的最佳烧结温度为 700 ℃. 为了对此进行进一步的验证, 将中国紫颜料分别在 800 ℃、750 ℃、700 ℃和 600 ℃时的色度进行列表分析.

根据表 3 的数据可以看出: 随着烧结温度的升高, 颜料样品的 L* 值由 60.34 逐渐减小到 59.83, 说明中国紫颜料粉末样品的亮度逐渐变低, 粉末颜色变深. a* 值随着温度的升高先增大后减小, 而且四个温度下的 a* 都为正值, 表示偏向红色部分. b* 值随着温度的升高先减小后增大, 而且四个温度下的 b* 都为负值, 这说明颜料在空间又是偏向蓝色部分, 而紫色又是由红色和蓝色这两种基本色合成的, 所以符合客观规律. a* 和 b* 的色度空间值合成了紫色, 从以上四个温度进行分析, 800 ℃、750 ℃、700 ℃和 600 ℃的 a* 与 b* 之和分别为 -0.26、-1.68、-0.4 和 -0.41, 因为紫色是由少量的红色和大量的蓝色合成的, 因此从上面的 a* 与 b* 之和可以看出 700 ℃和 600 ℃烧结的颜料其颜色是比较好的. c* 值反映的是样品颜色的饱和度, 其随着温度的升高先增大后减小, 说明中国紫颜料样品的颜色随着温度的升高逐渐变得饱和、亮丽, 但温度继续升高后, 反而适得其反. 进一步分析可知中国紫在不同的焙烧温度下对光的吸收程度都属于中等水平, 但从色差即 ΔE 上进行分析, 600 ℃和 700 ℃时中国紫的色差相对于其它两个温度是比较好的. 结合 XRD 结果分析, 可以得出 700

℃下焙烧得到的中国紫颜料的颜色和结构状况是最好的。

烧结温度可以明显的改变颜料的颜色,随着温度的升高,颜料的色度特性总体上是向着深色方向发展,但是在温度上升过程中,又会发生物相的变化合成一些其它晶相,从而影响颜料的颜色。

表 3 中国紫颜料在不同温度下的色度值					
煅烧温度/℃	<i>L</i> [*]	<i>a</i> [*]	<i>b</i> [*]	<i>c</i> [*]	Δ <i>E</i> [*]
800	59.83	0.28	−0.54	0.61	
750	58.93	0.95	−2.63	2.80	2.38
700	59.69	0.52	−0.92	1.06	1.92
600	60.34	0.15	−0.56	0.58	0.83

图 6 为 700 ℃下焙烧的中国紫颜料的外观照片及 SEM 图像。从视觉上可以明显看到,样品所呈现出的紫色,但是紫色中还带着些许蓝色,这应该主要与制备的方法有关。与传统的干法制备相比较,文中前驱体的制备采用共沉淀-水热法,为湿法制备。在该制备过程中,结构水全程参与反应,可以使反应进行得更加彻底。同时,对基础溶液的 pH 值进行测量,可以发现溶液碱性较强,不利于杂质的形成。所以相对于利用传统固相烧结法制备的样品,该中国紫样品的紫色有些偏向蓝色。从 SEM 图像中可以发现,中国紫的微观形貌为片状的聚集状态,这与后期的焙烧有关,在一定的温度下焙烧,分散的片状会发生不同程度的聚集。若温度过高,样品中会出现较多大颗粒烧结体,微观表现为大小不一的块状,这些块状杂质通过对光的折射,会对样品的呈色产生一定的影响。

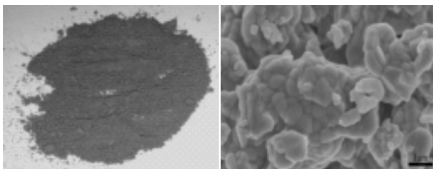


图 6 700 ℃下焙烧的中国紫颜料的外观照片及 SEM 图像

2.4 中国紫的红外光谱分析

图 7 为 700 ℃下焙烧的中国紫的 FTIR 光谱。从图 7 可以看出,对于中国紫而言,在 564 cm^{−1}处的峰对应的为 Si—O 不对称的变形模式 V₄,在 800~1 100 cm^{−1}的强带对应的为 Si—O 的反对称拉伸模式 V₁ 和 V₃,在 644 cm^{−1}处的峰对应的为 Cu—O 的对称拉伸模式,在 697 cm^{−1}处的峰对应的为 Si—O 的对称拉伸模式,图中并未出现其它物质的峰,说明利用该法制备得到的中国紫样品比较纯净。

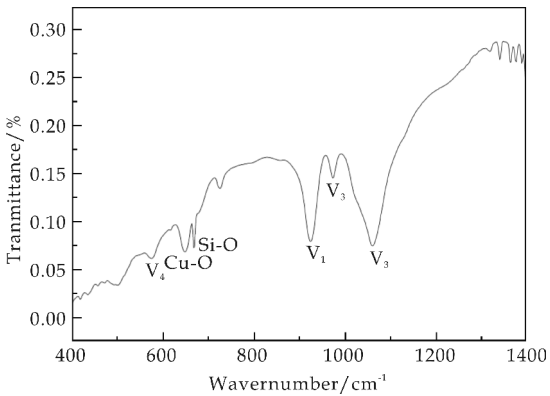


图 7 中国紫的 FTIR 光谱

3 结论

(1)利用共沉淀-水热法可以成功制备出中国紫颜料前驱体,后期结合焙烧可以获得色彩鲜艳、纯度较高的中国紫颜料,与传统的固相合成法相比,降低了焙烧温度,减少了能源消耗;与纯水热法相比,极大地降低了水热温度,缩短了水热时间,简化了实验过程,做到了真正意义上的低能高效。不仅完美地重现了中国紫这种具有历史与文化双重价值的古陶瓷颜料,而且完善了它的制备方法,促进了将来的工业化应用。

(2)烧结温度可以明显的改变颜料的颜色。随着温度的升高,颜料的色度特性总体上是向着深色方向发展,但是当温度上升到一定程度后,又会发生物相的变化,从而合成一些其它晶相来影响颜料的颜色。通过物相分析、形貌分析、色度分析可以得出:当焙烧温度为 700 ℃时,可以获得色彩纯正、结晶状况良好的中国紫样品。

(3)将样品放置于马弗炉中烧结,整个烧结环境属于氧化气氛烧结,可以间接说明中国紫颜料在氧化气氛下烧结,有利于获得较好的颜色。

参考文献

[1] Z Liu, A Mehta, N Tamura, et al. Influence of taoism on the invention of the purple pigment used on the qin terracotta warriors [J]. Journal of Archaeological Science, 2007, 34(11):1 878-1 883.

[2] I A Hemmila, P Hurskainen. Novel detection strategies for drug discovery[J]. Journal of Drug Discovery Today, 2002, 18(7):373-381.

[3] W A Gambling. Optical fibres, lasers and amplifiers[J]. Journal of Endeavour, 1992, 16(1):17-22.



* 文章编号:2096-398X(2017)04-0038-06

Dy³⁺/Tb³⁺ 共掺 ABS 系统磁光玻璃的析晶动力学研究

郭宏伟, 宋建波, 殷海荣, 杨 晨, 李艳肖, 王宇飞

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过高温熔融冷却工艺制备稀土 Tb₂O₃ 掺杂 ABS(铝硼硅)系统磁光玻璃,采用差示扫描量热分析、X 射线衍射分析、红外光谱分析、扫描电子显微镜分析,并借助 Kissinger 和 Augis-Bennett 方程,探讨了热处理制度、玻璃析晶行为和显微结构的关系.测试分析了析出晶体的析晶动力学和玻璃相转变动力学,同时对所制备磁光玻璃的膨胀系数、密度等物理性能进行了测试分析.结果表明:当在 846.8 °C 和 898.6 °C 下进行热处理时,析出的晶体分别为 Al₃Tb(BO₃)₄ 和 TbBO₃;析晶活化能分别为 $E_{p1}=972.3$ kJ/mol 和 $E_{p2}=532.79$ kJ/mol;平均析晶指数 $m_1=0.5$, $m_2=0.8$,表明该系统磁光玻璃中产生的晶体为表面成核,析晶从试样表面一维空间生长,析晶是由扩散过程控制的;通过 Kissinger 方程,计算出的相转变活化能 E_g 为 413.22 kJ/mol.通过对磁光玻璃析晶前后的物理性质研究发现,析晶后基体玻璃的密度和膨胀系数都有所增大.

关键词:磁光玻璃;析晶动力学;活化能

中图分类号:J527.3

文献标志码:A

Study on the crystallization kinetic behavior of Dy³⁺/Tb³⁺ doped magneto-optic glasses

GUO Hong-wei, SONG Jian-bo, YIN Hai-rong, YANG Chen, LI Yan-xiao, WANG Yu-fei

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

Abstract: In this paper, the magneto-optic glass of Tb₂O₃ doped ABS system was prepared by high temperature melting cooling process. The crystallization behavior and microstructure of Dy³⁺/Tb³⁺ doped aluminoborosilicate (ABS) magneto-optical glasses was investigated using DSC, XRD, SEM and FT-IR. With the help of the Kissinger and Augis-Bennett equation, the crystallization kinetics of the precipitates and the kinetics of the phase transition of the glass were analyzed. The results showed that the Al₃Tb(BO₃)₄ and TbBO₃ crystals are precipitated from the glass matrix when being heated at 846.8 °C and 898.6 °C, respectively. The crystallization activation energy of the two crystalline phases (Al₃Tb(BO₃)₄ and TbBO₃)

* 收稿日期:2017-03-22

基金项目:国家自然科学基金项目(51472151);科技部重点研发计划专项项目(2017YFB0310201);咸阳市科学技术研究计划项目(2016K02-28)

作者简介:郭宏伟(1979—),男,陕西周至人,讲师,博士,研究方向:功能玻璃

was $E_{p1} = 972.3 \text{ kJ/mol}$ and $E_{p2} = 532.79 \text{ kJ/mol}$, respectively. The average crystallization index was 0.5 and 0.8, respectively. By applying the Kissinger equation to the parameterized crystallization behavior, the calculated phase transition activation energy was determined to be 413.22 kJ/mol. By the physical properties of the magneto-optic glass crystallization, the density and expansion coefficient of the matrix glass are increased.

Key words: magneto-optic glass; crystallization kinetics; activation energy

0 引言

磁光玻璃因其各向均匀性好、磁光性能优异而在光纤通讯中的隔离器、磁光调制器、磁光开关、高压输电线路、电流测量传感器等功能器件中有着广泛的应用^[1]. Verdet 常数是表征磁光玻璃的主要参数, Verdet 常数越大, 磁光设备的灵敏性越好、尺寸越小, 稀土磁光玻璃的 Verdet 常数与稀土离子的含量成正比^[2,3], 因此可通过提高它们的含量来提高磁光玻璃的 Verdet 常数.

国内外研究者通过提高 Tb₂O₃^[3-5]、Tb₂O₃/Dy₂O₃^[6]、EuO^[2,7]等在基质玻璃中的含量, 主要研究稀土离子的浓度对 Verdet 常数、磁性能、玻璃结构等影响, 并制备出了高 Verdet 常数磁光玻璃; 然而稀土离子场强高、半径大, 具有强烈的积聚作用, 稀土离子的浓度会显著地影响玻璃形成区, 使磁光玻璃的玻璃形成范围减小^[1,8]. 此外, 基质玻璃中过多稀土离子会对玻璃网络结构起破坏作用, 容易引起析晶^[9].

目前, 国内外研究者对高稀土离子掺杂发光玻璃、闪烁玻璃的研究工作主要集中在研究稀土离子浓度, 如 Tb₂O₃^[10,11], Gd₂O₃^[12], Nb₂O₅^[13]等对玻璃结构、光学性能^[10-13]等的影响. 此外, 国内外对于稀土离子掺杂玻璃析晶的研究主要集中在析晶特性方面的研究^[14,15], 仅有少数的关于低稀土含量析晶动力学方面的研究^[9,16,17], 而关于高稀土含量的玻璃, 尤其是高稀土含量掺杂磁光玻璃的析晶动力学特性的研究报道甚少. 因而, 本文制备了高稀土含量的磁光玻璃, 研究其析晶动力学和玻璃转变动力学, 并分析了基础玻璃的相转变动力学机制, 可有效避免磁光玻璃制备过程中的析晶行为.

1 实验部分

1.1 样品制备

首先按照配方, 以分析纯的氧化铽(Tb₄O₇, 北京泛德辰科技公司, 纯度为 99.99%, 下同)、氧化镝(Dy₂O₃, 北京泛德辰科技公司, 99.99%)、硼酸

(H₃BO₃, 俄罗斯进口, 99.95%)、石英(SiO₂, 北京化学试剂厂, 99.95%)、氢氧化铝(Al(OH)₃, 北京化学试剂厂, 99.95%)等为原料, 如表 1 所示. 精确称量各种原料并均匀混合、预处理后, 在 1 250 ℃ 下将配合料加入铂金坩锅中高温熔制 3 h, 同时搅拌玻璃液, 玻璃液充分澄清均化并达到成形所需的粘度时, 将玻璃液取出并浇注在预热好的铸铁模具上, 待其稍有凝固, 将其放入退火炉中于 650 ℃ ~ 720 ℃ 保温 2 h, 以 7.5 ~ 8.5 ℃/h 的速率降温至 200 ℃, 闭电使其自然冷却至室温, 获得应力较小的磁光玻璃. 冷却后, 加工成各种所需形状, 进行测试.

表 1 磁光玻璃的组成

序号	玻璃组成					
	Tb ₂ O ₃ /mol%	Dy ₂ O ₃ /mol%	Al ₂ O ₃ /mol%	B ₂ O ₃ /mol%	SiO ₂ /mol%	Sb ₂ O ₃ /wt%
1 #	15	5	24	29	27	0.5
2 #	20	5	22	27	26	0.5
3 #	22	5	20	28	25	0.5
4 #	30	5	20	22	23	0.5

1.2 测试与表征

用德国耐驰公司的 (NETZSCH STA449F3) 差示扫描量热分析仪 (differential scanning calorimetric, DSC) 进行测试, 分析不同升温速率下样品的析晶峰温度变化. 测试条件: 升温速率为 10、20、30 K/min, N₂ 气氛, 最高温度为 1 200 ℃, 用析晶峰温度与升温速率的关系确定玻璃析晶动力学参数; 用 D/max 2200PC 型 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 仪进行物相分析, 衍射条件为 CuKα 辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 4 mA, 步长为 0.02°, 扫描速度为 6°/min, 扫描范围为 10° ~ 70°; 对热处理前后的试样进行膨胀和密度测定, 确定析晶前后玻璃膨胀系数和密度的变化情况.

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图 1 为 3 # 玻璃在不同升温速率下的 DSC 曲线. 根据图 1 中升温速率 10 K/min 时所作的 DSC 曲线, 确定基础玻璃转变温度为 721.4 ℃, 在 846.8 ℃ 和 898.6 ℃ 具有明显放热峰. 通过对 3 #

试样在 846.8℃和 898.6℃下进行保温 3 h,确定基础玻璃析出晶体的种类.

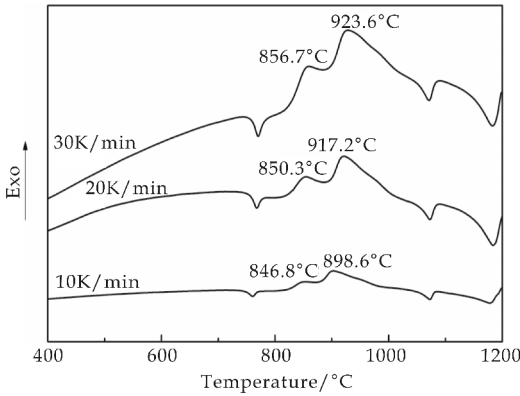


图 1 不同升温速率下磁光玻璃的 DSC 曲线

2.2 XRD 分析

图 2 为样品在 846.8℃和 898.6℃下保温 3 h 后的 X 射线衍射图谱. 由图 2 可以看出, 样品在 846.8℃热处理后, 仅有少量晶体析出, 经过与标准卡片 (PDF# 18-0067, ICDD) 对比, 确定少量晶体为 $\text{Al}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_4$; 当热处理温度升高至 898.6℃时, 有大量晶体析出, 经过与标准卡片 (PDF# 24-1272, ICDD) 对比, 确定析出晶体为 TbBO_3 .

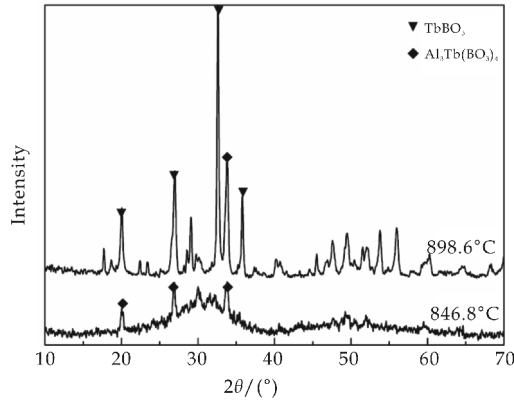


图 2 不同热处理制度下制备的磁光玻璃 XRD 谱

2.3 红外吸收光谱分析

图 3 为热处理后磁光玻璃的 FT-IR 图谱(a)及其局部放大图(b). 其中, 3 350~3 450 cm^{-1} 范围内的吸收峰为 OH—的伸缩振动, 说明有水进入测试试样中, 一方面为磁光玻璃制备过程中, 有水进入, 另一方面有可能为测试过程中空气的水分. 1 200~1 400 cm^{-1} 范围内的吸收峰为 $[\text{BO}_3]$ 单元中 O—B—O 键的反对称伸缩振动吸收, 其吸收峰的强度最大, 说明磁光玻璃试样的结构以 $[\text{BO}_3]$ 为主. 此外, 由于 1 200~1 400 cm^{-1} 范围的振动峰强度大 900~1 100 cm^{-1} 的, 说明 ABST 磁光玻璃中的 $[\text{BO}_3]$ 浓度大于 $[\text{BO}_4]$, 也进一步说明了改玻璃

体系以 $[\text{BO}_3]$ 为主. 520~560 cm^{-1} 为 Si—O 键的振动峰, 进一步说明了玻璃网络中有 $[\text{SiO}_4]$.

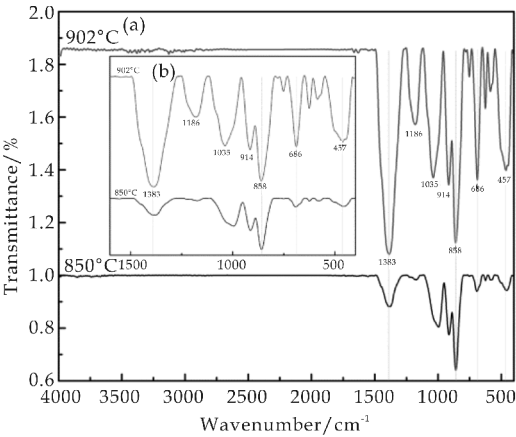


图 3 ABST 磁光玻璃的 FT-IR 图谱(a)及其局部放大图(b)

2.4 析晶动力学

在非等温转变中, DSC 曲线上玻璃的析晶放热峰温度 T_p 受 DSC 升温速率 α 影响. 当升温速率较慢时, 玻璃向晶相转变孕育时间充分, 析晶放热峰温度 T_p 较低, 瞬时转变速率小, 析晶转变峰较平缓; 当升温速率较快时, 玻璃析晶相变滞后, 析晶放热峰温度 T_p 提高, 瞬时转变速率大, 析晶放热峰尖锐^[18-21]. 通常情况下, 容易形成玻璃的物质, 所制备的玻璃稳定性较好; 难以形成玻璃的物质, 所制备的玻璃稳定性较差. 通过研究玻璃的析晶活化能及晶化指数等析晶动力学参数, 就可以判别玻璃的稳定性及晶化速率. 根据析晶放热的以上特性以及 JMA 方程, 就可以利用差热分析方法研究玻璃析晶动力学及计算出玻璃析晶动力学参数^[21-28].

在非等温条件下^[20-23], 固态相变反应动力学方程为:

$$\frac{dx}{dt} = K(1 - x)^n \tag{1}$$

式(1)中: n 为反应级数, 即晶体生长指数; x 为相转变分数; K 为析晶动力学参数.

Kissinger 证明 K 服从 Arrhenius 关系^[20,21]:

$$K = K_0 \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \tag{2}$$

式(2)中: K_0 为有效频率因子; E 为析晶活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度.

玻璃晶化动力学, 可用 Kissinger^[23] 方程表示为:

$$\ln\left[\frac{T_p^2}{\alpha}\right] = \frac{E}{RT_p} + \ln\left[\frac{E}{R}\right] - \ln K_0 \tag{3}$$

式(3)中: T_p 为 DSC 曲线析晶峰温度; α 为升

温速率。

磁光玻璃 3 # 试样在不同升温速率下的 DSC 曲线析晶峰 T_p 值见图 1 所示。通过 $\ln(T_p^2/\alpha)$ 对 $1/T_p$ 对作图, 可得一条斜率为 E/R 的直线, 根据斜率求得 E 、 K_0 以及 K 。图 4 为磁光玻璃试样的 $\ln(T_p^2/\alpha)-1/T_p$ 关系图。

在对基础玻璃进行晶化处理时, 玻璃态向晶态转化需要一定的活化能, 以克服结构单元重排的势垒。势垒越高, 所需的析晶活化能越大, 即玻璃的析晶能力就越小; 势垒越低, 所需的析晶活化能越小, 即玻璃析晶能力越大。因此, 析晶活化能在一定程度上反映了玻璃析晶能力的大小^[18-21]。

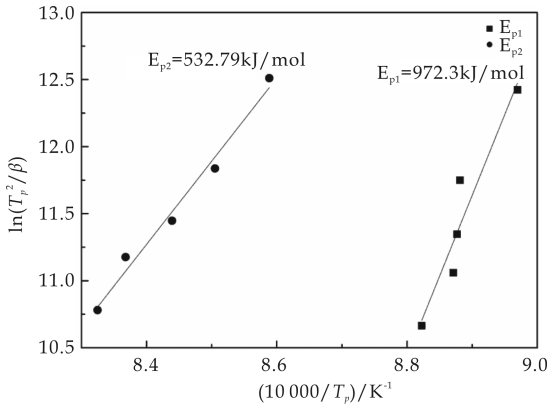


图 4 磁光玻璃的 $\ln(T_p^2/\beta)-10\,000/T_p$ 关系

由图 4 求得: 磁光玻璃中析出晶体的活化能分别为: $E_{p1}=972.30\text{ kJ/mol}$, $E_{p2}=532.79\text{ kJ/mol}$ 。由于 $E_{p2}<E_{p1}$, 因此, 磁光玻璃析出晶体 TbBO_3 的能力更大。在析晶活化能 E 已知的条件下, 晶体生长指数 n 可以通过 Augis-Bennett 方程^[29]获得:

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \times \frac{RT_p}{E} \tag{4}$$

式(4)中: ΔT 为 DSC 析晶放热峰半高宽时的温度。

根据固态相变理论^[22,23], 当 $n=4$ 时, 所产生晶体为体积成核, 三维空间生长; $n=3$ 时, 所产生晶体为体积成核, 二维空间生长; $n=2$ 时, 所产生晶体为体积成核, 一维空间生长; $n=1$ 时, 所产生晶体为表面成核, 析晶从试样表面一维空间生长。表 2 为磁光玻璃中析出的晶体在不同升温速率下的平均晶体生长指数, 即析晶指数。

表 2 不同升温速率下磁光玻璃的析晶指数

Crystallization index	Heating rate/(K · min ⁻¹)					Average Value
	5	10	15	20	30	
n_1	0.5	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5
n_2	0.9	0.8	0.7	0.8	0.7	0.8

由表 2 可以看出, 几个试样的晶体生长指数均小于 1, 表明该系统磁光玻璃中产生的晶体为表面

成核, 析晶从试样表面一维空间生长。

2.5 转变动力学

研究玻璃转变过程的一个主要问题是玻璃转变动力学, 可以通过玻璃转变温度和热弛豫活化能 E_g (结构松弛过程) 来研究。Moynihan 首先提出用玻璃转变动力学和结构松弛的理论计算 E_g ; 还有研究者从升温速率方面对其进行探讨。N. Mehta 等指出, 由 Kissinger 方程计算的活化能与 Moynihan 方程一致, 说明玻璃转变温度附近的相转化与晶化温度附近的转变相似^[25-30]。

根据 Kissinger 方程, 玻璃相转变动力学方程可以表示为:

$$\ln\left[\frac{T_g^2}{\alpha}\right] = \frac{E_g}{RT_g} + C \tag{5}$$

式(5)中: T_g 为玻璃相转变温度; C 为常数。

由 3 # 玻璃试样的 DSC 曲线得到不同升温速率下的玻璃转变温度 T_g , 升温速率为 10 K/min、20 K/min、30 K/min 时, 其 T_g 分别为 993.85 K、1 011.45 K、1 016.15 K。通过 $\ln(T_g^2/\alpha)$ 对 $1/T_g$ 作图, 可得一条斜率为 E_g/R 的直线, 根据斜率求得 E_g 。图 5 为磁光玻璃的 $\ln(T_g^2/\alpha)-1000/T_g$ 曲线。

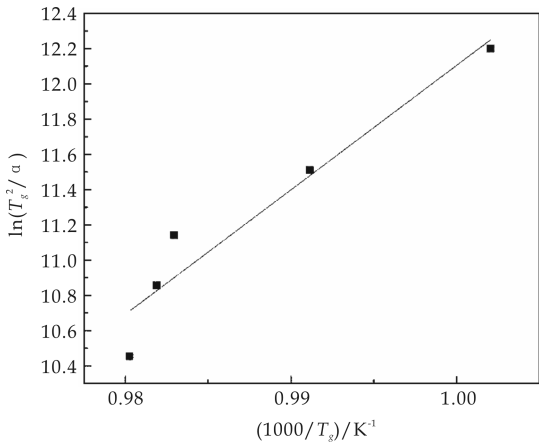


图 5 磁光玻璃的 $\ln(T_g^2/\alpha)-1000/T_g$ 曲线

由图 5 可知, 磁光玻璃的相转变活化能 $E_g=413.22\text{ kJ/mol}$ 。该值比文献[9]中的值要低, 这说明向基础玻璃中加入稀土离子后, 由于稀土离子容易积聚, 使试样黏度降低, 玻璃相向平衡方向移动比较容易进行, 容易产生结晶相。

2.6 析晶前后物理性能测试

图 6 为不同稀土离子掺量的磁光玻璃析晶前后的密度图。由图 6 可知, 析晶前, 随着 Tb_2O_3 的摩尔百分比从 15% 增加到 30% 时, 玻璃的密度也从 3.8 g/cm^3 增加到了 5.0 g/cm^3 , 且随着稀土离子浓度的增加, 密度的增加速率逐渐增大; 析晶后, 随着稀土离子浓度从 15% 到 30% 的增长, 玻璃的密度也从 4.0 g/cm^3 增加到了 5.1 g/cm^3 , 且增加

趋势与析晶前一致. 这说明由于磁光玻璃的析晶, 析出的晶体与玻璃基体中的游离氧结合, 生成稳定的 TbBO_3 晶体. 玻璃析晶是玻璃从一个杂乱的非晶态转变成晶态, 由于非晶态是不定性态, 在析晶过程中会伴随着一定的体积收缩. 因此, 玻璃析晶后, 密度会有少量的增加. 经分析, 稀土离子浓度为 30% 时, 析晶后密度的增长率为 2%.

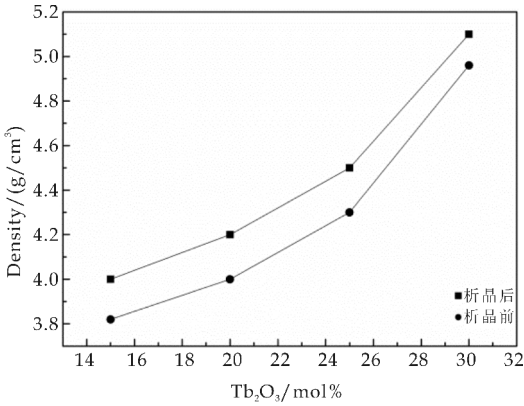


图 6 析晶前后磁光玻璃的密度

图 7 为不同稀土离子掺量的磁光玻璃析晶前后的膨胀系数变化图. 由图 7 可知, 析晶前, 随着稀土掺量从 15% 增加到 30% 时, ABS 玻璃膨胀系数从 $39.8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 逐渐减小到 $29.6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 且当稀土离子浓度增加到 25% 时, 膨胀系数减小幅度增大; 析晶后, 其膨胀系数与析晶前对比, 整体有所增大, 且随着 Tb_2O_3 浓度从 15% 增加到 30%, 膨胀系数的增量也从 $2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 增加到了 $9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$. 这是由于晶化程度较高, 其膨胀系数主要由析出的晶相决定, TbBO_3 的膨胀系数比基体玻璃的膨胀系数大, 随着稀土离子浓度的增加, 析出的 TbBO_3 晶相也越来越多, 因此, 析晶后玻璃基体的膨胀系数增量也随着稀土离子浓度的增加而变大.

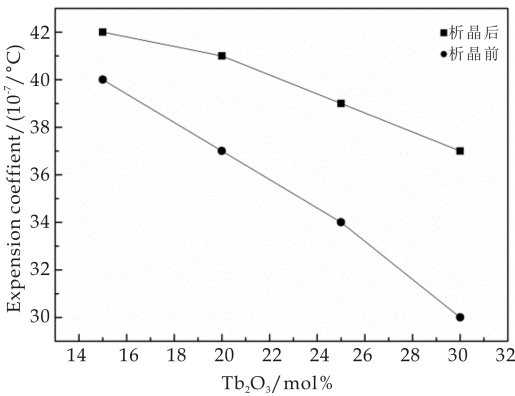


图 7 析晶前后磁光玻璃的膨胀系数

2.7 扫描电子显微镜分析

图 8 是磁光玻璃析晶前后的扫描电子显微镜图. 其中, 图 8(a) 和 (b) 是在热处理前的样品形态,

可以看出一个断裂的玻璃表面; 图 8(c) 和 (d) 是热处理后的形态, 可以清晰地看出晶粒边界和结晶特性, 晶体和玻璃之间的裂纹可能是由于两者之间的膨胀系数不同造成的. 根据参考文献知其为斜方晶系^[31], 且结晶度较高. 此结果与 XRD 测试结果相一致.

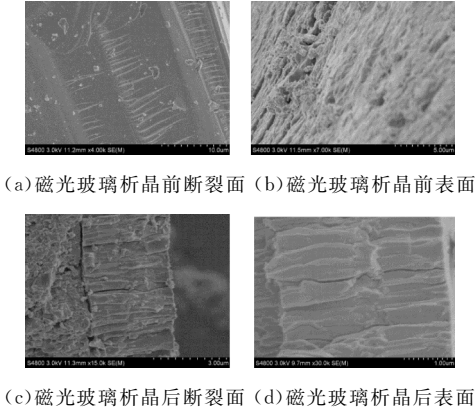


图 8 磁光玻璃析晶前和析晶后的扫描电镜图

3 结论

(1) 利用高温熔融冷却工艺制备的磁光玻璃, 在 DSC 测试下得到析晶峰温度为 846.8°C 和 898.6°C , 热处理得到目标晶体, 通过对目标晶体进行 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜分析确定析出的晶体分别为少量 $\text{Al}_3\text{Tb}(\text{BO}_3)_4$ 和 TbBO_3 ; 计算得, 晶体的析晶活化能分别为 972.30 kJ/mol 和 532.79 kJ/mol , 由此可知, 磁光玻璃热处理时更容易析出 TbBO_3 晶体; 根据 Augis-Bennett 方程, 计算得知析出晶体的生长指数分别为 0.5 和 0.8, 表明该系统磁光玻璃中产生的晶体为表面成核, 析晶从试样表面一维空间生长, 析晶过程是由扩散过程控制的.

(2) 磁光玻璃的相转变活化能 $E_g = 413.22 \text{ kJ/mol}$. 这说明向 ABS 基础玻璃中加入稀土离子后, 由于稀土离子容易积聚, 使试样黏度降低, 玻璃相向平衡方向移动比较容易进行, 容易产生结晶相, 随着保温时间的增长, 析出的 TbBO_3 明显增多; 析晶后基体玻璃的密度和膨胀系数都有所增大, 这是由于本实验晶化程度较高, TbBO_3 的密度和膨胀系数都比基体玻璃的大造成的.

参考文献

[1] 徐时清, 杨中民, 戴世勋, 等. Tb^{3+} 掺杂 Faraday 磁光玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(4): 376-381.
[2] Tanaka K, Fujita K, Soga N, et al. Faraday effect of sodium borate glasses containing divalent europium ions[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82(2): 840-844.

- [3] V I Savinkov, V N Sigaev, N V Golubev, et al. Borogermanate glasses with a high terbium oxide content[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010 (356): 1 655-1 659.
- [4] Guojun Gao, Anja Winterstein Beckmann, Oleksii Surzhenko, et al. Faraday rotation and photoluminescence in heavily Tb³⁺-doped GeO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Ga₂O₃ glasses for fiber-integrated magneto-optics[J]. Scientific Reports, 2015(5): 1-6.
- [5] 刘盼, 殷海荣, 张红林, 等. 高 Tb³⁺ 离子含量磁光玻璃的 Faraday 效应及发光性能[J]. 发光学报, 2015, 36(3): 293-298.
- [6] Tomokatsu Hayakawa, Masayuki Nogami, N Nishi, et al. Faraday rotation effect of highly Tb₂O₃/Dy₂O₃-Concentrated B₂O₃-Ga₂O₃-SiO₂-P₂O₅ glasses[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14: 3 223-3 225.
- [7] Hirofumi Akamatsu, Koji Fujita, Yuko Nakatsuka, et al. Magneto-optical properties of Eu²⁺ containing aluminoborosilicate glasses with ferromagnetic interactions[J]. Optical Materials, 2013, 35(11): 1 997-2 000.
- [8] 章春香, 殷海荣, 刘立营, 等. 钽铝硼硅酸盐磁光玻璃形成性能及热稳定性研究[J]. 材料导报, 2008, 22(11): 132-135.
- [9] 李忠秀, 徐铁峰, 沈祥, 等. Dy³⁺ 掺杂 Ge-Ga-Sb-S-CsI 硫卤玻璃的热学特性及析晶动力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(2): 458-463.
- [10] Atul D Sontakke, K Annapurna. Study on Tb³⁺ containing high silica and low silica calcium aluminate glasses: Impact of optical basicity[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2012(94): 180-185.
- [11] S W Yung, H Y Chiang, Y S Lai, et al. Thermal, optical and structural properties of Tb doped zinc aluminum phosphate glasses[J]. Ceramics International, 2015(41): 877-888.
- [12] Yi Mu Lee, S M Hsu, S W Yung, et al. Structural characterizations and optical properties of new Li-Sr-Nb-phosphate glasses[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014 (144): 235-241.
- [13] Huilin Luo, Xiaolin Hu, Weizhen Liu, et al. Compositional dependence of properties of Gd₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses with high Gd₂O₃ concentration[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014(389): 86-92.
- [14] 陆春华, 倪亚茹, 高树军, 等. 稀土掺杂硼铝硅酸盐玻璃的析晶特性及其微观结构[J]. 光学技术, 2006, 32(6): 806-809.
- [15] 付振晓, 张其土, 许仲梓. 钕铝硼硅酸盐玻璃的析晶[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(2): 196-199.
- [16] Cunming Liu, Gao Tang, Lan Luo, et al. Effect of CsI addition on the thermal properties, crystallization kinetics and short-wavelength absorption edges of GeSe₂-Ga₂Se₃ glasses[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474 (1): 468-472.
- [17] 张焱, 陆春华, 倪亚茹, 等. 不同 Pr₂O₃ 含量硼铝硅酸盐玻璃析晶性能研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(5): 578-583.
- [18] 胡丽丽, 姜中宏. 玻璃析晶难的一种新判据[J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(4): 315-321.
- [19] A Hrubý. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA[J]. Czechoslovak Journal of Physics, 1972, 22 (11): 1 187-1 193.
- [20] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Anal. Chem, 1957, 29(11): 1 702-1 706.
- [21] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1970, 2(3): 301-324.
- [22] 熊德华, 程金树. R₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃析晶动力学研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(22): 40-43.
- [23] 肖卓豪, 陈媛媛, 卢安贤. 含锆硅酸盐玻璃陶瓷的析晶行为与显微结构[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(4): 87-91.
- [24] Tiernan M J, And P A B, Parkes G M B. New approach to the investigation of mechanisms and apparent activation energies for the reduction of metal oxides using constant reaction rate temperature-programmed reduction [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2016, 103(2): 338-345.
- [25] Augis J A, Bennett J E. Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the kissinger method[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1978, 13(2): 283-292.
- [26] Vázquez J, López Alemany P L, Villares P, et al. Evaluation of the glass forming ability of some alloys in the Sb-As-Se system by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2003, 354 (1-2): 153-158.
- [27] 殷海荣, 吕承珍, 李慧, 等. 含磷零膨胀 LAS 透明微晶玻璃的相转变动力学研究[J]. 功能材料, 2009, 40(1): 1-7.
- [28] Hill R G, O'Donnell M D, Law R V, et al. The early stages of nucleation and crystallisation of an apatite glass-ceramic: Evidence for nano-scale crystallisation[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356 (52): 2 935-2 941.
- [29] Augis J A, Bennett J E. Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the kissinger method[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1978, 13(2): 283-292.
- [30] Kochubei A N, Kondratiev Y. Fractional kinetic hierarchies and intermittency[J]. Kinetic & Related Models, 2017, 10(3): 725-740.
- [31] 王林生, 文小强, 周健, 等. (La, Ce, Tb)BO₃ 的合成及光谱性质[J]. 发光学报, 2009, 30(6): 763-767.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0044-05

利用介孔氧化硅 SBA-15 浸渍吸附合成硅铁红色料

何选盟, 李童心, 徐 艳, 刘亚芹, 牛利军, 刘 辉, 王 芬

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 P123 为表面活性剂,采用水热法合成了高度有序介孔二氧化硅 SBA-15,然后通过浸渍吸附硝酸铁溶液并 600 ℃煅烧的方法合成了介孔氧化硅负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的硅铁红色料.利用 XRD、TEM、比表面仪等分析方法对样品的晶体结构、微观结构、比表面积和孔径等进行表征.结果表明:水热法合成的介孔二氧化硅具有二维六方结构,其比表面积为 $609.318\ 6\ \text{m}^2/\text{g}$,平均孔径为 5.43 nm.合成过程中水热温度的升高会影响模板剂 P123 的溶解性,致使介孔氧化硅的比表面积减少,孔径增大.负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后介孔氧化硅 N_2 吸附量明显降低,孔体积减小,但孔径尺寸未发生变化,证实了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进入了介孔氧化硅的孔道.由于介孔孔道的限制,合成的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒为纳米级,所以硅铁红色料呈现较好的红褐色.

关键词:介孔二氧化硅;浸渍吸附法;硅铁红色料
中图分类号:TB321 **文献标志码:**A

The synthesis of hematite-silica red pigments through mesoporous silica SBA-15 impregnated and adsorbed method

HE Xuan-meng, LI Tong-xin, XU Yan, LIU Ya-qin, NIU Li-jun, LIU Hui, WANG Fen
(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The highly ordered mesoporous silica SBA-15 was synthesized by hydrothermal method, using P123 as surfactant agent. The hematite-silica red pigment of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ loaded mesoporous silica was synthesized through mesoporous silica impregnated and adsorbed in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution, then calcined at 600 ℃. The crystals structure, microstructure, specific surface area and pore size distribution of samples were characterized by XRD, TEM and BET. The results show that the mesoporous silica with hexagonally ordered pore array structure was synthesized by hydrothermal method. Its specific surface area was $609.318\ 6\ \text{m}^2/\text{g}$ and its average pore size 5.43 nm. In synthesis process, the dissolubility of the template agent P123 was influenced by hydrothermal temperature, leading to the specific surface area of the mesoporous silica decrease and pore size increase. The N_2 absorption quantity and pore volume of the mesoporous silica obviously decrease after loading $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, yet its pore size have

* 收稿日期:2017-04-20
基金项目:国家自然科学基金项目(51272147)
作者简介:何选盟(1981—),男,陕西武功人,讲师,在读博士研究生,研究方向:传统陶瓷材料

no change. The fact confirm that $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ enter into mesoporous canal of the mesoporous silica. Since the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chromophore were restricted in mesoporous canal, the particles size of the synthesized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is nanometer, and the hematite-silica red pigments present good red-dish-brown.

Key words: mesoporous silica; impregnated and adsorbed method; hematite-silica red pigments

0 引言

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以其鲜艳的色调,作为一种传统红色色料一直沿用至今,被广泛应用于油画、彩绘、塑料、陶瓷和染料等领域^[1-3]. 但是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 色料高温时会存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的转化,影响着色稳定性,限制了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 色料高温使用^[4]. 20 世纪末,人们发现采用二氧化硅晶体包裹的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 能够减少 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的转化,并且保护发色基团 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与其他物质反应(如陶瓷釉料中的玻璃相),呈现出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 原有的红褐色,因此出现了更加稳定的硅铁红色料取代部分 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 色料的应用. 传统合成硅铁红色料是通过固相法^[5,6] 制备,是将二氧化硅微粉与氧化铁粉按照一定配比混合经高温煅烧而成. 这种制备方法工艺简单,但合成的硅铁红色料包裹率低,发色基团 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒大,发色效果受到限制. 因此,控制发色基团 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 对于提高硅铁红色料的包裹率和发色效果具有重要的意义.

介孔二氧化硅 SBA-15 由于其有序的介孔结构和大孔容特点,作为硬模板剂,在合成纳米材料或二氧化硅复合材料方面被广泛研究. Zhu K 等^[7,8] 利用氨基功能化的 SBA-15 合成了有序的 Cr_2O_3 、 WO_3 等纳米线阵列材料; Huang M H 等^[9] 在 SBA-15 介孔氧化硅的前驱体溶液中加入 AgNO_3 合成了含 AgNO_3 的分子筛,再通过高温煅烧使 AgNO_3 分解,并将无机成分去除,制备出了直径在 5~6 nm 的 Ag 纳米线; Han Y^[10] 也采用了类似的方法,利用 SBA-15 的介孔结构合成出了 Pt、Ag、Au 的纳米线; Jelle 等^[11] 利用有序介孔二氧化硅浸渍吸附合成了 NiO/SiO_2 和 Ni/SiO_2 复合催化材料,并且证实了 NiO 进入了二氧化硅介孔内. 由于介孔孔道尺寸在纳米级,可以作为“纳米微反应器”^[12,13] 限制孔道内材料的生长,因此介孔氧化硅在合成纳米复合材料方面具有广阔的前景. 本文采用水热法合成有序介孔二氧化硅 SBA-15,研究了水热温度对其孔结构的影响. 通过浸渍吸附

硝酸铁溶液,并进行高温煅烧制备出了介孔二氧化硅 SBA-15 负载 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的硅铁红色料.

1 实验部分

1.1 介孔二氧化硅 SBA-15 的制备

称取 2 g P123 溶解于 60 mL 2 M 的盐酸溶液中,在 35 °C 水浴中快速搅拌 3 h 得到透明溶液,然后向溶液中加入 4.8 mL TEOS,并继续搅拌反应 24 h. 将所得混合溶液移至聚四氟乙烯水热釜中,在不设定度(100 °C、110 °C、120 °C、130 °C、140 °C)的烘箱中水热反应 24 h 后自然冷却至室温,经离心洗涤,60 °C 真空干燥箱中干燥后得到白色粉末. 最后,将所得到的白色粉末置于马弗炉中 550 °C 煅烧 6 h 除去表面活性剂 P123,得到最终产物介孔二氧化硅 SBA-15.

1.2 硅铁红色料的制备

称取 1 g 上述方法制得的介孔 SBA-15 置于圆底烧瓶中,加入 100 mL 去离子水,在冷凝回流装置中水煮 3 h,离心分离得到活化的介孔 SBA-15. 然后将活化的介孔 SBA-15 分散于 6 mL 2 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液超声分散 30 min 后,将混合溶液放入 60 °C 真空干燥箱中干燥. 重复上述实验反复浸渍三次后,用去离子水洗涤并干燥得到粉体,最后,在马弗炉中 600 °C 煅烧 2 h,得到硅铁红色料.

1.3 分析表征

采用日本理学 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行了表征;采用美国 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜表征材料的微观形貌;采用美国麦克 ASAP2460 型比表面仪对样品进行 N_2 气吸附脱附测试,通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 计算材料的表面积,通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 计算材料的孔分布.

2 结果与讨论

图 1(a) 为合成的介孔二氧化硅 SBA-15 的透射电镜照片. 从图 1(a) 可以清晰地看出,介孔二氧化硅具有均匀的线性介孔孔道,孔道结构规则,大

小均一。通过透射电镜的衍射条纹(图 1(b))可计算出孔道中心距为 7.563 nm。从图 1(c)的介孔孔道截面透射图可以看出,合成的 SBA-15 介孔二氧化硅孔道呈现有序的蜂窝状结构,样品的介孔结构归属于二维六方结构($P6mm$),是典型的 SBA-15 类介孔氧化硅特征。图 1(d)为合成介孔二氧化硅 SBA-15 的 XRD 图谱。图 1(d)显示出非晶二氧化硅的特征峰,说明合成的介孔二氧化硅 SBA-15 是由非晶的无定型二氧化硅组装而成。

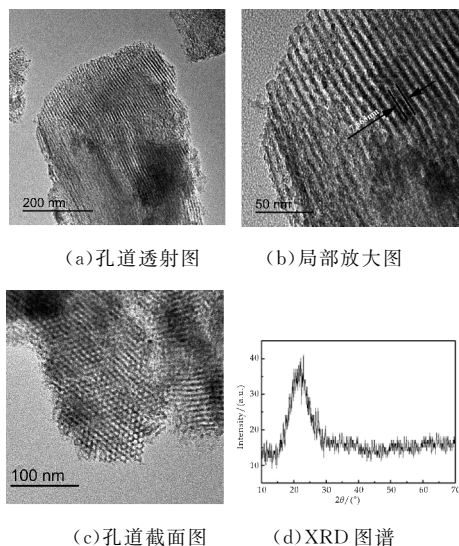


图 1 介孔二氧化硅 SBA-15 的 TEM 照片和 XRD 图谱

图 2 为不同水热温度合成的介孔氧化硅的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布图。从图 2(a)可以看出,所有样品的等温吸附脱附曲线在一定 P/P_0 压力范围内都具有 H1 型滞后环,是典型的介孔材料所特有的 IV 型等吸附脱附曲线。随着水热温度的升高,合成样品的孔径逐渐增大,平均孔径从 5.43 nm 增加到 9.39 nm, BET 比表面积从 $609.3186 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $392.0007 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时随着水热温度的升高,发生毛细孔凝聚的相对压力(P/P_0)逐渐向高压段移动,说明介孔的孔径在逐渐增加,这与文献报道的结论相一致^[14,15],也在介孔二氧化硅孔径分布图(2(b))中得到证实。

造成这一现象的原因是:水热温度的变化影响了模板剂的溶解性,从而影响合成介孔二氧化硅 SBA-15 的孔径。在三嵌段表面活性剂 P123 中 PPO 嵌段是憎水性的,PEO 嵌段是亲水性的。在介孔氧化硅合成过程中,憎水性的 PPO 嵌段形成柱状结构,亲水的 PEO 嵌段围绕其周围作为软模板。较高的水热温度可以使嵌段共聚物分子变得更加疏水,从而导致孔径的增大。

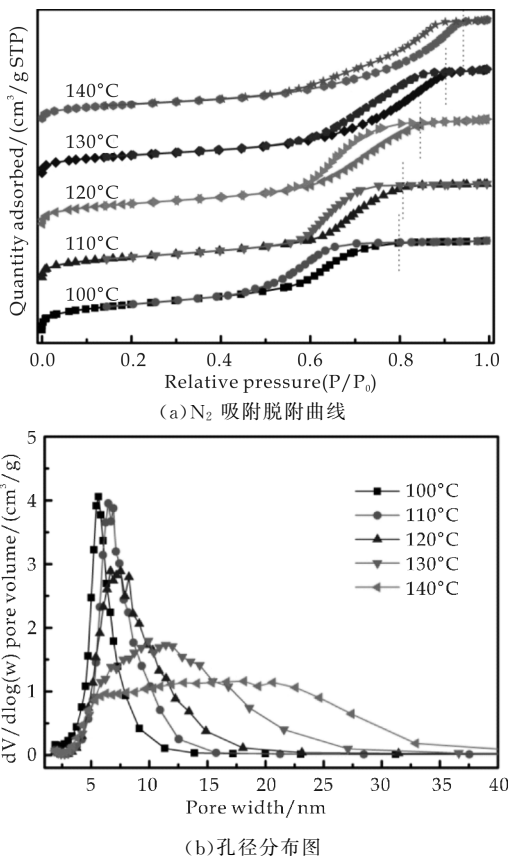
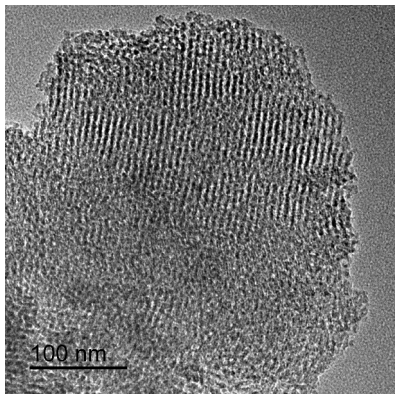


图 2 不同水热温度合成的介孔二氧化硅 SBA-15 的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布图

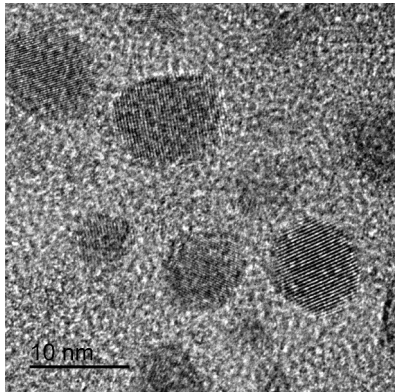
图 3 为 100°C 水热条件下合成的介孔二氧化硅 SBA-15 负载氧化铁的 TEM 照片。从图 3 可以看出,介孔二氧化硅 SBA-15 的介孔孔道未被破坏。这是因为介孔二氧化硅浸渍吸附硝酸铁溶液后,由于毛细管作用力,使得硝酸铁溶液残留在 SBA-15 的介孔孔道内,通过干燥煅烧处理后硝酸铁转化为氧化铁保存在介孔孔道,因此生成的 Fe_2O_3 由于孔道限制而颗粒细小,从而介孔二氧化硅 SBA-15 的孔道未被破坏。在介孔二氧化硅 SBA-15 负载氧化铁的 TEM 的高倍照片(图 3(b))中可以看出纳米级 Fe_2O_3 存在。根据图中 Fe_2O_3 的晶格条纹可以计算出晶面间距为 0.185 nm,对应于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的(024)晶面。

图 4 为介孔二氧化硅 SBA-15 和介孔氧化硅负载 Fe_2O_3 的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布图。从图 4 可以看出,负载 Fe_2O_3 后的样品的 N_2 吸附量明显降低,样品的 BET 比表面积从 $609.3186 \text{ m}^2/\text{g}$ 降低到 $509.1602 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积从 $0.7945 \text{ cm}^3/\text{g}$ 降低到 $0.3963 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。从图 4(b)样品的孔径分布图也可以看出,样品的孔径大小没有变化,但孔体积明显降低。这说明纳米级的 Fe_2O_3 填充了二氧化硅的介孔孔道,导致介孔氧化硅的孔体积减

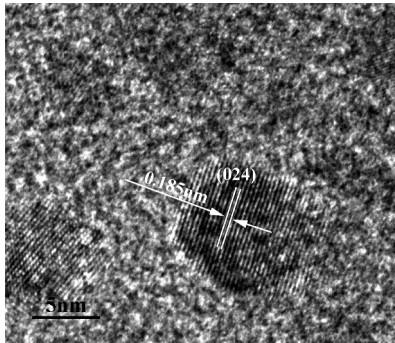
小,但未改变介孔氧化硅的孔径大小,进一步证实了 Fe_2O_3 进入了介孔孔道.



(a)20 万倍

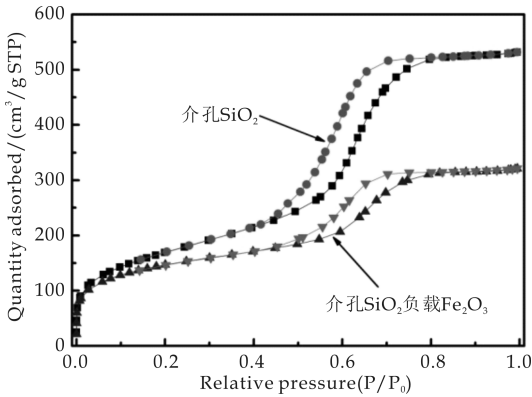


(b)30 万倍

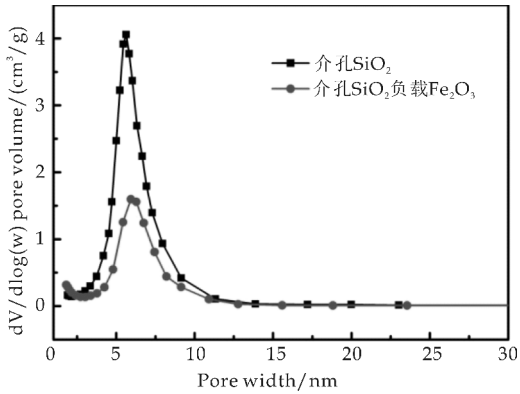


(c)局部放大

图 3 介孔二氧化硅 SBA-15 负载 Fe_2O_3 的 TEM 照片



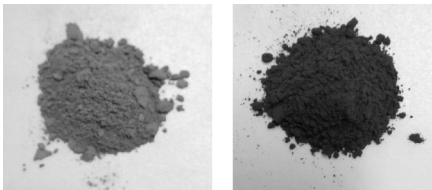
(a) N_2 吸附脱附曲线



(b) 孔径分布图

图 4 介孔二氧化硅 SBA-15 和介孔氧化硅负载 Fe_2O_3 的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布图

图 5 为介孔二氧化硅 SBA-15 浸渍吸附硝酸铁溶液干燥后的照片和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的照片. 介孔二氧化硅浸渍吸附硝酸铁溶液干燥后粉体颜色有白色变为橙红色,经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后变为红褐色,与商业 Fe_2O_3 色料的颜色一致. 煅烧前铁主要以铁盐或氢氧化铁的形成存在于介孔孔道内,所以粉体颜色较浅,呈现橙红色. $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后,铁盐和氢氧化铁转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,所以粉体呈现出红褐色. 由于介孔二氧化硅 SBA-15 介孔孔道的限制, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被控制在纳米级,所以作为色料具有良好的呈色性能.



(a) 煅烧前

(b) 煅烧后

图 5 介孔二氧化硅 SBA-15 负载 Fe_2O_3 煅烧前后样品的彩色照片

3 结论

(1)以 P123 为表面活性剂,采用水热法合成了有序介孔二氧化硅 SBA-15. 通过研究发现水热合成温度对介孔二氧化硅 SBA-15 的孔结构的变化影响很大,随着水热温度的升高,材料的比表面积降低,孔径逐渐增大.

(2)通过浸渍吸附铁盐溶液合成了介孔二氧化硅 SBA-15 负载 Fe_2O_3 的硅铁红色料. 负载 Fe_2O_3 以后的介孔氧化硅孔径大小未发生变化,但孔体积明显降低,进一步证实了 Fe_2O_3 进入了二氧化硅的介孔孔道. 由于孔道的限制,合成的 Fe_2O_3 颗粒为纳米级,硅铁红色料呈现较好的红褐色.

参考文献

[1] E Iriarte, A Foyo, M A Sánchez, et al. The origin and geochemical characterization of red ochres from the tito bustillo and monte castillo caves (Northern Spain)[J]. Archaeometry, 2009, 51(2): 231-251.

[2] Popelka Filcoff R S, Robertson J D, Glascock M D, et al. Trace element characterization of ochre from geological sources[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2007, 272: 17-27.

[3] Clark R J H, Curri M L. The identification by raman microscopy and X-ray diffraction of Iron oxide pigments and of the red pigments found on italian pottery fragments [J]. Journal of Molecular Structure, 1998, 440: 105-111.

[4] Opuchovic O, Kareiva A. Historical hematite pigment; Synthesis by an aqueous sol-gel method, characterization and application for the colouration of ceramic glazes[J]. Ceramics International, 2015, 41: 4 504-4 513.

[5] 范文禄, 秦 威. 硅铁红色料的生产及工艺控制[J]. 佛山陶瓷, 2006, 16(8): 15-16.

[6] 田 高, 俞康泰. 包裹色料的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25(2): 20-23.

[7] Zhu K, He H, Xie S, et al. Crystalline WO₃ nanowires synthesized by templating method[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 377: 317-321.

[8] Zhu K, Yue B, Zhou W, et al. Preparation of three-dimensional chromium oxide porous single crystals templated by

SBA-15[J]. Chemical Communications, 2003, 1: 98-99.

[9] Huang M H, Choudrey A, Yang P. Ag nanowire formation within mesoporous silica[J]. Chemical Communications, 2000, 36: 1 063-1 064.

[10] Han Y J, Ji M K, Stucky G D. Cheminform abstract: Preparation of noble metal nanowires using hexagonal mesoporous silica SBA-15 [J]. Cheminform, 2000, 12: 2 068-2 069.

[11] Jelle R A Sietsma, Joannes D Meeldijk, Marjan Versluijs Helder, et al. Ordered mesoporous silica to study the preparation of Ni/SiO₂ ex nitrate catalysts: Impregnation, drying and thermal treatments[J]. Chem. Mater., 2008, 20: 2 921-2 931.

[12] 李亚丹, 王玉军, 张卫东, 等. 膜分散微反应器沉淀法制备高孔容 SiO₂ 材料[J]. 化工学报, 2013, 64(6): 2 276-2 284.

[13] 肖尚友, 杨昊书, 李倩倩, 等. 基于 MCM-41 微反应器的微波辅助合成新方法研究[J]. 有机化学, 2011, 31(5): 690-694.

[14] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279: 548-552.

[15] And M K, Jaroniec M, Kochang H, et al. Characterization of the porous structure of SBA-15[J]. Biomed Research International, 2000, 12(7): 945-953.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 26 页)

[12] Wang S, Ang H M, Tade M O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes [J]. Chemosphere, 2008, 72 (11): 1 621-1 635.

[13] Zhu Y, Liu C, Yang Q W, et al. Study on the promoting effect of additive on the calcium-based sulfur-fixing agent [J]. Advanced Materials Research, 2013, 773: 634-638.

[14] Mastrala A M. Thermal and chemical modifications on a low rank coal by iron addition in swept fixed bed hydro-pyrolysis[J]. Fuel, 1998, 77(6): 585-590.

[15] Wu C S, Liu D Y. Mineral phase and physical properties of red mud calcined at different temperatures[J]. Journal of Nanomaterials, 2012(6): 703-710.

[16] Li B, Yang J, Wei D, et al. Field evidence of cadmium phytoavailability decreased effectively by rape straw and/or red mud with zinc sulphate in a Cd-contaminated calcareous soil[J]. Plos One, 2014, 9(10): 109967.

[17] 巫侯琴, 徐龙华, 管 波, 等. 碳酸钠改性固硫灰的制备与表征[J]. 非金属矿, 2014, 37(3): 1-4.

[18] 徐 辉. 探讨煤炭固硫试验的影响因素[J]. 能源环境保护, 2015, 29(3): 49-50.

[19] 宋美丽, 赵淑琴, 石龙龙, 等. CFBC 固硫灰需水量性能研究和改善[J]. 黑龙江科学, 2015, 6(11): 20.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)04-0049-05

锂离子电池 Si/MCMB 复合负极 材料的制备及其性能

杨晓武, 杨蕊

(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:采用简单易行的机械球磨法制备出硅(Si)/中间相炭微球(MCMB)复合负极材料. 通过扫描电子显微镜(SEM)、X-射线衍射仪(XRD)表征和电化学性能测试等,研究了以中间相炭微球为基体,纳米硅粉的添加量对复合材料结构、形貌以及电化学性能的影响. 结果表明,含 10 wt% 纳米硅粉的复合电极显示出了类似于纯 MCMB 电极的循环性能稳定,且具有更高的比容量. 其首次放电比容量为 945 mAh/g,循环 100 圈后,比容量仍维持在 800 mAh/g,容量保持率为 84.7%.

关键词:纳米硅粉; 中间相炭微球; 锂离子电池; 复合材料; 电化学性能

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

Preparation and performance of Si/MCMB composites as anode materials for lithium-ion batteries

YANG Xiao-wu, YANG Rui

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

Abstract: Si/MCMB composite anode materials were synthesized by a facile method of mechanical ball milling. In order to discuss the effect of the amount of nano-Si powder in the composites with the MCMB as matrix, the structure, the morphology and the electrochemical performance of the materials were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical tests. The results show that, the composites anode with 10 wt% nano-Si powder exhibits much better electrochemical properties, which has a good cyclability like pure MCMB anode and a higher reversible capacity. The initial discharge capacities is 945 mAh/g, and still keep in 800 mAh/g after 100 cycles with a capacity retention up to 84.7%.

Key words: nano-Si powder; mesocarbon microbeads; lithium-ion batteries; composites; electrochemical performance

* 收稿日期:2017-01-15

基金项目:国家自然科学基金项目(51373091); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-10)

作者简介:杨晓武(1982—),男,湖北宜城人,讲师,博士,研究方向:锂电池

0 引言

为适应高效、可再生的市场需求,锂离子二次电池以其循环寿命长、能量密度高、放电电压稳定、自放电率低、工作温度范围宽、环保无污染等优点备受青睐.常用的锂离子电池负极材料为石墨,但石墨的理论比容量只有 372 mAh/g,远不能满足电动汽车和高端电子设备等对高能量密度锂离子电池的需求^[1,2].硅的理论储锂比容量是已知材料中最高的(4 200 mAh/g),并且脱/嵌锂电位较低(对锂电位 <0.5 V),具有很高的自然丰度,受到研究者的广泛关注^[3].但硅在嵌/脱锂过程中会发生巨大的体积膨胀,这会带来两方面的后果:一是造成硅电极粉化剥落,与集流体失去电接触,丧失活性^[4];二是破坏硅表面形成的固体-电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)膜,使得循环过程中需不断消耗电解液形成新的 SEI 膜^[5,6].这些都导致了硅基负极容量不断衰减.因此缓解体积膨胀,改善循环稳定性,是研究硅基负极材料的关键.

采用硅与其他材料复合作为负极材料,可在一定程度上缓冲其巨大体积变化产生的应力.包括硅/金属复合材料^[7]、硅/碳复合材料^[8]、硅/导电聚合物复合材料^[9]、硅薄膜材料^[10]等.其中硅/碳复合材料研究最为深入. Zhou Wenchao 等^[11]采用高能球磨法制备了 Si/MgO/石墨复合材料,在 500 mA/g 的电流密度下,此材料的首次放电比容量为 700 mAh/g,在循环 70 次之后,其容量可保持在 650 mAh/g. Yan Mei 等^[12]通过化学沉积以及碳化的方式制备了 Si-Cu/MCMB 复合负极材料,讨论化学沉积条件和热处理工艺对复合电极性能的影响.

本文通过简单易行的机械球磨法制备出 Si/MCMB 复合材料.以 MCMB 为基体,利用其球型层状分子平行排列结构和较大的堆积密度等特性^[13],缓解纳米硅的团聚以及脱/嵌锂过程中产生的体积膨胀.通过对不同比例的 Si/MCMB 复合材料的性能分析,探索能够改善硅基负极材料循环性能的最佳比例.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器设备

(1)主要原料:纳米硅粉(Si, 100 nm),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;中间相炭微球(MCMB),深圳科晶智达科技有限公司;导电炭黑(Su-

per-P),常州特密高石墨有限公司;海藻酸钠(SA),上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

(2)主要仪器:S4800 场发射扫描电子显微镜(SEM),日本理学株式会社;D8 Advance X 射线衍射仪(XRD),德国布鲁克 Bruker 公司;CT2001A 蓝电测试系统,武汉蓝电电子科技有限公司;CHI760D 电化学工作站,郑州世瑞思仪器科技有限公司.

1.2 实验内容

分别加入占负极浆料体系总量 0%、5%、10%、15%、100% 的纳米硅粉与 MCMB 混合,使用行星式球磨机机械球磨 8 h,然后将 Si/MCMB 复合粉末样品、导电剂(Super-P)与粘结剂(SA, 4 wt%,溶剂为超纯水)按 90 : 7 : 3(质量比, wt%)混合均匀调浆,再将浆料均匀涂覆在用无水乙醇冲洗过的铜箔上,120 °C 真空干燥 12 h,将干燥好的极片裁成直径 $d=10$ mm 的极片并称量.以金属锂片作为对电极,采用 LiPF₆/EC : DMC : EMC(1 : 1 : 1)为电解液在高纯氩气手套箱内组装 CR2032 扣式电池,将密封好的电池在室温下静置 20 h 后进行电化学性能测试.

1.3 分析与检测

采用 S4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 Si/MCMB 复合材料的表面形貌以及充放电前后极片的表面形貌.采用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对不同纳米硅粉添加量的复合样品进行晶格结构的分析,测试条件:Cu K α 靶,电压 40 kV,电流 30 mA,扫速 6 °/min,衍射角范围 10 °~90 °,步长 0.02 °.采用 CT2001A 蓝电电池测试系统对电池进行恒流充放电测试,电压窗口为 0.01 ~1.5 V,电流密度为 200 mA/g.采用 CHI760D 电化学工作站测试电化学交流阻抗谱(EIS),测试频率范围 100 kHz~10 mHz,交流电位振幅为 10 mV;循环伏安谱(CV),扫描电压范围 0.001~1.5 V,扫速为 0.01 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 SEM 形貌分析

图 1(a)、(b)分别为恒流充放电循环 100 圈后的纯硅和 Si(10)-MCMB 的负极表面,可以看出纯硅负极表面崩碎粉化较为严重,这是由于硅在嵌/脱锂过程会发生巨大的体积膨胀的缺陷.而 Si(10%)负极表面在循环后保持的较为完整,说明以 MCMB 为基体有效的缓解了硅的体积膨胀,提高

了电极材料的稳定性,这也与图 4 不同比容量性能的充放电循环曲线的相对应. 图 1(c)、(d)、(e)、(f) 分别为不同纳米硅粉添加量的复合材料颗粒形貌,可以看出其分布相对均匀. 经对比分析可知,当硅的含量过多时,硅有部分的团聚,MCMB 的掺杂不足以缓解其体积效应;当 Si 含量为 10% 时,纳米硅在 MCMB 中的分布较为均一,有利于锂离子在其中的嵌入与脱出,在一定程度上可以提高电池的循环性能.

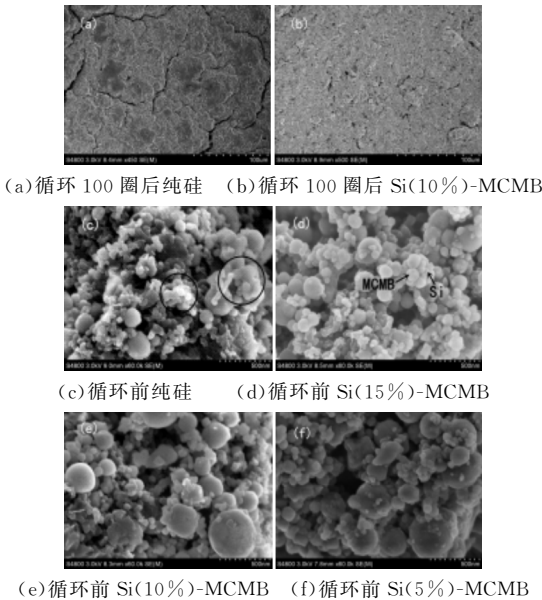


图 1 循环 100 圈后的极片表面以及循环前不同纳米硅粉添加量复合材料的 SEM 图

2.2 XRD 分析

如图 2 所示,通过对照硅和中间相炭微球的 XRD 标准 PDF 卡片,发现在 2θ 为 28.4° 、 47.2° 、 56.8° 、 69.3° 、 76.3° 、 87.9° 时出现了硅的特征峰,而且峰形尖锐,说明实验中所用硅粉具有良好的晶体结构,并没有被氧化^[14]. 2θ 为 26.4° 、 44.5° 、 54.9° 、 77.4° 、 83.5° 、 87.0° 对应的峰为中间相炭微球的特征衍射峰,并且随着 Si/MCMB 复合材料中 MCMB 含量的增加,其 MCMB 的特征衍射峰相应地增强. 表明中间相炭微球和硅可以形成性能较好的复合材料,且没有改变其各自的晶体结构.

2.3 电化学性能分析

2.3.1 比容量-电压曲线

图 3 为纯 Si 与 Si(10%)-MCMB 在 200 mA/g 电流密度下的首圈及第二圈电压分布. 如图 3 (a)所示,纯 Si 在首圈的充放电循环中产生了高达 38.36% 的不可逆容量损失($2\,196\sim1\,353.6$ mAh/g),这是由电解质的电化学还原而形成的固体电解质界面膜(SEI 膜)以及嵌锂后的部分失活所造成

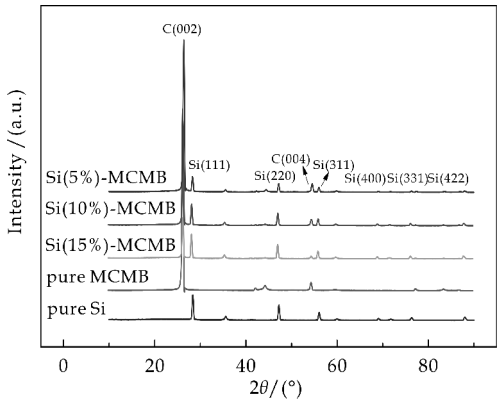


图 2 纯 Si 和 Si/MCMB 复合材料的 XRD 谱图

的不可逆容量损失^[15];第二圈的不可逆容量损失下降为 14.46% ($1\,640.8\sim1\,403.5$ mAh/g).

如图 3(b)所示, Si(10%)-MCMB 复合材料首圈的不可逆容量损失为 29.52% ($980\sim690.7$ mAh/g);第二圈的不可逆容量损失仅为 4.73% ($756.4\sim720.6$ mAh/g). 分析可知,在相同的电流密度下, Si/MCMB 复合负极材料的不可逆容量损失远小于纯 Si 的不可逆容量损失,尤其是第二圈. 显然,添加 MCMB 作为基质有利于改善锂离子的嵌入与脱嵌,降低不可逆容量损失.

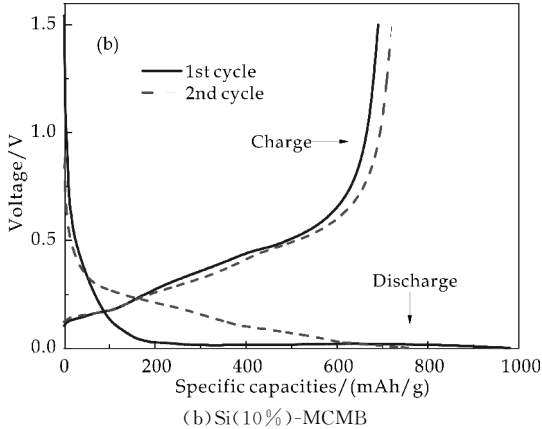
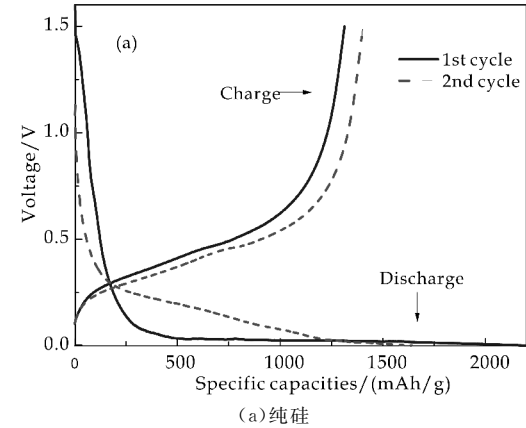


图 3 不同纳米硅粉添加量锂离子电池的前两圈电压-比容量图

2.3.2 充放电循环曲线

将不同纳米硅粉添加量复合负极锂离子电池的充放电测试曲线与纯硅、纯中间相炭微球负极锂离子电池的充放电测试曲线进行对比(电流密度 200 mA/g;循环 100 圈)。

由图 4 可知,综合对比不同循环曲线的循环稳定性及容量保持率, Si(10%) - MCMB 复合负极表现出了更为良好的容量性能。纯 Si 为负极的锂离子电池首次比容量可以达到 2 196.7 mAh/g,但由于体积效应容量迅速衰减,100 圈后比容量降至 546.6 mAh/g;纯 MCMB 做负极的锂离子电池比容量非常稳定但容量有限,保持在 340 mAh/g 左右;而 Si/MCMB 复合电极表现出高比容量和良好的循环性能,尤其是 Si(10%) - MCMB 复合材料电极显示了类似于纯 MCMB 电极的循环性能稳定,且具有比纯 MCMB 电极更高的比容量,首次可逆比容量为 980 mAh/g,循环 100 圈后,仍能保持在 800 mAh/g,容量保持率为 81.63%。但 Si(5%) - MCMB 和 Si(15%) - MCMB 复合电极表现出的循环性能均次于 Si(10%) - MCMB 复合负极。可知 Si(10%) - MCMB 复合负极材料能够更大程度的发挥二者优势,既保证了较高的不可逆比容量,又改善了循环稳定性。

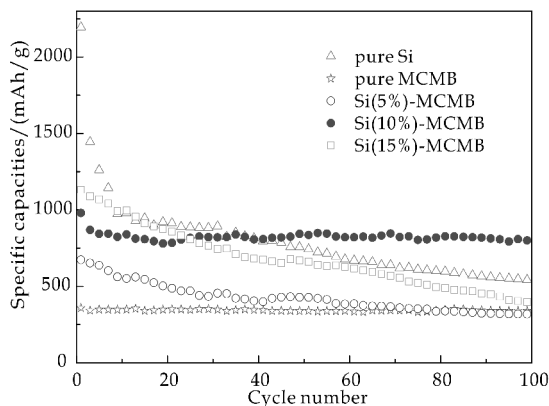


图 4 不同纳米硅粉添加量锂离子电池的充放电循环曲线

2.3.3 循环伏安曲线

在扫描电压范围为 0.001~1.5 V,扫描速度为 0.01 mV/s 的条件下,测试电池的循环伏安性能如图 5 所示。在首次循环过程中,0.5~0.8 V 范围内可看到扁平的还原峰,而在此后的循环中,该峰不再出现,这对应着负极材料在首次嵌锂过程中,发生了电解液的分解,在纳米硅与中间相炭微球表面形成固体电解质界面膜(SEI 膜)^[16];然而当电极电位降低到 0~0.1 V 之间,出现一个更加

尖锐,面积更大的还原峰,其对应着负极材料的嵌锂过程,随着硅含量的提高,峰的强度越大,越尖锐,反应强度也越大。与图 3 中的放电电压平台相对应,当氧化电位上升到 0.3~0.7 V 时,出现面积较大的两个氧化峰,对应着电池负极材料在一定程度上的脱出锂离子,0.3 V 处的峰说明 Li^+ 与 MCMB 的反应,0.7 V 处的峰说明 Li^+ 从 Si 中脱出,随着硅含量的增加,0.3 V 左右的氧化峰逐渐减弱。

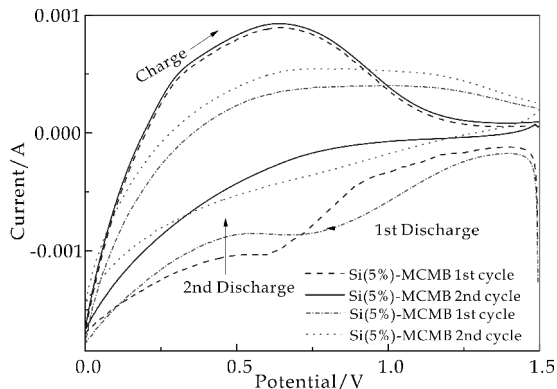


图 5 Si(10%) - MCMB 和 Si(5%) - MCMB 前两圈的循环伏安(CV)曲线

2.3.4 交流阻抗曲线

充放电循环 20 圈后的电化学交流阻抗谱(EIS),同样证实了以 MCMB 为基体的复合负极材料的电化学性能优于纯硅负极,尤其是 Si(10%) - MCMB 复合材料。

如图 6 所示,纯 Si 和 Si(10%) - MCMB 材料在充放电循环 20 圈后的交流阻抗谱非常相似,在中高频区均没有出现第一个半圆,这是由于已经进行过充放电测试,SEI 膜已经形成。Si/MCMB 复合材料的第二个半圆直径明显比 Si 的小很多,说明 Si/MCMB 复合材料界面阻抗和电荷转移阻抗(R_{ct})均小于 Si,且在复合材料上发生的电化学反应更快。这是由于中间相炭微球为基体可作为导电网

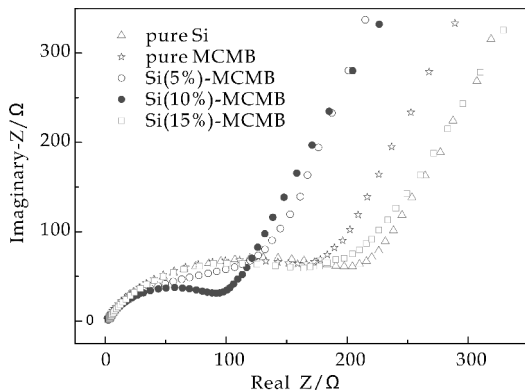


图 6 纯硅和复合材料的交流阻抗(EIS)曲线

络,增加了电荷传输,增强复合材料的导电性,降低电极材料的电阻值;同时其球形层状分子平行排列结构^[13]可以抑制纳米 Si 颗粒在循环过程中的体积变化,增强了电极材料之间、电极材料与集流体之间的连接,降低了电荷传递阻抗。此外,活性物质周围的碳层也减少了活性物质表面的电解质分解。

3 结论

(1)纳米结构的硅有利于锂离子在电极材料中的传输,但仍然有较大的体积效应;中间相炭微球的加入可作为机械和电化学屏障,有效缓解纳米 Si 颗粒在脱/嵌锂过程中的体积膨胀。同时作为导电基体,防止纳米硅粉的团聚并确保微粒间的电子传递,增强复合材料的导电性。

(2)通过电化学性能对比,10%纳米硅粉添加量的复合电极首次放电比容量为 945 mAh/g,循环 100 圈后,比容量仍维持在 800 mAh/g,容量保持率为 84.7%。显示出了类似于纯 MCMB 电极的循环性能稳定,且具有更高的比容量,在硅基负极材料的生产应用上具有重要意义。

参考文献

- [1] Kovalenko I, Zdyrko B, Magasinski A, et al. A major constituent of brown algae for use in high capacity Li-ion batteries[J]. *Science*, 2011, 334(6 052): 75-79.
- [2] Chockla A M, Harris J T, Akhavan V A, et al. Silicon nanowire fabric as a lithium ion battery electrode material [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (51): 20 914-20 921.
- [3] Zhang Weijun. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(1): 13-24.
- [4] Li Min, Hou Xianhua, Sha Yujing, et al. Facile spray-drying/ pyrolysis synthesis of core-shell structure graphite/silicon-porous carbon composite as a superior anode for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248(2): 721-728.
- [5] Xu Kang. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries [J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104 (10): 4 303-4 417.

- [6] Magali Gauthiera, Julien Danet, Bernard Lestriez, et al. Nano-scale compositional changes during first delithiation of Si negative electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 227(4): 237-242.
- [7] Wang Z, Tian W H, Liu X H, et al. Nanosized Si-Ni alloys anode prepared by hydrogen plasmametal reaction for secondary lithium batteries[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2006, 100(1): 92-97.
- [8] Xiang Hongfa, Zhang Kai, Ji Ge, et al. Graphene/nanosized silicon composites for lithium battery anodes with improved cycling stability[J]. *Carbon*, 2011, 49(5): 1 787-1 796.
- [9] Liu Zhen, Luo Yuwen, Zhou Mingjiong, et al. Enhanced performance of yolk-shell structured Si-ppy composite as an anode for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry*, 2015, 83(12): 1 067-1 070.
- [10] Zhang T, Fu L J, H Takeuchi, et al. Studies of the structure of vacuum deposited silicon films on metal substrates as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 349-352.
- [11] Zhou Wenchao, Shailesh Upreti, M. Stanley Whittingham. Electrochemical performance of Al-Si-graphite composite as anode for lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(2): 158-161.
- [12] Yan Mei, Gao Weiqiang, Xue Ruisheng, et al. Influence of electroless copper deposition on the electrochemical performance of Si/MCMB [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 306-307: 336-339.
- [13] Katsuhisa Tokumitsu, Hiroyuki Fujimoto, Akihiro Mabuchi, et al. High capacity carbon anode for Li-ion battery a theoretical explanation[J]. *Carbon*, 1999, 37(10): 1 599-1 605.
- [14] 钟根香, 尹传强, 魏秀琴, 等. 硅微粉氧化性质研究[J]. *电子元件与材料*, 2008, 27(10): 41-44.
- [15] Hessam Ghassemi, Ming Au, Ning Chen, et al. In situ electrochemical lithiation/delithiation observation of individual amorphous Si nanorods[J]. *ACS Nano*, 2011, 5 (10): 7 805-7 811.
- [16] Hu Renzhong, Sun Wei, Chen Yulong, et al. Silicon/graphene based nano-composite anode: Large-scale production and stable high capacity for lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 24(2): 9 118-9 125.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0054-06

CF 表面 Al_2O_3 涂层及 CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料的研究

赵雪妮, 何富珍, 王旭东, 王婉英, 张 靖, 张 黎, 杨建军

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为缓解在制备碳纤维(CF)增强羟基磷灰石(HA)复合材料过程中 CF 的氧化损坏,采用溶胶-凝胶法配置的浓度为 0.4 mol/L 的溶胶能在 CF 表面制备厚度适中、形貌均匀的 Al_2O_3 抗氧化保护涂层. 该涂层将在复合材料烧结过程中对 CF 起到保护作用,防止 CF 的氧化损伤,且当复合材料中 Al_2O_3 -CF 的添加量为 0.5 wt% 时其抗弯强度达到最佳 7.31 ± 0.05 MPa,一定程度上改善了 CF/HA 复合材料的力学性能.
关键词:CF; HA; 溶胶-凝胶法; Al_2O_3 涂层; CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料
中图分类号:TQ174.1 **文献标志码:**A

Study of Al_2O_3 coating on CF surface and CF/ Al_2O_3 / HA composites

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

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

Abstract:In order to prevent the oxidation damage of carbon fiber (CF) in preparation of CF reinforced hydroxyapatite (HA) composites,the concentration of 0.4 mol/L sol was used in the preparation of moderate thickness and uniform morphology Al_2O_3 oxidation protective coating on CF by sol-gel method. The Al_2O_3 coating will prevent the oxidative damage of CF during the sintering process of composites and the flexural strength of the composites is the best of 7.31 ± 0.05 MPa,when the content of Al_2O_3 -CF in the composite is 0.5 wt%. This to a certain extent,improved the mechanical properties of CF / HA composites.
Key words:CF; HA; sol-gel; Al_2O_3 coating; CF/ Al_2O_3 /HA composites

0 引言

和动物骨骼、牙齿的主要无机成分. 由于其具有良好的骨传导性、生物活性及生物相容性,能较好的整合入宿主骨,所以被广泛用作硬组织修复材料和

羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA)是人体

* 收稿日期:2017-02-25
基金项目:国家自然科学基金项目(51072107); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6233); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1349); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(No. XSGP201208); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-09); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(025)
作者简介:赵雪妮(1974—),女,陕西西安人,教授,博士,研究方向:生物复合材料

骨填充材料的生理支架^[1-3]. 但由于纯 HA 具有陶瓷材料固有的脆性大、韧性低(HA 的断裂韧性大约为 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 左右,而人体骨骼在 $2 \sim 12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)等缺点,不能用于负重部位骨缺损的修复,这极大地限制了其作为优异骨修复材料在生物材料领域的应用. 为改善纯 HA 陶瓷材料的综合力学性能,通常将金属间化合物,金属长纤维,晶须,碳纤维(CF)和纳米颗粒作为增强体加入到 HA 基体中^[4-7]. 其中 CF 是 HA 的理想增强体之一,但 HA 在烧结过程中的脱羟与降解反应会使 CF 产生严重的氧化损坏现象,这极大地减弱了 CF 对 HA 的增强增韧效果^[8,9].

为防止 CF/HA 复合材料烧结过程中 CF 的氧化损坏,不同研究者尝试在 CF 表面构筑不同涂层,如 Ti-Al-X 化合物涂层、 SiO_2 涂层、 TiO_2 涂层及 Al_2O_3 涂层对 CF 实现抗氧化烧结保护^[10-14]. 在多种保护涂层中 Al_2O_3 由于具有高硬度和优异的抗氧化性能、良好的生物相容性以及 HA 的物理、化学相容性而具有潜在的研究价值. 根据被涂层基体的不同及应用领域的不同, Al_2O_3 涂层可以有多种制备方法,如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、磁控溅射和溶胶-凝胶法(sol-gel)等^[15-17]. 与其它制备方法相比,sol-gel 制备涂层具有实验设备要求低、工艺简单、化学组成易控等优点,因此该法是制备 Al_2O_3 涂层的理想方法之一.

基于目前 CF/HA 复合材料研究现状,本课题采用 sol-gel 法在 CF 表面制备 Al_2O_3 涂层,通过调整溶胶浓度、热处理温度等工艺参数在 CF 表面获得了均匀性良好的 Al_2O_3 抗氧化保护层. 无压烧结制备了具有 Al_2O_3 涂层的 CF 增强 HA 复合材料(CF/ Al_2O_3 /HA),该涂层在复合材料的制备过程中对 CF 起到了较好的烧结保护作用,使得 CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料的力学性能得到了一定程度的提高.

1 实验部分

1.1 实验材料及设备

(1)主要材料:CF(T700SC,东丽);异丙醇铝($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$,CP)、硝酸、乙醇、丙酮(以上药品均为 AR,国药集团化学试剂有限公司).

(2)主要设备:电子天平(BSA124S-CW 型,赛多利斯科学仪器公司);磁力加热搅拌器(CL-4A 型,郑州长城科工贸公司);恒温搅拌循环水箱(HH-42

型);高温真空气氛管式炉 GSL-1700X 型、微型箱式炉 KSL-1100X 型(合肥科晶材料科技公司).

1.2 实验方案

以 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 为前驱体,利用 sol-gel 法制备浓度分别为 0.2 mol/L 、 0.4 mol/L 、 0.8 mol/L 及 1.0 mol/L 的 Al_2O_3 溶胶方法如下:将 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 和去离子水在 85°C 下磁力加热搅拌 1 h ,使 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 充分水解,再向水解产物中加入 HNO_3 作胶溶剂,将加入 HNO_3 的溶胶前驱体置于恒温水箱 95°C 下保温 24 h 取出即可得到 Al_2O_3 溶胶.

利用浸渍法对 CF 进行溶胶涂覆,自然干燥后,将其置于 GSL-1700X 型管式炉中,采用氮气保护,调整热处理温度与时间,制备出不同工艺参数的 Al_2O_3 -CF 试样. 本次实验采用的热处理时间均为 60 min ,热处理温度为 600°C 、 1100°C ,分别获得 600°C - Al_2O_3 -CF、 1100°C - Al_2O_3 -CF 试样.

将制得的 Al_2O_3 -CF 分别以 $0.2 \text{ wt}\%$ 、 $0.5 \text{ wt}\%$ 及 $1.0 \text{ wt}\%$ 的比例加入纳米 HA 粉体中,混合均匀. 然后将混合均匀的复合粉体放入模具中,施以 10 MPa 的压力保压 20 s 模压成型,最后将模压成型的试样置于管式炉中以氮气保护,并以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将炉温升至 500°C ,保温 30 min ,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率分别升温至 600°C 或 1100°C 保温 20 min ,随炉冷却至室温后取出即可获得尺寸为 $32 \text{ mm} \times 16.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的 CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料试样.

1.3 测试与表征

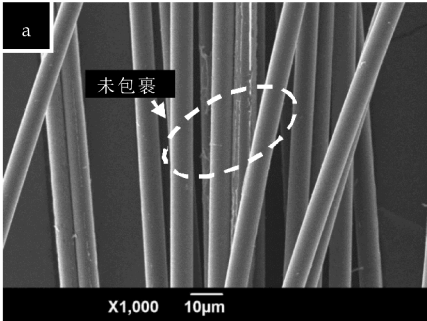
利用 JEOL JSM-6460 扫描电子显微镜(SEM)观察 CF 表面 Al_2O_3 及复合材料的微观形貌;使用 AD/Max 2200 PC X 射线衍射(XRD)仪器分析涂层组成成分;在 1036PC 型万能材料试验机上采用三点弯曲法测定复合材料的抗弯强度,跨距 20 mm ,加载速度为 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$.

2 结果与讨论

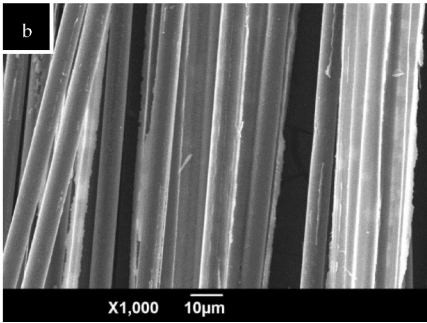
2.1 Al_2O_3 涂层形貌、成分分析

图 1 分别为四组不同溶胶浓度涂覆 CF 得到的 Al_2O_3 -CF 试样. 图 1(a)所示为溶胶浓度为 0.2 mol/L 制得的试样,明显观察到涂层厚度较薄,且大量 CF 并未包裹上涂层,只有极少量 CF 表面存在不均匀的 Al_2O_3 涂层薄壳. 可见,当溶胶浓度过低,则会出现涂覆效果不明显,涂层均匀性差,对

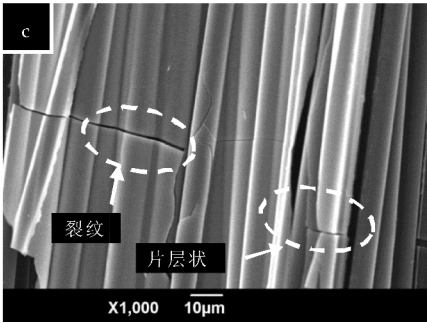
CF 的烧结保护性能差,甚至起不到保护作用.而如图 1(c)所示的 0.8 mol/L 及图 1(d)所示的 1.0 mol/L 溶胶涂覆现象看出,过高的浓度导致了 CF 表面的 Al_2O_3 涂层厚度过大,涂层出现成片现象(CF 大面积粘连),这不利于后期复合材料制备过程中 CF 的分散.此外,如 1.0 mol/L 溶胶涂覆 CF 结果所示出现了涂层成片、开裂甚至剥落现象,这表明过高浓度的溶胶涂覆易导致涂层热处理时产生较大的体积收缩从而出现大面积裂纹和剥落,这些现象对后期 CF 增强 HA 复合材料的制备均是不利的.结合 CF 表面 Al_2O_3 涂层的厚度及均匀性现象看出,如图 1(b)所示的溶胶浓度为 0.4 mol/L 时在 CF 表面可获得厚度适中和均匀性良好的 Al_2O_3 涂层.



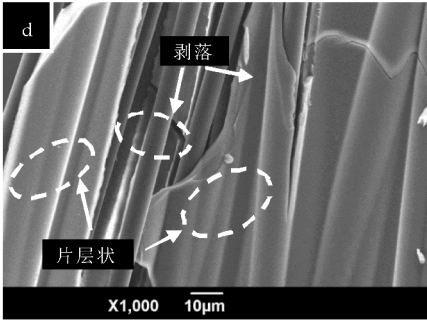
(a)溶胶浓度 0.2 mol/L



(b)溶胶浓度 0.4 mol/L



(c)溶胶浓度 0.8 mol/L



(d)溶胶浓度 1.0 mol/L

图 1 不同浓度溶胶涂覆 Al_2O_3 -CF 形貌

图 2 中 Al_2O_3 -CF 试样的 EDS 结果显示,试样中含有来自基体 CF 的 C 元素及 Al_2O_3 涂层的 Al 及 O 元素.图 3 分别为 600 °C- Al_2O_3 -CF 及 1 100 °C- Al_2O_3 -CF 试样 XRD 结果.600 °C 热处理温度下 CF 表面的 Al_2O_3 涂层尚未达到晶型转变温度,处于无定形阶段,因此未出现明显的 Al_2O_3 衍射峰.在温度达到 1 100 °C 的高温时, Al_2O_3 已完成晶型转变,表现出明显的 Al_2O_3 峰.

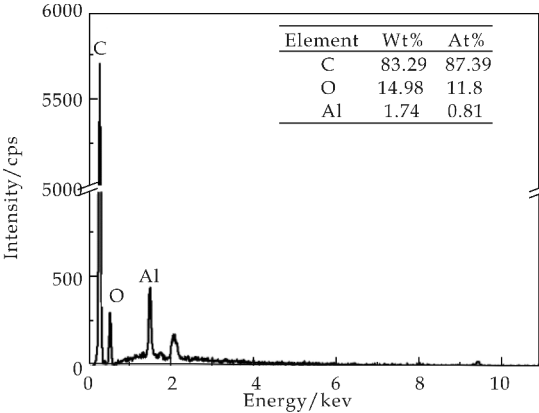


图 2 Al_2O_3 -CF 试样 EDS

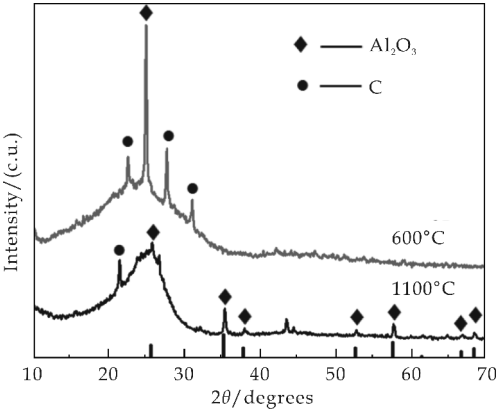


图 3 Al_2O_3 -CF 试样 XRD

2.2 Al_2O_3 -CF 的抗氧化性能测试

对不同条件下制备的试样进行了抗氧化性能测试:在 700 °C 温度下,分别保温 10 min、20 min、

30 min 及 40 min. 如图 4 所示,三条曲线分别为 600 °C-Al₂O₃-CF、1 100 °C-Al₂O₃-CF 试样及无涂层 CF 的氧化测试剩余质量曲线. 在相同实验条件下保温 10 min, 三组试样的质量变化均不明显, 质量损失较小. 保温 20 min 后三组试样均开始了明显的质量变化: 无涂层 CF 已全部被氧化, 600 °C-Al₂O₃-CF 剩余量降为 61.2%, 1 100 °C-Al₂O₃-CF 降为 34.5%; 保温 30 min 后, 1 100 °C-Al₂O₃-CF 也被全部氧化; 保温 40 min 后 600 °C-Al₂O₃-CF 试样完全被氧化. 另外, 从曲线的斜率看出, 未涂覆 CF 在相同时间段的氧化速率显著大于其余两组 Al₂O₃-CF 试样的氧化速率. 这表明在 CF 表面上制备的连续、无裂纹的 Al₂O₃ 涂层可以作为 CF 的氧扩散阻挡层并在一定程度上改善其抗氧化性.

此外, Al₂O₃-CF 的抗氧化性与热处理温度及 CF 表面上涂层质量密切相关, 600 °C-Al₂O₃-CF 试样表现出优于 1 100 °C-Al₂O₃-CF 试样的抗氧化性. 这可能是由于在 1 100 °C 高温热处理期间由于体积收缩会使得 Al₂O₃ 涂层产生裂纹, 并且即使在气体保护环境, 该高温环境仍将对 CF 造成一定程度的损坏.

然而, 两组不同热处理温度得到的 Al₂O₃-CF 试样在氧化不同时间段后均被完全氧化. 试样这种抗氧化性逐渐降低的事实则归因于涂层的破裂、剥落, 直至最后的完全失效. 涂层的破裂和剥落都提供氧扩散到 CF 表面的路径, 这将直接导致 CF 遭到氧化损坏、抗氧化性降低.

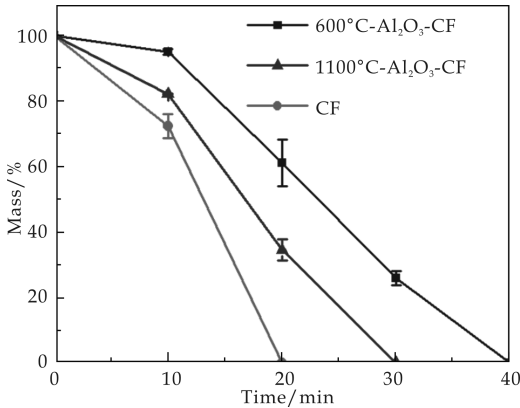
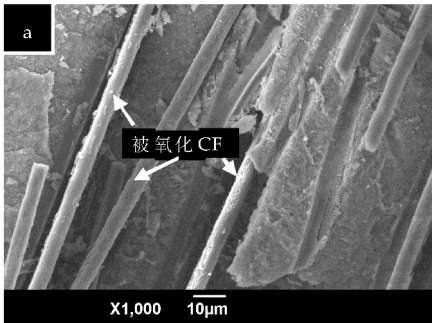


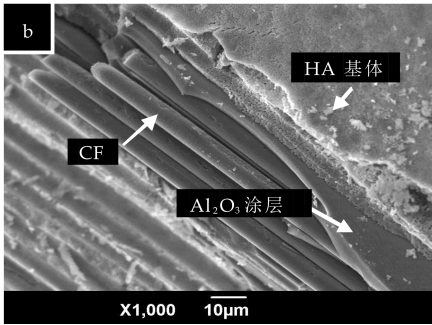
图 4 Al₂O₃-CF 试样抗氧化测试曲线

2.3 CF/Al₂O₃/HA 复合材料形貌、成分测试

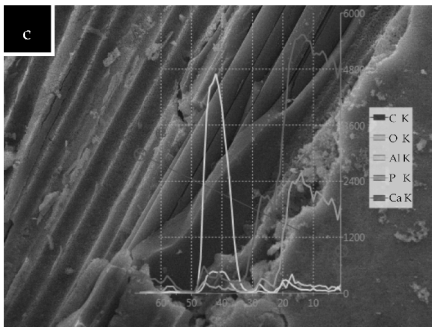
图 5 为复合材料形貌、成分测试结果. 图 5(a) 为未涂覆的 CF/HA 复合材料的形貌 SEM, 图 5 (b)~(d) 是 1 100 °C 保温 20 min 常压烧结制得的 CF/Al₂O₃/HA 复合材料形貌成分.



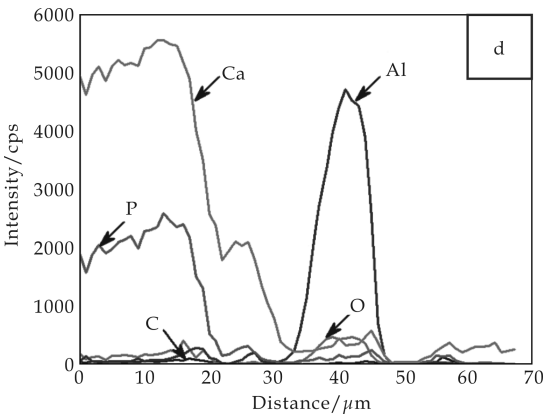
(a)CF/HA 复合材料的形貌 SEM



(b)CF/Al₂O₃/HA 复合材料形貌 SEM



(c)CF/Al₂O₃/HA 复合材料线扫 SEM-EDS



(d)CF/Al₂O₃/HA 复合材料线扫 EDS

图 5 复合材料形貌、成分测试结果

图 5(a)显示未涂覆的 CF 被严重氧化、表面变得粗糙. 图 5(b)是由 HA 基体、CF 增强体和 Al₂O₃ 涂层组成的 CF/Al₂O₃/HA 三相复合材料. 从图中观察到具有 Al₂O₃ 涂层包裹的 CF 是光滑和完整的, 几乎没有明显的氧化损伤现象. 这表明

在 CF 表面上制备的 Al_2O_3 涂层在复合材料的烧结过程中确实保护了 CF. 这在一定程度上防止了 HA 分解的氧对 CF 的氧化损伤.

图 5(c)、(d)显示了 CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料的 SEM-EDS 线扫描结果. 在 $1\sim 20\ \mu\text{m}$ 的线扫描距离处, 强峰 Ca 和 P 来自 HA 基体. 在 $20\sim 30\ \mu\text{m}$ 处, 当 HA 的厚度较薄时, Ca 和 P 的峰减小, 并且当到达 $30\sim 50\ \mu\text{m}$ 的位置时, 由于 CF 表面 Al_2O_3 涂层的出现, HA 信号被削弱, Al 和 O 的峰变得最强.

2.4 CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料力学性能测试

由于 Al_2O_3 -CF 的添加量会对复合材料的力学性能造成较大影响, 为探究复合材料中 Al_2O_3 -CF 的最佳质量分数, 利用万能力学测试机分别测试 Al_2O_3 -CF 以 0.2 wt%, 0.5 wt% 及 1.0 wt% 的比例加入纳米 HA 粉体中所制得的 CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料的抗弯强度.

测试结果如图 6 所示, 当 Al_2O_3 -CF 质量分数为 0.2 wt% 时, CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料的抗弯强度为 $6.14\pm 0.38\ \text{MPa}$; 0.5 wt% 时复合材料的抗弯强度达到三种不同含量下的最大值 $7.31\pm 0.05\ \text{MPa}$, 随着 Al_2O_3 -CF 质量分数的继续增大, 达到 1.0 wt% 时, 复合材料的抗弯强度则下降至 $6.33\pm 0.18\ \text{MPa}$, 分析其原因为添加过量 Al_2O_3 -CF 后, Al_2O_3 -CF 出现了团聚现象, 这将导致其增韧复合材料效果降低. 可见, 在一定范围内随着 Al_2O_3 -CF 质量分数的增加会有利于提高 CF/ Al_2O_3 /HA 复合材料的弯曲力学性能, 但到达一定值后, 随着 Al_2O_3 -CF 质量分数的继续增加反而将导致复合材料弯曲力学性能的降低.

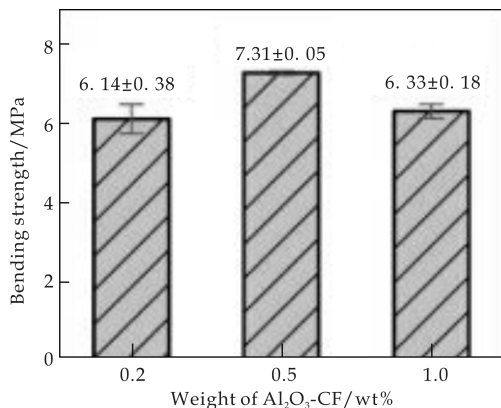


图 6 CF/ Al_2O_3 /HA 弯曲力学性能测试结果

3 结论

(1) 在 CF 表面制备均匀性良好、厚度适中的 Al_2O_3 涂层的理想溶胶浓度为 0.4 mol/L.

(2) 700 °C 空气环境下的抗氧化性能测试显示, 无涂层 CF、600 °C- Al_2O_3 -CF、1 100 °C- Al_2O_3 -CF 试样分别在保温 20 min、40 min 及 30 min 后被完全氧化. 此结果表明 sol-gel 在 CF 表面制备的 Al_2O_3 涂层对 CF 起到了一定程度的抗氧化保护作用. 但过高的热处理温度会使得 Al_2O_3 涂层产生裂纹和氧扩散通道, 因此 600 °C- Al_2O_3 -CF 试样表现出优于 1 100 °C- Al_2O_3 -CF 试样的抗氧化性.

(3) Al_2O_3 -CF 增强 HA 复合材料中, 随着 Al_2O_3 -CF 质量分数的逐渐增加, CF/ Al_2O_3 /HA 的抗弯强度逐渐增加, 当 Al_2O_3 -CF 含量为 0.5 wt% 时试样抗弯强度达到最大值 $7.31\pm 0.05\ \text{MPa}$, 且 Al_2O_3 -CF 加入过量时试样的弯曲力学性能反而会下降.

参考文献

- [1] Sadat Shojai M, Khorasani M T, Dinpanah Khoshdargi E, et al. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures [J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9 (8): 7 591-7 621.
- [2] Kolmas J, Krukowski S, Laskus A, et al. Synthetic hydroxyapatite in pharmaceutical applications [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(2): 2 472-2 487.
- [3] Zhao X, Li H, Chen M, et al. Nano/micro-sized calcium phosphate coating on carbon/carbon composites by ultrasonic assisted electrochemical deposition [J]. *Surface & Interface Analysis*, 2012, 44(1): 21-28.
- [4] Kong Y M, Kim S, Kim H E, et al. Reinforcement of hydroxyapatite bioceramic by addition of ZrO_2 coated with Al_2O_3 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 31(11): 2 963-2 968.
- [5] Choi J W, Kong Y M, Kim H E, et al. Reinforcement of hydroxyapatite bioceramic by addition of Ni_3Al and Al_2O_3 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81 (7): 1 743-1 748.
- [6] Hench L L. Bioceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(7): 1 705-1 728.
- [7] Xudong Wang, Xueni Zhao, Wanying Wang, et al. Controllable preparation of a nano-hydroxyapatite coating on carbon fibers by electrochemical deposition and chemical treatment [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2016

(63):96-105.

[8] 储成林,朱景川,尹钟大,等. 致密羟基磷灰石(HA)生物陶瓷烧结行为和力学性能[J]. 功能材料,1999,30(6):606-609.

[9] 王新广,牛宗伟,谷万里. 短切碳纤维/羟基磷灰石生物复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报,2011,28(2):105-110.

[10] Wang J,Kong L,Li T,et al. A novel TiAl₃/Al₂O₃ composite coating on γ -TiAl alloy and evaluating the oxidation performance[J]. Applied Surface Science,2015,361:90-94.

[11] 高朋召,王红洁,金志浩. SiO₂ 涂层制备工艺对三维碳纤维编织体抗氧化性能的影响[J]. 无机材料学报,2003,18(4):849-855.

[12] 高朋召,王红洁,金志浩. SiO₂ 溶胶-凝胶转变过程的动力学研究及应用[J]. 复合材料学报,2003,20(4):122-128.

[13] 王玉庆,周龙江,文 锐. 碳纤维表面涂覆 SiO₂ 层的研究[J]. 碳素,1993,37(4):37-40.

[14] 曾庆冰. 溶胶-凝胶法 TiO₂ 涂层碳纤维增强铝基复合材料的研制[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(4):115-123.

[15] Schütze A, Quinto D T. Pulsed plasma-assisted PVD sputter-deposited alumina thin films[J]. Surface & Coatings Technology,2003,162(2-3):174-182.

[16] M Fallqvist, M Olsson, S Ruppi. Abrasive wear of texture-controlled CVD α -Al₂O₃ coatings[J]. Surface & Coatings Technology,2012,202(4-7):837-843.

[17] Vanbesien K, Visschere P D, Smet P F, et al. Electrical properties of Al₂O₃ films for TFEL-devices made with sol-gel technology[J]. Thin Solid Films,2006,514(1-2):323-328.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 37 页)

[4] P Wang, J M Dawes, P Dekker, et al. Growth and evaluation of ytterbium-doped yttrium aluminum borate as a potential self-doubling laser crystal[J]. Journal of the Optical Society of America B,1999,16(1):63-69.

[5] Weibo Chen, Yeqi Shi, Zhi Chen, et al. Near-infrared emission and photon energy upconversion of two-dimensional copper silicates[J]. J. Phys. Chem. C, 2015, 119(35):20 571-20 577.

[6] Gianluca Accorsi, Giovanni Verri, Margherita Bolognesi, et al. The exceptional near-infrared luminescence properties of cuprorivaite (Egyptian blue)[J]. Journal of Chemical Communications,2009,23(23):3 392-3 394.

[7] Yan Chen, Yuan Zhang, Shouhua Feng. Hydrothermal synthesis and properties of pigments Chinese purple BaCu-Si₂O₆ and dark blue BaCu₂Si₂O₇[J]. Journal of Dyes and Pigments,2014,105(2):167-173.

[8] H Berke. The invention of blue and purple pigments in ancient times[J]. Journal of Chemical Society Reviews, 2006,36(1):15-30.

[9] Sheptyakov D V, Pomjakushin V Y, Stern R, et al. Two types of adjacent dimer layers in the low-temperature phase of BaCuSi₂O₆[J]. Journal of Physical Reviews B, 2012,86(1):1-8.

[10] 朱振峰,何选盟. 陶瓷颜料的研究现状与进展[J]. 陶瓷科学与艺术,2009,43(2):4-8.

[11] 王 芬,张超武,黄剑锋. 硅酸盐制品的装饰及装饰材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004.

[12] 李 伦. 色度测定在陶瓷釉上颜料检验中的应用[J]. 山东陶瓷,2001,17(1):43-48.

[13] 宋宗明. 色差公式的发展史和最新的 CIE 色差公式[J]. 纺织高校基础科学学报,1995,8(4):344-347.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0060-05

磷酸酯型氟硅表面活性剂的合成及表面活性

黄良仙, 张 乐, 杜 倩, 李 婷, 李顺琴

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:苯作溶剂, H_2PtCl_6 作催化剂, 原料含氢氟硅油(FPHMS)和烯丙基端羟基聚氧乙烯醚(FAE-10)经硅氢加成反应先制得中间体端羟基聚醚改性氟硅油(THPEFS), 再将 THPEFS 与磷酸进行酯化反应合成了一种磷酸酯型氟硅表面活性剂(PFSS). PFSS 酯化反应条件用正交试验进行了优化, 其结构用红外光谱(IR)进行了确认, 并对 PFSS 的临界表面张力(γ_{cmc})、临界胶束浓度(cmc)、硬水中的稳定性、发泡性能、乳化力及耐酸耐碱耐盐性等进行了试验研究. 结果表明: PFSS 酯化反应的优化条件为: 反应温度 70 $^{\circ}C$ 、反应时间 6 h、 $n(THPEFS): n(H_3PO_4)=1:1.1$. PFSS 水溶液的 γ_{cmc} 为 28.4 mN \cdot m $^{-1}$, cmc 为 0.2 g \cdot L $^{-1}$. PFSS 在硬水中的稳定性达 5 级, 质量分数为 0.5% 的 PFSS 水溶液的发泡力为 2.20, 5 min 的稳泡性为 0.667, 对煤油、环己烷和苯的乳化力分别是 40 s、113 s 和 1 530 s, 并具有很好的耐酸耐碱耐盐等化学稳定性.

关键词:磷酸酯型氟硅表面活性剂; 有机硅; 界面性能; 发泡性能; 乳化力; 稳定性

中图分类号:TQ423.4; O627.41 **文献标志码:**A

Synthesis and surface activity of phosphate ester type fluorosilicone surfactants

HUANG Liang-xian, ZHANG Le, DU Qian, LI Ting, LI Shun-qin

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

Abstract: Benzene as the solvent, Hydroxyl-terminated polyether fluorosilicone oil(THPEFS) was prepared by hydrosilylation of hydrogen-containing fluorine-containing polysiloxane(FPHMS) with Allyl polyoxyethylene ether(FAE-10) in the presence of chloroplatinic acid catalyst. A kind of novel phosphate ester type fluorosilicone surfactants (PFSS) was synthesized by the esterification reaction of THPEFS with phosphoric acid. The esterification reaction conditions of PFSS synthesis were optimized using orthogonal test. The chemical structure of PFSS was characterized by IR. The properties of PFSS, such as critical micelle concentration, surface tension, stability in hard water, foaming property, emulsifying ability and

* 收稿日期:2017-01-13
基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研项目(2013JK0661)
作者简介:黄良仙(1963—),女,山西夏县人,教授,硕士,研究方向:有机硅功能材料合成与应用

so on resistance to acid,alkali and salt were investigated. Experimental results were showed as follows. Optimum conditions of the esterification reaction for the PFSS are that reaction temperature is 70 ℃,reaction time is 6 h, $n(\text{THPEFS}) : n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 : 1.1$. And the γ_{cmc} of PFSS solution is 28.4 mN/m,cmc of PFSS solution is 0.2 g/L. The stability of PFSS in hard water is grade 5. The foaming power of 0.5% PFSS (mass fraction) solution is 2.20 and foam stability after 5 min is 0.667. The emulsifying ability of 0.5% PFSS solution for kerosene,cyclohexane and benzene are 40 s,113 s and 1 530 s,respectively. The PFSS solution has excellent chemical stability of acid-resisting,alkali-resisting and salt-resisting.

Key words:phosphate ester type fluorosilicone surfactants; organosilicon; interfacial property; foaming property; emulsifying ability; stability

0 引言

氟硅表面活性剂一般是以 Si—O—Si 链为主链,在其侧链上或主链末端引入一定数量的含氟基团的一类化合物^[1]. 因其分子结构中同时含有 Si、F 两种元素,结合了有机硅表面活性剂和氟碳表面活性剂的优点,因而具有优异的性能,如耐热耐寒性、耐腐蚀性、耐溶剂性、耐化学稳定性和更低的表面能^[2-4],现已成为表面活性剂和新材料领域的一个研究热点^[2-6],并在汽车电子、航空航天、纺织、油田、机械及建筑等领域获得较广泛应用^[2-5],在纸张、涂料、皮革整理剂、脱模剂及润滑剂等方面也都有着广泛的应用前景^[3,6].

关于氟硅表面活性剂合成和应用研究已有大量文献见诸报道^[4-14],而关于磷酸酯型氟硅表面活性剂的研究报道则颇为少见,基于此,本文将含氢氟硅油(FPHMS)和烯丙基端羟基聚氧乙烯醚(FAE-10)经硅氢加成反应先合成出端羟基聚醚氟硅油(THPEFS),再与磷酸进行酯化反应,合成了一种磷酸酯型氟硅表面活性剂(PFSS). 其酯化反应条件用正交试验进行了优化,其结构用红外光谱(IR)进行了确认,并对其水溶液的临界胶束浓度(cmc)、临界表面张力(γ_{cmc})、硬水中的稳定性、乳化力、发泡性能、耐酸碱盐性等进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

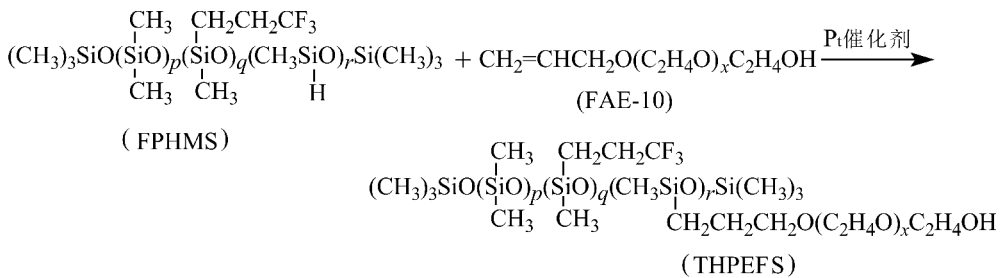
(1)主要试剂:含氢氟硅油(FPHMS,含 $\omega(\text{Si}-\text{H})=0.34\%$),自制;氯铂酸,分析纯,上海捷业化学品有限公司;烯丙基端羟基聚氧乙烯醚(FAE-10,平均摩尔质量为 500 g/mol),工业品,江苏扬州晨化科技集团有限公司;磷酸、苯、氢氧化钾、氯化镁、氯化钙、无水乙醇、环己烷、煤油,均为分析纯,西安创元化工有限公司.

(2)主要仪器:JK99C 型全自动张力仪,上海中晨数字技术设备有限公司;VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪,德国 BRUKER 公司.

1.2 实验方法

1.2.1 中间体端羟基聚醚氟硅油的制备

在干燥的三口烧瓶中,按 $n(\text{Si}-\text{H}) : n(\text{C}=\text{C})=1 : 1.2$ 比例依次加入 FPHMS 和 FAE-10,以及占单体质量分数约 20%的苯,安装搅拌器、温度计、回流冷凝管,通氮气保护下搅拌 10~15 min,之后加热升温至 70 ℃~90 ℃,再加催化剂氯铂酸(以铂计,占单体质量分数的 0.004%),并控温反应 4 h,然后减压蒸馏除去溶剂和低沸物,冷却,得淡黄色透明黏稠液体,即中间体端羟基聚醚氟硅油(THPEFS),反应式为:



2.2 PFSS 结构的红外广谱 (FTIR) 表征

FPHMS、THPEFS 和 PFSS 的 FTIR 谱图示于图 1.3 个物质的 FTIR 谱图的特征吸收峰波数列于表 2 所示.

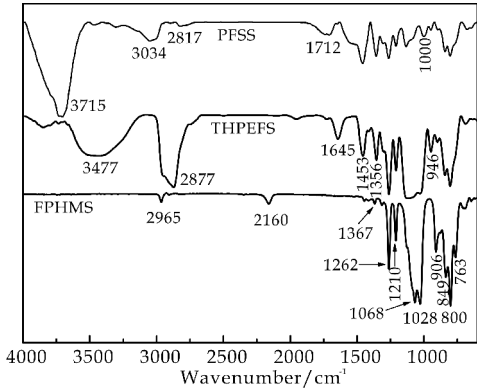


图 1 PFSS、THPEFS 和 FPHMS 的 FTIR 谱

表 2 3 个物质的 FTIR 谱图的特征吸收峰波数

基团	特征吸收峰波数/cm ⁻¹		
	原料 FPHMS	中间体 THPEFS	产物 PFSS
O—H		3 477	3 715
C—H	2 965, 1 453	2 877, 1 453	2 817, 1 453
C—F	1 367, 1 210	1 367, 1 210	1 367, 1 210
Si—C	1 262, 849, 800	1 262, 849, 800	1 262, 849, 800
Si—O—Si	1 028—1 068	1 028—1 080	1 028—1 080
C—O—C		1 100—1 150	1 100—1 150
—[C ₂ H ₄ O] _x —		1 453, 1 356, 946	1 453, 1 356, 946
Si—H	2 160, 906		
O=P—OH			1712
P—O—C			1 000

比较图 1 和表 2 可见,原料 FPHMS 中 Si—H 的特征吸收峰为 2 160 cm⁻¹ 和 906 cm⁻¹;而中间体 THPEFS 中 Si—H 吸收峰完全消失,出现 O—H、C—O—C、聚醚链节 —[C₂H₄O]_x— 的特征伸缩振动峰,而 1 645 cm⁻¹ 峰可能是过量未反应的 FAE-10 中的 CH₂=CH— 伸缩振动峰,表明 FPHMS 和烯丙基端羟基聚醚 FAE-10 间确实发生了硅氢加成反应,说明 FPHMS 分子链上接枝上了 FAE-10,检测证明成功合成了中间体 THPEFS.

与 THPEFS 相比,产物 PFSS 中—OH、O=P—OH、P—O—C 特征峰分别出现在 3 715、1 712 和 1 000 cm⁻¹,而且 THPEFS 中 OH 在 3 477 cm⁻¹处伸缩振动吸收峰消失,说明 THPEFS 和 H₃PO₄ 间的酯化反应确实发生,PFSS 分子中确实存在了 P—OH、P—O—C、P=O 等基团.而 3 034 cm⁻¹处峰可能是 THPEFS 中残留的 FAE-

10 的 CH₂=CH— 伸缩振动峰.检测表明合成的目标分子 PFSS 达到了预期结构.

2.3 PFSS 的界面性能

图 2 是 PFSS 溶液的表面张力 (γ) 与其质量浓度 ρ 间的关系图.由图 2 可看出,PFSS 溶液的表面张力随其溶液浓度的增大而降低,当浓度大于某值后,其溶液的表面张力基本趋向稳定,一般常在临界胶束浓度 (cmc) 处发生转折.曲线转折点对应的 PFSS 的 ρ=2×10⁻⁴ g·mL⁻¹ 或 0.2 g·L⁻¹,故其 cmc 为 0.2 g·L⁻¹,对应的表面张力 (γ_{cmc}) 为 28.4 mN·m⁻¹.由此得知,合成的 PFSS 能显著降低水的表面张力 (约 72 mN·m⁻¹),说明合成的磷酸酯型氟硅表面活性剂 PFSS 表面活性良好.

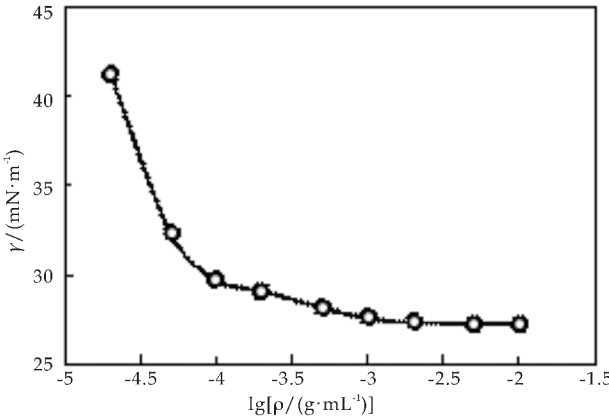


图 2 PFSS 溶液的表面张力与其质量浓度间的关系

2.4 PFSS 的泡沫性能

PFSS 的泡沫性能按 1.4 节所述方法进行测定,并与十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十二烷基硫酸钠 (SDS) 的泡沫性能进行比较,结果见表 3 所示.

表 3 PFSS 的发泡力和稳泡性

样品	质量 分数/%	起始液 体积/mL	起始泡沫 液体积 /mL	起始泡沫 体积 /mL	5 min 时 泡沫体积 /mL	发泡力	5 min 稳泡性
PFSS	0.5	30	66	36	24	2.20	0.667
	0.1	30	53	23	13	1.77	0.565
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 3 可以看出,PFSS 的发泡力和稳泡性随溶液浓度增大而有所增大,这与其浓度增大而表面张力降低,以及泡沫表面吸附量有所增加有关.由表 3 还可发现,与常用的发泡性和稳泡性好的阳 (阴) 离子表面活性剂 CTAB (SDS) 相比,合成的磷酸酯型氟硅表面活性剂 PFSS 的发泡力和稳泡性

都要弱得低多. 这可能是表面活性剂的发泡能力弱是因其表面张力低密切相关; 而泡沫稳定性则取决于泡沫液膜的强度, 因 PFSS 分子中含有疏性强的硅氧链, 再加上侧链上疏水的三氟丙基基团存在, 使 PFSS 分子支链较多, 空间位阻较大, 导致表面活性剂 PFSS 分子在界面排列可能不紧密, 由于紧密排列的吸附膜不能形成, 致使液膜强度有所下降, 从而降低了泡沫稳定性. 由于 PFSS 具有低表面张力和弱的发泡性, 使 PFSS 比较适合在泡沫要求不高的一些体系中使用.

2.5 PFSS 的乳化力

将质量分数为 0.5% 的 PFSS 水乳液和不同溶剂等体积混匀, PFSS 的乳化力是记录体系分出 1 mL 水层时所需要的时间/秒, 时间越长, 则其对该溶剂的乳化力就越好. 图 3 给出了 PFSS 表面活性剂的乳化力性能测试结果.

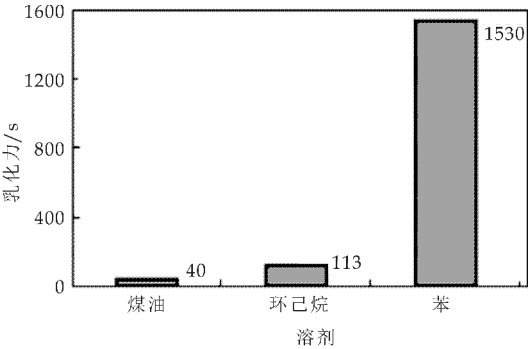


图 3 PFSS 的乳化力与溶剂间的关系

由图 3 可知, PFSS 对不同溶剂的的乳化力是: 苯>>环己烷>煤油. 这是因为磷酸酯型氟硅表面活性剂 PFSS 属阴离子表面活性剂, 极性大, 而苯、环己烷、煤油虽都为非极性溶剂, 但其极性参数不同, 极性参数^[8]是苯为 3、环己烷为 0.1、煤油为 0, 所以, 溶剂极性顺序是: 苯>>环己烷>煤油, 即相对讲苯的极性最大, 煤油极性最小, 根据“相似相容”原理, PFSS 与苯互溶性好些, 与煤油互溶性最差, 因此, 分出相同体积的水层所需时间在苯中就最长, 煤油中就最短. 总之, PFSS 溶液对极性大的溶剂的乳化能力较强, 而对极性弱的溶剂乳化能力较弱.

2.6 PFSS 的耐酸碱盐性及在硬水中的稳定性

PFSS 的耐酸碱盐性按 1.4 介绍方法进行测定. 观察其水乳液有无飘油和分层现象, 以评判其稳定性, 结果见表 4 所示. 参照 GB/T 7381-2010 所述方法, 对质量分数为 5% 的 PFSS 在不同浓度的硬水中的稳定性进行了观察测试, 其结果如表 5 所示.

表 4 PFSS 的耐酸碱盐性

使用环境		酸 (HCl) pH=3	碱 (NaOH) pH=12	盐 MgCl ₂ (2 g/L)
质量分数 0.1%	现象	无出油分层	无出油分层	无出油分层
	稳定性	稳定	稳定	稳定
质量分数 0.5%	现象	无出油分层	无出油分层	无出油分层
	稳定性	稳定	稳定	稳定

表 5 硬水中稳定性测定数据

硬水 溶液	5%PFSS 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	75	5
	2.5	5				
	1.2	5				
	0.6	5				
	0.3	5				
	0.3	5				
S2	5.0	5	25	5		
	2.5	5				
	1.2	5				
	0.6	5				
	0.3	5				
	0.3	5				
S3	5.0	5	25	5		
	2.5	5				
	1.2	5				
	0.6	5				
	0.3	5				
	0.3	5				

由表 4 和表 5 可知, PFSS 水溶液的耐酸碱盐化学稳定性非常好, 而且其在各种浓度的硬水中的稳定性也非常好, 溶液清澈透明. 说明该磷酸酯型氟硅表面活性剂 PFSS 对不同软硬程度的水、对不同化学介质的稳定性相当好, 进而使其具有更为广阔的潜在应用前景.

3 结论

(1) 以含氢含氟硅油 (FPHMS)、烯丙基端羟基聚氧乙烯醚 (FAE-10)、H₃PO₄ 为原料, 经硅氢加成和酯化 2 步反应合成出了磷酸酯型氟硅表面活性剂 (PFSS). 经正交试验分析得知酯化反应最优合成条件为: 温度 70 ℃, 反应时间 6 h, n (THPEFS) : n (H₃PO₄) = 1 : 1.1. 用 FTIR 确证合成的产物 PFSS 为预期的目标物质.

(2) PFSS 溶液的 γ_{cmc} 为 28.4 mN · m⁻¹, cmc 为 0.2 g · L⁻¹. 质量分数为 0.5% 的 PFSS 水溶液的发泡力为 2.20, 5 min 的稳泡性为 0.667. PFSS 在硬水中的稳定性很好达 5 级. PFSS 溶液耐酸、耐碱、耐盐等化学稳定性也很好. PFSS 溶液对极性大的物质的乳化能力较强, 而对极性弱的物质乳化能力较弱.

(下转第 78 页)

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0065-07

氨基磺酸改性萘酰亚胺聚合物的制备及性能

张光华, 吕彤, 郭明媛

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

摘要:首先用对氨基苯磺酸和牛磺酸对萘酰亚胺荧光增白剂进行了改性以提高其水溶性,然后与丙烯酰胺小分子共聚得到水溶性的萘酰亚胺荧光聚合物。通过红外光谱和 GPC 对合成产物的结构进行表征;采用紫外光谱、荧光光谱研究了其光学性质;通过测定抗张强度研究了其力学性能,抗张强度最高可提升 10 N;采用热重分析仪测定说明该荧光聚合物的热稳定性良好;通过紫外光加速老化实验检测了所得聚合物对纸张返黄的抑制效果,老化 36 h 后,聚合物 A 和 B 的白度分别比空白纸少下降了 4.26 ISO%和 6.54 ISO%。结果表明,该聚合物亲水性良好,对纸张有一定的增强作用,能够有效抑制纸张的返黄。

关键词:造纸化学品; 荧光增白剂; 萘酰亚胺; 水溶性

中图分类号:TQ630.7 **文献标志码:**A

Synthesis and properties of aminosulfonic naphthalimide copolymers

ZHANG Guang-hua, LV Tong, GUO Ming-yuan

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

Abstract: Firstly, naphthalimide fluorescent whitening agent was modified with sulfanilic acid and taurine to improve its water solubility, and then copolymerized with acrylamide to obtain water-soluble naphthalimide fluorescent polymers. Their structures were characterized by FT-IR and GPC, and their optical properties were studied by the ultraviolet spectrum and fluorescence spectrum. their mechanical properties were studied through measuring tensile strength, its tensile strength can be promoted 10 N. The thermogravimetric analysis showed that the thermal stability of the fluorescent polymers were good. Its application of yellowing inhibition on paper was evaluated by the UV accelerated aging test. After aging for 36 h, polymer A dropped 4.26 ISO% less than blank paper and the whiteness of polymer B dropped 6.54 ISO% less than the blank. The results showed that the polymers have good hydrophilicity and have some reinforcing effect on the paper, which can effectively inhibit the yellowing

* 收稿日期:2017-01-23
基金项目:国家自然科学基金项目(201011608); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2009JM2010); 传化集团绿色轻化工助剂研发中心基金项目(20124932)
作者简介:张光华(1962—),男,陕西咸阳市人,教授,博士生导师,研究方向:水溶性高分子助剂

of the paper.

Key words: paper-making chemicals; fluorescent brighteners; naphthalimide; water-solubility

0 引言

1,8-萘酰亚胺荧光化合物的应用范围非常广泛,最早在 20 世纪 70 年代这类物质就已经作为荧光增白剂或荧光染料应用于聚酰胺类、聚酯类、醋酸纤维类产品的增白及染色^[1]. 随着科学技术的进步,近些年来,对于 1,8-萘酰亚胺荧光材料在高新技术功能方面的应用已经成为科研人员关注的重点,而且得到了很好的成果,主要包括荧光探针、分子开关、有机光导材料、太阳能聚焦器、DNA 嵌入物质、有机发光二极管、太阳能转换器、液晶显示器、荧光传感器及激光染料等^[2-11].

萘酰亚胺荧光增白剂小分子存在水溶性差、热稳定性差、高分子成型加工性差、独立成膜性差等缺陷. 据已有文献报道,用苯乙烯(St)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯腈等单体与荧光小分子共聚,能够使荧光小分子的各项性能得到有效地改善,能明显改善它的热稳定性、成膜性、可加工性^[12-17]. 虽然前人在这一方面做了一些工作,但是效果不是特别显著,也较少使用于纸张表面. 因此,本文致力于水溶性萘酰亚胺荧光聚合物的研究,以丙烯酰胺为聚合单体,制备出一种水溶性好、稳定性强、抗返黄、耐候的萘酰亚胺荧光聚合物,而且方法简便,操作简单.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

(1)主要原料:4-溴-1,8-萘酐,山东西亚化学股份有限公司;乙醇胺,天津天力化学试剂有限公司;无水乙醇,天津大茂化学试剂有限公司;金属钠,科密欧试剂有限公司;三聚氯氰,阿拉丁试剂有限公司;牛磺酸,麦克林试剂有限公司;对氨基苯磺酸,科密欧试剂有限公司;丙烯酰胺,科密欧试剂有限公司;过硫酸铵,天津天力化学试剂有限公司. 以上试剂均为分析纯.

(2)主要仪器:VECTOR-22 红外光谱仪,德国 Bruker 公司;Waters 凝胶色谱仪 GPC,美国 Waters 公司;Cary100UV-Vis 紫外-可见分光光度计,美国安捷伦公司;FluoroMax-4P 荧光分光光度计,日立公司;纸样抄片器,陕西科技大学机械设备厂;抗张强度试验仪,Lorentzen & Wettre 公司;热重

分析仪,美国 TA 公司;WS-SD 色度白度计,温州仪器仪表有限公司;ZN-100N 台式紫外灯耐气候试验箱,西安同晟仪器制造有限公司.

1.2 荧光聚合物 PFbs 的合成方法

根据已有报道合成了荧光小分子 II^[18],称取 0.008 mol 三聚氯氰放到 250 mL 三口烧瓶中,加入 40 mL 丙酮搅拌使其溶解,加入荧光小分子 II,体系温度维持在 0~5 °C, pH 维持在 7~8, 2 h 后反应结束,升温至 40 °C,缓慢滴加对氨基苯磺酸(如图 1 所示)或牛磺酸(如图 2 所示),以 5% NaOH 水溶液为缚酸剂,调 pH 至 8~9,回流反应 5 h. 升温蒸出丙酮,体系温度维持在 80 °C,滴加适量丙烯酰胺水溶液(摩尔比为 1:1.2),控制反应体系 pH 在 10,滴加完毕后反应 8 h,得荧光聚合单体. 最后,在 N₂ 保护下,将丙烯酰胺溶于 40 mL 水中,引发剂过硫酸铵溶于水后用恒压滴液漏斗分别加入反应体系,2 h 滴完,在 90 °C 继续反应 10 h 后冷却至室温,得到水溶性萘酰亚胺荧光聚合物.

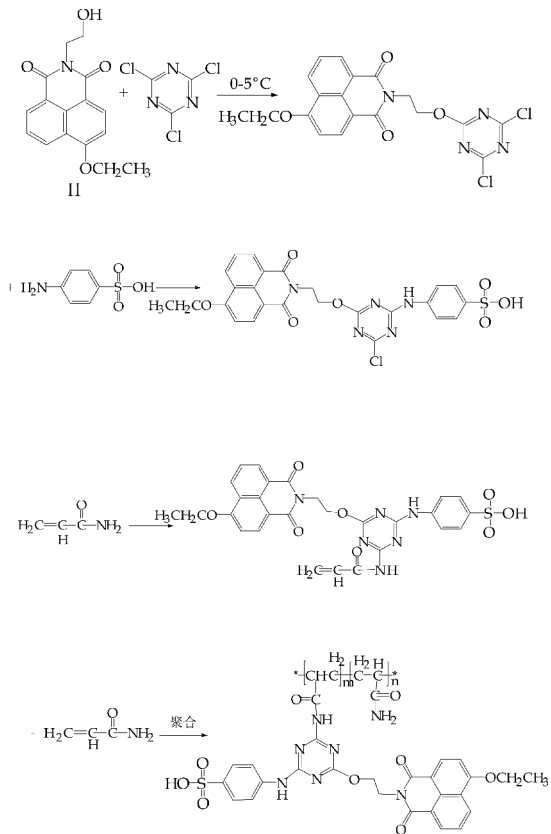


图 1 对氨基苯磺酸改性萘酰亚胺荧光聚合物(聚合物 A)的合成路线

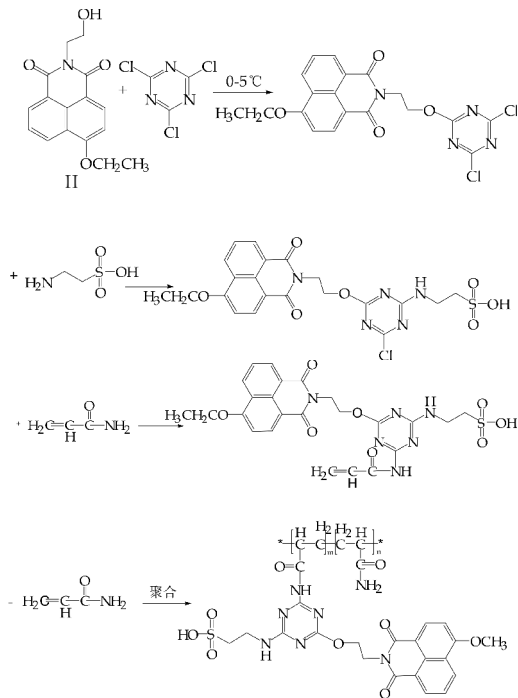


图 2 牛磺酸改性萘酰亚胺荧光聚合物(聚合物 B)的合成路线

1.3 合成产物的测试与表征

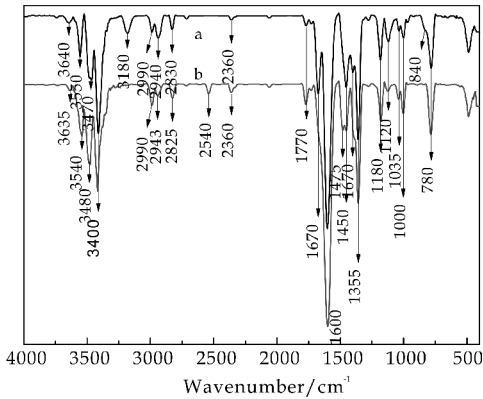
采用 VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪对产物进行表征,KBr 压片;采用 Waters 凝胶色谱仪 GPC(Waters 2695 GPC)对产物进行分子量测定;采用 Cary100UV-Vis 紫外-可见光谱仪对产物进行紫外吸收光谱测试,将待测物配成 5.0×10^{-4} kg/L 的水溶液,以纯蒸馏水为参比液;采用 FluoroMax-4P 荧光磷光热释光谱仪对产物进行激发和发射光谱测定,将待测物配成 5.0×10^{-4} kg/L 的溶液,并配制一定浓度梯度的溶液测定其荧光发射光谱;采用抗张强度试验仪测定其力学性能;采用热重分析仪测定荧光聚合物的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 合成产物的红外光谱

采用 KBr 压片法测定产物的红外光谱,其结果如图 3 所示。其中,曲线 a 为对氨基苯磺酸改性萘酰亚胺荧光聚合物,曲线 b 为牛磺酸改性萘酰亚胺荧光聚合物。在荧光聚合物的红外谱图中,1 625 cm^{-1} 附近的吸收峰是 N—H 的弯曲振动吸收峰,其伸缩振动在 3 500~3 300 cm^{-1} 处出峰,丙烯酰胺在荧光聚合物结构中引入了伯胺基团;1 600 cm^{-1} 处为酰胺中 C=O 的伸缩震动峰,主链上吸电子基的作用下峰位发生了红移;3 640 cm^{-1} 和 3 400 cm^{-1} 处是磺酸基中—OH 的吸收峰;3 180

cm^{-1} 是苯环上=C—H 的伸缩振动吸收峰,840 cm^{-1} 处是苯环对位取代特征吸收峰,聚合物 B 在这两处几乎没有吸收,是二者较明显的区别;780 cm^{-1} 、1 180 cm^{-1} 、1 355 cm^{-1} 处为 1,3,5-三嗪环骨架振动峰;1 180 cm^{-1} 和 1 035 cm^{-1} 处的吸收峰分别是磺酸基中 S=O 的反对称、对称伸缩振动吸收峰。说明目标产物已经成功合成。



a:对氨基苯磺酸改性萘酰亚胺荧光聚合物;b:牛磺酸改性萘酰亚胺荧光聚合物

图 3 荧光聚合物的红外谱图

2.2 合成产物的分子量

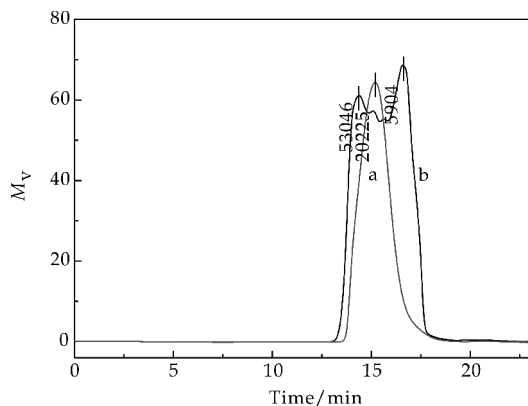
图 4 为通过凝胶渗透色谱法测得的荧光聚合物的 GPC 结果。表 1 是两种聚合物的 GPC 分析结果。结合图表可以看出,聚合物 A 分子量较小,平均分子量为 17 216,多分散系数为 1.627 633,分子量分布较窄。聚合物 B 有两个峰,平均分子量分别在 6 279 和 35 767,多分散系数为 1.204 021 和 1.498 700。虽然分子量比聚合物 A 大,但是分子量分散较宽。这可能是因为荧光单体中含有很多吸电子基,在自由基聚合过程中产生自由基猝灭现象,导致分子量较小,而且本文所用的聚合方法为无规共聚,所以在分子链中嵌入的荧光单体数量不定,而由它引起的自由基猝灭能够导致分子量大小不一分布较宽,而且产物粘度越大即分子量越大时这种情况越明显,甚至出现两个比较明显的分区。可以得出结论:荧光小分子聚合在丙烯酰胺长链上,而且聚合物分子量适中。

表 1 GPC 分析结果

样品	Mn	Mw	Mp	PDI
A	17 216	28 021	20 225	1.627 63
B	6 279	7 560	5 904	1.204 02
	35 767	53 604	53 646	1.498 70

2.3 合成产物的水溶性

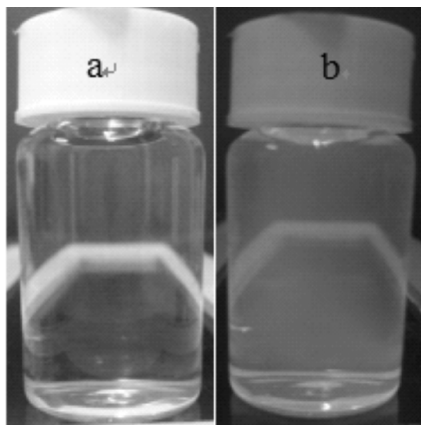
图 5 为荧光聚合物 B 的水溶液(浓度为 5.0×10^{-3} kg/L)在自然光条件下的照片(图 5(a)),以



a: 聚合物 A; b: 聚合物 B

图 4 荧光聚合物的分子量分布

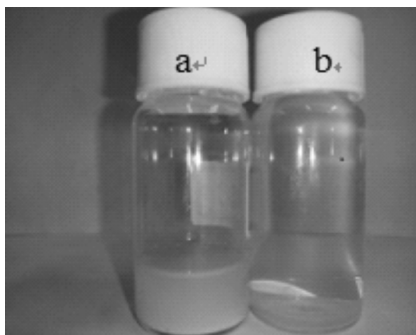
及在紫外灯照射条件下的照片(图 5(b)). 从图 5 可以明显看出, 所制得的荧光聚合物的水溶性良好, 在紫外灯照射下能够发出较强的蓝光, 说明它可以吸收紫外光转而发射出蓝光. 高得率浆中的木素在紫外光照射和在有氧环境中容易产生酚氧自由基, 进一步被氧化成带有颜色的醌式结构, 生成的这类发色基团能够吸收紫外光(300~400 nm), 导致高得率浆的白度逐渐下降. 从纸张抑制返黄的机理出发, 可以分为以下几种: 吸收紫外光、自由基捕获、光补偿等. 本文所制得的荧光聚合物兼顾了紫外线吸收和光补偿两个方面, 一方面能够吸收部分紫外线达到抑制返黄的目的; 另一方面发出蓝色的光, 与发黄的纸进行光补偿, 从视觉上达到增白的效果. 说明所制得的荧光聚合物水溶性良好, 具有能抑制返黄的条件.



(a) 自然光条件下 (b) 紫外灯照射条件下

图 5 荧光聚合物 B 的水溶液

图 6 是改性前后荧光增白剂水溶液(浓度为 $5.0 \times 10^{-3} \text{ kg/L}$)的对比图. 其中, 图 6(a)为未改性荧光增白剂水溶液, 图 6(b)为聚合物 B 水溶液. 从图 6 可以直观地看出, 改性前荧光增白剂水溶液呈浑浊状, 改性后水溶液变得清透.

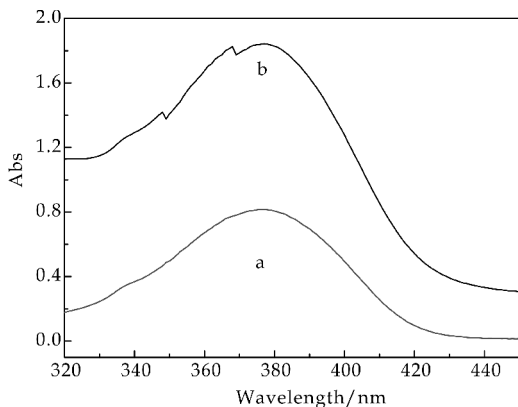


(a) 未改性荧光增白剂水溶液 (b) 聚合物 B 水溶液

图 6 改性前后水溶液对比

2.4 合成产物的紫外吸收性能

图 7 为用相同浓度水溶液通过紫外-可见分光光度计测定的目标产物的紫外吸收光谱. 通过图 7 可知, 对氨基苯磺酸改性的萘酰亚胺型荧光聚合物与牛磺酸改性的萘酰亚胺型荧光聚合物的最大吸收波长均在 376 nm 处, 二者都有紫外光吸收性能. 但是其中聚合物 A 比聚合物 B 的峰形要小一些, 说明对氨基苯磺酸改性的萘酰亚胺型荧光聚合物的紫外吸收强度低于牛磺酸改性的萘酰亚胺型荧光聚合物, 原因在于牛磺酸的水溶性比对氨基苯磺酸好, 用它改性后的单体易溶于水, 共聚物中荧光成分较多, 所以在相同浓度的水溶液中, B 比 A 的紫外吸收强度要大. 说明分子中引入牛磺酸比对氨基苯磺酸的水溶性好, 产物具备较好的荧光特性.



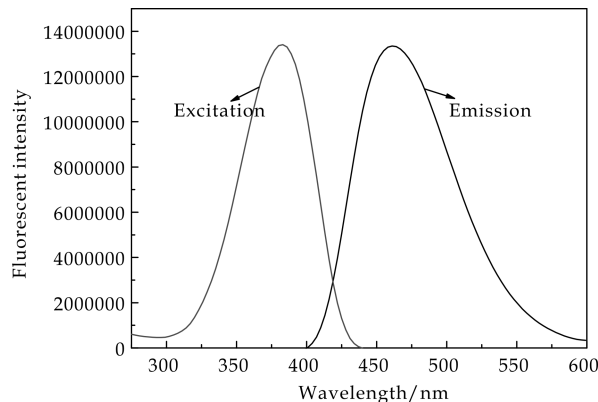
a: 聚合物 A; b: 聚合物 B

图 7 荧光聚合物的紫外吸收光谱

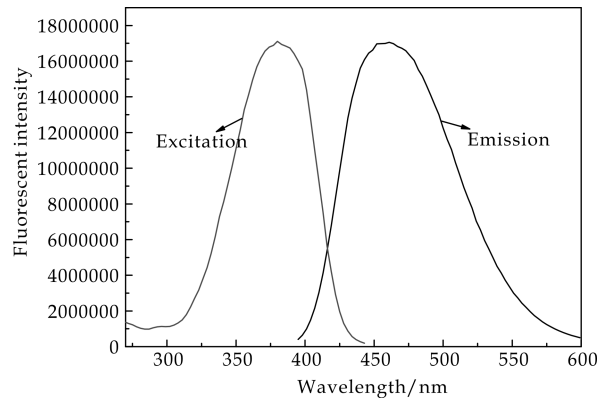
2.5 合成产物的荧光光谱

图 8 为通过荧光分光光度计检测的所得产物的激发、发射光谱. 由图 8 可以看出, 对氨基苯磺酸改性和牛磺酸改性的萘酰亚胺型荧光聚合物激发和发射光谱峰形都较宽, 对称性良好, 激发光谱在 315~425 nm 的强度最大, 发射光谱在 410~500 nm 的强度最大, 其最大激发波长和最大发射波长分别为 383 nm 和 460 nm, 位于蓝光区内. 说明聚

合物中的荧光基团可以吸收 315~425 nm 的紫外光,使发色团中的价电子从基态 S_0 跃迁到激发态 S_1 ,而激发态极其不稳定,在很短的时间内通过辐射跃迁回到基态,辐射跃迁的过程伴随着发光现象,即发射出荧光.茶酞亚胺型荧光聚合物中含有氨基、羟基和甲基等给电子基,基团上 n 电子的电子云与三嗪环上的 π 轨道几乎平行,共享共轭 π 电子结构,扩大了共轭双键体系,故具有较强的荧光强度.而对氨基苯磺酸改性的茶酞亚胺型荧光聚合物的结构中虽然也存在氨基和羟基等给电子基,但苯环是一个大的吸电子基,它的介入使荧光单体的活性降低,导致在共聚过程中荧光单体的含量减小,从而导致其荧光强度较弱.



(a) 荧光聚合物 A 的荧光光谱

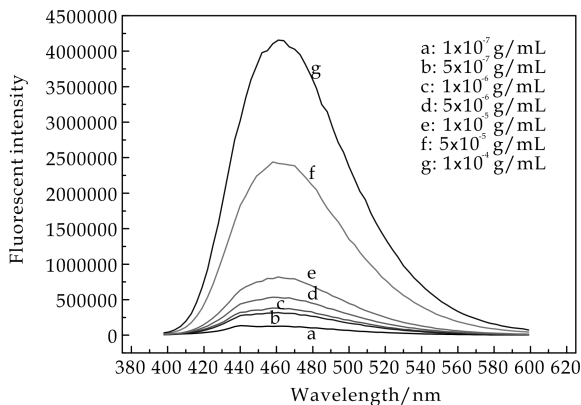


(b) 荧光聚合物 B 的荧光光谱

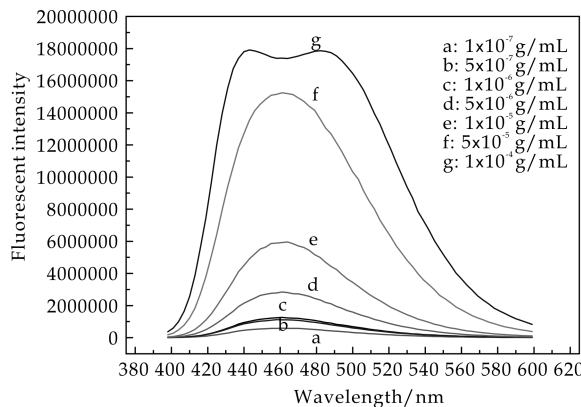
图 8 合成产物的激发、发射光谱

图 9 为合成产物荧光强度随聚合物浓度的变化.由图 9 可以看出,聚合物 A 和聚合物 B 的荧光发射强度基本上都随着浓度的增大而增强,没有出现荧光自猝灭现象——荧光分子本身浓度增大使其荧光猝灭的现象称为浓度猝灭或自猝灭.可能是因为含有双键的荧光单体中会包含很多吸电子基,而这类吸电子基会对自由基聚合机理的聚合过程产生自由基猝灭现象,因此在保证较高的发光效率的前提下,应该尽量少的使用荧光单体.所以在聚合物中荧光单体的含量很小(一般大概在 0.1%~

0.3%),所以不存在浓度猝灭现象.



(a) 荧光强度随聚合物 A 浓度的变化



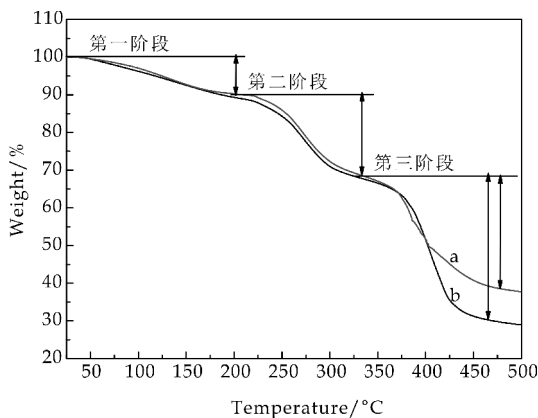
(b) 荧光强度随聚合物 B 浓度的变化

图 9 合成产物荧光强度随聚合物浓度的变化

2.6 合成产物的热稳定性

图 10 为两种荧光聚合物的 TG 曲线.为了研究这两种荧光材料的热稳定性,采用热重分析法对两种聚合物分别进行了分析.从图 10 可以看出,两种聚合物的热失重主要分为三个阶段,且聚合物 A 和 B 都在温度为 24℃~200℃ 范围内出现第一阶段热失重现象,这主要是由吸附在聚合物膜中的水分蒸发引起的热失重.聚合物 A 和 B 第二阶段热降解温度范围为 200℃~350℃,其最大热失重温度为 270℃ 左右,从这个阶段开始,聚合物开始发生分解,聚合物主链是聚丙烯酰胺,其中接有少量荧光单体,前两阶段热重曲线基本重合,所以分解的应该是聚丙烯酰胺长链.聚合物 A 第三阶段热降解温度范围为 350℃~460℃,其最大热失重温度为 385℃ 左右,聚合物 B 第三阶段热降解温度范围为 360℃~440℃,其最大热失重温度为 400℃ 左右,聚合物继续分解,荧光单体也开始分解,这个阶段两种聚合物的曲线开始产生较明显差异,当温度到达 500℃ 时,聚合物 A 降到 38%,聚合物 B 降到 29%,产生这种差异的原因应该是因为聚合物 A 的分子量分布比较窄,分子量大小比较均一,而且聚合物 A 中有苯环结构.由此可以得出,聚合物

A 和 B 都具有较好的热稳定性,而聚合物 A 在高温环境下表现出更好的热稳定性。



a: 聚合物 A; b: 聚合物 B

图 10 两种荧光聚合物的 TG 曲线

2.7 合成产物的力学性能

图 11 是不同荧光增白剂对纸张抗张强度的影响,是三种荧光增白剂在不同固含量的条件下涂布于纸张表面所测得的抗张强度.从图 11 可以明显看出,改性前小分子荧光增白剂涂布在纸张表面后对纸张的抗张强度基本没有影响,而且固含量不同时所测定的抗张强度变化也没有规律.而涂布了两种荧光聚合物的纸张抗张强度都明显增强了,但是两种聚合物的最大抗张强度对应的固含量不同,聚合物 A 在固含量为 20% 时抗张强度最大,达到了 50.63 N;而聚合物 B 在固含量为 10% 时抗张强度最大,达到了 50.43 N.之后抗张强度反而随着固含量的增大而减小,这种现象应该是和聚合物的结晶性有关,结晶使聚合物力学性能变差,耐冲击强度下降,韧性、延展性变差.聚合物结晶是部分结晶,当浓度增大,分子链运动困难,结晶度也会有所上升,从而影响了其力学性能. B 比 A 先达到最大抗张强度可能是因为它的分子量比 A 大.而 A 的最大抗张强度比 B 大可能是因为苯环的介入提高了它的力学性能.

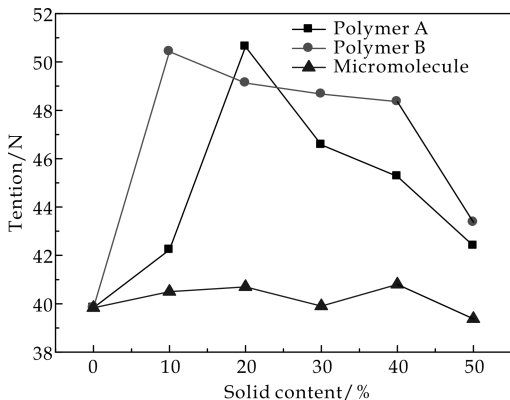


图 11 不同荧光增白剂对纸张抗张强度的影响

2.8 合成产物的返黄抑制效果

图 12 是涂布后纸张表面白度随紫外老化时间的变化.从图 12 可以看出,聚合物 A 和 B 都对纸张返黄具有一定的抑制作用,虽然初始白度比空白纸低一些,但是在老化了 36 h 后,聚合物 A 和 B 的白度分别比空白纸少下降了 4.26 ISO% 和 6.54 ISO%.这说明了制得的荧光聚合物光性能稳定,能有效抑制纸张返黄.

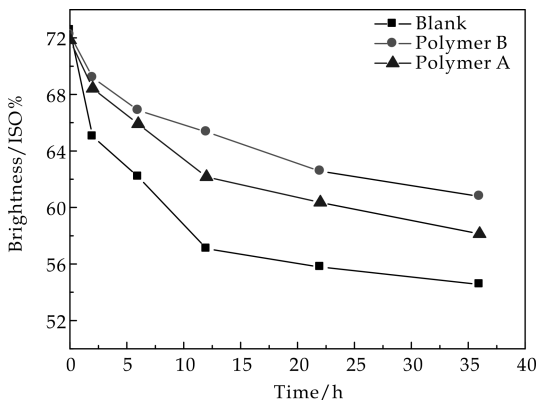


图 12 涂布后纸张表面白度随紫外老化时间的变化

返黄值(Post Color Number, PC 值)是反映纸张在返黄过程中产生有色物质的相对含量的值,可以用来表示纸张的返黄程度,PC 值的大小,表明返黄过程中产生的有色物质的多少.其计算方法见式(1).

$$PC = \left[\left(\frac{k}{s} \right)_t - \left(\frac{k}{s} \right)_0 \right] \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: $\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$, k 和 s 分别为光吸收系数与光散射系数, R_∞ 为测得的纸张白度, 0 表示初始值, t 表示老化后的值.

两种荧光聚合物对纸张 PC 值的影响见图 13 所示.由图 13 可以看出,虽然聚合物降低了纸张的初始白度值,但其光稳定性较好,经过 36 h 紫外光老化后,其返黄程度均低于空白纸,这就说明这两种荧光聚合物对纸张返黄有抑制作用.

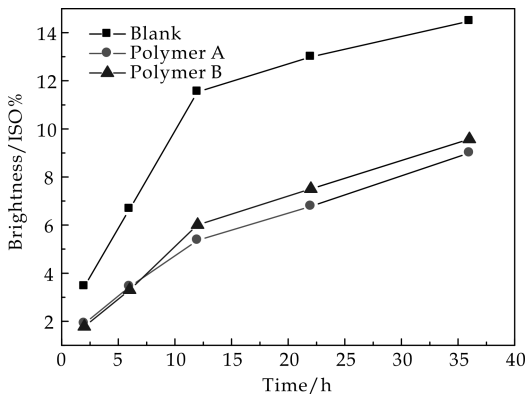


图 13 荧光聚合物对纸张 PC 值的影响

3 结论

(1)成功制备了两种荧光聚合物,利用紫外、荧光测定,表明其光学性能良好,在紫外区吸收然后在蓝光区发射,而且两种聚合物水溶性皆有所改善,其中牛磺酸改性的萘酰亚胺型荧光聚合物水溶性更好,荧光性也更好。

(2)通过TG的测定我们可以看出,合成的两种荧光聚合物都具有良好的热稳定性,相较于小分子型荧光增白剂其使用范围变宽。

(3)两种荧光聚合物涂布后的纸张在紫外老化箱老化36 h后,其白度比空白纸分别少下降了4.26 ISO%和6.54 ISO%,能够达到抑制返黄的目的。通过测定纸张涂布后抗张强度,说明制得的聚合型水溶性荧光增白剂在纸张增白的同时还可以达到增强纸张力学性能的目的。

参考文献

- [1] 曹成波,朱艳丽,于学丽,等.萘酰亚胺类功能材料应用研究进展[J].精细与专用化学品,2007,15(S1):6-10.
- [2] Bojinov V B, Konstantinova T N. Fluorescent 4-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ylamino)-1,8-naphthalimide pH chemosensor based on photoinduced electron transfer[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2007, 123(2): 869-876.
- [3] Islam A, Cheng C C, Chi S H, et al. Aminonaphthalic anhydrides as red-emitting materials: Electroluminescence, crystal structure, and photophysical properties[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(12): 5 509-5 517.
- [4] Grabchev I, Betsheva R. Copolymerization and photostabilization of methylmethacrylate with 1,8-naphthalimide fluorescent brighteners[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2001, 142(1): 73-78.
- [5] Grabchev I, Chovelon J M, Qian X. A copolymer of 4-N, N-dimethylaminoethylene-N-allyl-1,8-naphthalimide with methylmethacrylate as a selective fluorescent chemosensor in homogeneous systems for metal cations[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2003, 158(1): 37-43.
- [6] Yang S, Meng F, Tian H, et al. Photostability of novel copolymers functionalized with laser dyes based on modified rhodamine 6G and 1,8-naphthalimide[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(5): 911-919.

- [7] 何元君,田 禾.新型双发色团固体激光染料的荧光性能[J].华东理工大学学报(自然科学版),2000,26(4):434-437.
- [8] Guilford Jones I I, Kumar S. Participation of chromophore pairs in photoinduced intramolecular electron transfer for a naphthalimide spermine conjugate[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2003, 160(3): 139-149.
- [9] Huang H, Zhou N, Ortiz R P, et al. Alkoxy-functionalized thienyl-vinylene polymers for field-effect transistors and all-polymer solar cells[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(19): 2 782-2 793.
- [10] Duke R M, Veale E B, Pfeffer F M, et al. Colorimetric and fluorescent anion sensors: An overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 41(52): 3 936.
- [11] Fabiano S, Chen Z, Vahedi S, et al. Role of photoactive layer morphology in high fill factor all-polymer bulk heterojunction solar cells[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(16): 5 891-5 896.
- [12] Grabchev I, Philipova T. Photophysical and photochemical properties of some triazine-stilbene fluorescent brighteners[J]. Dyes & Pigments, 2000, 44(3): 175-180.
- [13] Park S, Cho J, Min J K, et al. Synthesis and charge transport properties of conjugated polymers incorporating difluorothiophene as a building block[J]. Macromolecules, 2015, 48(12): 3 883-3 889.
- [14] Dmitry Kolosov, Vadim Adamovich, Peter Djurovich, et al. 1,8-Naphthalimides in phosphorescent organic LEDs: The interplay between dopant, exciplex, and host emission[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(33): 9 945-9 954.
- [15] 张小文,刘 云.洗涤剂用荧光增白剂[J].北京轻工业学院学报,1998,16(2):46-54.
- [16] 曹成波,于学丽,王振芳,等.聚合型荧光增白剂[J].化工学报,2005,56(3):375-381.
- [17] 黄海龙,宋建会,葛 昊,等.1,8-萘酰亚胺衍生物复合纤维素水凝胶的制备及荧光性质研究[J].塑料助剂,2016(3):42-47.
- [18] 张光华,郭锦鸽,徐海龙,等.基于萘酰亚胺荧光增白剂的返黄抑制剂的合成及应用[J].中国造纸学报,2012,27(2):29-34.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0072-07

PVA 对骨胶胶膜结构及性能的影响

苏秀霞, 崔 明, 刘 静

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在前期改性的基础上,利用聚乙烯醇(PVA)良好的成膜性,制得 PVA 改性液态骨胶.研究了 PVA 用量对改性骨胶黏剂凝固点、黏度、耐水性以及力学性能的影响;采用红外光谱仪(FT-IR)、X 射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)、环境扫描电子显微镜(ESEM)等对胶膜改性前后的结构及性能进行了表征.结果表明:当 $V(\text{蒸馏水})=30\text{ mL}$ 、 $m(\text{PVA})=0.3\text{ g}$ 、 $m(\text{硫氰酸铵})=9.69\text{ g}$ 、 $V(\text{甲醇})=5\text{ mL}$ 、 $m(\text{苯甲酸钠})=0.1\text{ g}$ 、 $m(\text{骨胶})=25\text{ g}$ 、 $m(\text{氯化铝})=0.82\text{ g}$ 时,制得的骨胶液凝固点较低且黏度较高;随着 PVA 用量的增加,改性胶膜的拉伸强度呈逐渐上升的趋势,而断裂伸长率逐渐下降;PVA 的加入改善了骨胶胶膜的柔韧性,对骨胶胶膜的热稳定性和耐水性影响较小.

关键词:骨胶;聚乙烯醇;骨胶胶膜;力学性能

中图分类号:TQ431.5 **文献标志码:**A

Influence of PVA on structure and properties of the bone glue films

SU Xiu-xia, CUI Ming, LIU Jing

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

Abstract: The polyvinyl alcohol (PVA) modified liquid bone glue was prepared based on good filming properties of PVA. The effects of contents of PVA on viscosity, freezing point, mechanical properties and water resistance of modified bone glue films were studied. The chemical structure of the bone glue films were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), thermal gravimetric analyzer (TGA), environmental scanning electron microscope (ESEM) and so on. The results showed that $V(\text{H}_2\text{O})=30\text{ mL}$, $m(\text{PVA})=0.3\text{ g}$, $m(\text{NH}_4\text{SCN})=9.69\text{ g}$, $V(\text{CH}_3\text{OH})=5\text{ mL}$, $m(\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_2)=0.1\text{ g}$, $m(\text{bone glue})=25\text{ g}$, $m(\text{AlCl}_3)=0.82\text{ g}$, a type of bone glue adhesive which was low freezing point and high viscosity was prepared; the tensile strength of the bone glue films increases with PVA, while the elongation at break decreases. PVA can improve the bone glue film flexibility and had a small influence on thermal stability and water resistance.

Key words: bone glue; polyvinyl alcohol; bone glue films; mechanical properties

* 收稿日期:2017-03-14
基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2014K10-20)
作者简介:苏秀霞(1964—),女,陕西咸阳人,教授,研究方向:高分子材料改性

0 引言

骨胶是一种由多肽链组成的蛋白质结构高分子物质,广泛用于印刷业、木材加工业、造纸和纺织工业等方面,具有黏结性好,强度高,干燥快,黏结定型好,无毒无污染且价格低廉等优点.由于骨胶凝固点高,易凝胶,在使用过程中,往往需要加热溶解,给使用者带来了不便;同时存在耐水性差,胶膜韧性差等缺点,极大的限制了骨胶的发展^[1-4].聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol,简称PVA),一种具有无毒、良好的成膜性、很好的粘结性、生物相容性和力学性能等特点的高分子聚合物.PVA的使用范围广泛,可用在生产制造涂料、乳化剂、胶黏剂、纺织品、纸品加工剂和塑料薄膜等方面^[5-7].

骨胶的改性借鉴海洋贻贝的粘接机理,通过骨胶中的活性基团与金属离子配位,改善骨胶的性能.为了减缓骨胶分子的内聚趋势,降低骨胶凝固点,向胶液中加入防凝剂、防冻剂,使胶液在常温下保持液态,减少工艺流程,方便使用^[8-11].本研究利用PVA良好的成膜性,在前期改性基础上,通过加入PVA改善骨胶胶膜的柔韧性,而且金属离子也可以与PVA中的亲水基团羟基发生配位反应,通过化学交联,形成交联的网状结构,可以提高骨胶胶膜的力学性能和耐水性.将改性后制得的胶膜采用红外光谱仪、X射线衍射仪、差示扫描量热仪、热重分析仪、环境扫描电子显微镜以及万能试验机进行表征和研究.

1 实验部分

1.1 药剂与仪器

(1)主要药剂:骨胶,工业级,河北沧州学洋明胶有限公司;甲醇,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;硫氰酸铵,分析纯,天津市耀华化工厂;苯甲酸钠,分析纯,天津市天达净化材料精细化工厂;氯化铝,分析纯,天津市津北精细化工有限公司;聚乙烯醇,工业级,天津市福晨化学试剂厂.

(2)主要仪器:101A-1型电热鼓风干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司;可控温冰箱,合肥美菱股份有限公司;NDJ-4型旋转黏度计,上海恒平科学仪器有限公司;VECTOR-22型FT-IR傅立叶变换红外光谱仪,德国布鲁克光谱仪器公司;DSA100型光学接触角测量仪,德国Kruss公司;Q500型热重分析仪,美国TA公司;Q2000型差示

扫描量热仪,美国TA公司;Q45型环境扫描电子显微镜,美国FEI公司;Digaku D/max-3c型X射线衍射仪,日本理学公司;1036PC型万能材料试验机,台湾宝大仪器有限公司.

1.2 合成工艺

1.2.1 制备实验

向250 mL三口烧瓶中加入30 mL蒸馏水、0.3 g聚乙烯醇,升温至85℃,搅拌使其溶解.随后,降温至60℃,加入9.69 g硫氰酸铵、5 mL甲醇和0.1 g苯甲酸钠,待充分搅拌溶解后,再加入25 g骨胶,恒温中速搅拌反应一定时间,再加入0.82 g氯化铝溶液,继续搅拌反应,即得黄褐色改性胶液A.

将得到的黄褐色改性胶液A倒入聚四氟乙烯板中流延成膜,再在室温条件下放置72 h,然后再放置到干燥烘箱中在35℃的条件下干燥24 h,再冷却至室温,得高韧性骨胶胶黏剂胶膜A.

1.2.2 对照实验

重复实验1.2.1,仅不加入聚乙烯醇.即向250 mL三口烧瓶中加入30 mL蒸馏水、9.69 g硫氰酸铵、5 mL甲醇和0.1 g苯甲酸钠,搅拌使其溶解.随后加入25 g骨胶,升温至60℃,恒温中速搅拌一定时间,再加入0.82 g氯化铝溶液,继续搅拌反应,即得黄褐色改性胶液B.

将得到的黄褐色改性胶液B倒入聚四氟乙烯板中流延成膜,再在室温条件下放置72 h,然后再放置到干燥烘箱中在35℃的条件下干燥24 h,再冷却至室温,得骨胶胶黏剂胶膜B.

将高韧性骨胶胶黏剂胶膜A与骨胶胶膜B进行对比.探究PVA用量对改性骨胶胶黏剂凝固点、黏度、耐水性以及力学性能的影响.

1.3 胶膜结构表征与性能测试

1.3.1 表观粘度测试

选用NDJ-4型旋转粘度计(25±5℃)进行测试.

1.3.2 凝固点测试

将制得的改性骨胶装于磨口瓶中,然后放入冰箱,观察胶液出现凝胶现象时的温度作为凝固点.

1.3.3 耐水性测试

将分别用改性骨胶胶液A、B粘接的松木板放在(60±3)℃的烘箱中干燥24 h,然后将其完全浸泡在25℃水中,记录胶接处出现开裂的时间.

1.3.4 FT-IR表征

样品通过 KBr 法处理,采用 VECTOR-22 型 FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪进行结构表征.

1.3.5 XRD 表征

选用 Digaku D/max-3c 型 X 射线衍射仪测试骨胶胶膜的结晶度,电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描角度为 $10^{\circ}\sim 60^{\circ}$,扫描速率为 $8^{\circ}/\text{min}$.

1.3.6 接触角

选用 DSA100 型表面润湿角测量仪对骨胶胶膜进行测定.

1.3.7 TGA 表征

选用 Q500 型热重分析仪测试骨胶胶膜的热稳定性(高纯 N_2 流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$,升温速度为 $10\text{ K}/\text{min}$,取样量约为 5 mg).

1.3.8 DSC 表征

选用 Q2000 型热重分析仪,取样量约为 5 mg , N_2 升温速度为 $10\text{ K}/\text{min}$,对骨胶胶膜进行测试.

1.3.9 ESEM 表征

取 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的骨胶胶膜做真空镀金处理,选用 Q45 型环境扫描电子显微镜,对骨胶胶膜的微观结构进行表征.

1.3.10 力学性能测试

将改性骨胶胶膜裁成哑铃型,选用 1036PC 型万能材料试验机测量其拉伸强度,夹具速率为 $10\text{ mm}/\text{min}$.

1.3.11 胶膜韧性测试

在室温下,以折断骨胶胶膜的次数为指标,将制备的改性骨胶胶膜 A、B 分别进行对折测试.

2 结果与讨论

2.1 PVA 用量对改性骨胶凝固点和黏度的影响

探究 PVA 的用量对改性骨胶凝固点和黏度的影响,保持其他条件不变[即 $V(\text{蒸馏水})=30\text{ mL}$ 、 $m(\text{硫氰酸铵})=9.69\text{ g}$ 、 $V(\text{甲醇})=5\text{ mL}$ 、 $m(\text{苯甲酸钠})=0.1\text{ g}$ 、 $m(\text{骨胶})=25\text{ g}$ 、 $m(\text{氯化铝})=0.82\text{ g}$],仅改变 PVA 的用量,则其对骨胶凝固点和黏度的影响如图 1 所示.

由图 1 可知,改性骨胶的凝固点和黏度随着 PVA 用量的增加,也逐渐地增加.这是由于体系中的铝离子不仅可以与 PVA 分子中大量的羟基配位,形成稳定六元环;还可以与骨胶分子中的氨基、羧基配位,形成稳定的五元环.这样铝离子使 PVA 分子与骨胶分子、骨胶分子与骨胶分子或 PVA 分

子与 PVA 分子之间产生交联,使得体系的交联程度增加,从而使胶液的黏度和凝固点增大.体系内 PVA 量过少,体系的交联程度不高,导致胶黏剂的黏度和凝固点较低.随着 PVA 量的增加,PVA 分子内的羟基充分与铝离子发生配位反应,形成交联网状结构,使体系交联度增加,胶液的黏度和凝固点也逐渐增加.虽然骨胶胶液 A 的凝固点与骨胶胶液 B 相比有所升高,但是与纯骨胶胶液(常温下凝胶)相比,还是有明显的改善.综合考虑,选择 $m(\text{PVA})=0.3\text{ g}$ 时较为适合,此时骨胶的凝固点较低且黏度较高,达到了骨胶的使用要求.骨胶结构如图 2 所示,PVA 结构如图 3 所示.

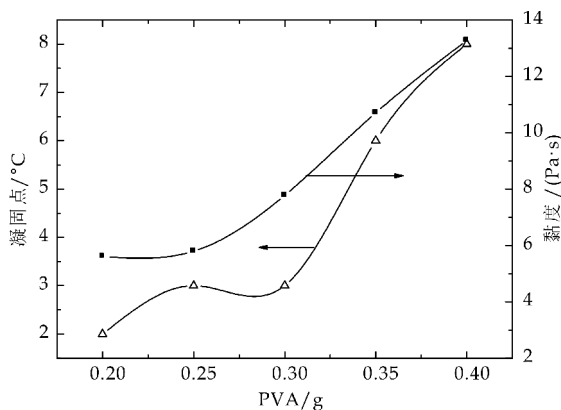


图 1 PVA 质量对改性骨胶凝固点及黏度的影响

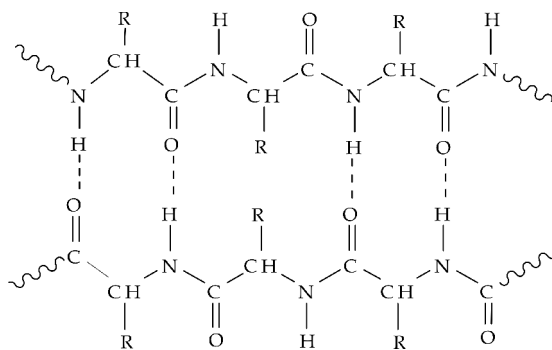


图 2 骨胶结构

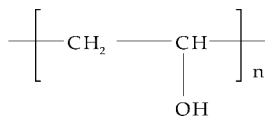


图 3 PVA 结构

推测反应机理如下:

- (1)骨胶分子和 Al^{3+} 的反应机理如图 4 所示.
- (2)PVA 分子和 Al^{3+} 的反应机理如图 5 所示.
- (3)PVA 分子、骨胶分子和 Al^{3+} 的反应机理如图 6 所示.

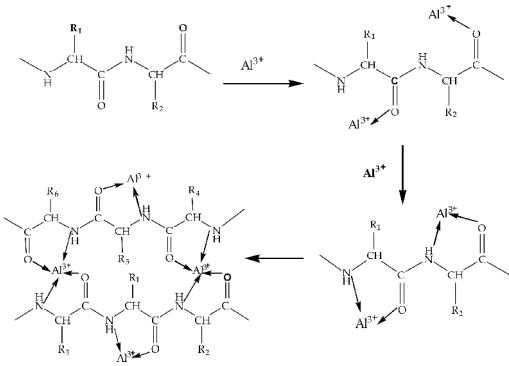


图 4 骨胶分子和 Al^{3+} 的反应机理

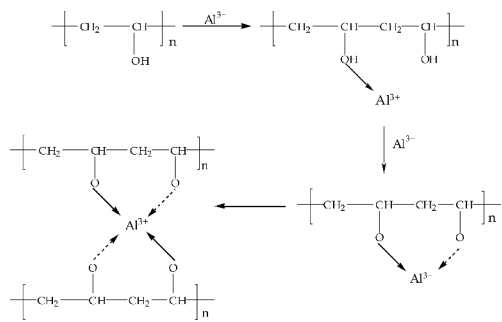


图 5 PVA 分子和 Al^{3+} 的反应机理

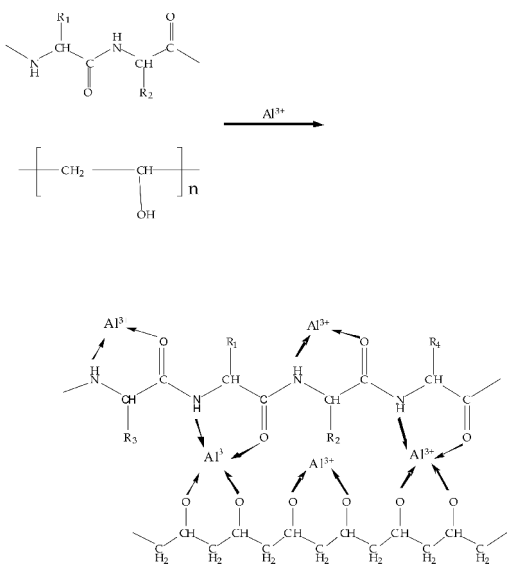


图 6 PVA 分子、骨胶分子和 Al^{3+} 的反应机理

2.2 耐水性测试

其耐水测试结果如下:经纯骨胶胶液粘接的松木板经过 2 h 出现开胶现象;经改性骨胶胶液 A 粘接的松木板经过 40 h 出现开胶现象;经改性骨胶胶液 B 粘接的松木板经过 42 h 出现开胶现象. PVA 的加入对改性前骨胶的耐水性影响较小.

2.3 PVA 改性前后骨胶的接触角

改性前后骨胶胶膜的接触角如图 7 所示. 由图 7 可知,纯骨胶的接触角为 59.88° ,未加入 PVA 改性的骨胶胶膜接触角为 116.47° ,加入 PVA 改

性后的骨胶胶膜接触角为 106.37° ,与未加入 PVA 的改性骨胶相比,PVA 改性骨胶胶膜的接触角减小了 10.1° ,这是由于 PVA 的加入,体系中存在着未反应的亲水性羟基,接触角稍有下降,但是与纯骨胶胶膜的接触角 59.88° 相比,PVA 的加入对骨胶的耐水性影响不大. 通过骨胶分子中的氨基、羧基,PVA 分子中的羟基和铝离子发生配位反应,从而减少骨胶分子中的亲水基团,使分子间形成网状结构,达到增强耐水性的目的.

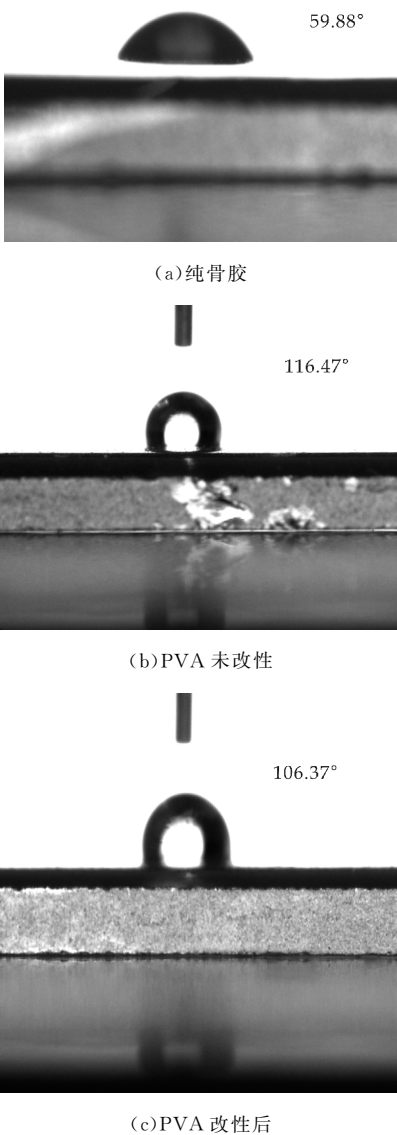
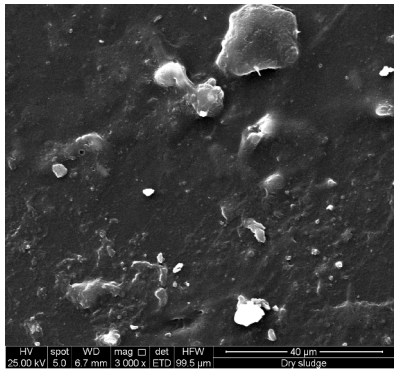


图 7 改性前后骨胶胶膜的接触角

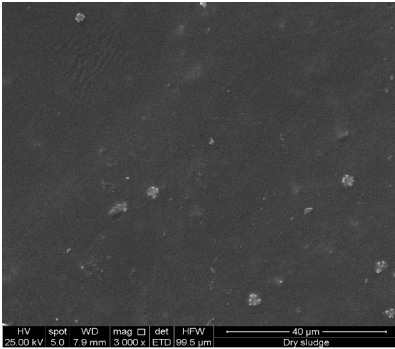
2.4 PVA 改性前后骨胶 ESEM 谱图

纯骨胶与 PVA 改性前后骨胶的 ESEM 谱图如图 8 所示. 由图 8 可知,纯骨胶胶膜表面凹凸不平,十分不平整,而且膜表面有大量的孔洞和裂缝; PVA 改性前后的骨胶胶膜表面平整,光滑,没有孔洞和裂缝,说明 PVA 改性前后的胶膜致密性有所

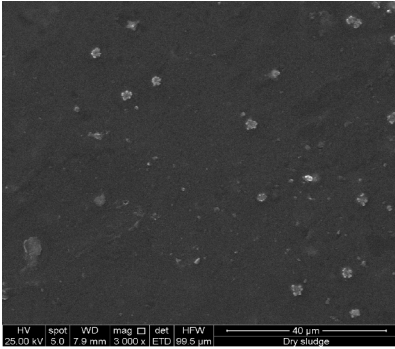
提高,而且 PVA 的加入对改性前骨胶胶膜的相容性较好,并没有明显的相分离^[12].



(a) 纯骨胶



(b) PVA 未改性



(c) PVA 改性后

图 8 改性前后骨胶的 ESEM 谱图

2.5 PVA 改性前后骨胶 FT-IR 分析

纯骨胶与 PVA 改性前后骨胶的红外谱图如图 9 所示.由图 9 可知,纯骨胶分子的特征吸收峰为 3 506 cm^{-1} (N—H 或 O—H 的伸缩振动), 1 656 cm^{-1} (C=O 伸缩振动),1 542 cm^{-1} (C—N 伸缩振动或 N—H 弯曲振动),未加入 PVA 的骨胶分子的特征吸收峰分别为 3 500 cm^{-1} 、1 673 cm^{-1} 、1 535 cm^{-1} ,加入 PVA 的骨胶分子的特征吸收峰分别为 3 394 cm^{-1} 、1 675 cm^{-1} 、1 531 cm^{-1} ,加入了 PVA 的骨胶分子特征吸收峰发生了移动且基团特征峰的强度均明显的减弱.这是由于

铝离子不仅与骨胶中的 —COO^- 和 —NH_2 发生配位反应,还与 PVA 中的 —OH 发生反应,使得 PVA 分子中的羟基数量明显减少,形成了交联结构,从而使各官能团的振动、弯曲强度均减弱,分子间的作用力发生了改变^[13].并且参加配位反应的 SCN^- 中的 C=N 和 S—C 的特征吸收峰分别从 2 062 cm^{-1} 、745 cm^{-1} 移至 2 055 cm^{-1} 、744 cm^{-1} ,进一步说明了 PVA、铝离子以及骨胶之间发生了相互作用^[14-16].

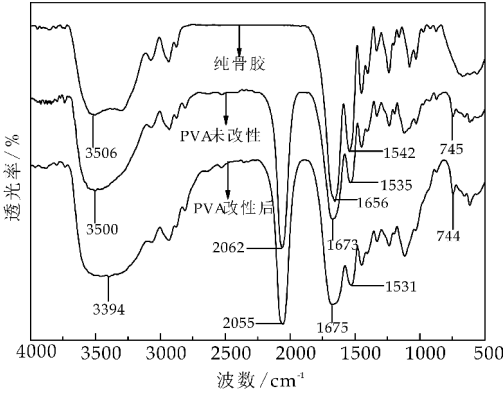


图 9 改性前后骨胶的红外谱图

2.6 PVA 改性前后骨胶 XRD 分析

改性前后骨胶的 XRD 谱图如图 10 所示.由图 10 可知,纯骨胶在 $2\theta=20.3^\circ$ 处有一晶态衍射峰, 无论是否添加 PVA,该衍射峰由 20.3° 移至 23.8° ,并且衍射峰强度明显减弱;与 PVA 未改性的骨胶相比,经 PVA 改性后的骨胶在 28.4° 和 40.5° 处的衍射峰强度有一定减弱,这是由于骨胶作为一种多肽链蛋白质高分子,分子链呈直线型, PVA 和铝离子能够与分子中的氨基、羧基发生交联,使 PVA 改性前后的聚集态结构呈直线型大分子网状结构,骨胶的晶态发生了改变,结晶度明显减弱,说明 PVA、铝离子以及骨胶之间发生了相互作用.

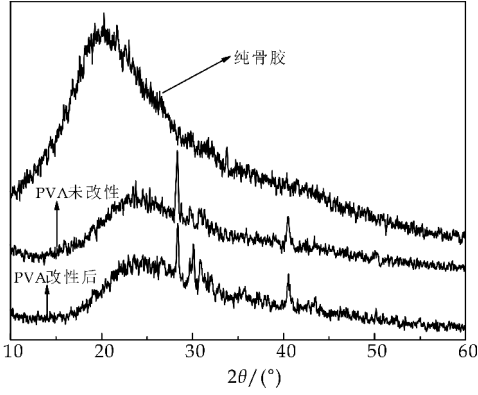


图 10 改性前后骨胶的 XRD 谱图

2.7 PVA 改性前后骨胶 DSC 分析

改性前后骨胶的 DSC 曲线如图 11 所示.由图

11 可知,PVA 改性后的 DSC 曲线向高温方向移动,未加入 PVA 改性的骨胶胶膜在 120 ℃左右出现吸热峰,PVA 改性后的骨胶胶膜在 126 ℃左右出现吸热峰,这是由于胶膜中的水分因蒸发而吸热,加入 PVA 改性后的骨胶胶膜的吸热峰向高温区移动,这是由于铝离子能够与骨胶、PVA 发生交联,形成网状结构,从而使得改性后的骨胶分子间作用力加强。

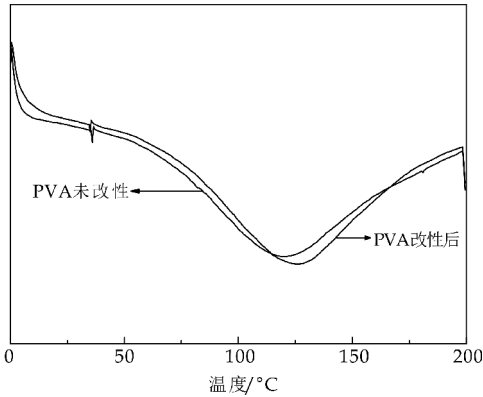


图 11 改性前后骨胶的 DSC 曲线

2.8 PVA 改性前后骨胶 TGA 分析

改性前后骨胶的 TGA 曲线如图 12 所示.由图 12 可知,纯骨胶、PVA 改性前后的骨胶 TGA 曲线基本相似,其热分解温度变化不明显,大约在 280 ℃.说明该改性对骨胶的热稳定性影响较小。

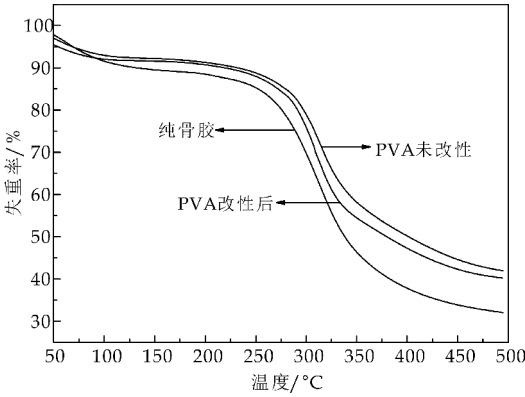


图 12 改性前后骨胶的 TGA 曲线

2.9 力学性能测试

PVA 质量对改性骨胶胶膜拉伸强度及断裂伸长率的影响如图 13 所示.由图 13 可知,由于 PVA 质量的增加,骨胶胶膜的拉伸强度呈逐渐上升的趋向,而断裂伸长率呈逐渐下降的趋向.这是由于 PVA 具有良好的成膜性,能够改善骨胶胶膜的柔韧性.随着 PVA 质量的增加,骨胶、铝离子和 PVA 之间的交联反应程度不断增大,形成网状结构,增强了分子链之间的作用力,并且限制了分子链段的移动,所以拉伸强度不断增大,断裂伸长率不断地降低^[14,15].

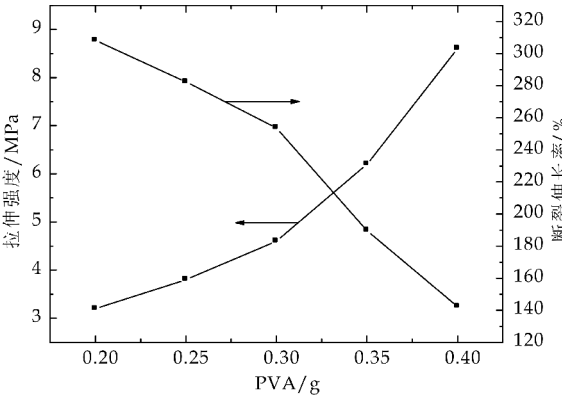


图 13 PVA 质量对改性骨胶胶膜拉伸强度及断裂伸长率的影响

2.10 胶膜韧性测试结果

以折断骨胶胶膜的次数为指标,将制备的改性骨胶胶膜 A、B 分别进行对折测试,其测试结果如下:室温下,PVA 改性前骨胶胶膜经 1 次对折折断,PVA 改性后骨胶胶膜折不断.说明 PVA 的加入使得骨胶胶膜的韧性得到了提高。

3 结论

(1)当 $V(\text{蒸馏水})=30\text{ mL}$ 、 $m(\text{硫氰酸铵})=9.69\text{ g}$ 、 $V(\text{甲醇})=5\text{ mL}$ 、 $m(\text{苯甲酸钠})=0.1\text{ g}$ 、 $m(\text{骨胶})=25\text{ g}$ 、 $m(\text{氯化铝})=0.82\text{ g}$ 时,取 $m(\text{PVA})=0.3\text{ g}$,此时骨胶胶液的凝固点较低,黏度较高。

(2)PVA 的加入对骨胶胶膜的热稳定性和耐水性影响较小,而且具有较好的相容性;随着 PVA 用量的增加,改性胶膜的拉伸强度呈逐渐上升的趋势,而断裂伸长率逐渐下降,改善了骨胶胶膜的柔韧性。

参考文献

[1] 刘伟华,金 钰,李英民.一种复合改性动物胶粘结剂制备工艺的研究[J].铸造,2015,64(2):162-165.
[2] 卜海艳,苏秀霞,郭明媛.骨胶胶剂的一些改性方法浅谈[J].中国胶粘剂,2015,24(10):49-52.
[3] 徐元元.改性动物胶蛋白质基铸造粘结剂合成机制的研究[D].沈阳:沈阳工业大学,2014.
[4] 李仲谨,李晓钡.骨胶改性略谈[J].化学与黏合,2006,28(1):44-46.
[5] 吴义强,刘晓梅,左迎峰,等.聚乙烯醇交联硅酸钠木材胶黏剂的耐水改性[J].东北林业大学学报,2015,43(6):124-127.
[6] 崔小明.国内外聚乙烯醇的市场现状及发展前景[J].上海化工,2011,36(4):34-39.

[7] 尤 春,张振方,童 昕. PVA/明胶/淀粉水凝胶的制备及性能[J]. 塑料工业,2007,35(2):47-49.

[8] 刘加鹏,蒋 臻,杨丙晔,等. 海洋贻贝粘附蛋白类的结构与功能[J]. 中国生物化学与分子生物学报,2007,23(11):899-904.

[9] 王伯初,周大刚,陈双扣,等. 贻贝的黏着机制[J]. 生命的化学,2007,27(6):490-494.

[10] 戎文忠,杨秀芬. 不凝液体骨胶的研制[J]. 河北化工,1994(4):14-17.

[11] 熊良文,彭必先. 某些助剂对明胶的凝胶强度影响的研究[J]. 感光科学与光化学,1989(3):65-67.

[12] 高喜平,刘 捷,汤克勇,等. 明胶/聚乙烯醇共混复合膜的相容性[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(7):110-113.

[13] 张幼珠,尹桂波,徐 刚. 聚乙烯醇/明胶共混膜的结构和性能研究[J]. 塑料工业,2004,32(5):34-36.

[14] 高喜平,刘 捷,郑学晶,等. 甲醛交联对明胶/PVA 膜结构及性能的影响[J]. 功能材料,2014,45(5):5 049-5 052.

[15] 周 丽. 改性聚乙烯醇耐水商标胶的研究[D]. 西安:陕西科技大学,2015.

[16] 朱晓文,李春宇,王建晨,等. KSCN-双(正-辛基亚磺酰)乙烷-乙酸丁酯体系萃取钼的研究[J]. 稀有金属,2002,26(2):149-152.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 64 页)

参考文献

[1] 刘 丹,张桂菊,李云霞,等. 特种表面活性剂和功能性表面活性剂(XⅦ)——氟硅表面活性剂的合成及应用[J]. 日用化学工业,2011,41(6):450-454.

[2] 肖 舒,龙光斗,李中华. 氟硅表面活性剂的研究进展[J]. 有机硅材料,2012,26(6):407-410.

[3] 张 创,许祖勋,王世敏,等. 氟硅表面活性剂的制备及应用研究进展[J]. 有机硅材料,2012,26(3):206-211.

[4] Cui Y, Jiang W G, Li D M. Preparation and properties of fluorosilicone and fluorosilicone elastomer with various contents of trifluoropropyl groups[J]. Epolymers, 2011, 11(1):26-30.

[5] 汪 峰,朱 泉,陈小立. 新型氟硅表面活性剂的制备及表面活性的研究[J]. 染料与染色,2007,44(1):50-52.

[6] Yamamoto I, Masutani T, Minami S, et al. Fluorosilicones and fluorine and silicon-containing surface treatment agent [P]. US:0030143,2009-01-29.

[7] Peter H, Masayuki H, Tadashi O. Fluorosilicone materials [P]. WO:2008057128,2008-05-15.

[8] Yang T T, Peng H, Cheng S Y, et al. Surface immobilization of perfluorinated acrylate copolymers by self-crosslinking[J]. J Fluorine Chem,2005,126(11/12):1 570-1 577.

[9] Tsibouklis J, Stone M, Graham P, et al. Inhibiting bacterial adhesion onto surfaces: The non-stick coating approach [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000,20(2):91-96.

[10] 魏 潇,高春风,孙百开. 一种氟硅表面活性剂的制备方法[P]. CN:102070662A,2011-05-25.

[11] 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研究[J]. 印染,2014,40(5):10-14.

[12] 黄良仙,李 婷,李顺琴,等. 新型氟硅表面活性剂的制备及其表面活性[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(2):69-73.

[13] 黄良仙,李 婷,李顺琴,等. 新型水溶性氟硅聚合物的合成及性能[J]. 印染助剂,2014,31(8):19-22.

[14] 汪 峰. 新型氟硅表面活性剂的制备与性能研究[D]. 上海:东华大学,2007.

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

[16] 刘亨昌. 磷酸酯表面活性剂合成及结构与性能的研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2012.

[17] 黄良仙,李顺琴,李 婷,等. 磷酸酯型三硅氧烷表面活性剂的合成及应用性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(3):71-75.

[18] 黄良仙,李顺琴,李 婷,等. 端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.

[19] GB/T 7381-2010,表面活性剂在硬水中稳定性的测定方法[S].

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

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0079-05

响应曲面法优化超声提取风化煤中腐殖酸

牛育华^{1,2}, 延小雨¹, 罗翼³, 骆筱¹

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710018)

摘 要:本研究基于单因素分析实验,利用响应曲面法对超声提取风化煤中腐殖酸的工艺条件进行优化.选取液固比(mL/g)、超声功率(W)、超声时间(min)为自变量,腐殖酸提取率(%)为响应值,采用 Box-Behnken 设计方法,研究自变量及其交互作用对腐殖酸提取率的影响,并对实验数据进行分析,得到自变量与响应值(腐殖酸提取率)的二次多项式回归方程.实验分析得出,超声提取腐殖酸的最佳条件为:液固比为 11.4 mL/g,超声时间 62 min,超声功率 220 W.通过响应曲面法优化得到的工艺参数准确、可靠,能使腐殖酸的提取率得到有效的提高,可达 59.12%.

关键词:响应曲面; Box-Behnken; 风化煤; 腐殖酸
中图分类号:TQ019 **文献标志码:**A

Ultrasound-assisted extraction of humic acid from weathering coal with response surface methodology

NIU Yu-hua^{1,2}, YAN Xiao-yu¹, LUO Yi³, LUO Xiao¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710018, China)

Abstract: Studied on the ultrasound-assisted extraction of humic acid from weathering coal based on the single test, the optimum conditions for the ultrasonic extraction of humic acid from weathering coal are investigated by using response surface methodology. The ultrasonic extraction time, ultrasonic power and the ratio of water to material are studied with Box-Behnken design and their interactive effect on the extraction rate of humic acid are also investigated. The predictive model of polynomial quadratic equation is analysed by design expert software. The results indicate that the optimum extraction conditions of the humic acid from weathering coal are as follows: Ratio of water to material 11.4 mL/g, ultrasonic time 62 minutes, ultrasonic power 220 W. The process parameters optimized by response surface method are accurate and reliable, and the extraction rate of humic acid can be effectively improved, reach to 59.12%.

Key words: reponse surface; Box-Behnken; weathering coal; humic acid

0 引言

腐殖酸(HA)在自然界中储藏丰富,大量存在于土壤、湖泊、河流、海洋沉积物以及泥炭、褐煤、风化煤中^[1-3].其主要组成元素是C、H、O、N、S等,结构比较复杂,主要含有芳香族及其他多种官能团如,醇羟基、酚羟基、羧基、甲氧基等^[4,5],具有改良土壤结构、吸附金属离子等优良性能^[6,7].在农业、医药卫生、石油工业、化工、污水处理等各个领域都有广泛的应用^[8,9].据了解,腐殖酸的提取方法主要有,酸抽提剂法、碱抽提剂法及微生物溶解法^[10,11],目前从煤中提取腐殖酸应用最为广泛的方法为“碱溶酸析”法,但这种方式提取率低、能耗大、成本高,经济效益差,因此如何提高腐殖酸的提取率,是急需解决的问题.

响应曲面法(RSM)是一种结合数学和统计学的一种用于数据优化的科学工具,利用合理的实验设计方法,通过实验得到一定的数据,拟合因素与响应值之间的函数关系,进而科学地描述因素与响应值之间的关系^[12,13].并可以通过3D曲面和等高线图直观读出最佳参数区域,比传统正交试验能更直观、准确给出最佳条件^[14].所以本研究将采用响应曲面法确定最佳提取工艺参数,得出因素与响应值(提取率)之间的关系式,为后续研究提供理论依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:风化煤(陕西省鼎天济农腐殖酸有限公司);氢氧化钾(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);盐酸(AR,国药集团化学试剂有限公司).

(2)主要仪器:KQ5200DE型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);SHZ95B多用循环水式真空泵(巩义市予华仪器责任有限公司);MF-3球磨机(科恒仪器有限责任公司)

1.2 实验方法

1.2.1 腐殖酸的提取

将风化煤在球磨机上研细,取100 g研细的风化煤放入500 mL锥形瓶中,加入一定量的1.5% KOH溶液,置于KQ5200DE型超声波清洗器中,反应一段时间后,趁热抽滤去除不溶物杂质.待反应液冷却后加入盐酸调节pH至酸性,此时腐殖酸开始析出,静置一段时间待没有新的固体析出后,

进行减压抽滤,然后进行干燥即可得到腐殖酸产品.

1.2.2 单因素实验方法

利用上述提取方法,分别以液固比(mL/g)、超声时间(min)、超声功率(W)为影响因素,对风化煤中腐殖酸进行提取,确定各因素的低、中、高水平范围.

1.2.3 响应曲面模型建立

本研究运用Design Expert 8.0.6软件中Box-Behnken设计方法对风化煤中腐殖酸的提取做优化.选取液固比(X_1)、超声时间(X_2)、超声功率(X_3)为自变量,腐殖酸提取率(Y)作为响应值,各因素的低、中、高水平用-1,0,1表示,得到3因素3水平的实验模型,通过Box-Behnken设计,得到17组实验点,其中有5个中心零点用于误差的分析.经过实验分析得到的二次多元回归方程可表示为:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2$$

其中, Y 为响应值(腐殖酸的提取率), β_0 、 β_1 、 β_2 、 β_3 、 β_{12} 、 β_{13} 、 β_{23} 、 β_{11} 、 β_{22} 、 β_{33} 为方程系数.

2 结果与讨论

2.1 单因素实验及其分析

2.1.1 液固比对风化煤中腐殖酸提取率的影响

为了探索不同液固比对腐殖酸提取率的影响,首先固定超声功率为200 W,超声时间为60 min,实验结果如图1所示.由图1可知,随着液固比的增加,风化煤中腐殖酸的提取率先增大后略有降低,最后趋于平缓.这是由于当液固比为8:1时,此时碱液较少,不能完全将风化煤中结合态的腐殖质溶解为易溶于水的腐殖酸钠.而当液固比大于11:1时,碱液过量,在强碱的条件下,可能会使反应朝逆方向进行,导致少量腐植酸钠变为不溶于水的腐殖质.当液固比达到11:1时,提取率达到最大.综合考虑确定液固比(mL/g)在9:1~13:1之间.

2.1.2 超声功率对腐殖酸提取率的影响

为了探索不同超声功率对腐殖酸提取率的影响,首先固定液固比为9:1,超声时间为60 min,实验结果如图2所示.由图2可知,随着超声功率的增加,腐殖酸提取率先增大后降低,超声功率在200 W左右时提取率达到最大.这是因为超声功率增大,能提供的机械作用和热效应增多,有利于腐

殖酸从风化煤中的提取,但不能无限制的增大超声功率,太高的声强产生的大量机械作用^[15],可能会导致提取出的腐殖酸结构发生变化.因此,超声功率范围选定为 100~300 W.

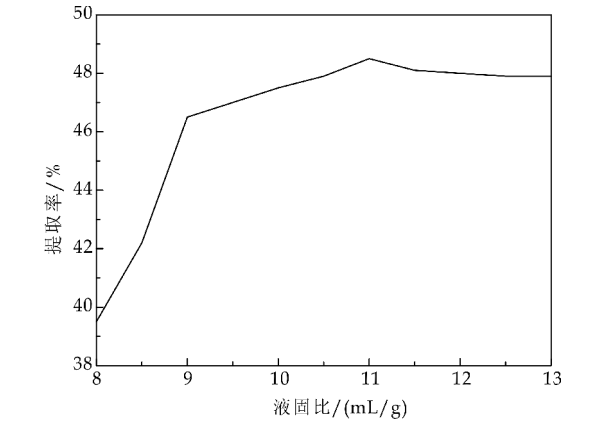


图 1 液固比对腐殖酸提取率的影响

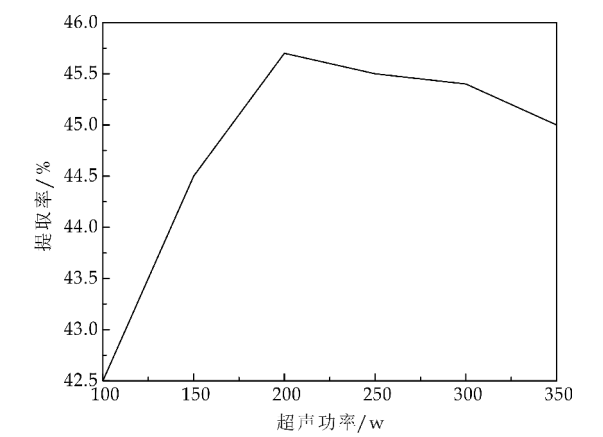


图 2 超声功率对腐殖酸提取率的影响

2.1.3 超声时间对腐殖酸提取率的影响

为了探索不同超声时间对风化煤中腐殖酸提取率的影响,首先固定液固比为 9 : 1,超声功率为 200 W.实验结果如图 3 所示.由图 3 可知,随着超声时间的增加,腐殖酸提取率先升高后略有下降,最后趋于稳定,超声时间在 60 min 左右时提取率达到最大,说明超声时间对提取率影响较为明显.刚开始提取时间过短会导致腐殖酸提取不充分,提取率低,但是超声时间过长可能会导致提取出来的腐殖酸在超声的情况下结构发生改变而使腐殖酸提取率降低,因此超声时间范围选定 50~70 min.

2.2 响应曲面实验结果与分析

2.2.1 RSM 实验方案

通过上述单因素实验确定了液固比(X_1)、超声时间(X_2)、超声功率(X_3)的最佳水平,其中, -1,0,1 分别代表变量低、中、高水平,确定的各因素及水平实验方案如表 1 所示.

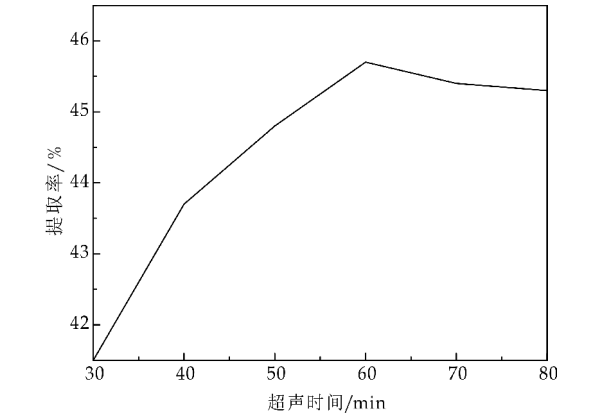


图 3 超声时间对腐殖酸提取率的影响

表 1 实验因素水平及编码

因素	水平		
	-1	0	1
液固比/(mL/g)	9:1	11:1	13:1
超声时间/min	50	60	70
超声功率/w	150	200	250

2.2.2 实验结果分析及显著性检验

以液固比(X_1)、超声时间(X_2)、超声功率(X_3)为影响腐殖酸提取率因素,以腐殖酸提取率(Y)作为响应值,各因素的低、中、高水平用 -1、0、1 表示,得到 3 因素 3 水平的实验模型,通过 Box-Behnken 设计,得到 17 组试验点,其中有 5 个中心零点用于误差的分析,进行风化煤中腐殖酸的提取得出的结果如表 2 所示.

表 2 Box-Behnken 设计方案及腐殖酸提取率的测定结果

试验号	液固比 /(mL/g)	超声时间 /min	超声功率 /W	腐殖酸提 取率/%
1	-1	-1	0	36.13
2	1	-1	0	48.73
3	-1	1	0	52.44
4	1	1	0	54.40
5	-1	0	-1	47.19
6	1	0	-1	51.81
7	-1	0	1	44.95
8	1	0	1	56.57
9	0	-1	-1	50.76
10	0	1	-1	52.65
11	0	-1	1	49.22
12	-1	-1	0	57.56
13	0	0	0	58.67
14	0	0	0	57.02
15	0	0	0	57.27
16	0	0	0	58.81
17	0	0	0	57.27

通过 Design Expert 8.0.6 对实验得到的数据进行分析,得到关于腐殖酸提取率(Y)、液固比(X_1)、超声时间(X_2)、超声功率(X_3)之间的二次多项式回归模型:

$$Y=57.81+3.85X_1+3.78X_2+0.99X_3-2.16X_1X_2+2.25X_1X_3+1.61X_2X_3-6.65X_1^2-3.37X_2^2-1.53X_3^2$$

对该模型进行方差分析 (Analysis of variance, ANOVA), 得出的结果如表 3 所示, 模型系数显著性结果如表 4 所示. 由表 3 超声提取腐殖酸回归模型方差分析可知, 模型 $F=28.05>F_{0.01}(9,7)=6.72, P=0.0001<0.01$ 表明回归模型显著, 说明选取的影响因子对腐殖酸的提取率有很大的影响; 而且对于失拟项, $F=5.76<F_{0.05}(3,4)=6.59, P=0.0620>0.05$, 失拟项不显著, 说明该模型模拟的比较好, 可以使用该模型对实验进行分析; 决定系数 $R^2=0.9730$, 说明 97.3% 的响应值 (腐殖酸提取率) 变化可以通过该模型解释. 综上, 可以通过该模型对超声提取腐殖酸率进行分析和预测.

从表 4 回归模型系数显著性结果可知, 模型一次项 X_1 (液固比) $=0.0002<0.05$ 、 X_2 (超声时间) $=0.002<0.05$ 显著, X_3 (超声功率) $=0.1045>0.05$ 不显著; 二次交互项 $X_1X_2=0.0234$ 、 $X_1X_3=0.0197$ 显著, $X_2X_3=0.0680$ 不显著, 说明液固比对腐殖酸提取率有显著性的影响, 其次是超声时间, 而超声功率对腐殖酸的提取率影响较小; 液固比和超声功率的交互作用对腐殖酸的提取率影响较小, 而超声时间和超声功率的交互作用不显著, 因此对腐殖酸的提取率影响不明显.

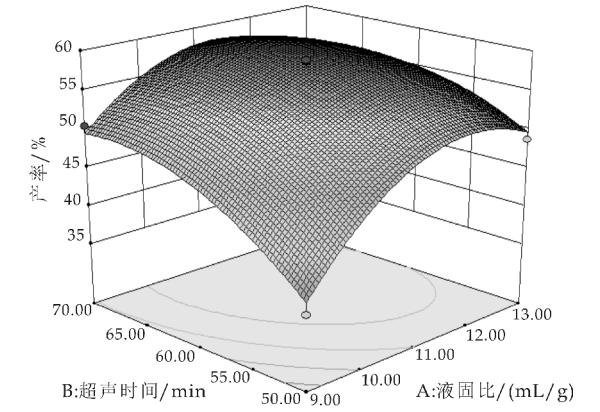
表 3 超声提取腐殖酸回归模型方差分析					
	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	565.11	9	62.79	28.05	0.0001
参差	15.67	7	2.24	—	—
失拟项	12.72	3	4.24	5.76	0.0620
纯误差	2.95	4	0.74	—	—
总和	596.45	16	—	—	—

表 4 超声提取腐殖酸回归模型系数显著性检验结果					
系数项	回归系数	标准误差	95%置信下限	95%置信上限	P 值
参差	57.81	0.67	56.23	59.39	—
x_1	3.85	0.53	2.60	5.10	0.0002
x_2	3.78	0.53	2.53	5.03	0.0002
x_3	0.99	0.53	-0.26	2.24	0.1045
x_1x_2	-2.16	0.75	-3.93	-0.39	0.0234
x_1x_3	2.25	0.75	0.48	4.02	0.0197
x_2x_3	1.61	0.75	-0.16	3.38	0.0680
x_1^2	-6.65	0.73	-8.37	-4.93	<0.0001
x_2^2	-3.73	0.73	-5.46	-2.01	0.0014
x_3^2	-1.53	0.73	-3.25	0.20	0.0744

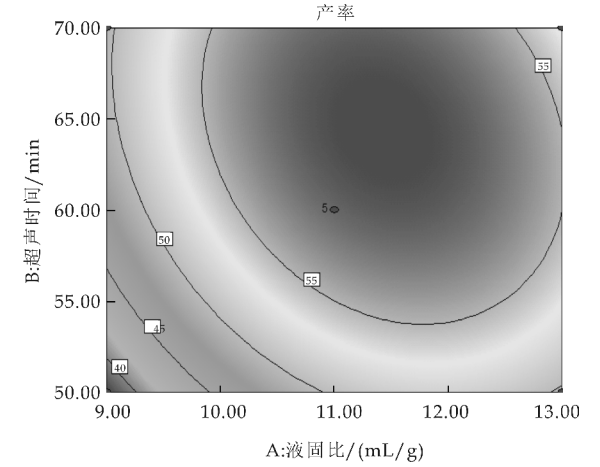
2.2.3 响应曲面结果及优化

用 Design Expert 8.0.6 软件, 根据 Box-Behnken 设计方案, 得出模型的响应曲面和等高线图, 结果如图 4~6 所示.

由图 4 可知, 液固比和超声时间交互作用较为显著, 3D 曲面图呈钟罩形有极大值, 并且随着液固比和超声时间的增加, 腐殖酸提取率先增加后又下降. 在反应的角度上看, 随着提取时间的延长, 在碱的作用下风化煤中结合态的腐殖质能够充分溶解, 形成易溶于水的腐殖酸盐, 但是时间过长会导致腐殖酸的提取率略有下降.



(a) 液固比与超声时间对腐殖酸提取率影响 3D 曲面图

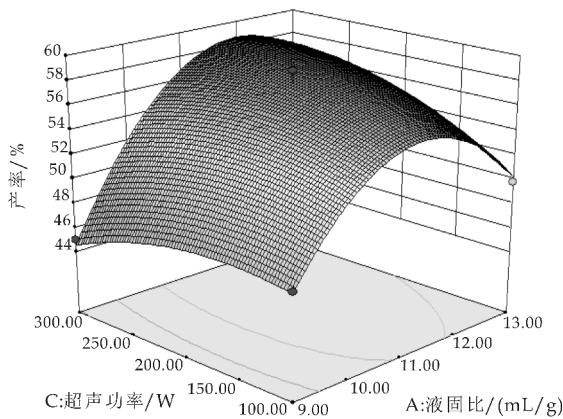


(b) 液固比与超声时间对腐殖酸提取率影响的等高线图

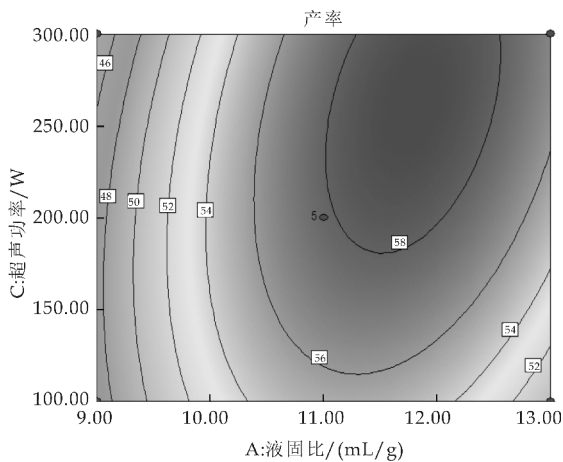
图 4 液固比与超声时间对腐殖酸提取率影响的响应面图及等高线图

由图 5 可知, 液固比和超声功率交互作用对腐殖酸的提取率显著性较小, 因此 3D 曲面图呈坡形, 而液固比对腐殖酸提取率的影响极其显著, 有明显的二次抛物线关系, 随着液固比的增加腐殖酸提取率增大, 但是液固比过高会导致提取率的下降. 而超声功率对腐殖酸提取率的影响不显著, 表现为较为平缓的曲线.

由图 6 可知, 超声时间和超声功率的交互作用

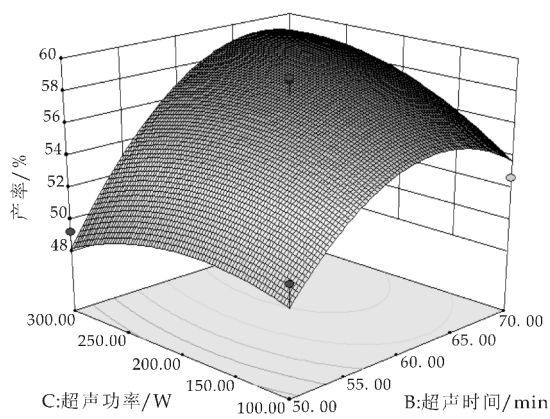


(a)液固比与超声功率对腐殖酸提取率影响的 3D 曲面图

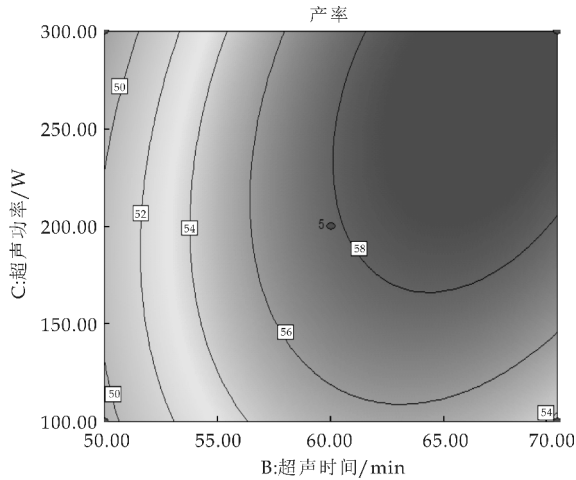


(b)液固比与超声功率对腐殖酸提取率影响的等高线图

图 5 液固比与超声功率对腐殖酸提取率影响的响应面图及等高线图



(a)超声时间与超声功率对腐殖酸提取率影响的 3D 曲面图



(b)超声时间与超声功率对腐殖酸提取率影响的等高线图

图 6 超声时间与超声功率对腐殖酸提取率影响的响应面图及等高线图

不显著,3D 曲面图呈马鞍形,超声时间对腐殖酸提取率的影响较为显著,随着超声时间的增加,腐殖酸提取率先增大后减小,超声时间过长会使提取率有所下降,原因可能是超声时间过长会破坏腐殖酸的结构,此时超声功率对腐殖酸提取率影响较小。

通过软件分析 3D 曲面图和等高线图可得腐殖酸最佳提取工艺条件为,液固比为 11.4 mL/g,超声时间 62 min,超声功率 220 W,在此条件下,风化煤中腐殖酸的提取率达到最大为 59.12%。

本实验还进一步验证了利用响应曲面法优化参数的准确性,使用得出的最优提取条件进行超声提取风化煤中腐殖酸的实验,但是考虑到实际的情况,将得到的最优条件修正为:液固比 12 mL/g,超声时间 62 min,超声功率 220 W,在此条件下连续提取 5 次,测得的平均提取率为 58.25%,与理论预测值相比,其误差约为 0.87%,在可接受的范围之内。因此,使用响应曲面法优化得到的腐殖酸最佳提取条件准确、可靠,具有实际参考价值。

3 结论

(1)采用 Box-Behnken 设计试验和响应曲面分析得到超声提取风化煤中腐殖酸提取率的二次多项回归模型,该模型相关系数 $R^2 = 0.9730$,拟合程度良好,可用该模型对未知条件下腐殖酸提取率进行预测,为今后研究腐殖酸的提取提供了一定的理论指导。

(2)利用响应曲面优化得到最佳工艺条件:液固比为 11.4 mL/g,超时时间 62 min,超声功率 220 W,此时提取率可达 59.12%,有效的提高了腐殖酸的提取率。

参考文献

[1] Wang L,Chen Y,Du L,et al. Research on influencing factors for UV photolysis of benzotriazole[J]. Journal of Nature Science,2015,3(4):105-112.



* 文章编号:2096-398X(2017)04-0084-06

有机氟醇改性超支化水性聚氨酯 的合成与性能研究

郝丽芬¹, 裴萌萌¹, 许 伟², 杨百勤¹

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

摘 要:以三羟甲基丙烷为核, 2, 2-二羟甲基丙酸(DMPA)为单体, 用“准一步法”合成 1, 3 代超支化聚酯(HBPE-1 和 HBPE-3). 以异氰尿酸二异氰酸酯(IPDI)、聚己二酸丁二醇酯(CMA-1044)、1, 4-丁二醇(BDO)和 DMPA 为原料, 合成-NCO 封端的聚氨酯预聚体(PU). 再将 HBPE 与 PU 反应制得超支化聚氨酯(HBPU); 然后利用全氟己基乙醇(S104)改性 HBPU, 制得两种有机氟醇改性超支化聚氨酯(HBPUF-1 和 HBPUF-3), 最后经中和、加水乳化即制得 HBPUF 乳液. 用红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)、透射电镜(TEM)、纳米粒度仪、热重分析仪(TGA)、X-射线光电子能谱仪(XPS)以及接触角测量仪等对其结构和性能进行研究. 结果表明:产物具有预期的结构. HBPUF-1 和 HBPUF-3 乳液粒径较 PU 乳液粒径有所增大, 乳胶粒呈较规则球状. HBPUF-1 和 HBPUF-3 膜质量损失为 50% 所对应的分解温度比 PU 膜分别提高了 17 °C 和 29 °C. XPS 测试表明, 氟烷基有向表面迁移和定向排列的趋势, 这也是 HBPUF 膜疏水性增强的主要原因. 与 PU 膜相比, HBPUF-1 和 HBPUF-3 膜表面的静态水接触角分别从 75.1 °增至 95.9 °和 107.0 °.

关键词:有机氟; 超支化聚酯; 水性聚氨酯; 耐水性

中图分类号:TQ124.3

文献标志码:A

Study on synthesis and its properties of organic fluorine alcohol modified hyperbranched waterborne polyurethane

HAO Li-fen¹, PEI Meng-meng¹, XU Wei², YANG Bai-qin¹

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

Abstract: The first and third generations of hyperbranched polyesters (HBPE-1 and HBPE-3) were first fabricated via the pseudo one-pot procedure, using trimethylolpropane as the core and 2, 2-bis-methylolpropionic acid (DMPA) as the monomer. A polyurethane prepolymer (PU) containing NCO terminals was then synthesized by the stepwise polymerization of iso-

* 收稿日期:2017-02-14

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JQ2031); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTCL01-14); 中国博士后基金面上项目(2014M562515XB)

作者简介:郝丽芬(1978—), 女, 河北石家庄人, 副教授, 博士, 研究方向:功能性有机氟硅材料的合成及应用

phorone diisocyanate (IPDI), poly (butylenes adipate) glycol (CMA-1044), DMPA and butanediol. Next, HBPEs were reacted with PU to obtain hyperbranched polyurethanes (HB-PU). A couple of organic fluorine alcohol modified hyperbranched polyurethanes (HBPUF-1 and HBPUF-3) were acquired via action between perfluorohexyl ethyl alcohol (S104) and HBPU, finally, HBPUF latexes were obtained by neutralization, adding water, and emulsification operations. Infrared spectrum (IR), proton nuclear magnetic resonance spectrum (^1H NMR), transmission electron microscope (TEM), nanoparticle size analyzer, thermogravimetric analyzer (TGA), X-ray photoelectron energy spectrum (XPS) and static contact angle analyzer were utilized to examine its structure and properties. Results showed that the resultant possessed the due structure. The HBPUF latex particles presented a regularly spherical pattern with the increased diameters compared to the PU latex. Furthermore, thermal decomposition temperatures of HBPUF-1 and HBPUF-3 films at half weight loss were increased by $17\text{ }^\circ\text{C}$ and $29\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, by comparison to PU film. XPS analysis indicated that the fluoroalkyl segments tended to migrate and align directionally to the air-film surface, which is the primary reason for reinforcement of the HBPUF film hydrophobicity. As a result, water static contact angles on HBPUF-1 and HBPUF-3 films were individually increased to 95.9° and 107.0° in contrast to that on the PU film (75.1°).

Key words: organic fluorine; hyperbranched polyester; waterborne polyurethane; water resistance

0 引言

目前,水性聚氨酯多采用自乳化法合成,而亲水基团的引入使得水性聚氨酯的耐水性变差。因此,研究者纷纷致力于各种改性方法以提高其耐水性。超支化聚合物具有大量的活性端基和特殊的支化结构,表现出许多优于线性聚合物的性质,如低粘度、易成膜、良好的流动性和高反应活性^[1]。超支化聚氨酯,增加了聚氨酯的交联结构^[2],有利于提高水性聚氨酯的耐水性;且分子末端具有大量的活性基团,为后继改性提供反应位点。超支化聚氨酯的合成方法主要包括单体合成法、双单体合成法与超支化聚合物(HP)扩链法^[3],而利用 HP 扩链法制备的超支化聚氨酯^[4],兼具超支化聚合物与聚氨酯的优良性质。

含氟聚合物具有优异的耐热耐化学稳定性和低表面能^[5-7],用于改性其他材料则会增加材料的疏水性和耐磨损性。利用有机氟改性超支化聚氨酯,有望进一步提高水性聚氨酯的耐水性。有关此方面的研究已有文献报道。例如,张晓辉等^[8]合成了超支化聚氨酯核(HBPU-0)并将带有双键的线型聚氨酯接枝到 HBPU-0 上,再与甲基丙烯酸六氟丁酯反应,制备有机氟改性的超支化水性聚氨酯。贾磊等^[9]合成了双键封端的超支化聚氨酯,再与全氟己基乙基丙烯酸酯、甲基丙烯酸十八酯、丙

烯酸羟乙酯、丙烯酸丁酯等进行自由基聚合,合成了超支化聚氨酯氟代聚丙烯酸酯。但是,通过自由基聚合法引入有机氟,随氟含量的增大,乳液的稳定性会下降^[10];而且引入的氟碳链以无规的方式分布于聚合物分子链中,也不利于氟烷基向表面迁移,从而不能最大程度地发挥作用。因此,许伟等^[11]、王学川等^[12]分别合成了一NCO 封端的聚氨酯预聚体(PU),再与端羟基超支化聚合物和全氟己基乙醇反应制得了端氟烷基超支化聚氨酯(FH-BPU 和 HBPUF);这样,引入的氟烷基处于超支化聚合物分子的末端,更有利于发挥氟碳链的作用。但有关用不同代数的超支化聚合物改性对产物性能的影响则未见报道。

基于此,本文将自制的不同代数的超支化聚酯(HBPE)引入聚氨酯体系制得超支化聚氨酯(HB-PU),再利用全氟己基乙醇(S104)改性 HBPU 制得有机氟醇改性超支化聚氨酯(HBPUF),以探究不同代数的 HBPE 对产物性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器设备

(1)主要原料:三羟甲基丙烷(TMP)、对甲苯磺酸(p-TSA):AR,中国医药集团上海化学试剂公司;异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2-二羟甲基丙

酸(DMPA):AR,济宁佰一化工有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、三乙胺(TEA)、丙酮、1,4-丁二醇(BDO):AR,天津福晨化学试剂厂;聚己二酸丁二醇酯(CMA-1044):工业品,烟台华大化学集团有限公司;全氟己基乙醇(S104):工业品,哈尔滨雪佳氟硅化学有限责任公司。

(2)主要仪器:VECTOR-22 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司);INOVA-400 型核磁共振仪(Varian 公司);Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(美国 PEI 公司);Nano-ZS 型纳米粒度仪(英国 Malvern 公司);Q500 型热重分析仪(美国 TA 公司);Axis Ultra 光电子能谱仪(英国 Kratos 公司);OCA20 型接触角测定仪(德国 Dataphysics 公司)。

1.2 合成方法

1.2.1 超支化聚酯(HBPE)的制备

将一定量的 TMP、p-TSA 与 DMF 加入到装有搅拌器、温度计和冷凝回流装置的三口烧瓶中,升温至 140 ℃,将适量溶于 DMF 的 DMPA,滴加至上述反应体系,保温反应 6 h,然后减压蒸馏去除溶剂 DMF,得到超支化聚酯。通过改变 TMP 与 DMPA 的配比,可制得 1,3 代超支化聚酯。整个反应示意图如图 1 所示。

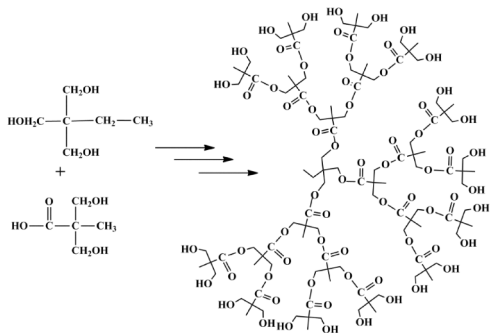


图 1 HBPE 的合成

1.2.2 有机氟醇改性超支化水性聚氨酯(HBPUF)的制备

将一定量的 IPDI 和 CMA-1044 加入到装有搅拌器、温度计和冷凝回流装置的三口烧瓶中,搅拌加热至 90 ℃,加 DBTDL1 滴,反应 1 h;降温至 60 ℃,加适量丙酮控制体系黏度,并加适量 DMPA、BDO 进行扩链,反应 2.5 h;升温至 90 ℃,将适量溶于丙酮的 HBPE,缓慢滴加至反应体系,反应 3 h;再将 S104 缓慢滴加至反应体系,反应 3 h;降温至 50 ℃以下,加三乙胺中和反应 30 min,得到淡黄色粘稠状有机氟醇改性超支化聚氨酯(HB-

PUF)。高速搅拌下,缓慢滴加去离子水得到 HBPUF-1、HBPUF-3 乳液,减压蒸馏除溶剂。整个反应示意图如图 2 所示。

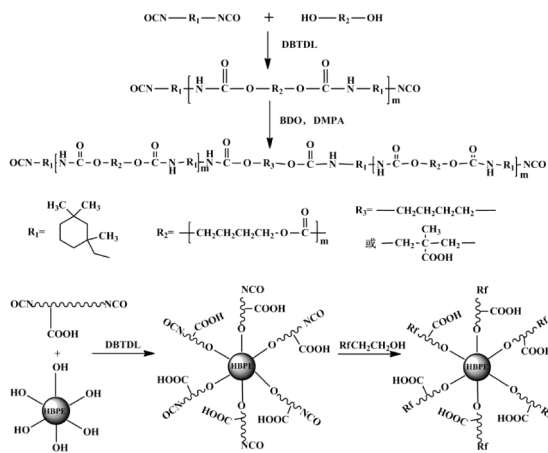


图 2 HBPUF 的合成路线

为作对比,利用上述配方制得聚氨酯(PU)乳液。

1.3 聚合物胶膜的制备

称取一定量的 PU、HBPUF-1、HBPUF-3 乳液,将其倾倒在 140 mm×140 mm 的聚四氟乙烯板上。室温下充分干燥,揭下乳胶膜,洗涤除杂后置于真空干燥箱干燥,备用。

1.4 结构表征与性能测试

红外光谱、核磁共振氢谱、TEM、乳液粒径及其分布、乳胶膜的热稳定性、胶膜表面化学组成以及水静态接触角等的测定方法参照文献[13]进行。

2 结果与讨论

2.1 红外图谱

PU、HBPU 及最终产物 HBPUF 的红外图谱如图 3 所示。由图 3 可知,PU、HBPU、HBPUF 在 3 380 cm⁻¹、1 553 cm⁻¹、2 950 cm⁻¹、1 731 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于—NHCOO—中 N—H 的伸缩振动与弯曲振动以及甲基和羰基的伸缩振动吸收峰^[14]。三者在 2 268 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于—NCO 基团,此处吸收峰逐渐减弱,而 HBPUF 中该吸收峰几乎完全消失,说明有机氟醇已接枝到超支化聚氨酯分子末端。

HBPU 和 HBPUF 中 1 138 cm⁻¹、1 051 cm⁻¹ 处的吸收峰分别归属于 C—O—C 的不对称与对称伸缩振动,说明 HBPU 和 HBPUF 中有酯基存在,PU 已接枝到 HBPE 的分子末端。HBPUF 中 1 226 cm⁻¹ 处宽的吸收峰归属于 C—F 的伸缩振

动,734 cm^{-1} 、705 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—F 的弯曲振动,这进一步说明有机氟链已接枝到 HBPU 的分子末端。

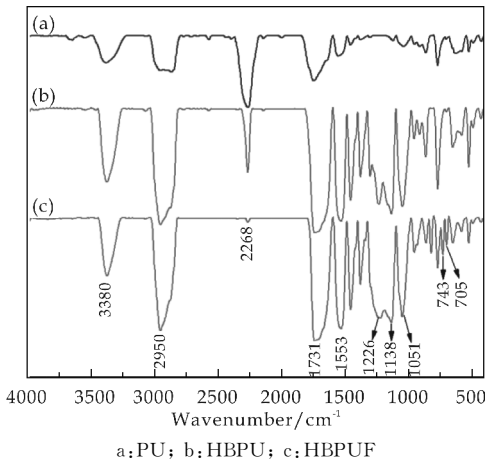


图 3 红外谱图

2.2 核磁分析

HBPUF 胶膜的¹H NMR 如图 4 所示.由 4 图可知,位移值 $\delta=1.05, 1.13, 1.26$ 和 3.57 ppm 的峰分别来自于聚氨酯链节中的 IPDI 的 *b*H, *c*H, *d*H 和 *i*H;位移值 $\delta=1.66, 2.36$ 和 4.27 ppm 的峰归属于聚酯多元醇中的 *e*H, *g*H 和 *j*H;位移值 $\delta=0.94, 4.87$ ppm 来自于二羟甲基丙酸与超支化聚酯中心核的 *a*H 和 *k*H;位移值 $\delta=2.03$ 和 4.27 ppm 的峰归属于全氟己基乙醇的 *f*H 和 *j*H.

综上所述,HBPUF 具有预期的结构。

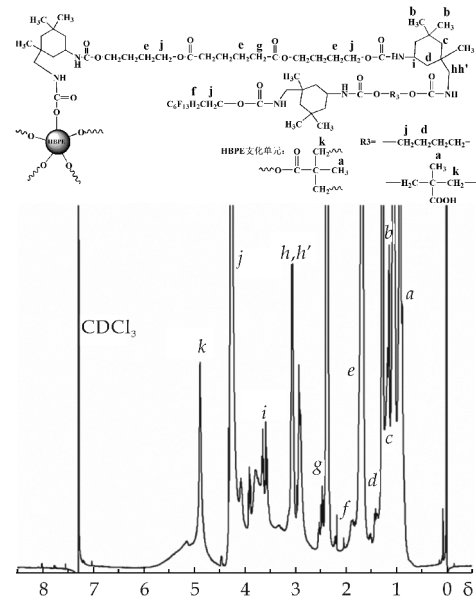


图 4 HBPUF 的¹H NMR 谱图

2.3 乳液物化性能

将 PU、HBPUF-1 和 HBPUF-3 乳液分别装入离心管,以 3 000 r/min 的转速离心 15 min,观

察乳液物理性能及外观等现象,其测试结果见表 1 所示。

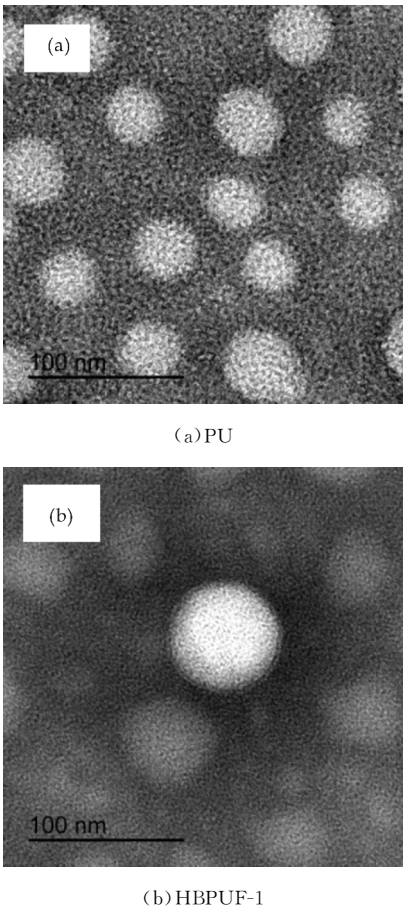
表 1 PU、HBPUF-1、HBPUF-3 的物化性能

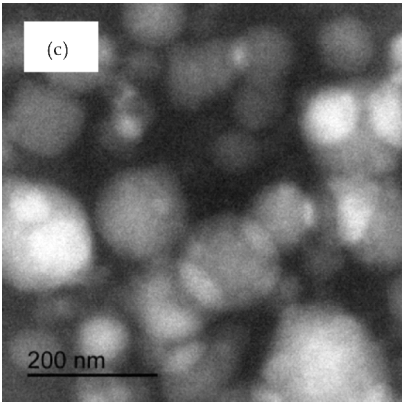
样品	稳定性	储存时间/月	乳液外观
PU 乳液	无沉淀分层	>6	蓝色透明
HBPUF-1 乳液	无沉淀分层	>6	半透明,泛蓝光
HBPUF-3 乳液	无沉淀分层	>6	乳白色半透明

由表 1 可知,PU 乳液、HBPUF-1 乳液及 HBPUF-3 乳液均无沉淀分层现象,说明 HBPE 与氟醇的引入并未影响乳液的稳定性.而随着不同代数 HBPE 和有机氟醇的引入,3 种乳液的外观逐渐由蓝色透明状、带蓝光半透明状变为乳白色半透明状,在乳液固含量一致的条件下,说明 PU 乳液中聚合物粒径较小;而随着端氟烷基的引入以及 HBPE 核交联作用的增强,造成了 HBPUF-1 乳液、HBPUF-3 乳液中聚合物胶粒粒径逐渐增大,从而 3 种乳液外观发生了上文所述的变化。

2.4 TEM 测试及粒径分析

分别用 TEM 和纳米粒度仪对 PU 和 HBPUF 乳液的胶粒形貌及其粒径大小进行测试,其结果如图 5 和图 6 所示。





(c) HBPUF-3
图 5 乳胶粒的 TEM 图

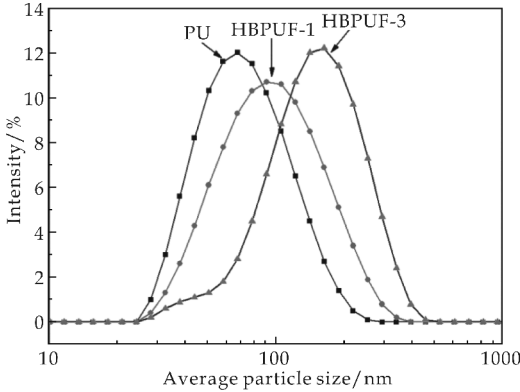


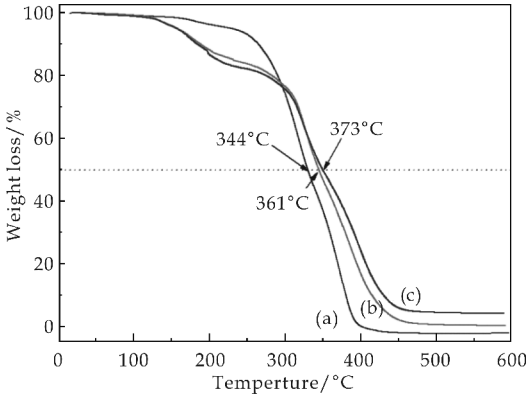
图 6 PU、HBPUF-1 和 HBPUF-3 的粒径分布图

从图 5 可以看出,PU、HBPUF-1 和 HBPUF-3 乳胶粒呈较规则球形,经估算,它们的乳胶粒直径分别约为 50 nm、70 nm 及 110 nm. 从图 6 可知,3 种乳液的平均粒径分别为 68.2 nm、86.4 nm 和 129.9 nm. 考虑到纳米粒度仪测试结果中包含乳胶粒水化层的贡献,应比实际值偏大,故其与 TEM 结果基本一致. 此外,HBPUF 乳液的粒径增大可能是由于 HBPE 和氟醇的引入;或是 PU 链段亲水,与疏水性有机氟链段相容性不好所致.

2.5 膜热性能分析

PU、HBPUF-1 与 HBPUF-3 胶膜的 TGA 曲线如图 7 所示. 由图 7 可知,PU 胶膜的初始分解温度在 150 ℃ 而 HBPUF-1 和 HBPUF-3 胶膜的初始分解温度则在 120 ℃ 左右,3 种胶膜前 20% 的质量损失可能来源于小分子产物或杂质. 而 PU、HBPUF-1 和 HBPUF-3 胶膜质量损失为 50% 时对应的分解温度分别为 344 ℃、361 ℃ 和 373 ℃,依次升高. 同时,HBPUF-3、HBPUF-1 及 PU 胶膜最后的残留量依次降低. 说明 PU、HBPUF-1 及 HBPUF-3 胶膜的耐热稳定性逐渐增强,这可能是

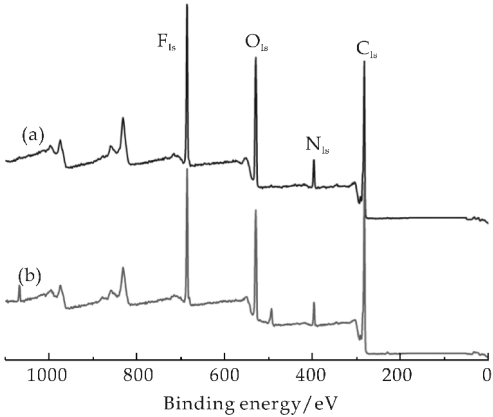
由于 C—F 键的引入以及聚合物交联密度的增加提高了聚合物的热稳定性.



a: PU; b: HBPUF-1; c: HBPUF-3
图 7 TGA 曲线

2.6 XPS 分析

用 XPS 测试 HBPUF-1 及 HBPUF-3 膜的表面化学元素组成,两种膜的 XPS 宽谱图见图 8 所示. 由图 8 可知,胶膜中含有 C、N、O 和 F 元素.



a: HBPUF-1; b: HBPUF-3
图 8 胶膜的 XPS 宽谱

根据 XPS 测试结果可得到 4 种元素原子的成分浓度(以质量浓度表示),而由实验配方计算可得两种胶膜中元素原子的理论质量浓度,其结果见表 2 所示.

表 2 HBPUF 膜元素原子组成

元素种类	HBPUF-1 实测	HBPUF-1 理论	HBPUF-3 实测	HBPUF-3 理论
F	13.24	11.00	11.92	10.87
O	18.01	26.50	16.89	26.71
N	5.31	3.76	4.44	3.71
C	63.43	54.91	66.75	54.86

由表 2 可知,HBPUF-1 和 HBPUF-3 膜中的 C、F 元素的实测质量浓度均大于理论值. 表明处于超支化聚合物分子末端的含氟烷基具有向膜-空气

界面迁移并定向排列的趋势,而这也降低胶膜的表面能和提高胶膜的疏水性。

2.7 疏水性分析

PU、HBPUF-1 与 HBPUF-3 胶膜表面的水接触角照片见图 9 所示。由图 9 可知,PU、HBPUF-1 与 HBPUF-3 胶膜表面的水接触角分别为 75.1° 、 95.9° 和 107.0° 。说明胶膜的疏水性逐渐增强。就本文而言,胶膜表面疏水性的影响因素主要有膜表面自由能和膜的致密度等。而当 PU 中引入端氟烷基后,由于它易于向膜表面迁移并富集,降低了胶膜的表面能,从而使胶膜的疏水性提高。此外,不同代数 HBPE 的引入,它的交联作用也导致 HBPUF 胶膜的致密度有不同程度地增加,使得水分子较难渗入,胶膜的疏水性得以提高。故两种 HBPUF 胶膜表面的水静态接触角相比 PU 胶膜增幅较大。由 XPS 分析可知,HBPUF-1 胶膜表面 F 元素实际质量浓度稍高于 HBPUF-3,但前者膜表面水静态接触角为 95.9° ,却低于后者 (107.0°)。分析原因:HBPE 的交联作用使得 HBPUF-3 胶膜的致密度高于 HBPUF-1 膜,而虽然前者膜表面 F 元素质量浓度低于后者,但差别并不大,这说明了膜致密度对 HBPUF 胶膜疏水性起重要作用。

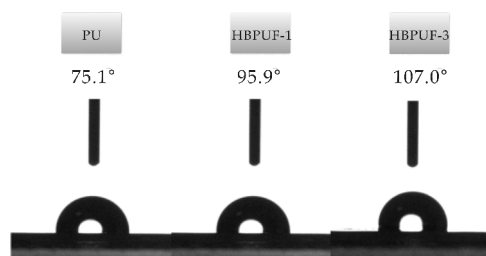


图 9 PU、HBPUF-1 和 HBPUF-3 胶膜表面的水接触角

3 结论

(1) IR 和 ^1H NMR 结果表明 HBPUF 产物具有预期的结构。

(2) 乳液稳定性较好,乳胶粒呈较规则球状,HBPUF-1 和 HBPUF-3 乳液粒径较 PU 乳液粒径有所增大。

(3) HBPUF-1 和 HBPUF-3 胶膜质量损失为 50% 所对应的分解温度比 PU 膜分别提高了 17°C 和 29°C 。XPS 测试表明含氟烷基具有向表面迁移的趋势。与 PU 膜相比,HBPUF-1 和 HBPUF-3 膜

表面的水静态接触角分别从 75.1° 增至 95.9° 和 107° ,膜疏水性增强。

参考文献

- [1] Zheng Yaochen, Li Sipei, Weng Zhulin, et al. Hyperbranched polymers: Advances from synthesis to applications[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(12): 4 091-4 103.
- [2] Jena Kishore K, Sambita Sahoo, Ramanuj Narayan, et al. Novel hyperbranched waterborne polyurethane-urea/silica hybrid coatings and their characterizations[J]. Polymer International, 2011, 60(10): 1 504-1 513.
- [3] 梅锦岗, 杨建军, 吴庆云, 等. 水性超支化聚氨酯合成方法的研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(5): 28-31.
- [4] 韩文松. 超支化水性聚氨酯的合成与性能研究[J]. 齐鲁工业大学学报(自然科学版), 2016, 30(5): 14-19.
- [5] Xu Wei, An Qiufeng, Hao Lifen, et al. Synthesis and characterization of self-crosslinking fluorinated polyacrylate soap-free latices with core-shell structure[J]. Applied Surface Science, 2013, 268(1): 373-380.
- [6] Park J M, Lee Y H, Park H, et al. Preparation and properties of UV-curable fluorinated polyurethane acrylates[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(16): 1 107-1 117.
- [7] Hao Lifen, An Qiufeng, Xu Wei, et al. Synthesis, film morphology and hydrophobicity of novel fluorinated polyacrylate emulsion and solution on silicon wafer [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 396: 83-89.
- [8] 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.
- [9] 贾磊, 安秋凤, 潘家炎, 等. 超支化聚氨酯氟代聚丙烯酸酯的合成与应用[J]. 精细化工, 2015, 32(9): 1 042-1 045.
- [10] 张明月, 徐汉青. 有机氟改性水性聚氨酯的研究进展[J]. 有机氟工业, 2011(3): 22-24.
- [11] 许伟, 王莎, 王学川, 等. 端氟烷基超支化聚合物无皂乳液的制备及应用[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(4): 75-78.
- [12] 王学川, 王莎, 许伟, 等. 端氟烷基超支化聚氨酯乳液的合成及性能[J]. 精细化工, 2016, 33(10): 1 147-1 152.
- [13] Wang Xuechuan, Fu Yuqiao, Guo Peiying. Synthesis, characterization and properties of PCDL aliphatic hyperbranched polyurethane coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(4): 2 671-2 679.
- [14] Ren Longfang, Wang Na, Wang Xuechuan. Study on the preparation of PU/HBP-NH₂ blend film and its properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(5): 228-231.

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0090-04

聚醚改性有机硅消泡剂的制备

赵 洁, 李献起

(唐山三友硅业有限责任公司, 河北 唐山 063305)

摘 要:在铂络合物作用下,将含氢聚硅氧烷与烯丙基聚醚进行加成反应,制备得到了聚醚改性聚硅氧烷,利用傅里叶红外光谱对其结构进行了表征.然后以自制硅膏、聚醚改性聚硅氧烷、Span-Twen 复合乳化剂为原料,采用机械乳化法制备聚醚改性有机硅消泡剂.结果表明,当聚醚改性聚硅氧烷占消泡剂中质量分数 5%,Span-Tween 复合乳化剂的 HLB 值为 10,用量占消泡剂质量分数 4%,乳化时间为 30 min 时,制备的消泡剂具有良好的水分散性、离心稳定性、消泡抑泡性及耐强酸碱稳定性.

关键词:消泡剂;聚醚改性聚硅氧烷;制备
中图分类号:O634.4⁺1 **文献标志码:**A

Preparation of polyether modified polysiloxane defoamer

ZHAO Jie, LI Xian-qi

(Tangshan Sanyou Silicon Industry Co., Ltd., Tangshan 063305, China)

Abstract:In the presence of Pt catalyst,polyether modified polysiloxane (PESO) was synthesized from polymethylhydrosiloxane and allyl polyether via hydrosilylation. Chemical structure of the synthesized PESO was investigated by Fourier transform infrared spectrum. Polyether modified polysiloxane defoamer was successively prepared by self-made silicone paste, PESO and emulsifier in a high speed shearing emulsification mixing device. The optimization of the formulation obtained is as follows: the mass percentage of polyether modified polysiloxane is 5%. The mass percentage of the emulsion is 4% with HLB value of 10. And the time of foam inhibiting performing is 30 min. The results indicated that the better defoaming property, foam suppressing property and stability of the organosilicon defoamer were achieved.

Key words:defoamer; polyether modified polysiloxane; preparation

0 引言

粘胶纤维,是以棉纤维素、木纤维素、竹纤维素、草纤维素等天然纤维素为原料,经碱化、老化、

磺化等工序制成可溶性纤维素磺酸酯,再溶于稀碱液制成粘胶,经湿法纺丝而制成的再生纤维素纤维.由于功能性助剂的加入,生产体系会产生大量泡沫,需要使用消泡剂^[1-3].然而针对先后经过强

* 收稿日期:2017-03-27
基金项目:河北省科技计划项目(13211504)
作者简介:赵 洁(1983—),女,内蒙古赤峰人,工程师,博士,研究方向:功能性有机氟硅材料合成及应用

酸、强碱体系的粘胶纤维生产工艺,消泡剂种类选择时,不但要兼顾优异的消泡和抑泡能力,还要考虑产品的耐强酸、耐强碱稳定性.将聚醚链段引入聚硅氧烷,通过分子设计制备出既含有亲油性又含亲水性的聚醚改性聚硅氧烷聚合物,兼具有有机硅类消泡剂和聚醚类消泡剂的双重优点,近年来一直是消泡剂的研究热点^[4-6].但研究主要集中于常规应用领域的使用效果上^[7-9],而对于在强酸、强碱、高盐、高温等特殊体系应用的消泡剂的研究报道较少.

鉴于此,本文采用特定结构含氢聚硅氧烷与烯丙基聚醚进行硅氢加成反应,合成了一种聚醚改性聚硅氧烷(PESO),然后以自制硅膏、聚醚改性聚硅氧烷、复合乳化剂为原料,采用机械乳化法,设计制备了聚醚改性有机硅消泡剂,探讨了 PESO 的用量、乳化条件等对消泡剂性能的影响,尤其探讨了该消泡剂在不同 pH 条件下,产品消泡抑泡性能的稳定性.

1 实验部分

1.1 原料

烯丙基聚醚(AMH),工业品,平均分子量分别为 1 700,扬州晨化科技集团有限公司;含氢聚硅氧烷(PHMS),工业品,Si-H 键含量为 0.12 wt%,唐山三友硅业有限公司;白炭黑,工业品,广州吉必盛有限公司;甲基硅油,工业品,黏度分别为 1 000 mPa·s 和 500 mPa·s 的二甲基聚硅氧烷,唐山三友硅业有限公司;107 硅橡胶,工业品,黏度分别为 20 000 mPa·s 和 5 000 mPa·s 的 107 硅橡胶,唐山三友硅业有限公司;异噻唑酮,工业品,唐山正大化玻有限公司;羧甲基纤维素钠,工业品,河北盛源纤维素厂;乳化剂 Tween-60、Tween-80、Span-60、Span-80,工业品,天津宏美化工有限公司.

1.2 聚醚改性聚硅氧烷(PESO)的制备

在 250 mL 三颈烧瓶中依次加入 20.0 g 含氢聚硅氧烷(PHMS)、41.2 g 烯丙基聚醚(AMH)和 5 g 乙二醇丁醚,搅拌升温至 100 ℃~110 ℃,在铂络合物催化下反应 2 h,然后在 -0.01 MPa 下减压抽气 30 min,即得到无色透明状产物聚醚改性聚硅氧烷(PESO).反应式如图 1 所示.

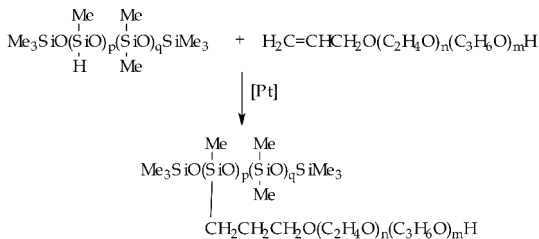


图 1 聚醚改性聚硅氧烷(PESO)的合成

1.3 硅膏的制备

分别将 40 g 500 mPa·s 甲基硅油、60 g 1 000 mPa·s 甲基硅油、60 g 黏度为 5 000 mPa·s 的 107 硅橡胶、20 g 黏度为 20 000 mPa·s 的 107 硅橡胶和 11 g 白炭黑,加入三口烧瓶中,搅拌升温至 130 ℃,反应 2 h,然后再在 180 ℃继续保温搅拌 1 h,即得硅膏.

1.4 聚醚改性有机硅消泡剂的制备

按比例将硅膏、聚醚改性聚硅氧烷(PESO)、乳化剂加入烧杯中,搅拌升温至 60 ℃,然后用高剪切分散机搅拌 10 min,再在搅拌条件下,缓慢滴加浓度为 0.5%的羧甲基纤维素钠水溶液,直至固体质量分数为 30%.加入异噻唑酮,用量占消泡剂质量的 0.5%~1%,搅拌 20 min,即得目标消泡剂.

1.5 聚醚改性有机硅消泡剂性能测定

参照 GB/T 26527-2011 方法,进行消泡剂消泡性能、抑泡性能、固含量及稳定性的测试.

1.5.1 消泡性能测定^[10,11]

发泡溶液:配制质量分数为 0.5%的十二烷基苯磺酸钠水溶液.

消泡性能的测定:将盛有 50 mL 发泡溶液的 100 mL 具塞量筒,以 2 次/s 的速度上下摇动 10 下,然后加入 1.00 g 质量分数为 1%的消泡剂,按下秒表进行计时测定消泡时间,当泡沫下降至 60 mL 时所用的时间,即为消泡时间.

1.5.2 抑泡性能测定^[10,11]

向量筒中加入 100 mL 发泡溶液和 0.05%的聚醚改性有机硅消泡剂,然后用氮气鼓泡,控制氮气的流量为 3 L/min,当泡沫高度达到刻度 200 mL 处所用的时间,即为抑泡时间.

1.5.3 水分散性测定^[12]

分别称取 1.00 g 聚醚改性有机硅消泡剂和 100 g 水加入烧杯中,振荡,观察消泡剂的分散情况.若消泡剂在水中不易分散、有絮状物,即定为消泡剂的水分散性为差.若消泡剂在水中分散速度较慢,有少量絮状物,即定为水分散性为中;若消泡剂在水中迅速分散,液面无漂油现象,即定为水分散性为优.

1.5.4 离心稳定性测定^[12]

将 7 mL 聚醚改性有机硅消泡剂加入离心管,在高速离心机中以转速 3 000 r/min 离心 30 min,取出离心管进行观察.若不漂油也不分层,表明消泡剂稳定,若出现分层或漂油现象,表明消泡剂不稳定.

1.5.5 耐强酸碱性能测定

将 H_2SO_4 、 NaOH 分别加入发泡溶液中,调节发泡溶液的 pH 值分别为 1、3、5、7、9、11、14.考察在不同 pH 值下产品消泡抑泡性能的使用稳定性.

2 结果与讨论

2.1 聚醚改性聚硅氧烷 PESO 的表征

图 2 是合成产物 PESO 和其前体原料 PHMS 的红外谱图.由图 2 可知,在 PHMS 的红外谱图的 $2\,152\text{ cm}^{-1}$ 处出现 Si—H 键的特征吸收峰,在产物 PESO 的谱图中已完全消失,表明 PHMS 中的 Si—H 键已全部与烯丙基聚醚发生了反应.与此相对应,在 $3\,480\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 OH 的伸缩振动峰,在 $2\,972\sim 2\,861\text{ cm}^{-1}$ 处归属于亚甲基的吸收峰明显增强,这主要是由于 PESO 分子中引入的聚醚基团中包含有大量亚甲基所致.综上可知,AMH 已成功接枝到 PHMS 的侧链,制备得到了 PESO.

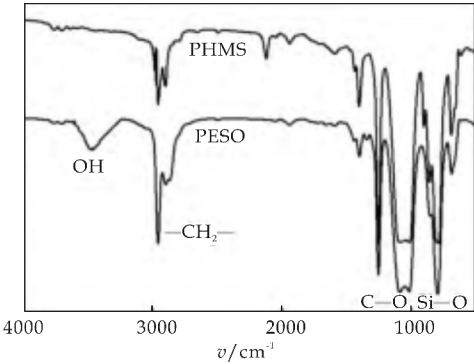


图 2 PHMS 和 PESO 的 FT-IR 谱图

2.2 PESO 用量对消泡剂性能的影响

由于亲水性聚醚链节的引入,使得聚醚改性聚硅氧烷兼具了有机硅类消泡剂和聚醚类消泡剂的双重优点^[4,13,14].通过改变 PESO 的加入量,考察了消泡剂的消泡、抑泡及稳定性能,结果如表 1 所示.

由表 1 得知,在一定用量范围内,随 PESO 用量增加,消泡剂消泡时间变短,抑泡时间变长,且能改善消泡剂的稳定性和分散性.这是由于 PESO 自身分子中的聚醚链节,使其具有自乳化性,更易在水中分散乳化.同时利用其与二甲基聚硅氧烷、

二氧化硅组分间的协同增效作用,能够使产品的消泡性能明显提高.但当 PESO 用量大于 5% 时,会导致产品亲水性增加,易分散于发泡溶液,导致产品抑泡性能降低.因此,选择 PESO 在消泡剂中的最佳用量应为 5%.

表 1 PESO 用量对消泡剂性能的影响

PESO 用量/g	消泡时间 /s	抑泡时间 /min	水分散性	离心稳定性
0	31.2	21.7	差	分层
2	22.5	28.5	中	稳定
5	15.6	38.2	优	稳定
8	15.2	36.1	优	稳定

2.3 乳化剂对消泡剂性能的影响

乳化剂是有机硅消泡剂的关键组分,选择时不但要考虑乳化剂的 HLB 值与硅油的 HLB 值相近,还要考虑乳化剂的发泡力、乳化剂憎水基与乳化体系间的亲合力等等^[15].而非离子型乳化剂 Span 和 Tween 发泡性能低,与聚硅氧烷的亲合力好,因此选用 Span 和 Tween 乳化剂进行复配.考察乳化剂 HLB 值及用量对产品性能的影响,其结果如表 2 和表 3 所示.

由表 2 可知,当复合乳化剂的 HLB 值为 10 时,产品的水分散性、离心稳定性及消泡性能良好.

表 2 乳化剂 HLB 值对消泡剂性能的影响

HLB 值	消泡时间 /s	抑泡时间 /min	水分散性	离心稳定性
8	25.9	15.1	中	分层
9	19.3	34.2	优	稳定
10	15.2	38.1	优	稳定
11	20.1	39.9	优	稳定

由表 3 可知,消泡剂乳液的消泡性能和稳定性,与乳化剂用量有关,其随复合乳化剂用量的增加而增强;当乳化剂用量大于 4% 时,消泡剂消泡时间变长,消泡性能变差.这可能是由于乳化剂用量过小,乳液不稳定,影响产品性能.而当乳化剂用量过大时,造成过度乳化,乳液粒径过小,稳定性会提高,但会导致乳液粒子不能捕获气泡,降低了消泡性能^[15].因此,选择乳化剂的最佳用量为 4%.

表 3 复合乳化剂用量对消泡剂性能的影响

乳化剂 用量/%	消泡时间 /s	抑泡时间 /min	水分散性	离心稳定性
2	29.6	17.1	中	分层
3	17.8	36.9	优	稳定
4	15.2	37.2	优	稳定
5	16.5	33.7	优	稳定

2.4 乳化时间对消泡剂性能的影响

固定其他条件不变,考察不同乳化时间对消泡剂消泡、抑泡等性能的影响,结果如表 4 所示.

由表 4 可以看出,随着乳化时间的延长,消泡剂产品的分散性逐渐提高,消泡、抑泡性能增强.说

明持续的高剪切作用有助于消泡剂中的有效成分在水性体系的分散,当乳化时间达到 25~30 min 时,产品综合性能最佳.继续延长乳化时间,当乳化时间达到 60 min 后,消泡剂乳液出现明显的分层破乳现象.这可能是因为过度高剪切作用,会导致乳液稳定性下降,甚至出现分层现象.因此,优选消泡剂乳化时间为 30 min.

表 4 乳化时间对消泡剂性能的影响				
乳化时间 /min	消泡时间 /s	抑泡时间 /min	水分散性	离心稳定性
15	27	29.7	差	分层
20	28.1	34.9	中	稳定
25	16.1	37.6	优	稳定
30	17.0	38.9	优	稳定
40	58.1	15.7	差	分层
60	—	—	分层	分层

2.5 pH 值对消泡剂性能的影响

一种高效消泡剂不仅要具有优异的消泡和抑泡能力,储存稳定,还要能在不同条件下使用.因此,以聚醚改性聚硅氧烷质量分数占 5%,Span-Tween 复配乳化剂的 HLB 值为 10,用量占消泡剂质量分数 4%,乳化时间为 30 min,制备固含量为 30%的消泡剂为例,考察了 pH 值对消泡剂性能的影响.由表 5 可知,pH 值变化对本消泡剂性能影响较小,pH 在 1~14 范围内,本实验制备的聚醚改性有机硅消泡剂均具有良好的消泡、抑泡性能.说明本消泡剂可在强酸、强碱体系中使用.

表 5 pH 值对消泡剂性能的影响		
pH 值	消泡时间/s	抑泡时间/min
1	15.1	36.5
3	15.1	36.7
5	15.5	37.3
7	15.8	37.2
9	15.3	37.0
11	15.4	36.6
14	15.3	36.0

2.6 与其他消泡剂的性能比较

按照聚醚改性聚硅氧烷质量分数占 5%、Span-Tween 复配乳化剂的 HLB 值为 10、乳化剂用量占 4%、乳化时间为 30 min 的配比,制备了固含量为 30%的消泡剂.将制得的产品与市售消泡剂进行性能对比,如表 6 所示.由表 6 可知,本文自制消泡剂产品具有较好的消泡抑泡性、水分散性以及稳定性,尤其是抑泡性能在同类产品中具有较大的优势.

表 6 自制消泡剂与市售消泡剂的性能比较				
样品	消泡时间 /s	抑泡时间 /min	水分散性	离心稳定性
自制样品	15.5	37.3	优	稳定
南京样品	18.7	31.8	优	稳定
国外样品	14.8	36.4	优	稳定

3 结论

- (1)利用含氢聚硅氧烷与烯丙基聚醚的硅氢化加成反应,制备了聚醚改性聚硅氧烷.
- (2)以自制硅膏、聚醚改性聚硅氧烷、复合乳化剂为原料,以机械乳化法制得聚醚改性有机硅消泡剂.当消泡剂中聚醚改性聚硅氧烷质量分数占 5%,Span-Tween 复合乳化剂的 HLB 值为 10,乳化剂用量占 4%,乳化时间为 30 min 时,制备的消泡剂具有良好的水分散性、离心稳定性、消泡抑泡性及耐强酸碱稳定性,且其抑泡性能在同类产品中具有较大的优势.

参考文献

[1] 窦尹辰,郭 睿,王安琪,等.不同结构聚醚改性硅油消泡剂的制备[J].印染助剂,2014,31(5):24-27.

[2] 幸松民,王一璐.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000.

[3] 黄 潇,汪民康,王文金,等.有机硅消泡剂的制备及性能研究[J].有机硅材料,2015,29(4):296-299.

[4] 罗 倩,谢永新,陈朝阳,等.聚醚改性硅油类消泡剂的研究进展[J].化工新型材料,2015,49(9):10-12.

[5] Putzien S,Nuyken O,Kfihn F E. Functionatized polysilalkylene siloxanes (polyearbosiloxanes) by hydrosilylation catalysis and synthesis[J].Progress in Polymer Science,2010,35:687-713.

[6] 关贵儒,陈国平,陈 龙,等.聚醚改性有机硅消泡剂的制备工艺及应用研究[J].应用化工,2012,41(2):232-236.

[7] 程玉来,田辛睿,杨玉芬,等.有机硅消泡剂在豆制品加工中的应用研究[J].食品工业科技,2006,27(4):162-163.

[8] 张冉冉,刘公召.有机硅消泡剂的研究进展及应用[J].化工技术与开发,2015,44(8):20-24.

[9] 关贵儒,陈国平,陈 龙,等.(AB)_n型聚醚嵌段改性有机硅的合成及其在消泡剂中的应用[J].精细化工,2012,29(7):651-655.

[10] 蔡振云,银 燕,王 建,等.聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的制备[J].有机硅材料,2005,19(4):20-22.

[11] 罗 倩,谢永新,陈朝阳,等.丙二醇嵌段聚醚改性有机硅复配消泡剂的研制[J].化学研究与应用,2014,26(7):1 099-1 102.

[12] 黄良仙,安秋风,郭 锐,等.高效乳液型有机硅消泡剂的制备及性能研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2009,27(1):37-40.

[13] 王 敏,郭 睿,杨 旭,等.一种聚硅氧烷消泡剂的合成与表征[J].精细化工,2014,31(4):437-441.

[14] 王安琪,郭 睿,杨 旭,等.长链烷基与聚醚共改性聚硅氧烷的合成及其在消泡剂中的应用[J].印染助剂,2014,31(10):20-23.

[15] 黄 成,杜正雄,彭敬东,等.高效有机硅消泡剂的研制与应用[J].化学研究与应用,2013,25(5):764-768.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)04-0094-06

菰蓝提取物/PBS 复合材料的 性能及相容性改善研究

宋 洁, 延小雨, 张 敏, 许小玲

(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:从植物菰蓝中提取靛蓝染色成分,并与可生物降解材料聚丁二酸丁二醇酯(PBS)共混,研究了菰蓝提取物对 PBS 的性能影响.为进一步增强复合材料的相容性,采用硅烷偶联剂 KH-550 对提取物进行了预处理,研究了偶联剂的添加对复合材料相容性的改善情况.结果表明:菰蓝提取物的添加及 KH-550 的修饰均对 PBS 的晶型没有影响,且均能够作为成核剂使用.两种复合材料结晶度、亲疏水性、热性能、力学性能的变化均说明 KH-550 的添加对菰蓝提取物起到了物理包覆作用,并通过末端基团 $-NH_2$ 将其与基材相互吸附,使得提取物与 PBS 的相容性更佳.而 KH-550 在降解过程中破坏了复合材料的亲疏水性及界面相容性,使得菰蓝提取物+K/PBS 复合材料的降解速率优于菰蓝提取物/PBS 复合材料,且均高于 PBS 本身.

关键词:聚丁二酸丁二醇酯 PBS; 菰蓝提取物; 复合材料; 相容性

中图分类号:TQ323.4 **文献标志码:**A

Study on performance and compatibility improvement of *Isatis indigotica* Fort. extracts/PBS composites

SONG Jie, YAN Xiao-yu, ZHANG Min, Xu Xiao-ling

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

Abstract: Extracted the indigo dyeing ingredients from natural plant *Isatis indigotica* Fort. and compound with the biodegradable material polybutylene succinate (PBS) to study the effect of the *Isatis indigotica* Fort. extracts on the performance of PBS. In order to further enhance the compatibility of the composites, the extracts was pretreated with silane coupling agent KH-550, and the compatibility improvement of the composites by the coupling agent was studied. The results showed: the addition of both *Isatis indigotica* Fort. extracts and KH-550 did not affect the crystalline of PBS and could be used as a nucleating agent. The change of crystallinity, hydrophobicity, thermal properties and mechanical properties of the two kinds of composites showed that the addition of KH-550 had a physisorption effect on the *Isatis indigotica* Fort. extracts, and adsorbed with the substrate through the terminal group $-NH_2$, which made the extracts more compatible with PBS. During the degradation

* 收稿日期:2017-01-19

基金项目:国家 863 科技计划项目子课题(2011AA100503)

作者简介:宋 洁(1982—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:环境友好高分子材料

process, the KH-550 disrupted the hydrophobic and the interface compatibility of the composites, let the degradation rate of *Isatis indigotica* Fort. extracts/PBS composites was better than that *Isatis indigotica* Fort. extracts+K/PBS composites, and were both higher than PBS itself.

Key words: poly(butylene succinate); *Isatis indigotica* Fort. extracts; composites; compatibility

0 引言

塑料因其密度低、耐腐蚀、耐冲击、绝缘性好、易于加工等特点,使其在各行各业中广泛应用^[1-3]。然而,随着人类环保意识的提高,传统塑料因其不能降解,废弃后需要通过掩埋或焚烧处理,给生态环境带来了严重的危害。同时,这些塑料皆由石化产品加工所得,其逐年提高的使用量,使得石油资源消耗巨大^[4-6]。可生物降解塑料的开发及应用被认为是解决以上问题的有效方式^[7,8]。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)与其他可生物降解材料相比综合性能优良,且生产原料还可以通过可再生资源发酵得到,近年来成为研究较多的一种生物可降解材料^[9-12]。

《诗经·郑风·子衿》云“青青子衿,悠悠我心。青青子佩,悠悠我思。”,记载了古时先民穿着青色服装的情况,也说明我国植物染蓝历史可见一斑。菘蓝(*Isatis indigotica* Fort.)又名茶蓝、板蓝根等,为十字花科植物,其根、叶供药用,有清热解毒、凉血消斑、利咽止痛的功效。叶可提取蓝色染料,供工业用^[13,14]。与其他植物源可生物降解材料不同,其主要化学成分为 4(3H)喹唑酮、色胺酮、靛玉红、靛蓝等脂溶性化合物,具有与基材良好相容的基础^[15,16]。目前将植物靛蓝染料应用于可生物降解材料染色的研究还未见报道。

本研究就是从植物菘蓝叶中提取靛蓝提取物,并与可生物降解材料聚丁二酸丁二醇酯(PBS)共混制备复合材料。为了增强复合材料的相容性,采用不同比例硅烷偶联剂对提取物进行预处理,并与PBS复合,比较研究了偶联剂的添加对复合材料相容性的改善情况,为复合材料的应用拓展提供理论支持。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

(1)主要原料:PBS,自制, $M_n=1 \times 10^5$;菘蓝叶,市售;丙酮,分析纯,天津市天力化学试剂有限

公司;无水乙醇,分析纯,天津市红岩化学试剂厂;硅烷偶联剂 KH-550,工业纯,市售。

(2)主要仪器:开放式炼塑机,SK-160 型,上海齐才液压机械有限公司;傅里叶红外光谱分析仪,VERTE70 型,美国 Perkin Elmer 公司;X 射线衍射仪,AD/Max-3c 型,日本理学株式会社;接触角测定仪,FM40MR2 Easdrop 型,德国 KRUSS 公司;热重分析仪,Q600 型,美国 TA 公司;万能试验机,XWW-20 型,承德市金建检测仪器有限公司。

1.2 菘蓝提取物的提取及复合材料的制备

将菘蓝叶干燥后粉碎。采用丙酮为溶剂,超声波辅助提取法,按照提取料液质量比 1:10,超声温度 40℃,超声时间 30 min 对其进行提取。提取完毕后抽滤,40℃下旋转蒸发浓缩,冷冻干燥,得蓝绿色粉末状菘蓝提取物。

采用无水乙醇将硅烷偶联剂稀释至浓度为 1%后,将其以 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%的质量比与占 PBS 基材质量比 5%的菘蓝提取物粉末混合均匀后干燥备用。开启开放式炼塑机两滚,控温至 110℃,将菘蓝提取物按照质量比 1%、3%、5%、7%、9%及经不同比例硅烷偶联剂预处理后的提取物粉末,缓慢加入至可生物降解材料 PBS 中进行混炼,混合均匀自然冷却后备用。

1.3 性能测试

(1)红外光谱分析:溴化钾(KBr)压片,测试范围 4 000~500 cm^{-1} 。

(2)结晶性能测试:扫描速度 6°/min,40 kV,40 mA,Cu 靶。

(3)亲疏水性测试:以蒸馏水在复合材料表面的接触角(θ)表示材料的亲疏水性能。

(4)热性能测试: N_2 气氛,升温速度 20℃/min。

(5)力学性能测试:按照 GB/T 1040-2006 对样品进行力学性能测试,五组平均。

(6)降解性能测试:取陕西科技大学花园土,将其以质量比 1:5 与水混合,搅拌 24 h 静置 24 h,

取上层清液作为降解液.将各种复合材料裁剪一致干燥,准确称量后放入盛有降解液的离心管中,置于摇床模拟自然过程降解.每 6 天取样一次,蒸馏水反复冲洗,干燥至恒重后称量,计算质量损失率.每组 3 个平行,取平均值.其降解率的计算公式为:

$$m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式(1)中: m —试样的质量损失率(%); m_0 —试样的原始质量(g); m_1 —降解后试样的质量(g).

2 结果与讨论

2.1 复合材料的红外光谱分析

图 1 为 5% 苘蓝提取物/PBS、5% 苘蓝提取物 + K/PBS 复合材料的红外光谱图.从图 1 可以看出,与 PBS 相比,5% 苘蓝提取物/PBS 复合材料在 2 962 cm⁻¹ 处出现了甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰,1 714 cm⁻¹ 处出现了 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 157 cm⁻¹、1 045 cm⁻¹ 处出现了酯基中 C—O 的伸缩振动吸收峰,这些均为 PBS 的特征吸收峰,说明苘蓝提取物的添加没有与 PBS 发生化学作用,苘蓝提取物可与 PBS 较好相容.对于 5% 苘蓝提取物 + K/PBS 复合材料,同样出现了 PBS 的特征吸收峰,也说明 KH-550 的加入只对苘蓝提取物起到了修饰作用,两者经预处理并添加后与 PBS 也没有发生化学反应. KH-550 可对苘蓝提取物进行物理包覆后,通过末端基团 —NH₂ 将其与基材相互吸附,为苘蓝提取物及 PBS 提供“桥梁”作用,达到进一步改善相容性的目的.

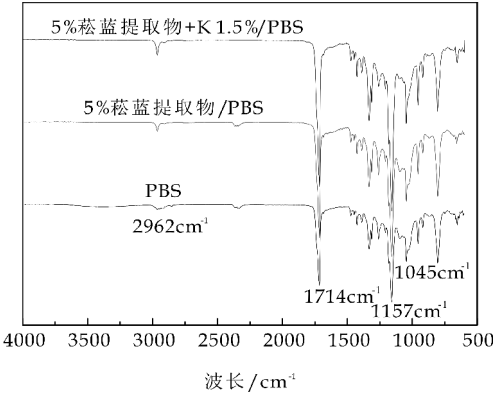
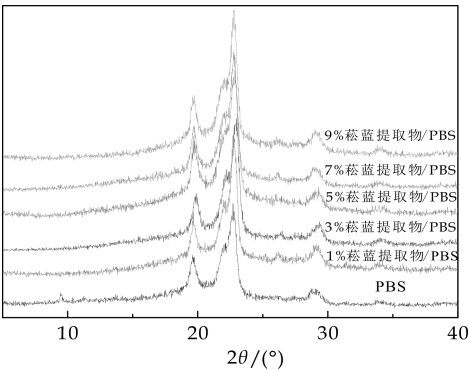


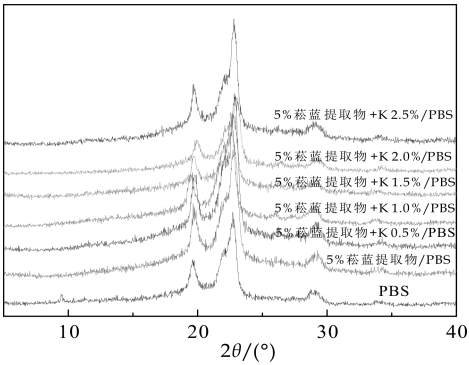
图 1 复合材料的红外光谱图

2.2 复合材料的结晶性能分析

图 2 为 苘蓝提取物/PBS、苘蓝提取物 + K/PBS 复合材料的 WAXD 图谱.通过软件 MDI Jade 5.0 拟合后复合材料的结晶度如表 1 所示.



(a) 苘蓝提取物 / PBS



(b) 苘蓝提取物 + K / PBS

图 2 复合材料的 WAXD 图

表 1 PBS 基虎杖提取物复合材料的结晶度

样品	结晶度	样品	结晶度
PBS	39.42	5% 苘蓝提取物 / PBS	55.97
1% 苘蓝提取物 / PBS	47.03	苘蓝提取物 5% + K 0.5% / PBS	47.72
3% 苘蓝提取物 / PBS	48.40	苘蓝提取物 5% + K 1.0% / PBS	48.97
5% 苘蓝提取物 / PBS	55.97	苘蓝提取物 5% + K 1.5% / PBS	58.84
7% 苘蓝提取物 / PBS	49.38	苘蓝色素 5% + K 2.0% / PBS	52.46
9% 苘蓝提取物 / PBS	44.14	苘蓝色素 5% + K 2.5% / PBS	50.43

从图 2 可以看出,与 PBS 相似,各种复合材料均在 020、021、110 晶面出现较强的特征衍射峰,衍射峰出峰位置基本相似,说明苘蓝提取物的添加及 KH-550 的修饰均对 PBS 可生物降解材料的晶型没有影响.

从表 1 可以看出,随着苘蓝提取物添加量的增加,苘蓝提取物/PBS 复合材料的结晶度较 PBS 依次升高,说明苘蓝提取物的添加对 PBS 起到了成核剂的作用.但随着提取添加量的增大提取物的分散性能对其成核作用产生了抑制,使得在大比例添加时复合材料的结晶性能有所下降.

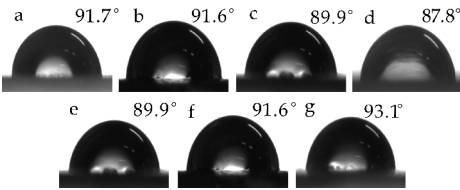
添加偶联剂后,复合材料的结晶度较 PBS 依然呈现全部升高的现象,说明偶联剂预处理后的提

取物也能够对 PBS 起到成核作用. 但与未添加偶联剂的复合材料相比, 随着偶联剂添加量的增大, 菰蓝提取物+K/PBS 复合材料的结晶度呈现先升高后降低的过程, 除在 KH-550 添加量为 1.5% 时有所增强外, 其它均较未添加偶联剂的复合材料有所降低, 再次说明 KH-550 的修饰使得提取物与 PBS 复合时相容性得到了改善, 偶联剂将提取物包裹在其内部, 因而使得成核作用有所降低, 而在 KH-550 为 1.5% 时复合材料相容性及偶联剂另一端与 PBS 的吸附作用对成核作用的综合影响达到最佳, 使得预处理后提取物的成核效果更加明显.

2.3 复合材料的亲疏水性分析

图 3 为菰蓝提取物/PBS、菰蓝提取物+K/PBS 复合材料的接触角照片. 从图 3 可以看出, PBS 是疏水的, 添加菰蓝提取物后, 在小比例添加时, 菰蓝提取物/PBS 复合材料的亲疏水性基本不变, 也进一步说明菰蓝提取物可以镶嵌在 PBS 的两次螺旋当中, 使得二者之间具有较好的相容性. 但随着提取物添加量的持续增加, 复合材料的亲水性呈现略微下降的趋势, 这是由于提取物的疏水性低于 PBS 本身, 且当提取物的含量较高时, 其在 PBS 中的分布也越来越密集, 使得复合材料的微观平整度下降, 其对水分子的扩散能力增强.

经偶联剂 KH-550 修饰后, 在偶联剂用量较小时, 复合材料的亲疏水性与未添加偶联剂的相当, 当偶联剂的添加量不断增大时, 疏水性还有所升高, 再次说明较小的偶联剂用量不能将菰蓝提取物完全包覆, 随着偶联剂含量的增大, 其包覆效果愈来愈明显, 使得提取物与 PBS 的相容性提高, 复合材料疏水性增强.



(a)PBS (b)1% 菰蓝提取物/PBS (c)5% 菰蓝提取物/PBS (d)9% 菰蓝提取物/PBS (e)5% 菰蓝提取物+0.5K/PBS (f)5% 菰蓝提取物+1.5K/PBS (g)5% 菰蓝提取物+2.5K/PBS

图 3 复合材料的接触角

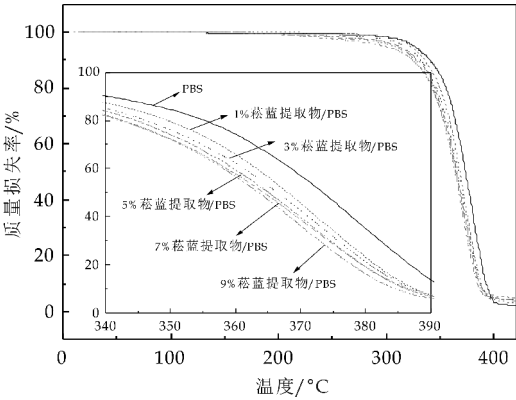
2.4 复合材料的热性能分析

图 4 为菰蓝提取物/PBS、菰蓝提取物+K/PBS 复合材料的 TG 图. 表 2 为复合材料在失重 5%、失重 50% 所对应的热失重温度 $T_{-5\%}$ 、 $T_{-50\%}$.

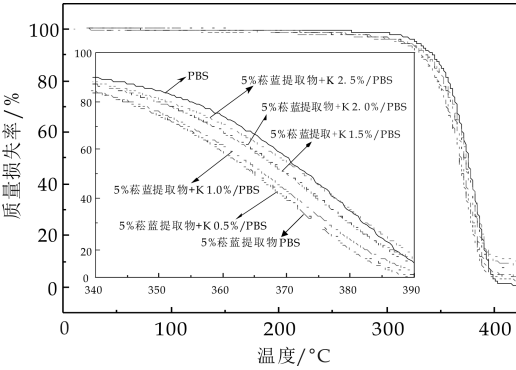
偶联剂和菰蓝提取物与 PBS 相比都是对热不

稳定的, 将其添加至复合材料中, 菰蓝提取物/PBS 复合材料的热性能将随着提取物添加量的增加依次下降, 但从表 2 可以看出, 在菰蓝提取物添加量为 1%~3% 时, 热性能下降比例不大, 说明菰蓝提取物成分能够较好的与 PBS 相容, 在无任何化学作用的情况下, 能够改善热性能的下降程度. 但当菰蓝提取物添加比例继续增大时, 提取物本身对复合材料热性能的影响持续增强, 进而使得热性能下降显著.

经 KH-550 修饰后复合材料的热性能, 较 PBS 也表现整体下降, 但与未加入偶联剂的复合材料相比, 在 KH-550 用量不断增加时复合材料的热性能逐渐增高, 同样说明 KH-550 的修饰改善了复合材料的相容性, 偶联剂将提取物包裹在其内部, 使得复合材料的热性能得以恢复.



(a) 菰蓝提取物/PBS



(b) 菰蓝提取物+K/PBS

图 4 复合材料的 TG 图

表 2 复合材料的热性能

复合材料	T/℃	
	质量损失 5%	质量损失 50%
PBS	325	373
1% 菰蓝提取物/PBS	322	368
3% 菰蓝提取物/PBS	316	367
5% 菰蓝提取物/PBS	310	365
7% 菰蓝提取物/PBS	306	364
9% 菰蓝提取物/PBS	297	364

续表 2

复合材料	T/℃	
	质量损失 5%	质量损失 50%
5% 苘蓝提取物+K 0.5%/PBS	310	365
5% 苘蓝提取物+K 1.0%/PBS	311	367
5% 苘蓝提取物+K 1.5%/PBS	311	370
5% 苘蓝提取物+K 2.0%/PBS	314	373
5% 苘蓝提取物+K 2.5%/PBS	316	371

2.5 复合材料的力学性能分析

表 3 为苘蓝提取物/PBS、苘蓝提取物 + K/PBS 复合材料的力学性能. 从表 3 可以看出,随着苘蓝提取物添加量的增加,苘蓝提取物/PBS 复合材料的拉伸强度较 PBS 在提取物添加量为 5% 时略有升高,而随着添加比例的持续增加,拉伸强度基本保持不变,这同样说明苘蓝提取物本身就能够与 PBS 良好相容,使得苘蓝提取物较好的包覆在 PBS 其中. 而对于断裂伸长率复合材料较 PBS 呈现依次减小的趋势,这是由于苘蓝提取物的加入虽然能够与 PBS 产生较好的相容,但提取物本身为颗粒状,处于复合材料中仍会产生应力集中,使得复合材料的断裂伸长率有所下降.

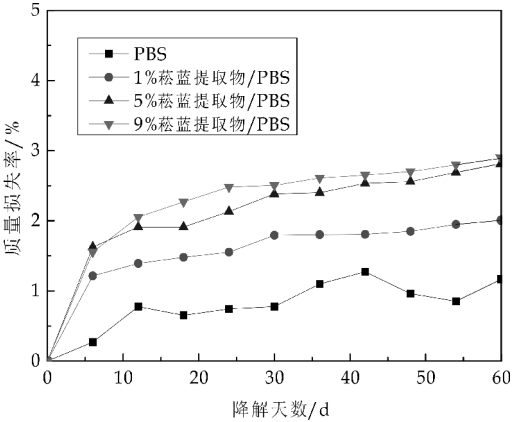
经不同比例 KH-550 修饰的苘蓝提取物 + K/PBS 复合材料的力学性能,较 PBS 的拉伸强度除了 KH-550 添加量为 0.5% 外基本相当,在添加量为 0.5% 时有所降低,这是由于当 KH-550 添加量为 0.5% 时,偶联剂不能完全的将苘蓝提取物包裹在其中,反而由于第三组分的加入,使得提取物与 PBS 两相界面的均匀性产生破坏,同时产生多相界面,导致复合材料的力学性能有所降低. 但随着偶联剂含量的不断提高,其对苘蓝提取物的包覆更加完好,两者预处理后共同吸附在 PBS 基材当中达到相容,在提取物添加量增大至 9% 时复合材料的力学性能特别是断裂伸长率有一定程度的改善,再次体现了 KH-550 的“桥梁”作用.

表 3 复合材料的力学性能

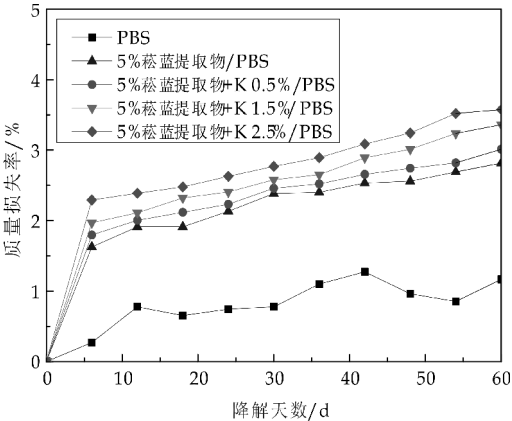
复合材料	拉伸强度 /MPa	断裂伸长 率/%
PBS	32.9	21.6
1% 苘蓝提取物/PBS	32.6	12.7
3% 苘蓝提取物/PBS	33.4	12.0
5% 苘蓝提取物/PBS	34.3	11.9
7% 苘蓝提取物/PBS	34.3	10.7
9% 苘蓝提取物/PBS	34.4	10.6
5% 苘蓝提取物+K 0.5%/PBS	30.4	10.8
5% 苘蓝提取物+K 1.0%/PBS	34.1	12.0
5% 苘蓝提取物+K 1.5%/PBS	34.5	12.7
5% 苘蓝提取物+K 2.0%/PBS	34.9	13.1
5% 苘蓝提取物+K 2.5%/PBS	35.2	13.3

2.6 复合材料的降解性能分析

图 5 为苘蓝提取物/PBS、苘蓝提取物 + K/PBS 复合材料降解 60 天的质量损失率. PBS 的降解最主要是以酶解为主,同时伴随着水解的进行. 由图 5 可以看出,随着苘蓝提取物的加入,5% 苘蓝提取物/PBS 复合材料的降解速率要高于纯 PBS,这是因为提取物作为小分子物质,在复合材料降解过程中能够首先作为碳源被微生物侵蚀,并在复合材料的内部形成不均一的空洞,使得 PBS 复合材料与水及微生物的接触面积增大,从而促进了复合材料的降解. 但 5% 苘蓝提取物/PBS 复合材料经过 60 天的降解仍在 3% 以内,再次说明苘蓝提取物与 PBS 的相容性良好,其在容易被微生物侵蚀的同时,还作为非亲水性物质阻止了微生物的进攻,综合影响下使得复合材料的降解没有亲水性提取物/PBS 复合材料的变化显著.



(a) 苘蓝提取物/PBS



(b) 苘蓝提取物+K/PBS

图 5 复合材料降解 60d 的质量损失率

经偶联剂处理后苘蓝提取物 + K/PBS 复合材料的降解速率较未添加偶联剂的降解速率在偶联剂添加比例不断增大时,有所增加. 说明 KH-550 的添加在降解过程中起到了加速相容性破坏的作用. 在降解过程中偶联剂的亲水端发生水解,使得

菰蓝提取物不能完全包裹于其中,亲水性物质的转变及多项界面的产生共同加速了复合材料的水解和酶解侵蚀,使得菰蓝提取物+K/PBS 复合材料降解速率优于菰蓝提取物/PBS 复合材料。

3 结论

(1)菰蓝提取物可与 PBS 较好相容,KH-550 的添加对菰蓝提取物起到了物理包覆作用,并通过末端基团—NH₂ 将其与基材相互吸附,提高了两者的相容性。

(2)菰蓝提取物的添加及 KH-550 的修饰均对 PBS 可生物降解材料的晶型没有影响,且能起到成核剂的作用。两种复合材料结晶度、亲疏水性、热性能、力学性能的变化均说明 KH-550 的修饰使得菰蓝提取物+K/PBS 复合材料的相容性更加。

(3)两种复合材料的降解性能均要高于 PBS 本身。菰蓝提取物作为小分子物质首先被微生物侵蚀,产生的孔洞增强了复合材料与微生物的接触面积。而 KH-550 在降解过程中起到了增强亲水性及破坏界面相容性的作用,使得菰蓝提取物+K/PBS 复合材料的降解速率优于菰蓝提取物/PBS 复合材料,拓宽了其应用范围。

参考文献

[1] Jong Sung Park, Sang Mok Lee, Byung Soo Joo, et al. The effect of material properties on the stick-slip behavior of polymers: A case study with PMMA, PC, PTFE and PVC [J]. *Wear*, 2017, 378-379: 11-16.

[2] Martien Van Den Oever, Karin Molenveld. Replacing fossil based plastic performance products by bio-based plastic products-technical feasibility [J]. *New Biotechnology*, 2017, 37: 48-59.

[3] Pengfei Zhang, Guoqiang Li. Advances in healing-on-demand polymers and polymer composites [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 57(6): 32-63.

[4] Heidi Acampora, Simon Berrow, Stephen Newton, et al. Presence of plastic litter in pellets from great cormorant (*phalacrocorax carbo*) in Ireland [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 117(1-2): 512-514.

[5] Raymond H. J. M. Gradus, Paul H. L. Nillesen, Elbert Dijkgraaf, et al. A cost-effectiveness analysis for incineration

or recycling of dutch household plastic waste [J]. *Ecological Economics*, 2017, 135: 22-28.

[6] Sagar T. Cholake, Ravindra Rajarao, Paul Henderson, et al. Composite panels obtained from automotive waste plastics and agricultural macadamia shell waste [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 151: 163-171.

[7] Denis Mihaela Panaitescu, Adriana Nicoleta Frone, Ioana Chiulan. Nanostructured biocomposites from aliphatic polyesters and bacterial cellulose [J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 93(12): 251-266.

[8] M. Stanzione, N. Gargiulo, D. Caputo, et al. Peculiarities of vanillin release from amino-functionalized mesoporous silica embedded into biodegradable composites [J]. *European Polymer Journal*, 2017, 89: 88-100.

[9] Leticia Pedretti Ferreira, Bruno Pereira Da Cunha, Ricardo Machado Kuster, et al. Synthesis and chemical modification of poly(butylene succinate) with rutin useful to the release of silybin [J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 97: 599-611.

[10] Bin Tan, Siwen Bi, Kyla Emery, et al. Sobkowicz. bio-based poly(butylene succinate-co-hexamethylene succinate) copolyesters with tunable thermal and mechanical properties [J]. *European Polymer Journal*, 2017, 86(1): 162-172.

[11] Xun Dai, Zhaobin Qiu. Synthesis and properties of novel biodegradable poly(butylene succinate-co-decamethylene succinate) copolyesters from renewable resources [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 134(12): 305-310.

[12] 段荣涛,董雪,李德福,等. 含异山梨醇的全生物基 PBS 嵌段共聚酯的制备及性能 [J]. *高分子学报*, 2016(1): 70-77.

[13] 刘一萍,卢明,吴大洋. 植物靛蓝染色历史及其发展 [J]. *丝绸*, 2014, 51(11): 67-72.

[14] Dawei Li, Qinglan Guo, Xianhua Meng, et al. Two pairs of unusual scalemic enantiomers from *Isatis indigotica* leaves [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2016, 27(12): 1745-1750.

[15] Ruifang Ma, Qianzi Liu, Ying Xiao, et al. The phenylalanine ammonia-lyase gene family in *Isatis indigotica* Fort.: Molecular cloning, characterization, and expression analysis [J]. *Chinese Journal of Natural Medicines*, 2016, 14(11): 801-812.

[16] 杨云,张晶,陈玉婷. 天然药物化学成分提取分离手册 [M]. 北京: 中国医药出版社, 2003.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0100-06

聚己二酸乙二醇酯/端羟基多壁碳纳 米管复合材料结晶行为的研究

王海军, 李镇伟

(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:使用偏光显微镜、扫描电子显微镜、差示扫描量热仪和广角 X 射线衍射仪,研究了聚己二酸乙二醇酯/端羟基多壁碳纳米管(PEA/MWCNTs-OH)复合材料中 PEA 的晶体结构、结晶形态以及结晶动力学.结果表明,在 PEA/MWCNTs-OH 复合材料中,MWCNTs-OH 对 PEA 具有强烈的异相成核作用,PEA 的球晶尺寸随着 MWCNTs-OH 含量的增多而减小,而结晶速率则随着 MWCNTs-OH 含量的增多而增大,且结晶温度也随着碳纳米管含量的增加而显著提高.

关键词:聚己二酸乙二醇酯; 碳纳米管; 结晶

中图分类号:O631.1 **文献标志码:** A

Study on crystallization behavior of poly(ethylene adipate) /hydroxy-multi-walled carbon nanotubes blends

WANG Hai-jun, LI Zhen-wei

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

Abstract:In this paper, the crystal structure, spherulitic morphology and crystallization behavior of poly(ethylene adipate) (PEA) in the PEA/hydroxy-multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-OH) composites were investigated by means of POM,DSC and WAXD. The results showed that the spherulitic size of PEA decreases with the addition of MWCTs-OH, while the non-isothermal crystallization temperature of PEA is greatly increased in the composite. Furthermore, the thermal dynamics results showed that the crystallization rate of PEA is obviously accelerated in the composites. These results clearly indicated the nucleating agent effect of MWCNTs-OH for the crystallization of PEA in the composites. Both the tensile strength and impact toughness of PEA will be improved by the reinforcing and nucleating effect of MWCNTs-OH.

Key words:poly(ethylene adipate); carbon nanotubes; crystallization

0 引言

随着环境问题的日趋恶化和人们对生存环境

的关注,可生物降解材料受到了广泛关注.脂肪族聚酯由于其生物降解性和优异的生物相容性,已成为研究的热点^[1-6].聚己二酸乙二醇酯(PEA)是一

* 收稿日期:2017-03-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21204045); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JM2020)

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

种优良的脂肪族聚酯,易被自然界中的多种微生物或动、植物体内的酶分解、代谢,最终形成二氧化碳和水。但 PEA 存在结晶度低、成型速率慢、热稳定性及物理机械性较差等缺陷,极大地限制了其广泛应用。目前,人们多采用与聚乳酸等共聚、或与聚偏氯乙烯共混等方法改善 PEA 的热稳定性和机械性能^[7-10]。

多壁碳纳米管(MWCNTs)具有较大的长径比和比表面积,作为纳米填料可赋予聚合物复合材料优异的机械强度、极低的热膨胀系数和加工性能^[11-17]。与传统填充物相比,仅添加少量的 MWCNTs 就可大幅度提高材料的力学、电学和热学性能,从而为制备高性能和多功能化聚合物基复合材料提供了新途径。

本文采用溶液浇铸法制备聚己二酸乙二醇酯/端羟基多壁碳纳米管(PEA/MWCNTs-OH)复合薄膜,并研究了复合材料的结晶形貌、结晶动力学和热力学性能,从而为制备综合性能比较好的 PEA 复合材料提供了理论指导和实验依据。

1 实验部分

1.1 原料

聚己二酸乙二醇酯(PEA),Sigma-Aldrich 公司, MW=10 000;端羟基多壁碳纳米管(MWCNTs-OH),北京博宇高科新材料技术有限公司,直径 10~20 nm, -OH 含量 3.06%,纯度 >95wt%;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),天津风船化学试剂科技有限公司。

1.2 PEA/MWCNTs-OH 复合材料的制备

将 MWCNTs-OH 真空干燥 72 h 后取出,称取不同质量的 MWCNTs-OH 并置入 DMF 溶剂中,超声分散 1 h。称取不同质量的 PEA 并溶解于 DMF 中,配成不同浓度的 PEA/DMF 溶液。将上述溶液按一定比例混合,机械搅拌 0.5 h 后继续使用超声分散 2 h,最终使 MWCNTs-OH 与 PEA 混合均匀。将不同配比(0.2%、0.4%、0.6%和 1%)的 PEA/MWCNTs-OH 共混溶液浇筑在载玻片上,室温下挥发溶剂,随后将薄膜转移至 80 °C 的恒温热台上保温 0.1 h 消除 PEA 的热历史。随后将薄膜快速转移至 32 °C 的恒温热台中,并分别恒温 3 h 使得 PEA 结晶完全。便于表述,将含有 0.2%、0.4%、0.6%和 1%端羟基多壁碳纳米管的 PEA/MWCNTs-OH 复合薄膜标记为 PEA-0.2、PEA-0.4、PEA-0.6 和 PEA-1.0。

1.3 测试方法

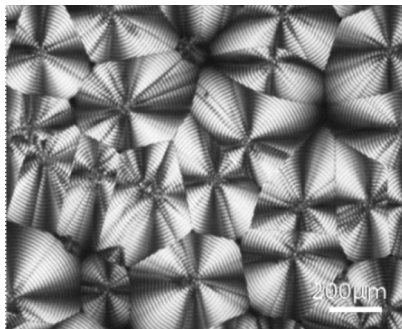
使用 Olympus BX51 型偏光显微镜观察复合薄膜的球晶形貌。使用 DSC-Q2000 型差示扫描量

热仪研究复合材料的热力学性能。使用 DP-MA2200PC 型广角 X 射线衍射仪(日本理学株式会社)研究复合薄膜中 PEA 的晶体结构,电压 40 kV,电流为 40 mA,铜靶 K α ,扫描速率设为 2 °C/min,扫面范围 10 °C 到 50 °C,步长为 0.02 °C。使用日立 S-4800 型扫描电子显微镜研究复合薄膜断面形貌,加速电压 0~30 V,电子分辨率 3.0 nm。

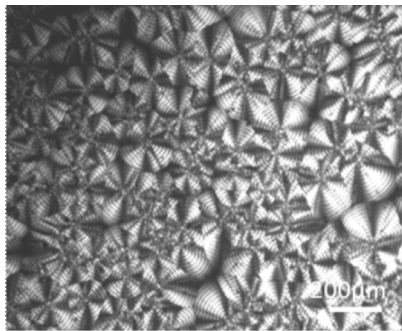
2 结果与讨论

2.1 PEA/MWCNTs-OH 复合材料的形态结构

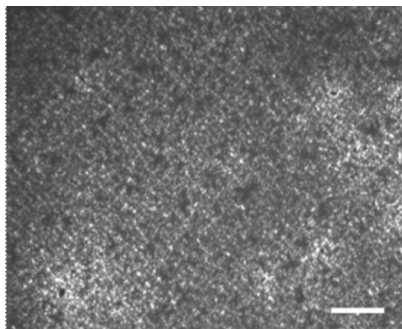
图 1 分别为纯 PEA 及 PEA/MWCNTs-OH 纳米复合材料在 32 °C 下结晶的偏光显微镜形貌图。由图 1(a)可知,当纯 PEA 在 32 °C 结晶时,球晶的成核密度较高,球晶尺寸约为 200 μ m,并且有明显的环带结构。由图 1(b)~(d)可知,随着复合材料中 MWCNTs-OH 含量的增加,成核密度逐渐增大,PEA 的球晶尺寸逐渐减小。当 MWCNTs-



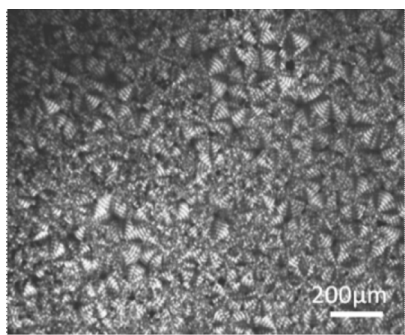
(a)PEA(32 °C)



(b)PEA-0.2(32 °C)



(c)PEA-0.4(32 °C)

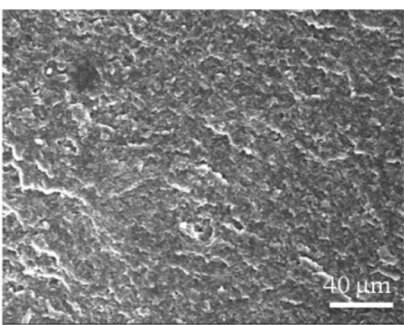


(d)PEA-0.6(32 °C)

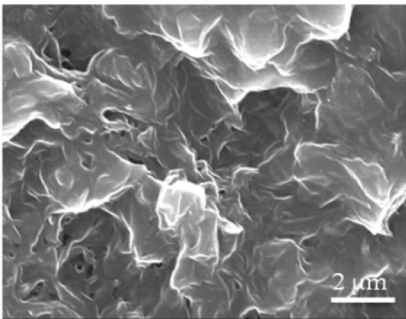
图 1 PEA/MWCNTs-OH 复合材料
在 32 °C 结晶下的偏光形貌图

OH 含量增大至 0.4% 时,PEA 不能形成完整的球晶结构,生成尺寸不足 20 μm 的碎晶.可以看出,MWCNTs-OH 对 PEA 具有强烈的异相成核能力,对 PEA 的球晶尺寸等形态结构具有重要影响.一般来说,高分子材料的球晶尺寸决定其韧性等机械性能,随着球晶尺寸的减小,高分子材料的韧性普遍增大^[18].因此,在 PEA 中添加 MWCNTs-OH 有望改善复合材料的韧性等机械性能.

采用 SEM 研究了 PEA/MWCNTs-OH 复合材料的 SEM 形貌图,其结果如图 2 所示.图 2(a)与(b)为纯 PEA 的片晶形貌图,由图可知,纯 PEA 的断面为典型的脆性断裂断面,说明 PEA 的脆性较大且韧性较差.图 2(c)与(d)为 PEA-0.6 复合材料的片晶形貌图,由图可知,PEA/MWCNTs-OH 复合材料的断裂方式仍为脆性断裂.对比图 2(b)与 2(d)可知,加入 MWCNTs-OH 后 PEA 晶体的尺寸明显减小,上述实验结果与偏光显微镜观察结



(c)PEA-0.6(倍数 500)

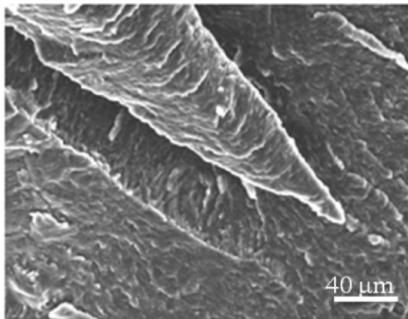


(d)PEA-0.6(倍数 8 000)

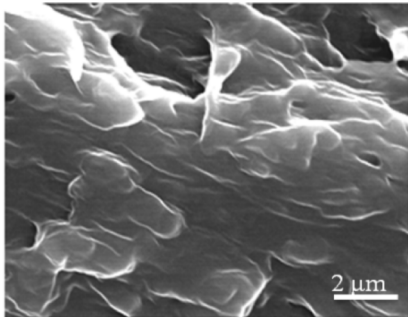
图 2 纯 PEA 和 PEA-0.6 在
32 °C 结晶下的 SEM 图

果相一致,进一步说明了 MWCNTs-OH 对 PEA 具有强烈的异相成核作用.

图 3 为纯 PEA 和 PEA/MWCNTs-OH 复合材料的 WAXD 图.由图 3 可知,纯 PEA 在 $2\theta = 20.3^\circ$ 、 21.5° 和 24.2° 处分别出现了(111)、(110)和(020)三个晶面的衍射峰^[19],而 PEA/MWCNTs-OH 复合物中的 PEA 衍射峰位置与纯 PEA 相同,这说明添加 MWCNTs-OH 后并未改变 PEA 的晶体结构.



(a)PEA(倍数 500)



(b)PEA(倍数 8 000)

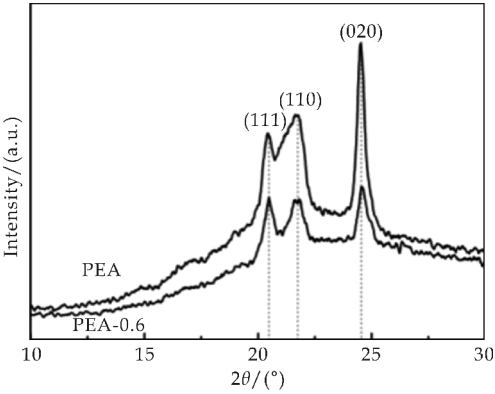
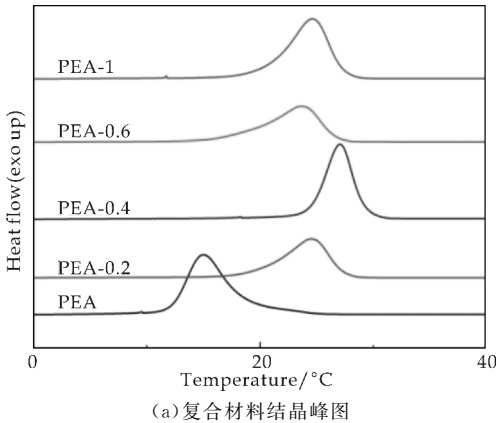


图 3 PEA 和 PEA-0.6 复合材料在
32 °C 结晶下的 WAXD 图

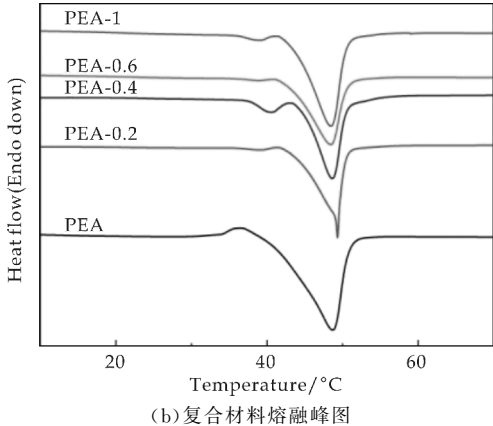
2.2 PEA/MWCNTs-OH 复合材料的结晶动力学

图 4 为纯 PEA 及 PEA/MWCNTs-OH 复合

材料的 DSC 降温(图 4(a)所示)及随后的升温(图 4(b)所示)曲线图。从图 4(a)可以看出,以 5 ℃/min 的速率降温时,纯 PEA 在 15 ℃出现了较强的结晶峰。在复合材料 PEA-0.4 中,PEA 的结晶温度提高至 27.1 ℃,但在 PEA-0.6 和 PEA-1 中,PEA 结晶温度提高至 24.5 ℃。因 MWCNTs-OH 易团聚,其含量在 PEA 的 DMF 溶液中达到一定值时,趋近于饱和,导致 MWCNTs-OH 重新团聚,不能有效地在 PEA 中起到成核作用;从图 4(b)可以看出,在随后的熔融过程中,纯 PEA 与 PEA/MWCNTs-OH 的熔融峰的位置几乎相同,表明 MWCNTs-OH 对 PEA 的晶体结构影响不大,上述实验结果与 WAXD 的结果相一致。



(a)复合材料结晶峰图



(b)复合材料熔融峰图

图 4 PEA 和 PEA/MWCNTs-OH 复合材料的 DSC 降温和升温曲线图

使用 DSC 研究了 PEA/MWCNTs-OH 复合材料的等温结晶动力学。PEA 的结晶温度分别设置为 22 ℃、28 ℃、30 ℃、32 ℃和 35 ℃。将结晶过程中热流速率对时间进行积分,得到 t 时刻的相对结晶度 X_t :

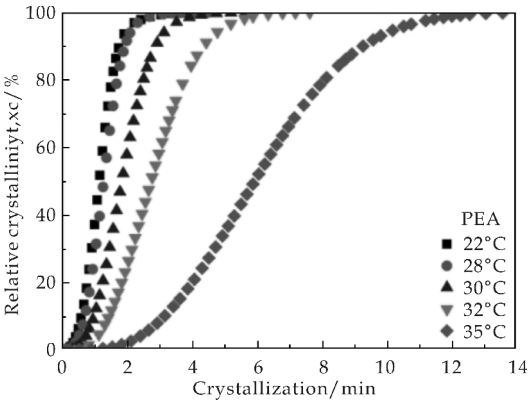
$$X_t = \frac{X_c(t)}{X_c(t_\infty)} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dt} \tag{1}$$

式(1)中: dH_c/dt 为热流速率, t_0 和 t_∞ 分别代

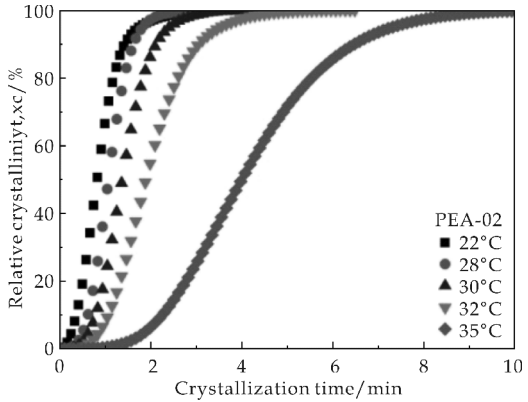
表结晶开始和完成时间。
图 5 为不同配比下 PEA 和 PEA-0.2 在不同温度下相对结晶度与结晶时间的关系图。使用 Avrami 方程分析了 PEA 结晶动力学。Avrami 方程为:

$$X(t) = 1 - e^{-kt^n} \tag{2}$$

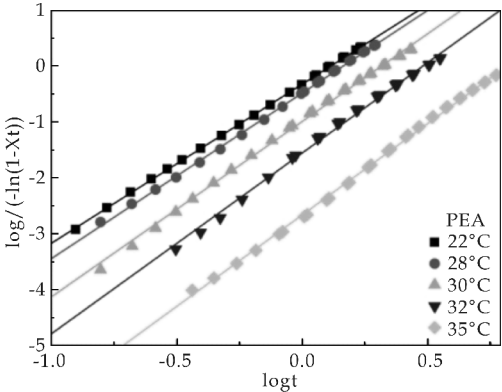
式(2)中: n 是 Avrami 指数,由晶体的成核机理和生长方式决定,是成核过程的时间维数与空间维数之和; k 为结晶动力学速率常数,与成核剂及晶体生长速率有关;通过 $\log(-\ln(1 - X(t)))$ 对 $\log t$ 作图所获得的直线截距和斜率分别是 k 和 n 。



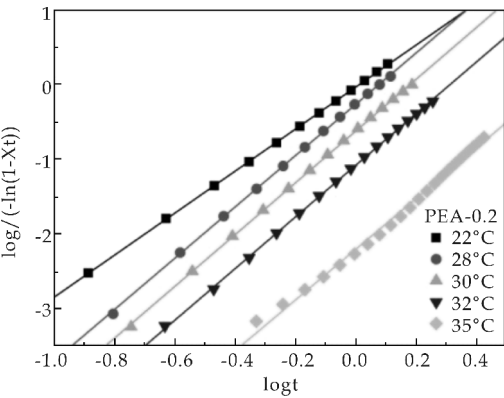
(a)PEA 不同温度等温结晶 1 h 曲线图



(b)PEA-0.2 不同温度等温结晶 1 h 曲线图



(c)PEA 等温结晶 Avrami 曲线图



(d)PEA-0.2 等温结晶 Avrami 曲线图

图 5 PEA 与 PEA-0.2 在不同温度下相对结晶度和时间以及 PEA 的 $\log(-\ln(1-X(t)))$ 和 $\log t$ 的关系图

半结晶时间 $t_{0.5}$ 是等温结晶动力学的一个非常重要参数,定义是达到最大相对结晶度 50% 时所需的时间. 通常结晶速率被描述为 $t_{0.5}$ 的倒数,经(2)可推导出:

$$\frac{1}{t_{0.5}} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{-\frac{1}{n}}$$

(3)

纯 PEA 和 PEA/MWCNTs-OH 等温结晶时的 Avrami 指数 n 、速率常数 k 可以分别从图 5(c) 与图 5(d) 中每条直线的斜率和截距获取,其和结晶速率 $1/t_{0.5}$ 汇总于表 1.

从表 1 可以看出,在相同条件下聚合物中纯 PEA 与 PEA/MWCNTs-OH 的 Avrami 指数 n 接近,上述实验结果表明 MWCNTs-OH 对 PEA 的结晶机理没有影响,但加入 MWCNTs-OH 后,PEA 的结晶速率常数 k 和结晶速率 $1/t_{0.5}$ 明显增加,表明 MWCNTs-OH 对 PEA 具有异相成核作用.

表 1 PEA 和 PEA-0.2 共混物在不同温度下等温结晶动力学数

Sample	n	$T_c/^\circ\text{C}$	k $/(\text{min}^{-1})$	$1/t_{0.5}$ $/(\text{min}^{-1})$
Neat PEA	2.85	22	0.476 9	0.88
	2.96	28	0.330 4	0.78
	3.14	30	0.102 7	0.59
	3.24	32	0.028 1	0.37
	3.27	35	0.002 2	0.17
PEA-0.2	2.82	22	0.924 6	1.11
	3.44	28	0.543 6	0.93
	3.47	30	0.237 8	0.74
	3.46	32	0.082 7	0.54
	3.40	35	0.006 2	0.25

3 结论

本文采用溶液浇铸法制备了 PEA/ MWC-

NTs-OH 纳米复合材料,并对复合材料的晶体结构和等温结晶动力学进行了研究. 结果表明, MWCNTs-OH 对 PEA 具有较强的异相成核作用. 随着体系中 MWCNTs-OH 含量的增加,PEA 的成核密度逐渐增大,球晶尺寸逐渐减小,结晶温度明显升高. 但 MWCNTs-OH 的加入并未改变 PEA 的晶体类型. 不等温和等温结晶动力学研究表明,添加 MWCNTs-OH 提高了 PEA 的结晶速率,缩短了其加工周期.

参考文献

[1] Liang R,Chen Y C,Zhang C Q,et al. Crystallization behavior of biodegradable poly(ethylene adipate) modulated by a benign nucleating agent,Zinc phenylphosphonate[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35 (4): 558-568.

[2] Brannigan R P,Dove A P. Synthesis,properties and biomedical applications of hydrolytically degradable materials based on aliphatic polyesters and polycarbonates[J]. Bio-materials Science,2016,5(1):9-27.

[3] Zhang B,Bian X,Xiang S,et al. Synthesis of PLLA-based block copolymers for improving melt strength and toughness of PLLA by in situ reactive blending[J]. Polymer Degradation & Stability,2016,136:58-70.

[4] Wu Z,Zheng K,Zhang J,et al. Effects of magnesium silicate on the mechanical properties,biocompatibility,bioactivity, degradability, and osteogenesis of poly (butylene succinate)-based composite scaffolds for bone repair[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 48 (4): 7 974-7 988.

[5] Toso M, Patntirapong S,Janvikul W,et al. In-vitro responses of T lymphocytes to 4 poly(butylene succinate) based biomaterials[J]. Minerva Stomatologica, 2017, 66 (2):51-63.

[6] Mi C,Zhou J,Ren Z,et al. The phase transition behavior of poly(butylene adipate) in the nanoporous anodic alumina oxide[J]. Polymer Chemistry,2016,7(2):410-417.

[7] Jiang Z,Qiu Z. Unusual crystallization behavior of biodegradable poly(ethylene adipate) based nanocomposites induced by graphene oxide[J]. Rsc Advances,2015,68(5): 55 486-55 491.

[8] Xi Z,Chen L,Pan X,et al. Reaction kinetics of polycondensation process of low molecular weight poly (ethylene adipate) [J]. Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi/ Chemical Reaction Engineering & Technology, 2014, 30 (2):97-101.

[9] Ji L,Peng C,Li J,et al. Synthesis of poly(ethylene adipate-co-l-lactic acid) copolymers via ring opening polymerization[J]. Polymer Bulletin,2011,66(2):187-197.

[10] Wang H J,Feng H P. Crystallization of poly(ethylene ad-

ipate) within γ -phase poly(vinylidene fluoride) matrix [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2015, 33(6): 823-829.

[11] Wang W, Zhang J, Zhang Y F. The fabrication of high performance PVDF hollow fiber ultrafiltration membranes modified by MWCNTS-OH[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(5): 584-590.

[12] Buleandra M, Rabinca A A, Tache F, et al. Rapid voltametric detection of kojic acid at a multi-walled carbon nanotubes screen-printed electrode[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2017, 241: 406-412.

[13] Criscitiello F, Scigliano A, Bianco R, et al. Perylene bisimide metal complexes as new MWCNTs dispersants: Role of the metal ion in stability and temperature sensing[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 516: 32-38.

[14] Jang S H, Hochstein D P, Kawashima S, et al. Experiments and micromechanical modeling of electrical conductivity of carbon nanotube/cement composites with moisture[J]. Cement & Concrete Composites, 2017, 77: 49-59.

[15] Wu C S, Liao H T. Interface design of environmentally friendly carbon nanotube-filled polyester composites: Fabrication, characterisation, functionality and application[J]. Express Polymer Letters, 2017, 11(3): 187-198.

[16] May M, Wang H M, Akid R. Influence of adding multi-walled carbon nanotubes on the adhesive strength of composite epoxy/sol-gel materials[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13(2): 325-332.

[17] Zhang X, Zhao D, Luan D, et al. Fabrication and mechanical properties of multiwalled carbon nanotube/nanonickel reinforced epoxy resin composites[J]. Applied Physics A, 2016, 122(12): 1-8.

[18] 张克从. 晶体结构与其性能的关系及新晶体材料的发展[J]. 人工晶体学报, 1986(2): 64-70.

[19] Wu H, Qiu Z. A comparative study of crystallization, melting behavior, and morphology of biodegradable poly(ethylene adipate) and poly(ethylene adipate-co-5 mol% ethylene succinate)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(40): 13 323-13 328.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 83 页)

[2] 许新桥,刘俊祥. 腐殖酸的作用机制及其在林业上的应用[J]. 世界林业研究, 2013, 26(1): 48-52.

[3] 刘 茜,马飞跃,于建军,等. 腐殖酸对植烟土壤和烟草影响的研究进展[J]. 中国农学通报, 2010, 26(4): 132-136.

[4] 辛海会,王德明,戚绪尧,等. 褐煤表面官能团的分布特征及量子化学分析[J]. 工程科学学报, 2013, 35(2): 135-139.

[5] 罗固源,朱 虹,许晓毅,等. 嘉陵江重庆段沉积物中腐殖酸的特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(6): 1 663-1 667.

[6] 陈荣平,张银龙,马爱军,等. 腐殖酸改性及其对镉的吸附特性[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2014, 38(4): 102-106.

[7] 魏云霞,马明广,李生英,等. 壳聚糖交联不溶性腐殖酸吸附剂的制备及其吸附性能[J]. 离子交换与吸附, 2016, 32(1): 43-53.

[8] 牛育华,李仲谨,郝明德. 腐殖酸研究进展[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(11): 4 638-4 639.

[9] 辛 学. 腐殖酸类肥料在农业生产上的应用[J]. 农家参谋种业大观, 2010(1): 42.

[10] 程 亮,张保林,侯翠红,等. 高剪切条件下纳米腐殖酸的制备与表征[J]. 化工学报, 2012, 63(8): 2 648-2 654.

[11] 徐东耀,徐小方,王 岩,等. 提取褐煤中腐殖酸的新方法[J]. 煤炭加工与综合利用, 2007(2): 29-32.

[12] 徐 升,方 亮,弓晓峰,等. 响应面分析法优化微波辅助硫酸亚铁改性海泡石制备工艺[J]. 功能材料, 2016, 47(2): 2 235-2 241.

[13] 马少健,梁玉石,封金鹏,等. 应用响应面设计分析法研究碳酸锰吸收微波的性能[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(2): 9-15.

[14] 王万中. 试验的设计与分析[M]. 北京:高等教育出版社, 2004: 318-326.

[15] Khan M K, Abert Vian M, Fabiano Tixier A S, et al. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (citrus sinensis) peel[J]. Food Chemistry, 2010, 119(2): 851-858.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)04-0106-06

聚合物驱三层窜流油藏试井 模型及井底压力动态

曾 杨^{1,2}, 康晓东^{1,2}, 唐恩高^{1,2}, 谢晓庆^{1,2}, 程时清³

(1. 海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京 100028; 2. 中海油研究总院, 北京 100028; 3. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249)

摘 要:针对目前大量试井模型未考虑聚合物吸附滞留及不可及体积的影响,导致许多油田实际数据无法解释,通过改进聚合物驱试井解释基础参数模型,建立了聚合物驱三层窜流油藏试井解释模型,采用有限差分算法对模型进行数值求解,绘制压力和压力导数双对数典型曲线图版,典型曲线存在 5 个流动阶段,纯井筒储集阶段及纯井筒储集阶段到内区径向流过渡段后,经历第二层向第一层的窜流,然后是第三层向第二层的窜流,最后是总系统达到径向流作用阶段,由于受到聚合物溶液牛顿流体性质的影响,曲线表现出小幅度上翘.实例应用表明该模型通过解释各层的油藏参数,可有效的确定储层污染情况,对油田及时采取措施,提高产量具有重要意义.

关键词:聚合物驱; 三层油藏; 试井; 压力动态; 曲线拟合

中图分类号:TE353

文献标志码:A

Well testing model and pressure dynamics for crossflow triple-layer reservoirs by polymer flooding

ZENG Yang^{1,2}, KANG Xiao-dong^{1,2}, TANG En-gao^{1,2}, XIE Xiao-qing^{1,2}, CHENG Shi-qing³

(1. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100028, China; 2. CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China; 3. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: At present, a large number of well testing models have not considered the influence of polymer adsorption retention and inaccessible pore volume, which lead to the fact that many oil field data can not be explained. So, a new mathematical model, which is crossflow triple-layer model, is established by improved basic parameters model of well test interpretation for polymer flooding. By employed the finite difference method for numerical solution of the model, the pressure and pressure derivative curves are then developed based on this model. It shows that the type curve have five typical flow sections. After pure wellbore storage stage and wellbore storage to the radial flow transition period, then the second layer to the first layer crossflow, and then the third layer to the second layer flow, and finally reached the

* 收稿日期:2017-02-11

基金项目: 国家科技重大专项项目(2011ZX05024-004); 中海石油有限公司综合科研项目(YXKY-2014-ZY-03)

作者简介: 曾 杨(1987—), 女, 四川广安人, 工程师, 研究方向: 油气田开发及提高采收率

radial flow stage of the total system. Due to the impact of the Newton fluid properties of polymer, the pressure and pressure derivative curve move upward with a small amplitude. The field test application indicates this model can accurately evaluate the formation permeability, skin and other parameters of each layer, which can effectively relieve the reservoir pollution, and it is of great significance to take measures to improve production in time.

Key words: polymer flooding; triple-layered reservoir; well testing; pressure dynamics; history matching

0 引言

聚合物驱,特别是部分水解聚丙烯酰胺聚合物驱,由于其低成本、高效率,是最常用的一种提高油田采收率的方法。但是,在聚合物通过储层岩石时,由于其吸附滞留会引起储层伤害或者渗透率下降。因此,聚驱后需要采用相应的评价储层伤害的技术。试井方法是获取储层渗透率、表皮因子的主要方法,进而可评价储层伤害程度^[1-3]。60年代初,Lefkovits等^[4]最早提出了水驱多层油藏的试井分析方法;Kuculk等^[5,6]通过分层流量和井底压力的关系求得压力解;Tariq等^[7]得出了多层无窜流油藏井底压力实空间解;Ehlig等^[8]在Kuculk的基础上明确分层流量对多层油藏试井解释的重要性;贾永禄^[9]分析了存在窜流的双层油气藏井底压力动态;霍进等^[10]提出了多层窜流油气藏模型。随着计算机技术的发展,目前试井技术^[11,12]在水驱多层油藏已经成熟。

由于聚合物驱技术在世界各大油田中的广泛应用,相应的试井技术在复合油藏、以及双层油藏有了一定进展,Ikoku等^[13]最先提出均质油藏中非牛顿流体渗流规律;Lund等^[14]得出了非牛顿流体在复合油藏中渗流的压力响应特征;Chi等^[15]研究了考虑井筒储集和表皮效应的非牛顿流体井底压力的真实空间解;岳世俊等^[16]提出了考虑扩散和对流的聚合物驱压力响应特征;郭辉等^[17]对聚合物双层油藏试井分析方法进行了研究;于海洋等^[18]研究了海上聚驱复合油藏的试井典型曲线;程时清等^[19]建立了双层聚驱复合油藏的试井模型及压力响应典型曲线。

大庆、辽河、渤海的注聚油藏不仅含有两个含油砂层,许多油藏为三层油藏甚至多层油藏,但由于多层油藏模型建立和求解非常复杂。目前为止,学者对聚合物驱试井模型的研究大都集中于双层油藏、复合油藏,并且绝大部分研究都是在聚合物流变实验的基础上,仅仅考虑了聚合物溶液的剪切、扩散和对流作用,忽略了聚合物溶液在地层流动时的吸附滞留以及聚合物分子不可及体积的影响。程时清等虽考虑了吸附滞留以及聚合物分子不

可及体积的影响,但并没有对聚合物驱三层及多层油藏进行研究,使得大庆、辽河、渤海许多油田测试数据难以解释。

因此,本文以程时清等的研究思路为基础,在考虑聚合物剪切、扩散和对流的基础上,进一步考虑聚合物吸附滞留及不可及体积的影响,改进聚合物驱试井解释参数模型^[20],建立了聚合物驱三层窜流油藏试井解释数学模型,利用离散差分方法进行迭代求解,研制了聚合物驱三层窜流油藏试井典型曲线图版,分析了典型曲线的影响因素,并用实例说明了新模型的实际效用。

1 聚合物基础参数模型

(1) 粘度模型

Meter方程式能够完整的描述聚合物溶液的流变特性,在文献[20]基础上同时考虑扩散、对流的影响,建立了聚合物溶液的粘度模型:

$$\begin{cases} \mu_p = \mu_w + \frac{\mu_p^0 - \mu_w}{1 + (\gamma/[376.2(\mu_p^0)^{-1.365} + 0.0341])^{1.182(\mu_p^0)^{0.0341} - 1}} \\ \gamma = \frac{3n+1}{n+1} \frac{10^4 Q}{2\pi rh \sqrt{8C'K\phi}} \\ \mu_p^0 = \mu_w [1 + (A_1 C_p + A_2 C_p^2 + A_3 C_p^3) C_{sp}^{S_p}] \\ C_p(r, t) = \frac{C_{p0}}{2} - \frac{C_{p0}}{2} \operatorname{erf} \left[\frac{r - \frac{v}{2}}{\sqrt{Dt}} \right] \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: μ_p 、 μ_w —聚合物溶液粘度和水相的粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; μ_p^0 —零剪切速率下聚合物粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; A_1 、 A_2 、 A_3 —聚合物溶液参数,其单位分别为 $(\text{g/l})^{-1}$ 、 $(\text{g/l})^{-2}$ 和 $(\text{g/l})^{-3}$; C_p —聚合物溶液浓度, g/l ; C_{sp} —水相中有效阳离子浓度, g/l ; S_p —实验资料确定的参数,无量纲; C' —与迂曲度有关的系数,无量纲; K —渗透率, μm^2 ; ϕ —孔隙度, %; C_{p0} —聚合物溶液初始浓度, g/l ; Q —流量, m^3/d ; v —渗流速度, cm/s ; N —剪切速率指数,无量纲; D —扩散系数, cm^2/s ; t —时间, s ; h —地层厚度, m ; r —径向距离, m 。

(2) 渗透率模型

聚合物溶液在地层流动时,会发生吸附滞留,从而产生一定的附加阻力,引起渗透率的降低,引

入渗透率下降系数来修正渗透率的大小,根据文献[20]建立聚合物驱油藏渗透率模型:

$$\begin{cases} R_k = 1 + (R_{k\max} - 1)b_p C_p / (1 + b_p C_p) \\ K_p = \frac{K_w}{R_k} \end{cases} \quad (2)$$

式(2)中: b_p —实验确定的常数,无量纲; R_k —渗透率下降系数,无量纲; $R_{k\max}$ —最大渗透率下降系数,无量纲; K_p —聚驱后的渗透率, μm^2 ; K_w —水驱时的渗透率, μm^2 .

(3)不可及孔隙体积模型

聚合物在多空介质中流动时,不能进入比聚合物分子小的孔隙空间,这部分孔隙体积称为不可及孔隙体积,根据文献[20],孔隙度模型可以修正为:

$$\phi_P = (1 - IPV)\phi \quad (3)$$

式(3)中: IPV —不可及孔隙体积系数,无量纲; ϕ —聚驱前孔隙度, $\%$; ϕ —聚驱后孔隙度, $\%$.

2 数学模型

以三层油藏为例,存在窜流的聚合物驱油藏渗流物理模型如图 1 所示.考虑地层中心一口井,注入量为 Q ,由地面向地层注入聚合物溶液,层与层之间为拟稳态窜流.物理模型符合以下假设条件:(1)油层含有水和聚合物两种组分,且水和聚合物完全混溶,各油层聚合物溶液性质相同,各油层物性不同;(2)油层的流动遵循达西渗流,忽略重力的影响;(3)流体微可压缩,流动过程为等温渗流;(4)各层井储,表皮恒定.

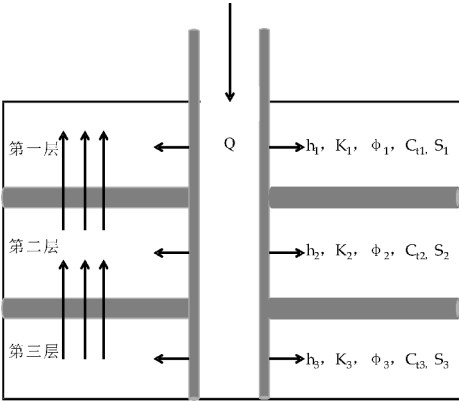


图 1 三层窜流油藏物理模型

2.1 模型建立

由于三层油藏模型建立和求解比较复杂,前人对聚合物驱油藏模型的研究大都基于单层或双层油藏,并且很少考虑聚合物吸附滞留及不可及体积的影响,因此基于图 1 中建立的聚合物基础参数模型及上述假设条件,建立考虑表皮和井储效应影响的三层窜流油藏试井解释数学模型.

(1)渗流方程

第一层:

$$r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_1}{\partial r} \right) = \frac{\phi_1 C_{i1} \mu_p}{k_1} \frac{\partial p_1}{\partial t} - \sum_{j=1}^3 (kh)_j \lambda_{12} \frac{j=1}{k_1 h_1 r_w^2} (p_2 - p_1) \quad (4)$$

第二层:

$$r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_2}{\partial r} \right) = \frac{\phi_2 C_{i2} \mu_p}{k_2} \frac{\partial p_2}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 (kh)_j \lambda_{12} \frac{j=1}{k_2 h_2 r_w^2} (p_2 - p_1) - \sum_{j=1}^3 (kh)_j \lambda_{23} \frac{j=1}{k_2 h_2 r_w^2} (p_3 - p_2) \quad (5)$$

第三层:

$$r \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_3}{\partial r} \right) = \frac{\phi_3 C_{i3} \mu_p}{k_3} \frac{\partial p_3}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 (kh)_j \lambda_{23} \frac{j=1}{k_3 h_3 r_w^2} (p_3 - p_2) \quad (6)$$

(2)初始条件

$$p_1(r, 0) = p_2(r, 0) = p_3(r, 0) = p_{oj} \quad (7)$$

(3)内边界条件

$$qB = C \frac{dp_{wf}}{dt} - \left(\frac{K_1 h_1}{\mu_p} r \frac{\partial p_1}{\partial r} + \frac{K_2 h_2}{\mu_p} r \frac{\partial p_2}{\partial r} + \frac{K_3 h_3}{\mu_p} r \frac{\partial p_3}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_w} \quad (8)$$

$$p_w(t) = \left(p_j - s_j r \frac{\partial p_j}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_w} \quad (j = 1, 2, 3) \quad (9)$$

(4)外边界条件

$$p_1(\infty, t) = p_2(\infty, t) = p_3(\infty, t) = p_o \quad (10)$$

定义无因次变量:

$$p_{wDj} = \frac{\sum_{j=1}^3 (kh)_j}{1.842 \times 10^{-3} q \mu_p B} (p_j - p_{oj}) \quad (j = 1, 2, 3) \quad (11)$$

$$t_D = \frac{3.6 \sum_{j=1}^3 (kh)_j}{\sum_{j=1}^3 (\phi C_i h)_j \mu_p r_w^2} t \quad (12)$$

$$C_D = \frac{C}{2\pi r_w^2 \sum_{j=1}^3 (\phi C_i h)_j} \quad (13)$$

$$\chi_j = \frac{(kh)_j}{\sum_{j=1}^3 (kh)_j} \quad (14)$$

$$\omega_j = \frac{(\phi C_i h)_j}{\sum_{j=1}^3 (\phi C_i h)_j} \quad (15)$$

$$\sum_{j=1}^3 \chi_j = 1, \quad \sum_{j=1}^3 \omega_j = 1 \quad (16)$$

式(4)~(16)中: p_1 、 p_2 、 p_3 ——二三层压力, MPa; K_1 、 K_2 、 K_3 ——二三层渗透率, $10^{-3} \mu\text{m}^2$; h_1 、 h_2 、 h_3 ——二三层厚度, m; C_{i1} 、 C_{i2} 、 C_{i3} ——二三层综合压缩系数, MPa^{-1} ; ϕ_1 、 ϕ_2 、 ϕ_3 ——二三层孔隙度, 小数; C —井筒储集系数, m^3/MPa ; B —体积系数, 无量纲; S_1 、 S_2 、 S_3 ——二三层表皮系数, 无量纲; p_{wf} —井底压力, MPa; p_0 —原始地层压力, MPa; λ_{12} ——二三层之间窜流系数, 无量纲; λ_{23} ——二三层之间窜流系数, 无量纲; p_{wDj} —无量纲压力; t_D —无量纲时间; C_D —无量纲井筒储集系数; X_j —地层系数比, 无量纲; ω_j —储容比, 无量纲。

2.2 模型求解

对上述非线性数学模型进行数值求解, 通过有限差分方法求解所述聚合物驱三层窜流油藏数学模型, 对空间和时间进行网格划分, 对渗流方程、边界条件和初始条件进行差分离散化, 得到井底压力数值解, 具体如下:

第一层油层渗流扩散方程:

$$\Delta t \cdot p_{1i-1}^{n+1} - T_1 p_{1i}^{n+1} + \Delta t \cdot p_{1i+1}^{n+1} + R_{12} \Delta x^2 r_i^2 \Delta t \cdot p_{2i}^{n+1} = -\Delta x^2 r_i^2 \phi_1 C_{i1} / k_1 \cdot \frac{(\mu_p)_i^{n+1} + (\mu_p)_{i-1}^{n+1}}{2} p_{1i}^n \quad (17)$$

式(17)中:

$$T_1 = 2\Delta t + \frac{\Delta x^2 r_i^2 \phi_1 C_{i1}}{k_1} \frac{(\mu_p)_i^{n+1} + (\mu_p)_{i-1}^{n+1}}{2} + \Delta x^2 r_i^2 \Delta t R_{12} \quad (18)$$

$$R_{12} = \lambda_{12} \frac{\sum_{j=1}^3 (kh)_j}{k_1 h_1 r_w^2} \quad (19)$$

第二层油层渗流扩散方程:

$$\Delta t \cdot p_{2i-1}^{n+1} - T_2 p_{2i}^{n+1} + \Delta t \cdot p_{2i+1}^{n+1} + R_{22} \Delta x^2 r_i^2 \Delta t p_{1i}^{n+1} + R_{23} \Delta x^2 r_i^2 \Delta t p_{3i}^{n+1} = -\Delta x^2 r_i^2 \phi_2 C_{i2} / k_2 \cdot \frac{(\mu_p)_i^{n+1} + (\mu_p)_{i-1}^{n+1}}{2} p_{2i}^n \quad (20)$$

式(20)中:

$$T_2 = 2\Delta t + \frac{\Delta x^2 r_i^2 \phi_2 C_{i2}}{k_2} \frac{(\mu_p)_i^{n+1} + (\mu_p)_{i-1}^{n+1}}{2} + \Delta x^2 r_i^2 \Delta t (R_{22} + R_{23}) \quad (21)$$

$$R_{22} = \lambda_{12} \frac{\sum_{j=1}^3 (kh)_j}{k_2 h_2 r_w^2} \quad R_{23} = \lambda_{23} \frac{\sum_{j=1}^3 (kh)_j}{k_2 h_2 r_w^2} \quad (22)$$

第三层油层渗流扩散方程:

$$\Delta t \cdot p_{3i-1}^{n+1} - T_3 p_{3i}^{n+1} + \Delta t \cdot p_{3i+1}^{n+1} + R_{33} \Delta x^2 r_i^2 \Delta t \cdot p_{2i}^{n+1}$$

$$= -\Delta x^2 r_i^2 \phi_3 C_{i3} / k_3 \cdot \frac{(\mu_p)_i^{n+1} + (\mu_p)_{i-1}^{n+1}}{2} p_{3i}^n \quad (23)$$

式(23)中:

$$T_3 = 2\Delta t + \frac{\Delta x^2 r_i^2 \phi_3 C_{i3}}{k_3} \frac{(\mu_p)_i^{n+1} + (\mu_p)_{i-1}^{n+1}}{2} + \Delta x^2 r_i^2 \Delta t R_{33} \quad (24)$$

$$R_{33} = \lambda_{23} \frac{\sum_{j=1}^3 (kh)_j}{k_3 h_3 r_w^2} \quad (25)$$

第一层内边界:

$$\left(CS_1 + C\Delta x + \frac{k_1 h_1}{(\mu_p)_0^{n+1}} \Delta t \right) p_{10}^{n+1} - \left(\frac{k_1 h_1}{(\mu_p)_0^{n+1}} \cdot \Delta t + CS_1 \right) p_{11}^{n+1} - \frac{k_2 h_2}{(\mu_p)_0^{n+1}} \cdot \Delta t (p_{21}^{n+1} - p_{20}^{n+1}) - \frac{k_3 h_3}{(\mu_p)_0^{n+1}} \cdot \Delta t (p_{31}^{n+1} - p_{30}^{n+1}) = qB \cdot \Delta t \cdot \Delta x + C\Delta x \cdot p_{10}^n + CS_1 \cdot (p_{10}^n - p_{11}^n) \quad (26)$$

第二层内边界:

$$\left(CS_2 + C\Delta x + \frac{k_2 h_2}{(\mu_p)_0^{n+1}} \Delta t \right) p_{20}^{n+1} - \left(\frac{k_2 h_2}{(\mu_p)_0^{n+1}} \cdot \Delta t + CS_2 \right) p_{21}^{n+1} - \frac{k_1 h_1}{(\mu_p)_0^{n+1}} \cdot \Delta t (p_{11}^{n+1} - p_{10}^{n+1}) - \frac{k_3 h_3}{(\mu_p)_0^{n+1}} \cdot \Delta t (p_{31}^{n+1} - p_{30}^{n+1}) = qB \cdot \Delta t \cdot \Delta x + C\Delta x \cdot p_{20}^n + CS_2 \cdot (p_{20}^n - p_{21}^n) \quad (27)$$

第三层内边界:

$$\left(CS_3 + C\Delta x + \frac{k_3 h_3}{(\mu_p)_0^{n+1}} \Delta t \right) p_{30}^{n+1} - \left(\frac{k_3 h_3}{(\mu_p)_0^{n+1}} \cdot \Delta t + CS_3 \right) p_{31}^{n+1} - \frac{k_1 h_1}{(\mu_p)_0^{n+1}} \cdot \Delta t (p_{11}^{n+1} - p_{10}^{n+1}) - \frac{k_2 h_2}{(\mu_p)_0^{n+1}} \cdot \Delta t (p_{21}^{n+1} - p_{20}^{n+1}) = qB \cdot \Delta t \cdot \Delta x + C\Delta x \cdot p_{30}^n + CS_3 \cdot (p_{30}^n - p_{31}^n) \quad (28)$$

外边界:

$$p_N^n = p_i \quad (29)$$

联立式(17)~(29), 编制计算机程序, 求得油藏的压力分布, 即:

$$P(r_i, t_n) = p_i^n \quad (i=1, 2, \dots, N, n=1, 2, \dots, K) \quad (30)$$

将式(9)离散, 变形整理可得:

$$P_{wf}^n = P_0^n - S \frac{P_1^n - P_0^n}{\Delta x} \quad (31)$$

由式(31)可求出井底的压力变化。

$$P_{wf}(t_i) = P_{wf}^n \quad (n=1, 2, \dots, K) \quad (32)$$

式(17)~(32)中: Δx —空间网格大小, m; Δt —时间步长, h; N —空间网格数, 无量纲; K —时间步, 无量纲。

对上述差分方程组进行数值迭代求解, 求得井底压力变化, 同时对计算结果进行无量纲化。

2.3 曲线特征分析

根据求解出来的井底压力和压力导数对结果进行无量纲化, 绘制聚合物驱三层窜流油藏试井解释典型曲线图版, 如图2所示。由图2可以看出, 存

在窜流的三层油藏聚合物驱典型曲线可以划分为 5 个流动阶段:第Ⅰ段是纯井筒储集阶段,压力和压力导数重合,反映的是井储阶段的压力响应特征;第Ⅱ段是过渡段,描述纯井筒储集阶段到内区径向流阶段的压力响应特征;第Ⅲ段是第二层向第一层的窜流作用段;第Ⅳ段是第三层向第二层的窜流作用段;第Ⅴ段是总系统达到径向流作用阶段,由于受到聚合物溶液牛顿流体性质的影响,曲线表现出小幅度上翘。

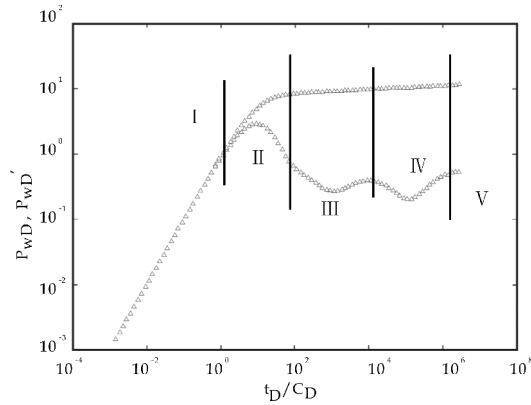


图 2 存在窜流的三层油藏
聚合物驱典型曲线

图 3 为窜流系数对典型曲线的影响. 窜流系数不同时,窜流多层油藏聚合物驱油藏典型曲线存在明显的不同, λ_{12} 的大小决定着第一个凹子的早晚, λ_{12} 越大,第一个凹子出现的越早,反之,出现的越晚; λ_{23} 的大小决定着第二个凹子的早晚, λ_{23} 越大,第二个凹子出现的越早,反之,出现的越晚;随着窜流系数同时减小,“凹子”出现的时间推迟,这是由于窜流系数越小,两层之间的流动所需要的压力差就越大,因此发生窜流的时间就会推迟。

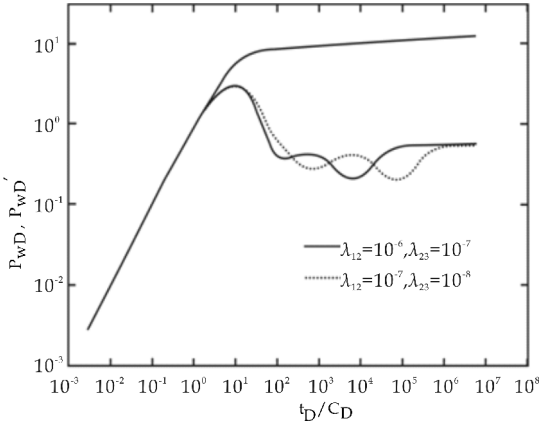


图 3 窜流系数对典型曲线的影响

图 4 为地层流动系数比对典型曲线的影响. 地层流动系数比不同时,随着地层流动系数比的减小,“凹子”越来越浅。

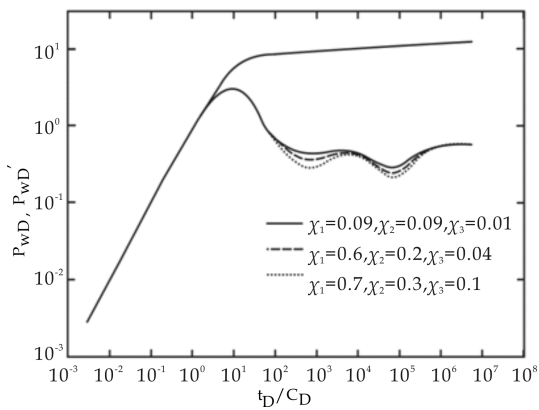


图 4 地层系数比对典型曲线的影响

图 5 为弹性储容比对典型曲线的影响. 弹性储容比不同时,窜流多层油藏聚合物驱油藏典型曲线存在明显的不同,弹性储容比决定着“凹子”的宽度和深度,随着弹性储容比的增大,“凹子”逐渐变浅变窄。

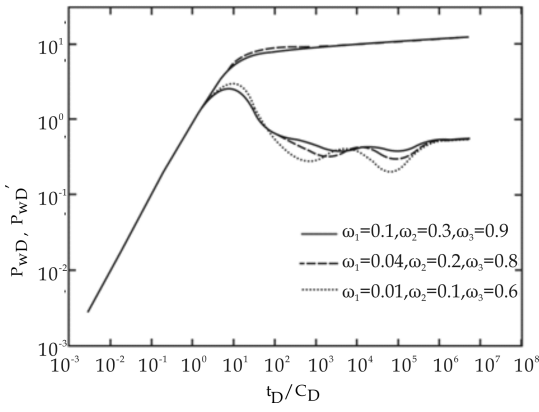


图 5 弹性储容比对典型曲线的影响

图 6 为聚合物浓度对典型曲线的影响. 随着聚合物浓度的增加,窜流发生的时间推迟,总系统径向流段上翘幅度越大。

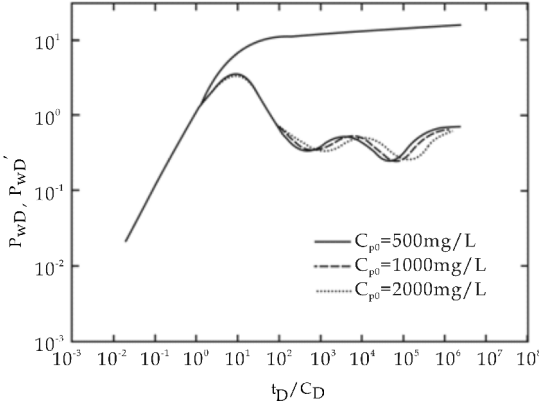


图 6 聚合物浓度对典型曲线的影响

3 实例分析

实例数据取自渤海 A 油田某注聚井的压力降

落数据,油藏体积系数为 1.116,孔隙度为 0.323,水的粘度为 0.5 mPa·s,地层总的压缩系数 0.002 5 MPa⁻¹,井半径为 0.1 m,油层厚度分别为 10 m、7 m、5 m,该井于 2013 年 5 月 9 日至 2013 年 8 月 15 日注聚,注入的聚合物浓度为 1 750 mg/L,注入量为 150 m³/d,注入层位三层,然后停注测静压,测压数据 3 d,于 2013 年 8 月 18 日恢复投注。

绘制实测压力数据双对数图,用现有比较接近实测曲线特征的文献[17]聚驱双层油藏模型进行拟合,如图 7 所示,可以看出拟合效果不好,实测数据出现两个凹子并且末端出现上翘,因此采用文中提出的模型进行拟合,拟合曲线如图 8 所示,拟合效果较好。

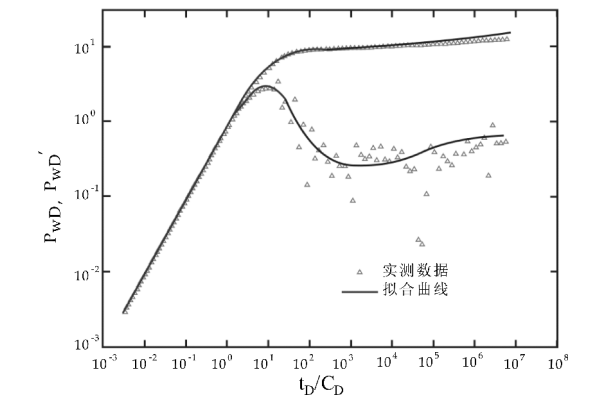


图 7 实例井测试数据与文献图版拟合曲线

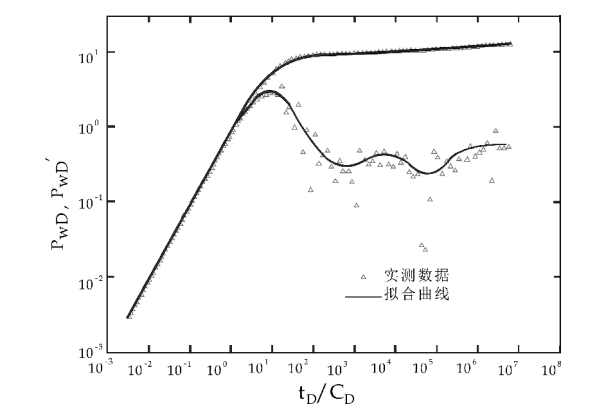


图 8 实例井测试数据与本文图版拟合曲线

根据实测曲线与理论典型曲线拟合图,得出拟合参数如表 1 所示。其中,聚驱前的数据是该井水驱时的测试数据,聚驱后的数据是根据本文提出的模型对该井进行试井解释所得参数。从解释结果看,聚驱后对一、二层渗透率影响较小,第三层渗透率下降较多,污染较严重,通过酸化解堵措施后,该注聚受效井产量增加了 10.2%,试井解释结果符

合油田实际情况,证实了模型的正确性与实用性。

表 1 聚合物驱前后储层参数对比

油藏参数	聚驱前	聚驱后
1 层渗透率/mD	977	940
2 层渗透率/mD	166	145
3 层渗透率/mD	148	46
1 层表皮系数	1.01	1.11
2 层表皮系数	1.08	1.77
3 层表皮系数	0.84	2.95
井筒储集系数/m3/MPa	4.7	4.71

4 结论

(1)建立了聚合物驱具有层间窜流的三层油藏试井解释新模型,绘制了新的典型曲线,典型曲线存在 2 个凹子及末端出现上翘,这对类似油藏模型的研究和应用,具有一定的借鉴意义。

(2)窜流系数的大小决定凹子出现的早晚,窜流系数越大,凹子出现得越早;地层流动系数比减小,“凹子”越来越浅;弹性储容比 w 决定着“凹子”的宽度和深度,随着弹性储容比的增大,“凹子”逐渐变浅变窄;聚合物浓度增加,窜流发生的时间推迟,总系统径向流段上翘幅度越大。

(3)提出聚合物驱三层窜流油藏试井解释方法,通过解释各层的油藏参数,可有效的确定储层污染情况,便于油田及时采取措施,提高聚驱采收率。

参考文献

[1] 廖新维,沈平平. 现代试井分析[M]. 北京:石油工业出版社,2002.

[2] 史 英,颜 菲,李小波,等. 考虑应力敏感疏松砂岩气藏试井分析[J]. 岩性油气藏,2009,21(3):114-117.

[3] 徐豪飞,马宏伟,尹相荣,等. 新疆油田超低渗透油藏注水开发储层研究[J]. 岩性油气藏,2013,25(2):100-106.

[4] Lefkovits H C, Hazebroek P, Allen E E, et al. A study of the behavior of bounded reservoirs composed of stratified layers[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1961, 1 (1):43-58.

[5] Kucuk F, Karakas M, Ayestaran L. Well testing and analysis techniques for layered reservoirs[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1986, 4(1):342-354.

[6] Kucuk F, Shah P C, Ayestaran L. Application of multilayer testing and analysis: A field case[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1986, 5(3):141-158.

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0112-05

影响乳清分离蛋白乳化特性的因素研究

易建华, 孙艺飞, 朱振宝

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以乳清分离蛋白(WPI)与大豆油为原料,采用高压均质技术制备水包油型(O/W)型乳液;探究了 pH(2.0~10.0)、温度(60℃~90℃)、离子强度(0~600 mM)等因素对 WPI 乳化性及乳化稳定性的影响.结果表明:pH 对 WPI 乳化特性影响较大,在等电点(4.0~5.0)附近,WPI 表现出最低的乳化性及乳化稳定性,pH 远离蛋白质等电点,WPI 乳化性及乳化稳定性明显提升;温度影响 WPI 乳化特性,同时受 pH 作用,当 pH 3.0 时,WPI 在 80℃时乳化性较好,pH 7.0 时,WPI 在 60℃时有较好的乳化性;低离子强度可提高 WPI 的乳化特性,而高离子强度则降低了 WPI 的乳化特性;中性条件下,一定程度的热处理提高了 WPI 对离子强度的耐受力.

关键词:乳清分离蛋白; 乳化性; 乳化稳定性; 影响因素

中图分类号:TS202.3 **文献标志码:**A

Study on the factors influencing the emulsifying properties of whey protein isolates

YI Jian-hua, SUN Yi-fei, ZHU Zhen-bao

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

Abstract: In this paper, whey protein isolates (WPI) and soybean oil were used to prepare oil-in-water (O/W) emulsions using high-pressure homogenization. The effects of pH (2.0~10.0), temperature (60℃~90℃) and ionic strength (0~600 mM) on the emulsification and emulsion stability of WPI were investigated. The results showed that pH greatly affected the emulsifying properties of WPI. The emulsification and emulsion stability of WPI were the lowest between pH 4.0 and 5.0, which was the isoelectric point (PI) of WPI. When the pH was away from the isoelectric point, the emulsification and emulsion stability were improved obviously. The temperature also affected the emulsifying properties of WPI, and at the same time, it was being affected by pH. At pH 3.0, the best temperature of the emulsification of WPI was 80℃, while it was 60℃ at pH 7.0. Lower ionic strength generally increased the emulsifying properties of WPI, whereas, higher ionic strength generally decreased those of WPI. In the neutral condition, the endurance of WPI to ionic strength was improved by heat

* 收稿日期:2017-01-21

基金项目:国家自然科学基金项目(31671888); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2017BJ-21)

作者简介:易建华(1971—),女,河南信阳人,教授,博士,研究方向:油脂与蛋白质化学

treatment.

Key words: whey protein isolate; emulsification; emulsion stability; affecting factors

0 引言

乳清分离蛋白(WPI)是利用现代生产工艺从牛奶中提取出来的蛋白质,它是一些小的、紧密的球状蛋白,其独特的氨基酸序列和三维结构赋予它广泛的功能特性^[1]. WPI 具有高蛋白、低脂肪、低胆固醇的特点,有很高的营养价值和生物学效价,被营养学界誉为“蛋白质之王”^[2].

在食品工业中,蛋白质因其具有良好的亲水亲油特性而被广泛用作食品乳化剂. 乳化性是蛋白质一个非常重要的功能特性,这个特性对于食品产品最终形成稳定的乳浊体系发挥重要作用^[3]. 但食品乳浊液体系一般是由多元成分组成的复合体系,不仅有蛋白质等大分子物质,也有盐离子(如钠离子)等小分子物质,这些小分子具有极强的表面活性,对食品乳浊液的形成及后期的稳定性方面起着重要作用,它们在食品混合体系中通过与蛋白质的相互作用,对蛋白质的乳化特性产生重要影响^[4]. 除此之外,蛋白质的氨基酸组成、分子大小及结构形态等固有的物理属性及所处的环境情况(如温度、pH 值、电离强度等)都会影响其乳化特性,因此对蛋白质乳化特性的影响因素的研究就显得很有必要. 本试验分析了 pH、温度、离子强度等因素对 WPI 乳化性及乳化稳定性的影响,以期为 WPI 的进一步开发利用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 主要材料与试剂

乳清分离蛋白, Davisc WPI95, WPI 蛋白质含量为 96.5%, 乳清分离蛋白中的主要蛋白成分为 55%~61% β -LG、19%~22% α -LG、6%~8% 牛血清白蛋白, 上海福诺食品有限公司; 氯化钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、叠氮钠、氢氧化钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 大豆油, 金龙鱼食品有限公司.

1.1.2 主要仪器

电子天平, BS323S 型, 赛多利斯科学仪器北京有限公司; 磁力搅拌器, 84-1 型, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司; 精密 pH 计, PB-10 型, 赛多利斯科学仪器北京有限公司; 超细匀浆器, F6 / 10-10G 型, 上海弗鲁克流体机械制造有限公司; 超高压均质机, HP-4L 科研型, 喜高精密流体机械有

限公司; 分光光度计, 722 型, 上海第三分析仪器厂.

1.2 实验方法

1.2.1 乳状液的制备

参考文献[5,6], 略有改动. 称取 0.5 g WPI, 用 5 mM pH 7.0 的磷酸缓冲液将其溶解于 50 mL 容量瓶中并定容, 配制成 1% 的蛋白质溶液. 乳液加入 0.02% 的叠氮钠防腐. 室温下磁力搅拌 2 h, 置于 4 °C 冰箱中冷藏过夜, 后按照 1:3 的体积加入一定量的大豆油, 通过手持式超细匀浆机搅拌混合形成粗乳, 然后在 50 MPa 条件下高压均质 3 次, 得到乳化均匀的乳状液.

1.2.2 乳化性及乳化稳定性的测定^[7]

采用浊度法测定乳化性及乳化稳定性. 用移液枪吸取 100 μ L 待测 WPI 溶液, 加入 20 mL 0.1% SDS, 用振荡器振荡 30 s 后于 500 nm 处测其吸光值 A_0 , 并于 10 min 后测其吸光值 A_{10} . 乳化性用 EAI 表征, 乳化稳定性用 ESI 表征^[8].

$$EAI = \frac{2 \times 2.303 \times A_0 \times DF}{C \times \varphi \times \theta \times 10\,000} \quad (1)$$

式(1)中: DF 为稀释倍数, C 为蛋白质浓度(g/mL), φ 为光路(1 cm), θ 为油体积分数(0.25).

$$ESI = \frac{A_0 \times \Delta t}{A_0 - A_{10}} \quad (2)$$

式(2)中: A_0 为 0 min 的吸光值; A_{10} 为 10 min 后的吸光值; Δt 为时间差, min.

1.2.3 pH 对 WPI 乳化特性的影响

采用 1.2.1 方法制备蛋白质溶液. 用 0.1 M HCl、0.1 M NaOH 溶液调节蛋白质溶液 pH 分别至 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0. 测定蛋白质 EAI、ESI, 探究 pH 对 WPI 乳化特性影响.

1.2.4 离子强度对 WPI 乳化特性的影响

分别配制 pH 3.0、pH 7.0 1% WPI 溶液, 于蛋白质溶液缓慢加入 0、50、100、150、200、300、400、600 mM NaCl, 测定蛋白质 EAI、ESI, 研究离子强度对 WPI 乳化性影响.

1.2.5 温度对 WPI 乳化特性的影响

按照 1.2.1 制备 WPI 乳液. 乳液于 60、65、70、75、80、85、90 °C 处理 10 min, 测定蛋白质 EAI、ESI, 研究温度对 WPI 乳化特性影响.

1.2.6 加热与离子强度复合处理对蛋白质乳化特性影响

采用 1.2.4 方法制备分别含 0、50、100、150、200、300、400、600 mM NaCl 蛋白质溶液,放入 4℃ 冰箱过夜,于 65℃ 下加热 10 min,加入一定量的大豆油,制备蛋白质乳液,然后测其乳化性及乳化稳定性。

1.3 数据分析

所有实验均重复 3 次,采用 Origin 8.0 对实验数据进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 WPI 乳化特性的影响

pH 对 WPI 乳化性及乳化稳定性的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出,WPI 乳化性与乳化稳定性变化趋势基本相似。pH 4.0 时,WPI 乳化性最低,这主要是由于 WPI 等电点在 4.0 附近,这时乳清分离蛋白的溶解度最小,因此,蛋白质形成乳状液的能力下降。由图 1 还可以看出,WPI 在碱性条件下的乳化性及乳化稳定性较好,且随 pH 升高,其乳化特性有明显提高趋势,这与郑亚军等^[9]的研究一致。这可能是由于氢氧根离子的作用,使羧基数量增多,增加了分子间的静电斥力,加厚了离散双电层,使溶液界面膜增厚,同时也有利于胶束的形成,因此乳化性得以提高。此外,pH 变化还影响了蛋白质亲水亲油的平衡及柔性,这些因素都会影响蛋白质的乳化特性^[10]。

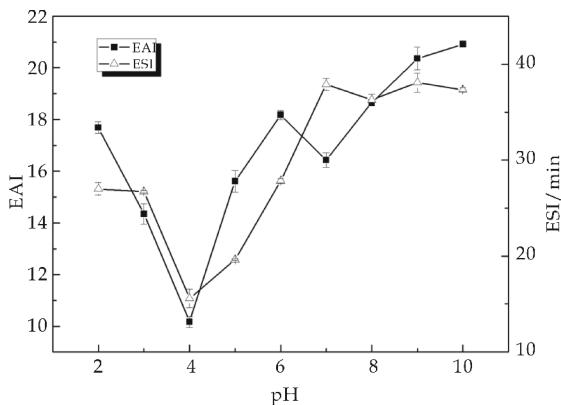


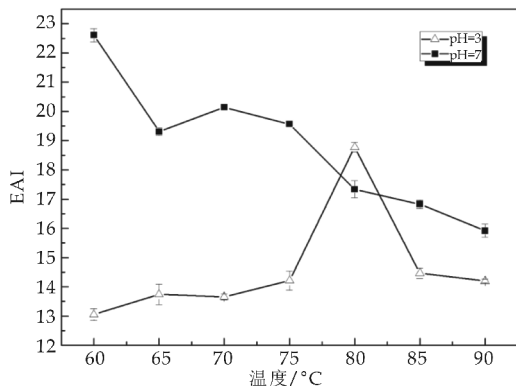
图 1 pH 对 WPI 乳化性及乳化稳定性影响(温度 25℃、0 mM NaCl)

2.2 热处理对 WPI 乳化特性的影响

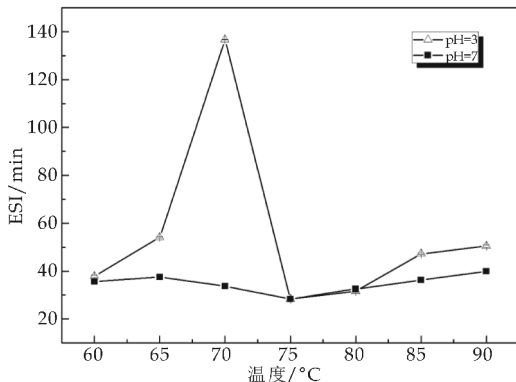
热处理对 WPI 乳化性及乳化稳定性的影响如图 2 所示。图 2 表明,温度对 WPI 乳化性及乳化稳定性的影响较大;且 pH 不同时,温度对 WPI 乳化特性影响存在差异。由图 2(a)可以看出,pH 7.0 时,WPI 乳化性在 60℃ 时达到最高,温度继续升高,乳化性渐差;而 pH 3.0 时,WPI 乳化性在 80℃

时最高,随着温度继续升高,乳化性呈下降趋势。图 2(a)同时表明,pH 7.0 时,WPI 乳化性明显高于 pH 3.0,这可能是由于 pH 7.0 时 WPI 溶解度高于 pH 3.0 的缘故。姚磊等^[11]的研究也证实了该研究结果。

由图 2(b)可以看出,pH 7.0 时,温度对 WPI 乳化稳定性影响不明显;而 pH 3.0 时,温度对 WPI 乳化稳定性影响较大,且 70℃ 时,WPI 乳化稳定性达到最高,继续升温,乳化稳定性趋于降低。该研究结果说明,适度升温有利于 WPI 变性,促使 WPI 分子内部更多的疏水基团露在分子表面,促进蛋白质与油滴发生疏水相互作用,从而表现出良好的乳化性和乳化稳定性^[12]。但温度继续升高,则蛋白质分子高度变性,分子扭结,导致乳化特性的降低^[13]。



(a)温度对 WPI 乳化性影响



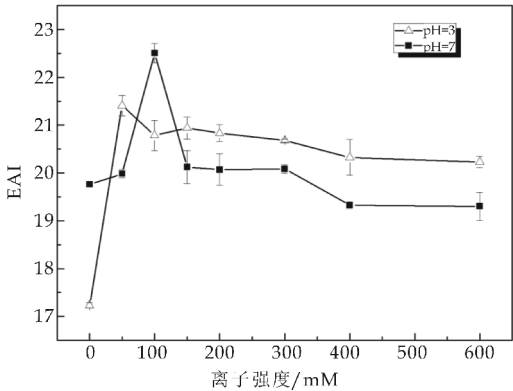
(b)温度对 WPI 乳化稳定性影响

图 2 温度对 WPI 乳化特性影响(0 mM NaCl)

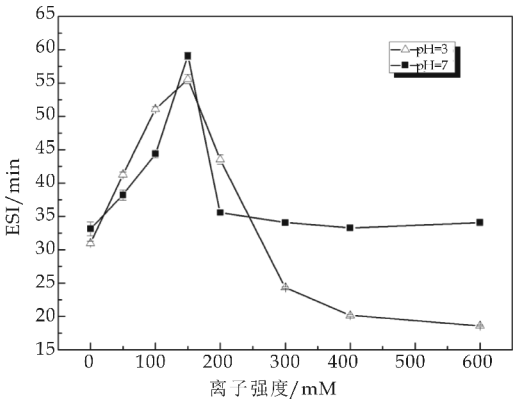
2.3 离子强度对 WPI 乳化特性的影响

离子强度对乳清分离蛋白的乳化性及乳化稳定性的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,离子强度对乳清分离蛋白乳化特性有不同程度的影响。pH 7.0 时,0~100 mM NaCl,随离子强度增大 WPI 乳化性明显提升,且 100 mM 时 NaCl 乳化性最好;离子强度>100 mM NaCl,随着离子强度的增加,WPI 乳化性逐渐降低,并趋于稳定。pH 3.0

时,离子强度对 WPI 乳化性影响趋势与 pH 7.0 基本相同.这与 Wan 等^[14]的研究结果一致.可见,较低浓度的氯化钠溶液有利于增加乳清分离蛋白的乳化特性,这是因为适当的离子强度可促进 WPI 盐溶性蛋白充分溶解,脂肪粒被包裹,从而提高其乳状液的乳化活性.而较高的离子强度掩蔽蛋白质本身所带的电荷,降低了静电排斥作用,导致蛋白质在水中的溶解度减弱,从而降低了蛋白质的乳化性^[15].



(a) 离子强度对 WPI 乳化性影响



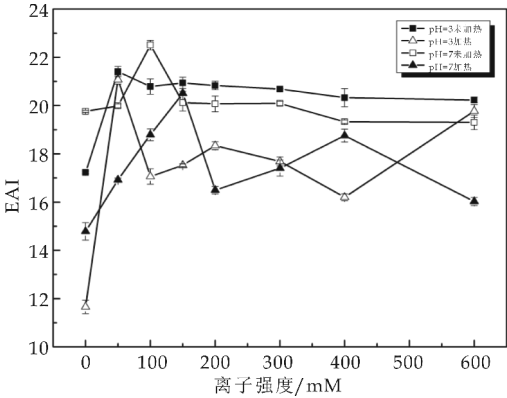
(b) 离子强度对 WPI 乳化稳定性影响

图 3 离子强度对 WPI 乳化特性影响(温度 25 ℃)

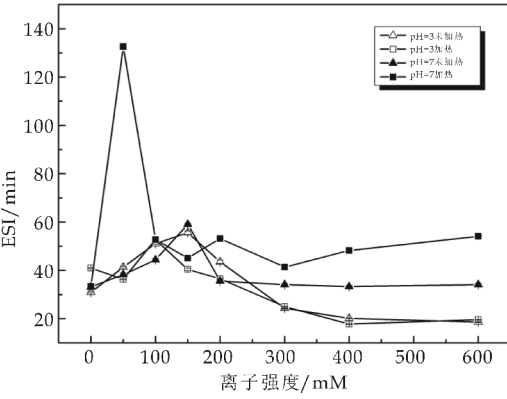
2.4 离子强度与加热复合处理对 WPI 乳化特性的影响

蛋白质溶液 65 ℃下处理 10 min 后,制备不同离子强度的 WPI 乳液,热处理与离子强度复合作用对 WPI 乳化特性的影响如图 4 所示.由图 4 可以看出,热处理与离子强度复合作用对 WPI 乳化性和乳化稳定性影响有所不同.与空白对照相比,蛋白质热处理后,离子强度的增大具有降低蛋白质的乳化性趋势,且受 pH 影响较小;同样,pH 3.0 时,蛋白质热处理后,体系引入离子强度降低了蛋白质乳化稳定性;然而,pH 7.0 时,热处理总体提高了蛋白质对离子强度的耐受力,乳液稳定性有不同程度的提高,且 50 mM NaCl 的体系稳定性显著

提升.该研究表明,中性条件下,离子强度较低时,乳液稳定性主要受静电排斥影响,而离子强度较高时,乳液稳定性主要受蛋白质空间排斥影响,加热加速蛋白质巯基转化为二硫键,增大了蛋白质空间位阻,从而提高了乳液稳定性.该研究结果与 Tcholakova 等^[16]的研究基本一致.



(a) 热处理与离子强度相互作用对 WPI 乳化性影响



(b) 热处理与离子强度相互作用对 WPI 乳化稳定性影响

图 4 热处理与离子强度相互作用对 WPI 乳化特性影响(温度 65 ℃、热处理时间 10 min)

3 结论

pH 是影响 WPI 乳化特性的重要因素之一.在等电点附近,WPI 表现出最低的乳化性及乳化稳定性,pH 远离蛋白质等电点,WPI 乳化性及乳化稳定性明显提升;温度影响 WPI 乳化特性,同时受 pH 作用,当 pH 3.0 时,WPI 在 80 ℃时乳化性较好,pH 7.0 时,WPI 在 60 ℃时有较好的乳化性;低离子强度可提高 WPI 的乳化特性,而高离子强度则降低了 WPI 乳化特性;在中性条件下,一定程度的热处理提高了 WPI 对离子强度的耐受力.

参考文献

[1] 张根生,岳晓霞,李继光,等.大豆分离蛋白乳化性影响因

素的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(7): 48-51.

[2] Hiroyuki Fujita K Y, Masaaki Yoshikawa. Classification and antihypertensive activity of angiotensin I -converting enzyme inhibitory peptides derived from food proteins[J]. Journal of Food Science, 2000, 65(4): 564-569.

[3] 卢晓明, 王静波, 任发政, 等. 乳清蛋白在食品工业中的应用[J]. 食品科学, 2010, 31(1): 262-267.

[4] Waraho T., McClements D. J., Decker, et al. Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions[J]. Trends in Food Sci. Techno, 2011, 22: 3-13.

[5] 崔健, 郇金龙, 王盼, 等. 温度、pH 和盐对乳清蛋白乳状液稳定性的影响[J]. 食品工业科技, 2010, 31(11): 84-87.

[6] Shao Y., Tang C. Characteristics and oxidative stability of soy protein-stabilized oil-in-water emulsions; Influence of ionic strength and heat pretreatment[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 37: 149-158.

[7] Chen Li, Haoran Xue, Zhiyan Chen, et al. Comparative studies on the physicochemical properties of peanut protein isolate-polysaccharide conjugates prepared by ultrasonic treatment or classical heating[J]. Food Research International, 2014, 57: 1-7.

[8] 许凤. 米糠蛋白的提取及 pH、离子强度对理化特性和结构的影响[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2015.

[9] 郑亚军, 查滕涛, 李艳, 等. pH、离子强度等因素对椰子分离蛋白溶解性和乳化性的影响[J]. 热带作物学报, 2011, 32(8): 1 464-1 468.

[10] Jiang J., Zhu B., Liu Y., et al. Interfacial structural of pH-shifting processed pea protein in the oxidative stability of oil/water emulsions[J]. Food Chemistry, 2014, 62: 1 683-1 691.

[11] 姚磊, 朱秀清, 许慧, 等. 大豆乳清蛋白乳化性的研究[J]. 食品科技, 2007(11): 29-32.

[12] 耿浩, 刘悦, 梁新婷, 等. 热诱导对乳清浓缩蛋白和分离蛋白乳化性及稳定性的影响[J]. 中国食品学报, 2016, 16(8): 71-77.

[13] Aihara K, Kajimoto O, Hirata H, et al. Effect of powdered fermented milk with *Lactobacillus helveticus* on subjects with high-normal blood pressure or mild hypertension[J]. J Am Coll Nutr, 2005, 24(4): 257-265.

[14] Wan Z L, Wang J M, Wang L Y, et al. Complexation of resveratrol with soy protein and its improvement on oxidative stability of corn oil/water emulsions[J]. Food Chemistry, 2014, 161(6): 324-331.

[15] 陈先鑫, 马晓雨, 朱雯婷, 等. 乳清蛋白乳液界面性质及其物理稳定性和氧化稳定性的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(4): 155-159.

[16] Slavka Tcholakova, Nikolai D. Denkov, Doroteya Sidzhakova, et al. Effect of thermal treatment, ionic strength, and pH on the short-term and long-term coalescence stability of β -lactoglobulin emulsions[J]. Langmuir, 2006, 22: 6 042-6 052.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第 111 页)

[7] Tariq M, Ramey J H. Drawdown behavior of a well with storage and skin effect communicating with layers of different radii and other characteristics[C]//Presented at the SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition. American Society of Petroleum Engineers, 1978: 126-142.

[8] Ehlig Economides A, Joseph J. A new test for determination of individual layer properties in a multilayered reservoir[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1987, 3(2): 261-283.

[9] 贾永禄. 具有窜流的双层油气藏井底压力动态模型[J]. 天然气工业, 1997, 17(1): 52-54.

[10] 霍进, 贾永禄, 王海涛, 等. 多层窜流油气藏模型及井底压力动态[J]. 油气井测试, 2006, 15(2): 1-4.

[11] 李传亮. 两种双重介质的对比与分析[J]. 岩性油气藏, 2008, 20(4): 128-131.

[12] 刘洪, 任路, 胡治华. 缝洞型油藏钻遇溶洞油井的压力曲线特征[J]. 岩性油气藏, 2012, 24(2): 124-128.

[13] Ikoku C U, Ramey H J. Transient flow of non-newtonian power law fluids in porous media[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1979, 19(3): 164-174.

[14] Lund O, Ikoku C U. Pressure transient behavior of non-newtonian/newtonian fluid composite reservoirs[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1981, 21(2): 271-280.

[15] Chi I, Jr H R, Chi I, et al. Wellbore storage and skin effects during the transient flow of non-newtonian power-law fluids in porous media[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1980, 20(1): 25-38.

[16] 岳世俊, 程时清, 周游. 考虑扩散和对流的聚合物驱压力响应特征[J]. 石油钻探技术, 2010, 38(1): 16-19.

[17] 郭辉, 程时清, 于海洋, 等. 聚合物驱双层油藏试井分析方法[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(18): 35-39.

[18] Haiyang Yu, Hui Guo, Shiqing Cheng, et al. Numerical well testing interpretation method of composite model and applications in offshore reservoirs by polymer flooding[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(17): 5 783-5 788.

[19] 程时清, 聂向荣. 聚合物驱复合油藏试井模型与典型曲线[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2012, 40(4): 110-113.

[20] 陈国, 赵刚, 马远乐. 粘弹性聚合物驱油的数学模型[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 46(6): 882-885.

【责任编辑: 陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)04-0117-05

黑 76 号小麦麸皮花色苷提取工艺优化

朱振宝^{1,2}, 梁茜茜¹, 易建华^{1,2}

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省食品加工工程技术研究中心, 陕西 西安 710021)

摘要:采用酸化乙醇提取黑 76 号小麦麸皮花色苷, 考察了 pH、乙醇体积分数、提取温度、提取时间、液料比和提取次数对提取效果的影响, 在单因素试验基础上, 通过正交试验优化了黑 76 号小麦麸皮花色苷的提取工艺参数. 试验结果表明, 黑 76 号小麦麸皮花色苷最佳提取条件为: pH1.0, 乙醇体积分数 60%, 提取温度 70 ℃, 提取时间 90 min, 液料比 20:1 (mL/g), 在此条件下, 黑 76 号小麦麸皮中花色苷粗提物提取量为 48.01 mg/100 g. 乙醇体积分数是影响小麦麸皮花色苷提取的主要因素, 达到极显著水平, 其次为温度, 而时间与液料比对小麦麸皮花色苷提取影响均不显著.

关键词:黑 76 号小麦; 麸皮; 花色苷; 提取工艺

中图分类号:TS201.1

文献标志码:A

Optimization of conditions for anthocyanins extraction from black wheat 76 bran

ZHU Zhen-bao^{1,2}, LIANG Xi-xi¹, YI Jian-hua^{1,2}

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Province Research Center of Food Process Engineering and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In the present work, the anthocyanins from black-wheat 76 bran were extracted by acidified alcohol. And the effects of pH, alcohol concentration, extraction temperature, extraction time, ratio of liquid to material and extraction times were studied. The anthocyanins extracting conditions were optimized by the orthogonal experiment based on single factor tests. The result showed that the obtained optimal extraction conditions were pH1.0, concentration of ethanol 60%, temperature 70 ℃, extraction time 90 min, and ratio of liquid to material 20:1 (mL/g). In such conditions, the yield of anthocyanins extraction is 48.01 mg/100 g. The most significantly affecting factor was the concentration of ethanol followed by extraction temperature. But the effects of extraction time and liquid ratio on extraction of wheat bran anthocyanins were not significant.

Key words: black wheat 76; bran; anthocyanins; extraction technology

* 收稿日期:2017-01-17

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM3085)

作者简介:朱振宝(1971—),男,陕西商洛人,副教授,博士,研究方向:功能食品与人类营养

0 引言

彩粒小麦按颜色分有黑粒、紫粒、蓝粒、绿粒、红粒等类型^[1,2],与普通小麦相比,其粒色较深.研究发现,小麦麸皮中的蛋白质、维生素和矿物质含量等高于相应面粉,尤其是彩粒小麦,除含有比普通小麦更多的常规营养成分外,还富含普通小麦缺乏的花青素、黄酮等生物活性物质,具有较高的营养价值和保健功能,应用价值和开发潜力较大^[3,4].

花色苷是花青素与糖以糖苷键结合而成的一类化合物,广泛分布于人们日常饮食的谷物、豆类、水果和蔬菜中,具有强抗氧化作用^[5].花青素是一类水溶性色素,具有降糖、降血压、抗疲劳、抗癌等多种保健功能^[6-8].

近年来彩粒小麦的花色苷研究引起了人们的重视.研究发现不同粒色小麦花青素含量和组成的差异使其具有不同颜色和生物活性^[9].Xiaozhen T 等^[10]也研究了黑粒、紫粒、绿粒小麦麸皮花青素及其相关性质.利用彩粒小麦麸皮提取花色苷可以增加其附加值,有利于开发天然色素、拓宽彩粒小麦利用途径.本实验以西北农林科技大学何一哲老师自主培育的黑 76 号小麦为原料,具有地域性,目前尚未有人报道.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

实验材料为黑 76 号彩粒小麦,籽粒颜色为深黑色,西北农林科技大学何一哲老师提供;盐酸、乙醇、醋酸钠,天津市天力化学试剂有限公司;氯化钾,天津市津北精细化工有限公司;实验室用水,为蒸馏水和超纯水.

1.2 实验仪器

MLU-202 型号布勒实验磨,布勒(无锡)商业有限公司;标准检验筛(40 目),浙江省上虞市大亨桥化验仪器厂;电子天平,上海精科天美科学仪器有限公司;紫外可见分光光度计,尤尼柯(上海)仪器有限公司;离心机、pB-10 型精密 pH 计,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂.

1.3 实验方法

1.3.1 黑 76 号小麦麸皮花色苷的提取

花色苷提取工艺流程^[11]:小麦麸皮→溶剂浸提→振荡→离心→取上清液在最大吸收波长下测

定吸光度值.

1.3.2 麸皮花色苷最大吸收波长的确定

对黑 76 号小麦进行预处理.润麦,使其水分达到 14.5%,利用布勒实验磨进行磨粉处理,取麸皮,过 40 目筛,于-18℃避光冷藏保存备用.

参照文献^[12],采用酸化乙醇提取黑 76 号小麦麸皮花色苷,并稍作修改.称取 1.000 g 麸皮,用 20 mL 50%乙醇溶液溶解,采用 1 mol/L 盐酸溶液调节至 pH1.0,于室温下低速振荡 1 h,用 60℃水浴提取 60 min 后将提取液移入离心管于 6 000 r/min、4℃离心 10 min,取上清液,稀释至合适的倍数,用紫外可见分光光度计于 400~600 nm 下进行扫描,确定麸皮花色苷中花色苷的最大吸收波长.

1.3.3 麸皮花色苷提取单因素试验

麸皮花色苷提取单因素试验设计如表 1 所示.

表 1 麸皮花色苷提取单因素试验设计

提取因素	水平	黑 76 号小麦麸皮 花色苷提取条件
pH	1,1.5,2,2.5,3	乙醇 50%,60℃,60 min,液料比 20:1(mL/g),1 次
乙醇体积 分数/%	20,30,40,50,60, 70	pH1.0,60℃,60 min,液料比 20:1(mL/g),1 次
温度/℃	30,40,50,60,70, 80	pH1.0,乙醇 60%,60 min,液料比 20:1(mL/g),1 次
时间/min	30,60,90,120, 150,180	pH1.0,乙醇 60%,70℃,液料比 20:1(mL/g),1 次
液料比 /(mL/g)	10:1,15:1,20: 1,25:1,30: 1,35:1	pH1.0,乙醇 60%,70℃,90 min,1 次
提取次 数/次	1,2,3,4,5	pH1.0,乙醇 60%,70℃,90 min,液料比 20:1(mL/g)

1.3.4 麸皮花色苷提取条件的正交试验

根据单因素试验的结果,选取 L₁₆(4⁵)正交试验表,确定最佳的提取条件组合.

1.3.5 花色苷含量的测定

参考王少波等^[13,14]的研究,利用 pH 示差法测定花色苷含量.以一种样品为例,设置 3 个测试管,每管吸取 0.2 mL 稀释后的提取液,分别加入 2.8 mL 两种缓冲液:pH1.0(125 mL 0.2 mol/L KCl, 385 mL 0.2 mol/L HCl),pH4.5(400 mL 1 mol/L CH₃COONa, 240 mL 1 mol/L HCl, 360 mL H₂O),混匀.于暗室静置 100 min,测定其吸光值.花青素含量根据 Fuleki(Fuleki, iT, 1968)的公式计算.

$$C = \frac{(A_{pH1.0} - A_{pH4.5}) \times V \times M}{\epsilon \times m}$$

(1)

式(1)中:C 为花色苷的浓度(mg/g),A_{pH1.0}、A_{pH4.5} 分别为溶液在 pH1.0 和 pH4.5 时的最大吸

光度; V 为提取液总体积(mL); M 为矢车菊-3-葡萄糖苷的相对分子量,其值为 449.2; ϵ 为矢车菊-3-葡萄糖苷的消光系数,其值为 29 600; m 为样品质量(g).

1.3.6 麸皮花色苷粗提物得率的计算

参照文献[15],在最佳工艺条件下提取的花色苷溶液,旋转蒸发(温度 $<40\text{ }^{\circ}\text{C}$),冷冻干燥,计算得率.

$$\text{得率} = \frac{\text{冻干花色苷重} / \text{g}}{\text{麸皮重} / \text{g}} \times 100\% \tag{2}$$

1.3.7 数据分析方法

所有实验重复 3 次,每次平行 3 次测定. SPSS 软件分析单因素显著性,用 DPS 软件分析正交试验结果,用 Origin 作图.

2 结果与讨论

2.1 黑 76 号小麦麸皮花色苷最大吸收波长的确定

黑 76 号小麦麸皮花色苷 400~600 nm 吸收波长下的吸光度如图 1 所示. 以往研究表明,花色苷特征吸收峰在 500~530 nm 附近^[16]. 由图 1 可知,小麦麸皮色素最大吸收波长为 525 nm,可见该色素为花色苷类色素. 因此,选择 525 nm 作为实验的检验波长.

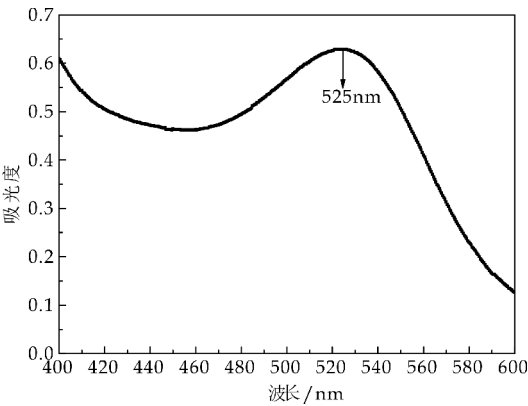


图 1 黑 76 号小麦麸皮花色苷于 400~600 nm 扫描光谱图

2.2 pH 对花色苷提取的影响

pH 对花色苷提取的影响如图 2 所示. 由图 2 可以看出,pH 越低,所提取的花色苷含量越多. 研究同时显示,提取液 pH1.0 较其他 pH 下提取的花色苷更澄清,并有鲜艳的酒红色光泽. 以往研究也表明,花色苷在低 pH 下能较好地保持原始状态,有利于进行性质、功能等的研究^[17]. 另外,在预试验中发现,pH <1.0 时,提取液酸度过高,易腐

蚀皮肤,试验操作不安全,也不利于工业生产,因此,在研究提取黑 76 号小麦麸皮花色苷最优条件的正交试验过程中,pH 将不作为一个因素进行考虑,而是固定为 pH1.0.

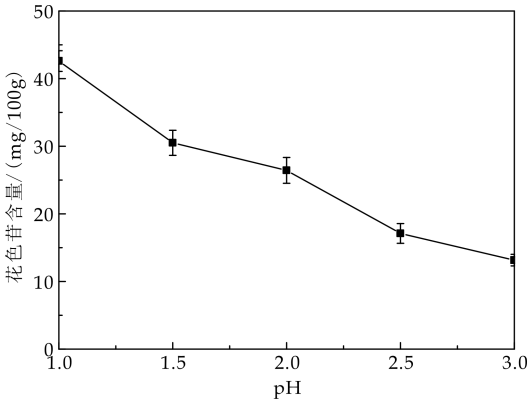


图 2 不同 pH 对花色苷提取量的影响

2.3 乙醇浓度对花色苷提取的影响

乙醇浓度对花色苷提取的影响如图 3 所示. 图 3 表明,随着乙醇浓度增高,花色苷含量增加,但乙醇浓度到达 60%后,花色苷含量趋于稳定. 综合成本因素考量,乙醇浓度选择 60%左右为宜.

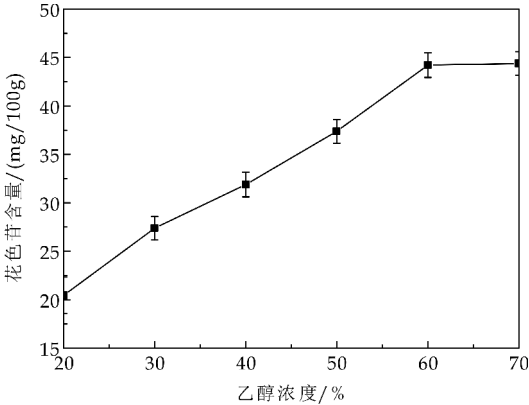


图 3 不同乙醇浓度对花色苷提取量的影响

2.4 温度对花色苷提取的影响

图 4 为不同温度对花色苷提取量的影响. 由图 4 可得出,随着提取温度升高,花色苷提取量不断增加,且 70 $^{\circ}\text{C}$ 时达到最高值,之后趋于降低. 提取温度升高,分子运动速度加快,渗透、扩散、溶解速度加快,因此有利于小麦花色苷提取,但提取温度高于 70 $^{\circ}\text{C}$ 后,随温度继续升高,花色苷含量开始降低,这是因为温度过高,花色苷的热稳定性变差,导致其结构发生变化所致,使热不稳定成分或挥发性成分分解或挥发;另外,当温度接近乙醇的沸点(78.5 $^{\circ}\text{C}$)时,乙醇易挥发^[18],故选 70 $^{\circ}\text{C}$ 左右为花色苷提取温度为宜.

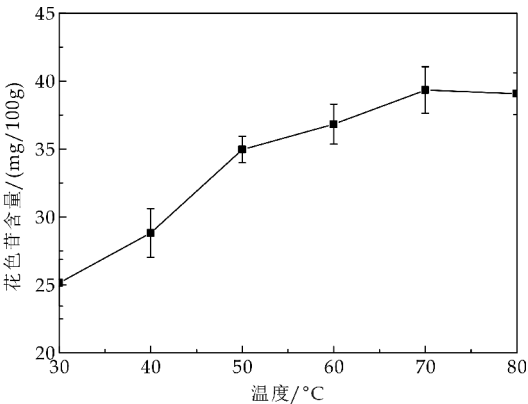


图 4 不同温度对花色苷提取量的影响

2.5 提取时间对花色苷提取的影响

图 5 为提取时间对提取黑 76 号小麦麸皮花色苷的影响。图 5 表明,花色苷含量随提取时间的延长而增加,数据处理显示,30~90 min 之间存在极显著差异($p<0.01$),但在 90~180 min 之间差异不显著($p>0.05$),所以提取时间选择确定 90 min 左右比较适宜。

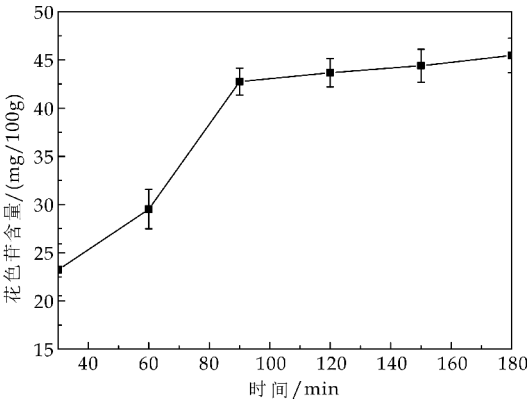


图 5 不同时间对花色苷提取量的影响

2.6 液料比对花色苷提取的影响

图 6 为液料比对提取黑 76 号小麦麸皮花色苷的影响。由图 6 可以看出,随着液料比的增加,花色苷提取量先增后减。当液料比为 20 : 1 和 25 : 1 (mL/g)时,花色苷提取量较高。在 10 : 1、15 : 1 和 20 : 1、25 : 1 (mL/g)之间存在极显著差异($p<0.01$),但在 20 : 1 和 25 : 1 (mL/g)之间差异不显著($p>0.05$),说明 20 : 1 (mL/g)提取量最大,继续增大液料比,提取量增加不大,提取液的浓缩工作量增加,且增大了提取成本,因此,提取液料比选择 20 : 1 (mL/g)左右为宜。

2.7 提取次数对花色苷提取的影响

提取次数对花色苷提取的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着提取次数的增加,花色苷含量增大。数据处理表明,1、2 次之间存在极显著差异

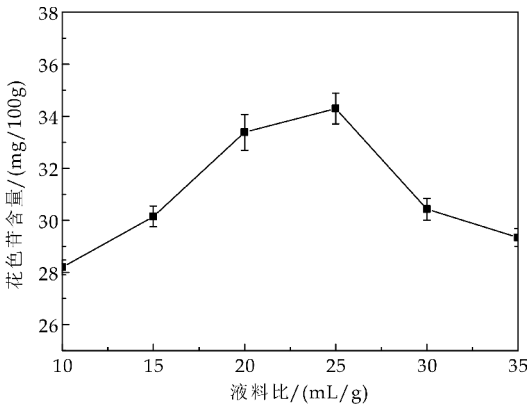


图 6 不同液料比对花色苷提取量的影响

($p<0.01$),而 2、3、4、5 次之间差异不显著($p>0.05$),说明提取 2 次时花色苷已经基本提取完全,而继续增加提取次数将增大提取成本;另外,对比以上实验结果,发现提取次数对花色苷提取影响较小,所以实验固定提取 2 次为最佳提取次数。

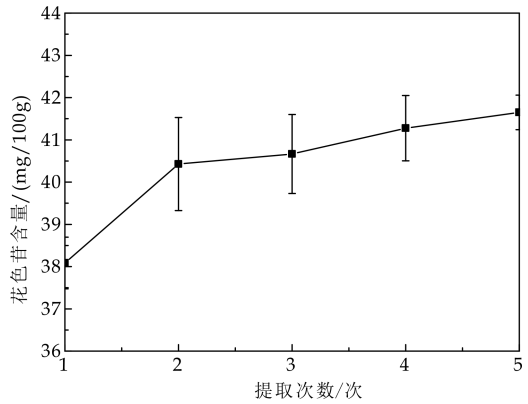


图 7 不同提取次数对花色苷提取量的影响

2.8 最佳提取条件的确定

单因素实验表明,乙醇浓度、提取温度、提取时间以及液料比对小麦花色苷提取影响较大,因此在单因素实验基础上设计了正交试验,其结果如表 2、3 所示。

由表 2 和表 3 可知,各因素的影响力为 A 乙醇浓度>B 提取温度>C 提取时间>D 液料比,且乙醇体积分数的影响达到极显著水平。最优组合是 $A_4B_4C_2D_1$,即 70% 酸化乙醇,15 : 1 (mL /g)的液料比在 80 °C 下浸提 90 min。通过多重比较发现,其中, A_4 、 A_3 差异不显著,考虑节约溶剂和便于生产中溶剂回收,试验选择 A_3 作为最佳水平;由于 B_3 、 B_4 差异不显著,选择 B_3 ;液料比 15 : 1、20 : 1 (mL/g)差异不显著,但液料比 20 : 1 (mL/g)时溶液更加澄清,所以,生产中选择 D_2 为佳。根据以上分析,生产中最优条件为 $A_3B_3C_2D_2$,即 60% 酸化乙醇,液料比 20 : 1 (mL/g),于 70 °C 提取 90 min。

按照该优化条件验证,得其平均花色苷含量为 48.01 mg/100 g,与正交试验的最大值 50.82 mg/100 g 相差甚少,且更加经济、实用。

表 2 正交表和极差分析结果

试验号	因素					花色苷量/(mg/100 g)
	A 乙醇浓度/%	B 提取温度/℃	C 提取时间/min	D 液料比/(mL/g)	E 空列	
1	1(40)	1(50)	1(60)	1(15)	1	18.49
2	1	2(60)	2(90)	2(20)	2	18.51
3	1	3(70)	3(120)	3(25)	3	26.84
4	1	4(80)	4(150)	4(30)	4	18.01
5	2(50)	1	2	3	4	33.09
6	2	2	1	4	3	32.25
7	2	3	4	1	2	29.54
8	2	4	3	2	1	37.54
9	3(60)	1	3	4	2	31.60
10	3	2	4	3	1	33.76
11	3	3	1	2	4	39.99
12	3	4	2	1	3	50.82
13	4(70)	1	4	2	3	39.23
14	4	2	3	1	4	44.77
15	4	3	2	4	1	42.76
16	4	4	1	3	2	46.01
k1	20.46c	30.60c	34.19a	35.91a		
k2	33.11b	32.33bc	36.29a	33.82ab		
K3	39.04a	34.78ab	35.19a	34.93a		
K4	43.19a	38.10a	30.14b	31.15b		
R	22.73	7.50	6.15	4.76		

表 3 正交试验方差分析结果

差异来源	偏平方和	自由度	方差	F 值 (0.05)	显著性
因素 A	3 527.40	3	1 175.82	71.39	* *
因素 B	381.08	3	127.03	7.71	
因素 C	259.51	3	86.50	5.25	
因素 D	151.31	3	50.44	3.06	
误差	218.28	3	72.76		
总和	4 537.628	15			

注: * 和 * * 表示 5% 和 1% 显著水平; $F_{0.05}(3,3)=9.28$, $F_{0.01}(3,3)=29.46$ 。

2.9 得率的计算

黑 76 号小麦麸皮花色苷在 525 nm 波长处测定,最佳提取 pH 为 1.0,乙醇浓度为 60%,温度为 70 ℃,时间为 90 min,液料比为 20 : 1(mL/g),提取次数为 2 次,此条件下粗提物得率为 22.65%。

3 结论

以黑 76 号小麦麸皮为原料,研究了 pH、乙醇浓度、提取时间、提取温度、液料比及提取次数 6 个单因素对麸皮色素提取的影响,其中乙醇浓度、提取时间、提取温度、液料比对小麦花色苷提取影响较大;用正交表 $L_{16}(4^5)$ 进行了 5 因素 4 水平的正交试验,确定了酸化乙醇法提取黑 76 号小麦麸皮

色素的最佳工艺条件为: pH1.0,乙醇体积分数 60%,提取温度 70 ℃,提取时间 90 min,液料比 20 : 1(mL/g),在此条件下,黑 76 号小麦麸皮中花色苷粗提物提取量为 48.01 mg/100 g。

参考文献

[1] 李金良,李金榜,李中恒,等. 特殊粒色小麦研究概述[J]. 中国种业,2003(3):18.

[2] 郝教敏,李 云,杨珍平,等. 红粒小麦粗类黄酮的水浴醇提工艺优化及体外抗氧化研究[J]. 中国粮油学报,2015,30(7):12-18.

[3] 侯 娟,秦礼康. 紫粒小麦高纤面条工艺优化[J]. 农产品加工,2013(2):26-27.

[4] 张小燕,高遭竹,高向阳,等. 特殊粒色小麦研究进展[J]. 粮油食品科技,2016,24(4):7-11.

[5] 侯方丽,张名位,苏东晓,等. 黑米皮花色苷的大孔树脂吸附纯化研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版),2009(1):100-104.

[6] 马淑青,吕晓玲,范 辉,等. 紫甘薯花色苷对糖尿病大鼠血糖和血脂的影响[J]. 营养学报,2010,32(1):88-90.

[7] 马立志,李金星,刘志刚,等. 蓝莓果汁及不同纯度蓝莓花色苷对原发性高血压大鼠血压的影响[J]. 食品科学,2014,35(19):266-271.

[8] 王紫玉,傅经明,孙寿丹,等. 含蓝莓花色苷的谷物发酵物抗疲劳作用研究[J]. 军事医学,2016,40(7):558-560.

[9] Abdel Aal E S M, Hucl P, Shipp J, et al. Compositional differences in anthocyanins from blue and purple-grained spring wheat grown in four environments in central saskatchewan[J]. Cereal Chemistry,2016,93(1):32-38.

[10] Xiaozhen T, Yuxiu D, Siqing W, et al. Antioxidant activity of pigment extracted from green-wheat-bran[J]. Scientia Agricultura Sinica,2010,9(6):825-832.

[11] 余 杰,郭慧敏,陈美珍. 河东乌麦色素提取及其理化性质的研究[J]. 食品与发酵工业,2002,28(11):12-16.

[12] 唐晓珍. 彩粒小麦营养加工品质与色素研究[D]. 泰安: 山东农业大学,2008.

[13] 王少波. 黑豆皮中花色苷的提取及纯化研究[D]. 西安: 西安理工大学,2008.

[14] Awika J M, Rooney L W, Waniska R D. Anthocyanins from black sorghum and their antioxidant properties[J]. Food Chemistry,2004,90(1-2):293-301.

[15] 李 伟. 黑粒小麦麸皮中花色苷组分的分离、鉴定及抗氧化功能的研究[D]. 泰安: 山东农业大学,2011.

[16] Shi Z L, Bassia I A, Gabriel S L, et al. Anthocyanin pigments of sweet potatoes[J]. Journal of Food Science, 1992,57(3):755-757.

[17] 房岩强,刘建垒,赵 丽,等. 紫色马铃薯花色苷的浸提工艺研究[J]. 中国粮油学报,2009,24(8):143-146.

[18] 唐晓珍,刘 宾,姜 媛,等. 酸化乙醇法提取紫色小麦麸皮色素的工艺条件研究[J]. 中国粮油学报,2008,23(5):24-27.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0122-04

干酪乳杆菌抗热保护剂的 Plackett-Burman 试验研究

陈 合,寇建波,杨 妍,张 萍,舒国伟

(陕西科技大学 食品与生物工程学院,陕西 西安 710021)

摘 要:益生菌是功能性食品的主要功能因子,干酪乳杆菌 L61 具有较强的产抗氧化肽的能力.选取 6 种抗热保护剂,采用 Plackett-Burman 试验研究其干酪乳杆菌 L61 的抗热性能,以提高喷雾干燥制备干酪乳杆菌奶粉中的活菌数及抗氧化性.结果表明:甘油、脱脂乳和葡萄糖对干酪乳杆菌 L61 存活率影响最为显著,优化确定了 3 种物质作为干酪乳杆菌抗热保护剂的最适添加量,即脱脂乳 18 g/L、葡萄糖 6%、甘油 13 mL/L,为喷雾干燥制备高活性干酪乳杆菌奶粉提供了技术依据.

关键词:抗热保护剂;干酪乳杆菌 L61;羊奶粉;抗氧化

中图分类号:TS201.3 **文献标志码:** A

Study on thermal protective agent of *Lactobacillus casei* by Plackett-Burman design

CHEN He, KOU Jian-bo, YANG Yan, ZHANG Ping, SHU Guo-wei

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

Abstract: Probiotics are the main functional factors of functional foods, and *Lactobacillus casei* L61 has strong ability to produce antioxidant peptides. The effects of six kinds of heat-resistant protective agent on heat resistance of *Lactobacillus casei* L61 were investigated, and the viable cell number and antioxidant activity in *Lactobacillus casei* L61 milk powder by spray drying were improved by Plackett-Burman design. The results showed that glycerol, skim milk and glucose had the most significant effect on survival of *Lactobacillus casei* L61. Therefore, these 3 substances were chosen as thermal protective agents of *Lactobacillus casei* L61, and the additive amount of the three kinds of protective agents was determined: skim milk 18 g/L, glucose 6%, glycerol 13 mL/L, which laid provided a technical basis for the preparation of high activity *Lactobacillus casei* milk powder by spray drying.

Key words: thermal protective agent; *Lactobacillus casei* L61; goat milk powder; antioxidant activity

* 收稿日期:2017-01-29

基金项目:陕西省农业厅农业科技创新转化项目(NYKJ-2015-004)

作者简介:陈 合(1956—),男,陕西咸阳人,教授,研究方向:食品生物技术与工程、功能性乳制品

0 引言

益生菌是维护人体健康的重要功能因子^[1]. 干酪乳杆菌作为益生菌的一种,进入人体后可在肠道内存活,调节肠内菌群平衡、促进肠道消化吸收^[2]、具有降胆固醇、增强免疫及预防癌症和抑制肿瘤生长等保健作用^[3,4]. 已广泛应用于功能性食品中,特别是乳制品的开发.

自 20 世纪 50 年代 Harman 提出了自由基学说(free radical theory)以来,人们逐渐认识到人体内氧化产生的自由基与其衰老及许多疾病有关. 因此,具有清除自由基和抑制脂质过氧化功能的抗氧化剂成为研究的热点,乳源抗氧化肽等天然抗氧化肽更是引起人们的关注^[5-7].

目前乳源抗氧化肽主要采用酶解蛋白制备,发酵乳蛋白制备抗氧化肽的文献不多,而关于抗氧化的益生菌产品、特别是含有产抗氧化肽的益生菌奶粉少有报道. 课题组在前期从 25 株益生菌中筛选出四株发酵羊乳产抗氧化肽能力较强的乳杆菌^[8],并对干酪乳杆菌 L61 发酵羊乳产抗氧化肽的工艺条件进行了优化. 本研究在此基础上,以含抗氧化肽的益生菌发酵羊乳为原料,采用喷雾干燥制备干酪乳杆菌 L61 抗氧化益生菌羊奶粉,研究筛选抗热保护剂,以改变在喷雾干燥过程中的物理、化学环境,减轻高温对细胞损害,提高干酪乳杆菌的存活率^[9,10],为后续抗氧化益生菌羊奶粉的中试及产业化提供参考.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

(1)主要材料:干酪乳杆菌 L61,陕西科技大学食品与生物工程学院;脱脂羊乳粉,富平县秦源乳业有限公司;DPPH, Sigma 公司;甘油、脱脂乳粉、葡萄糖等,均为食品级;MRS 肉汤培养基、MRS 琼脂培养基,均为北京陆桥技术股份有限公司;复原乳培养基,蒸馏水将脱脂羊乳粉配制为 11%(w/v)的复原羊乳,105 ℃灭菌 15 min.

(2)主要仪器:YX. 280D 手提式压力蒸汽灭菌锅,江阴滨江医疗器械厂;FA2004B 电子天平,上海精科天美科学仪器有限公司;LG10-2.4 型离心机,北京医用离心机厂;FJ-200 高速分散均质机,上海索映仪器设备有限公司;DH5000AB 电热恒温培养箱,天津市泰斯特仪器有限公司;DK. 98. 1 型电热恒温水浴锅,天津市泰斯特仪器有限公司;

pHs-3C 型 pH 计,上海精科仪器公司;SW-CJ-IF 无菌操作台,苏州江东精密仪器有限公司.

1.2 试验方法

1.2.1 菌种活化

将冷冻保存的干酪乳杆菌 L61 菌粉接种于已灭菌冷却的 MRS 肉汤培养基中,充分混匀后于 37 ℃恒温培养箱中培养 24 h 得到一代活化液,再取上述活化液按 5%(v/v)接种于 MRS 肉汤培养基中于 37 ℃培养 24 h 得到二代活化液,如此重复活化三代,第三代培养时间为 18 h.

将上述获得的第三代活化液按 5%接入 11%(w/v)复原脱脂羊乳培养基中,混匀后于 37 ℃恒温培养箱中培养至凝乳后置于 4 ℃冰箱备用.

1.2.2 发酵乳制备

将 11%复原脱脂羊乳于 105 ℃灭菌 15 min,待其冷却后按 5%接种量接入已活化菌种,置于 41 ℃恒温水浴发酵 16 h 后取出,得到含抗氧化肽的干酪乳杆菌发酵乳.

1.2.3 抗热保护剂筛选

在干酪乳杆菌发酵乳中加入不同保护剂并于 75 ℃恒温水浴中保温 10 min. 测定保温前后活菌数并计算存活率.

1.2.4 检测方法

(1)活菌数测定

按照 GB 4789. 35-2010,采用稀释涂布平板计数法,每一样品选取三个稀释梯度,每一梯度做三个平行实验以求得平均值.

(2)酸度测定

采用氢氧化钠滴定法^[11]. 取 5 mL 发酵液注入容量为 150 mL 的三角瓶中,加入 45 mL 蒸馏水稀释,加入 2~3 滴 1%酚酞指示剂,用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定,不断轻微摇动三角瓶,直至微红色在 30 秒内不消失为止,即为滴定终点. 将滴定时消耗的 0.1 mol/L NaOH 标准溶液的毫升数乘以 20,即为 100 mL 发酵液的滴定酸度(°T).

(3)pH 测定

室温下用 pHs-3c 测定.

(4)抗氧化性测定

发酵羊乳乳清样品制备:将发酵乳充分震荡摇匀并倒入烧杯中,测定 pH. 先用 1 mol/L 的盐酸溶液调节发酵乳 pH 至 3.4~3.6,5 000 r/min 离心 15 min,取上清液;将上清液再用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 至 8.3 后,5 000 r/min 离心 15 min,取上清液,此上清液即为用于测定抗氧化

性的待测样品溶液^[12]。

羟自由基清除率表示抗氧化性大小,采用紫外分光光度计,分别移取 2 mL 待测样品溶液、2 mL 硫酸亚铁溶液(9 mmol/L)和 2 mL 过氧化氢溶液(10 mmol/L)注入到 10 mL 的试管中充分震荡混合,37 ℃ 孵育 10 min,加入 2 mL 水杨酸溶液(9 mmol/L),混匀后 37 ℃ 孵育 30 min,于 510 nm 处测定混合溶液的吸光度,每组三个平行,求平均值。纯水做空白对照组^[13]。

清除率=(1-对照组/试验组)×100%

2 结果与讨论

2.1 Plackett- Burman 试验结果分析

选取蔗糖(X2)、脱脂乳粉(X3)、葡萄糖(X4)、海藻糖(X6)、明胶(X8)、甘油(X9)等六种常见保护剂,设计高低水平(1 和 -1)P-B 试验。各个因素水平编码如表 1 所示,P-B 试验结果如表 2 所示。其中 X2、X4、X6 及 X8 为质量分数(%),X3 为质量体积分数(g/L),X9 为体积分数(mL/L);响应值 Y1 为菌体存活率(%),Y2 为羟基自由基清除率(%),Y3 为酸度(°T),Y4 为 pH 值。不加保护剂作为对照组,存活率为 0.68%。

表 1 抗热保护剂 P-B 筛选编码表						
因子水平	X2	X3	X4	X6	X8	X9
1	15	30	10.5	15	2.25	12
-1	10	20	7	10	1.5	8

表 2 抗热保护剂 P-B 试验设计及结果													
序号	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	Y1	Y2	Y3	Y4
1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	7.59	71.59	96	4.16
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	9.76	70.65	94	4.12
3	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	10.43	70.84	88	4.00
4	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	8.22	72.47	90	4.12
5	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	6.51	70.15	92	4.02
6	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	5.03	70.90	90	4.06
7	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	4.50	69.02	90	3.98
8	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	5.27	70.59	94	4.02
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	7.53	68.34	78	4.09
10	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	8.03	72.09	88	4.01
11	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	11.61	69.77	76	4.03
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	9.82	70.71	82	4.07

随着羊乳发酵的进行,产酸增多,其 pH 值和酸度有所变化,但均在正常范围内,表明发酵性能良好。其各因子对响应值 Y1 的置信区间如图 1 所示,显著效应如图 2 所示。对响应值 Y2 的置信区间如图 3 所示,显著效应如图 4 所示。

由图 1 可知,X9 对于响应值 Y1 的影响呈正效应,即菌体存活率随着因子添加量的增加而增大;因子 X2、X3、X4 对于响应值 Y1 的影响呈现负效应,即菌体存活率随着因子添加量的增加而减小;因子 X8、X6 对响应值 Y1 几乎无影响。其中 X1、X5、X7 为虚拟项,用于消除试验中误差。

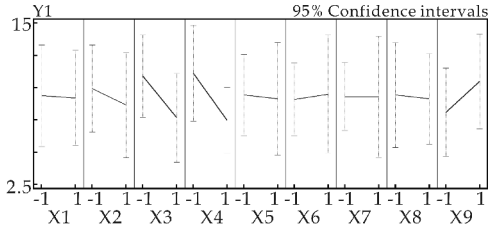


图 1 各因子对于菌体存活率的置信区间

由图 2 可以看出,因子 X3 对响应值 Y1 的影响效果最明显,并且各个因子对于菌体存活率的影响显著性效果先后顺序为:X4(葡萄糖)>X3(脱脂乳)>X9(甘油)>X2(蔗糖)>X6(海藻糖)>X8(明胶)。P-B 试验结果表明,影响菌体存活率较为突出的三个因子分别为脱脂乳、葡萄糖、甘油。

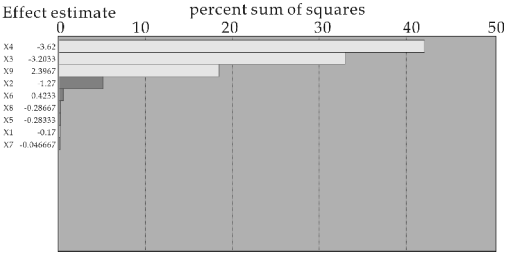


图 2 各因子对于菌体存活率的显著性效应图

由图 3 可知,因子 X2、X3、X9 对发酵羊乳抗氧化性的影响呈现正效应,即响应值 Y2 随各因子添加量的增加而增大;而其余因子 X4、X6、X8 对于抗氧化性呈现负效应关系,即抗氧化性随着因子添加量的增加而减小。其中 X1、X5、X7 为虚拟项。

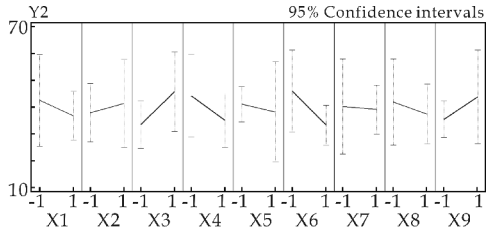


图 3 各因子对抗氧化性的置信区间

从图 4 可以看出,X6 对响应值 Y2 的影响最为显著,各因子对发酵羊乳抗氧化性的显著性依次为:X6(海藻糖)>X3(脱脂乳)>X4(葡萄糖)>X9(甘油)>X8(明胶)>X2(蔗糖)。

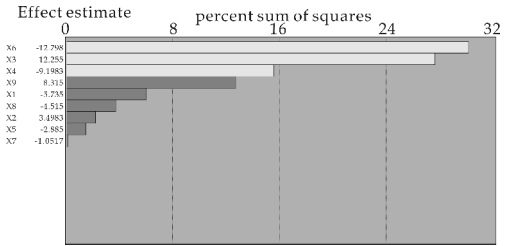


图 4 各因子对抗氧化性的显著性效应图

2.2 验证试验及结果分析

各因子对发酵羊乳抗氧化性和菌体存活率结果不完全一致,因此进行验证试验.其中,a 表示在发酵乳中添加脱脂乳、葡萄糖和海藻糖;b 表示在发酵乳中添加脱脂乳、葡萄糖和甘油.其结果如表 3 所示.

表 3 对比试验设计及结果

序号	抗氧化性/%
a	76.35
b	72.97

本研究目的主要在于研究菌体保护剂,最大可能的提高菌体存活率,为后续工厂化采用喷雾干燥法制备益生菌羊奶粉筛选抗热保护剂.同时,由表 3 可知,海藻糖与甘油对于发酵羊乳抗氧化性结果差异不是很大.因此,综合分析考虑最终选取葡萄糖、脱脂乳、甘油三个因子的爬坡试验.

2.3 爬坡试验设计及结果分析

基于上述结果确定葡萄糖、脱脂乳及甘油爬坡试验起点,选取合适的步长进行爬坡试验,确定后续响应面试验中心点.爬坡试验设计与结果如表 4 所示.

由表 4 可知,爬坡实验中,发酵羊乳 pH 值随着登高步数的增加先增后减;活菌数、存活率和抗氧化性随着登高步数的增加均呈现先增后减的趋势,当各因子添加量的取值在第二步时,菌体存活率及抗氧化性均达到最大值,即脱脂乳 18 g/L、葡萄糖 6%、甘油 13 mL/L

表 4 抗热保护剂爬坡试验设计及结果

步数	X3 /(g/L)	X4 /%	X9 /(mL/L)	存活率 /%	抗氧化 性/%	酸度 /(°T)	pH 值
1	20	7	12	8.23	71.46	97	4.20
2	18	6	13	8.46	76.14	82	4.29
3	16	5	14	7.88	75.25	86	4.22
4	14	4	15	6.78	72.08	96	4.21
5	12	3	16	5.98	70.19	100	4.15

2.4 糖、乳及甘油抗热保护剂分析

糖类保护剂生物作用目前有“水代替假说”和“玻璃态假说”两种学说^[14,15].其中“水代替假说”认为糖的羟基可以代替蛋白质极性基团的周围水分子形成氢键,达到保护菌体的作用;而“玻璃态假说”认为糖-水混合物会发生玻璃化,保护剂包围在蛋白质周围,防止蛋白质变性.脱脂乳粉之所以可以起到良好的保护效果,是因为乳清蛋白在菌体细胞外可以形成一层蛋白膜,减少菌体胞壁破损引起细胞内物质外露^[16].甘油进入菌体细胞以后,使得胞内溶质浓度增大,内外压力基本相等,从而有效的减缓了菌体因受热时细胞出现脱水的现象^[17].

范娜等^[18]研究采用响应面试验优化嗜酸乳杆菌和双歧杆菌混合菌体的抗热保护剂,结果表明,海藻糖、明胶和甘油均能够提高菌体的抗热存活率,并且三者之间存在交互作用.

3 结论

葡萄糖、脱脂乳和甘油均对干酪乳杆菌 L61 有较好的抗热保护作用,优化确定的抗热保护剂的最适添加量为脱脂乳 18 g/L、葡萄糖 6%、甘油 13 mL/L 时,抗热保护效果最佳,活菌数最高,为喷雾干燥制备高活性干酪乳杆菌奶粉提供了技术依据.

参考文献

[1] Thomas Heidebach, Petra Forst, Ulrich Kulozik. Microencapsulation of probiotic cells by means of rennet-gelation of milk proteins[J]. Food Hydrocolloids, 2009(23): 1 670-1 677.

[2] 潘亚芬, 向殿军. 酸乳的研究进展[J]. 农产品加工, 2009(7): 48-54.

[3] Naruszewicz M, Johansson M L, Zapolska Downar D. Effect of *Lactobacillus plantarum* 299v on cardiovascular disease risk factors in smokers[J]. American Journal of Clinical Nutrition, 2002, 52(6): 1 249-1 255.

[4] Miettinen M, Vuopio Varkila J, Varkila K. Production of human tumor necrosis factor alpha, interleukin-6 and interleukin-10 is induced by lactic acid bacteria[J]. Infect Immun, 1996, 64(12): 5 403-5 404.

[5] 赵 雪, 董诗竹, 孙丽萍, 等. 海带多糖清除氧自由基的活性及机理[J]. 水产学报, 2011, 35(4): 531-538.

[6] GB 2760-1996, 食品添加剂使用卫生标准[S].

[7] 王嘉榕, 腾 达, 田子罡, 等. 功能性抗氧化肽制备与机制研究进展[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(2): 371-375.

[8] 惠翌昕. 发酵羊乳产抗氧化肽乳杆菌的筛选及产肽条件优化[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.

[9] Bumsoo H, John C B. Direct cell injury associated with eutectic crystallization during freezing[J]. Cryobiology, 2004, 48(23): 8-21.

[10] Leslie S B, Israeli E, Lighthart B, et al. Trehalose and sucrose protect both membranes and proteins in intact bacteria during drying[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1995, 61(10): 3 592-3 597.

[11] 左 玉. 自由基、活性氧与疾病[J]. 粮食与油脂, 2011(9): 9-11.

[12] 程艳薇, 谭书明. 乳酸菌抗热保护剂的优化组合[J]. 中国调味品, 2010, 35(7): 55-59.

[13] 曾海英, 谭书明, 母应春, 等. 常压干燥乳酸菌粉生产菌株高温驯化及抗热保护剂筛选[J]. 贵州农业科学, 2010, 38(8): 207-209.

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0126-06

短短芽孢杆菌的鉴定及其抑菌物质的初步研究

龚国利^{1,2}, 王忠忠¹

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市微生物药物工程实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:从美国黄石国家公园土样分离到一株耐高温菌株 S1039, 经过形态、生理生化以及 16SrDNA 测序分析鉴定为短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*). 并对其产生的抑菌物质粗提物的部分性质进行了初步探究. 实验结果表明, 菌株 S1039 产生的抑菌物质粗提物具有良好的抑菌活性, 并且耐高温、耐碱性物质、对胰蛋白酶、胃蛋白酶不敏感. 能够抑制革兰氏阴性菌及阳性菌的生长, 具有工业开发前景.

关键词:鉴定; 短短芽孢杆菌 S1039; 抑菌物质

中图分类号:Q939. 92 **文献标志码:** A

Identification of *Brevibacillus brevis* strain and preliminary study on its antibacterial substance

GONG Guo-li^{1,2}, WANG Zhong-zhong¹

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021 , China; 2. Xi'an Microbiology and Pharmaceutical Engineering Laboratory, Xi'an 710021, China)

Abstract:A high temperature resistant strain S1039 was isolated from the soil samples of the Yellowstone National Park, which was identified as *Brevibacillus brevis* by morphological, physiological and biochemical and 16SrDNA sequencing. And the partial properties of the crude extract of the antimicrobial substance produced by strain S1039 were initially tested. The results showed that the bacteriostatic substance has good thermal stability and is not sensitive to pepsin, trypsin and alkaline substances. Which could inhibit the growth of Gram-negative bacteria and positive bacteria and have the prospect of industrial development.

Key words:identification; *Brevibacillus brevis* S1039; antibacterial substances

0 引言

益生芽孢杆菌是芽孢杆菌属中一类好氧或兼性厌氧, 产生抗逆性内生孢子的杆状细菌, 在自然界广泛分布于植物根际土壤, 空气及水体中. 该类菌形成的芽孢能够产生对热、电磁辐射、紫外线很

强的抗性, 因此环境适应性优良, 其中绝大多数的益生芽孢杆菌分泌的次级代谢产物具有抑制植物病原真菌及病原细菌的作用. 例如, 枯草芽孢杆菌产生的脂肽类抗生素: 伊枯草菌素(*Iturin*)、表面活性素(*Surfactin*)等对人体肠道中的致病性大肠杆菌、产毒性大肠杆菌、鼠伤寒沙门菌有较强的抑

* 收稿日期:2017-02-07

基金项目:陕西省教育厅自然科学专项科研计划项目(14JK1101); 西安市未央区科技计划项目(201309)

作者简介:龚国利(1976—), 男, 内蒙古丰镇人, 教授, 博士, 研究方向:微生物发酵

制作用^[1]. 地衣芽孢杆菌(*Bacillus lichnifarimis*)产生的杆菌肽能够有效控制金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*)、大肠埃希氏菌(*Escherichia coli*)、甲烷杆菌(*Methane bacillus*)等 G^+ 和 G^- 细菌^[2,3]. 多粘类芽孢杆菌(*Paenibacillus polymyxa*)产生的碱性多肽类抗生素多粘菌素 E 对铜绿假单胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、霍乱弧菌(*Vibrio cholerae*)等革兰氏阴性杆菌有强烈的杀菌作用^[4]. 短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*)是一种能够分泌短杆菌肽(*gramieidin*)、短杆菌酪肽(*tyrocidine*)、胞外多糖^[5]、几丁质酶^[6]以及羟苯乙酯^[7]等多种抑菌物质的微生物^[8,9], 因此在生物防治上具有广阔的应用前景.

本研究从美国黄石国家公园淤泥中分离筛选出一株高效产抗菌物质的芽孢杆菌 S1039, 经过形态、生理生化特征及 16SrDNA 序列分析方法鉴定为短短芽孢杆菌, 并对其产生的抗菌物质粗提物的部分理化性质进行了初步探究.

1 材料与方法

1.1 主要原料与仪器

1.1.1 主要原料

(1) 菌株分离土样

采集自美国黄石国家公园.

(2) 培养基

NA: 牛肉膏 0.5%, 蛋白胨 1%, 氯化钠 0.5%, 琼脂 1.5%, pH7.2; 发酵培养基: 豆饼粉 1.5%, 蛋白胨 2.0%, 氯化钙 0.20%, Twen-20 1%, pH7.2.

(3) 试剂

胰蛋白酶、胃蛋白酶、蛋白酶 K、链霉蛋白酶、DNA marker、PCR 扩增试剂盒, 上海捷瑞生物工程有限公司; 其它化学试剂均为国产分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司.

1.1.2 主要仪器

PCR 仪(PCR-9700), 西安天隆科技有限公司; 核酸电泳仪(4001P), 北京六一仪器公司; 电泳槽(BIO-RAD)、BIS910 凝胶成像系统, 北京东胜创新生物有限公司.

1.2 方法

1.2.1 菌株分离

准确称取 1 g 待分离土样, 加入到 10 mL 的无菌试管中, 再加入 9 mL 的双蒸水充分混匀, 做系列梯度稀释($10^{-1} \sim 10^{-8}$), 取稀释度为 10^{-5} 、 10^{-6} 、 10^{-7} 、 10^{-8} 的土壤悬液于 80 °C 水浴保温处理

10 min, 冷却至室温, 涂布平板(NA), 37 °C 恒温培养 48 h, 挑取单菌落至指示菌培养基(金黄色葡萄球菌及大肠杆菌)验证抑菌圈的产生, 将产抑菌圈的单菌落转接至新的 NA 中做纯化培养.

1.2.2 菌株的形态及生理生化特征测定

将菌株 S1039 接种于 NA 平板上, 于 37 °C 培养 16 h, 在光学显微镜下观察菌体的形态特征, 培养 48 h 观察菌落的颜色及外部特征. 生理生化特征型鉴定参照文献[10]及伯杰氏细菌鉴定学手册^[11].

1.2.3 菌体基因组 DNA 的提取、16SrDNA 扩增、测序及序列比对分析

(1) 基因组 DNA 提取

将活化培养 16 h 的菌体接一环于 NB 培养基中, 37 °C、220 rpm 恒温振荡培养 20 h, 用细菌基因组快速提取试剂盒(上海捷瑞)提取菌体基因组 DNA, 4 °C 保存备用.

(2) 16SrDNA 扩增

PCR 扩增 50 μ L 的反应体系: 25 μ L 2 × PCRmaster mix, 基因组 DNA(37.5 μ g/mL) 0.5 μ L, 细菌 16SrDNA 扩增通用引物 27F: (5'-AGTTT GATCMTGGCTCAG-3') 1 μ L(10 μ M), 1492R: (5'-GGTTACCTTGTTACGACTT-3') 1 μ L(10 μ M), 剩余体积用 dd H₂O 补足至 50 μ L.

PCR 反应循环条件: ①96 °C 预变性 4 min; ②94 °C 45 s, 55 °C 45 s, 72 °C 1 min, 30 个循环(变性-退火-延伸); ③72 °C 修复延伸 10 min, 使 16SrDNA 扩增完整. 取 5 μ L 的 PCR 产物进行琼脂糖(1%)凝胶电泳观察扩增效果, 并将 PCR 产物纯化(PCR 产物纯化试剂盒)送至上海生工生物工程有限公司完成测序.

(3) 16SrDNA 序列比对分析

通过在线输入测序结果至 Genbank(<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/Blast/>)进行序列同源性比较, 采用 RDP(<http://rdp.cme.msu.edu/>), MA-GA6.06 软件构建系统发育树, 确定菌株 S1039 的分类位置.

1.3 抗菌粗提物制备及其抑菌活性测定

1.3.1 抗菌粗提物的制备

将新分离的菌株 S1039 以 4%(V/V)接种量接种于 50 mL(300 mL 摇瓶)的发酵培养基中, 28 °C、180 rpm 摇瓶培养 36 h, 4 °C 下 12 000 rpm 离心 20 min, 得上清, 向无菌上清液加入固体硫酸铵粉末至终浓度 70%, 4 °C 过夜, 8 000 rpm 离心 15 min, 取 5 mL 的 25 mmol/L(pH7.0)的磷酸盐缓

冲液溶解沉淀得抗菌物质的粗提物,4℃保存备用.

1.3.2 抑菌活性测定

采用双层平板琼脂扩散法进行菌株 S1039 抗菌粗提物抑菌活性测定. 平板底层加入 15 mL 素琼脂水溶液,上层加入 25mL NA(混有金黄色葡萄球菌 CVCC1885 或大肠杆菌 BL21 (10⁸ CFU/mL),制成指示细菌培养基. 无菌牛津杯(7 mm)打孔,加入 200 μL 的抗菌粗提物,测定其抑菌活性,抑菌活性的大小用抑菌圈直径来表示,以 25 mmol/L(pH7.0)的磷酸盐缓冲液做对照,每组试验重复三次.

1.4 抗菌粗提物部分性质初步探究

1.4.1 蛋白酶对抗菌粗提物抑菌活性的影响

胰蛋白酶、胃蛋白酶、蛋白酶 K、链酶蛋白酶,分别配成 5 mg · mL⁻¹ 的酶液,取 200 μL 的抗菌粗提物与上述各蛋白酶液等量混合,4℃静置 2 h,分别取上述蛋白酶处理液 200 μL 至指示菌培养基中,37℃恒温培养 48 h,琼脂扩散法测定各蛋白酶处理液的抑菌活性,以未处理的抗菌粗提物及 25 mmol/L 的磷酸盐缓冲液做对照,每组试验重复三次.

1.4.2 不同 pH 对抗菌粗提物抑菌活性的影响

取 8 个 50 mL 的三角瓶,每个三角瓶中加入 5 mL 的抗菌粗提物,用 0.5 mol/L HCl 和 0.5 mol/L 的 NaOH 分别调 pH 至 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0,室温条件下静置 4 h,再依次将各粗提液 pH 调至 7.0,分别取不同 pH 值处理的抗菌粗提物 200 μL 至指示菌培养基中,37℃恒温培养 48 h,测定不同酸碱度处理的粗提液抑菌活性,以未处理的抗菌粗提物及 25 mmol/L 的磷酸盐缓冲液做对照,每组试验重复三次.

1.4.3 抑菌物质稳定性

取 6 支 2 mL 的离心管,每支离心管中加入 1.5 mL 的抗菌粗提物,分别置于 50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃水浴中保温处理 10 min,待冷却至室温,分别取不同温度处理的抗菌粗提物 200 μL 至指示菌培养基中,37℃恒温培养 48 h,测定不同温度处理的抗菌粗提物的抑菌活性变化,以未处理的抗菌粗提物及 25 mmol/L 的磷酸盐缓冲液做对照,每组试验重复三次.

1.4.4 抑菌阴阳性检验

将大肠杆菌 BL21(10⁸ CFU/mL),金黄色葡萄球菌 CVCC1885(10⁸ CFU/mL)等采用牛津杯琼脂打孔法分别制成指示菌平板,向孔中加入 150

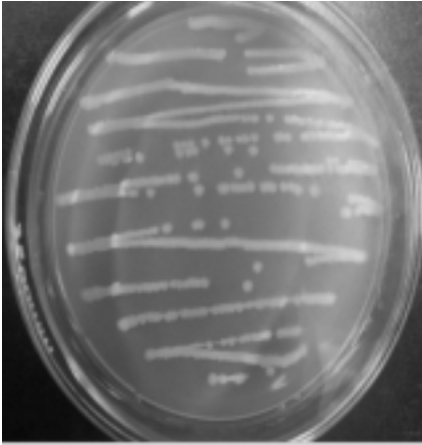
μL 的发酵离心上清液(S)及发酵原液(C),37℃恒温培养 48 h,测定菌株 S1039 发酵上清液是否能够抑制阴阳性细菌的生长,以发酵原液及水洗沉淀做对照,每组试验重复三次.

2 结果与讨论

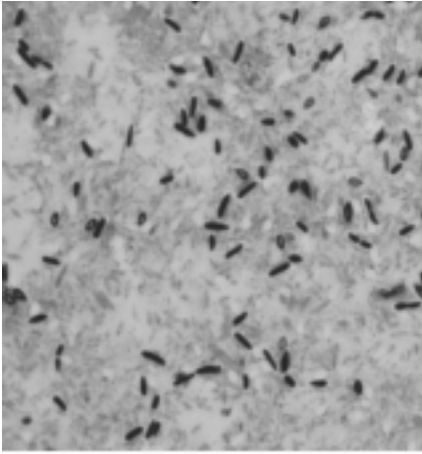
2.1 菌株 S1039 鉴定结果

2.1.1 S1039 的菌落及菌体形态特征

菌株 S1039 的菌落及菌体形态特征如图 1 所示. 由图 1 可以看出, S1039 细胞短杆状、芽孢中生、呈椭圆形、革兰氏染色阳性,菌落边缘较整齐、灰白色、表面光滑湿润、不产生可溶性色素.



(a) 菌落形态



(b) 革兰氏染色 1 000 倍油镜观察

图 1 菌株 S1039 菌落及菌体形态特征

2.1.2 16SrDNA 测序分析

16SrDNA PCR 扩增琼脂糖凝胶电泳结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 菌株 S1039 16SrDNA 扩增片段在 1.5 kb 左右,符合细菌 16SrDNA 片断大小,在凝胶成像仪紫外条件下快速切割该目的条带,薄型琼脂糖凝胶 DNA 回收试剂盒纯化回收后(上海捷瑞),送至上海生工生

物工程有限公司测 16SrDNA 序列大小为 1 478 bp, 序列信息为 CTGGCTCAGGACGAACGCTGGC GGCGTGCCTAATACATGCAAGTCGAGCGA GTCTCTTCGGAGGCTAGCGGCGGACGGGT GAGTAACACGTAGGCAACCTGCCTCTCAG ACTGGGATAACATAGGGAACTTATGCT AATACCGGATAGGTTTTTGGATCGCATG ATCCGAAAAGAAAAGATGGCTTCGGCTA TCACTGGGAGATGGGCCTGCGGCGCATTA GCTAGTTGGTGGGGTAACGGCCTACCAAG GCGACGATGCGTAGCCGACCTGAGAGGGT GACCGGCCACACTGGGACTGAGACACGGC CCAGACTCCTACGGGAGGCAGCAGTAGGG AATTTTCCACAATGGACGAAAGTCTGATG GAGCAACGCCGCGTGAACGATGAAGGTCT TCGGATTGTAAAGTTCTGTTGTTAGGGAC GAATAAGTACCGTTTCGAATAGGGCGGTAC CTTGACGGTACCTGACGAGAAAGCCACGGC TAACTACGTGCCAGCAGCCGCGGTAAATACG TAGGTGGCAAGCGTTGTCCGATTTATTGG GCGTAAAGCGCGCGCAGGCGGCTATGTAAG TCTGGTGTAAAGCCCGGGGCTCAACCCCG GTTCGCATCGGAAACTGTGTAGCTTGAGTG CAGAAGAGGAAAGCGGTATTCCACGTGTA GCGGTGAAATGCGTAGAGATGTGGAGGAA CACCAGTGGCGAAGGCGGCTTTCTGGTCTG TAACTGACGCTGAGGCGCGAAAGCGTGGG GAGCAAACAGGATTAGATACCCTGGTAGT CCACGCCGTAAACGATGAGTGCTAGGTGT TGGGGGTTTCAATACCCTCAGTGCCGCAG CTAACGCAATAAGCACTCCGCCTGGGGAG TACGCTCGCAAGAGTGAAACTCAAAGGA ATTGACGGGGGCCCCGACAAAGCGGTGGAG CATGTGGTTTAATTCTGAAGCAACGCGAAG AACCTTACCAGGTCTTGACATCCCGCTGA CCGCTCTGGAGACAGAGCTTCCCTTCGGGG CAGCGGTGACAGGTGGTGCATGGTTGTCTG TCAGCTCGTGTCTGTGAGATGTTGGGTTAA GTCCCGCAACGAGCGCAACCCTTATCTTTA GTTGCCAGCATTCAGTTGGGCACTCTAGA GAGACTGCCGTCGACAAGACGGAGGAAGG CGGGGATGACGTCAAATCATCATGCCCCCT TATGACCTGGGCTACACACGTGCTACAAT GGTGTTGTTACAACGGGATGCTACCTCGCGA GAGGACGCCAATCTCTTAAAACCAATCTC

AGTTCGGATTGTAGGCTGCAACTCGCCTA CATGAAGTCGGAATCGCTAGTAATCGCGG ATCAGCATGCCGCGGTGAATACGTTCCCG GGCCTTGTACACACCGCCCGTCACACCACG GGAGTTTGCAACACCCGAAGTCGGTGAGG TAACCGCAAGGAGCCAGCCGCCGAAGGTG GGGTAGATGACTGGGGTGAAGTCGTAACA .

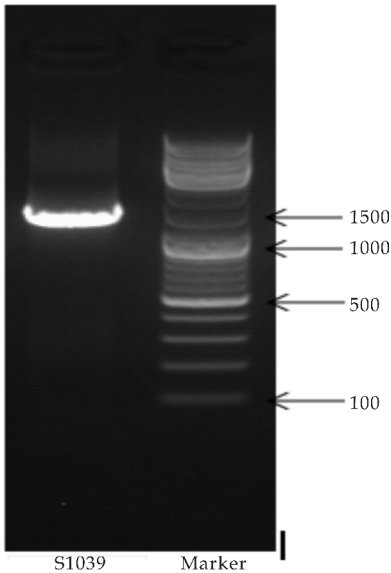


图 2 S1039 的 16SrDNA 扩增电泳图

NCBI 在线登录使用 Blastn 在 GeneBank 基因库中进行同源性搜索,通过从 Genebank 中选择与此菌株 16SrRNA 相似性最高的其它菌株的 16S rRNA 序列,采用 MAGA 6.06 构建菌株系统发育树如图 3 所示.由图 3 可以看出,S1039 与短芽孢杆菌 *Brevibacillus brevis* strsin CanS-411 (KT5 80607.1)的亲缘关系最近,且在一个分支中.由此证明,菌株 S1039 为短芽孢杆菌.

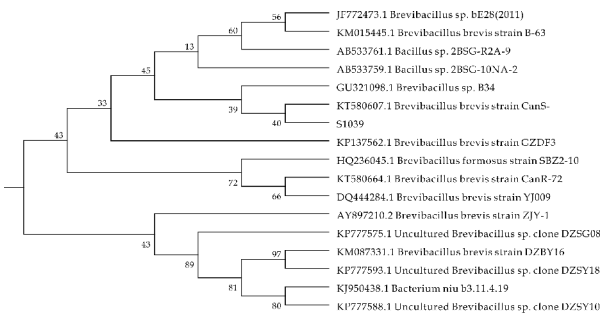


图 3 S1039 的 16SrDNA 序列系统进化发育树

2.1.3 菌株 S1039 生理生化试验结果

短芽孢杆菌 S1039 的生理生化特征性试验结果如表 1 所示.

表 1 短短芽孢杆菌 S1039 的生理生化特征

实验名称	S1039	短短芽孢杆菌
革兰氏染色	+	+
是否产芽孢	+	+
淀粉水解	—	—
明胶液化	+	+
V.P 反应	—	—
接触酶	+	+
50℃生长	—	—
厌氧生长	—	—
葡萄糖产酸	+	+
硝酸盐还原	—	V
7% NaCl	—	—

注：+表示阳性反应；—表示阴性反应；V表示阳性或阴性反应。

2.2 菌株 S1039 胞外抗菌粗提物的抑菌活性测定结果

采用双层平板琼脂扩散法测定抗菌粗提物的抑菌活性,其结果如图 4 所示.由图 4 可以看出,以金黄色葡萄球菌 CVCC1885(10⁸ CFU/mL)做指示菌,抗菌粗提物的抑菌直径为 18.6 mm,以大肠杆菌 BL21(10⁸ CFU/mL)做指示菌,抗菌粗提物的抑菌直径为 21.4 mm.说明菌株 S1039 产生的抑菌物质具有良好的抑菌活性^[12].

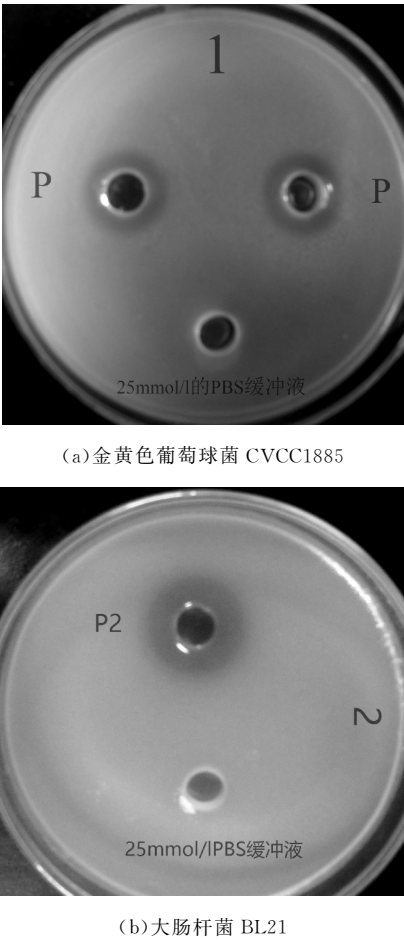


图 4 S1039 胞外抗菌粗提物抑菌活性测定

2.3 菌株 S1039 胞外抗菌粗提物的部分性质

2.3.1 蛋白酶对抗菌粗提物抑菌活性的影响

不同蛋白酶液处理后的抗菌粗提物抑菌活性测试结果如图 5 所示.由图 5 可以看出,胰蛋白酶、胃蛋白酶处理过的抗菌粗提物抑菌活性无明显下降,蛋白酶 k 及链霉蛋白酶处理过的抗菌粗提物抑菌活性明显下降,说明该抑菌物质对其敏感.

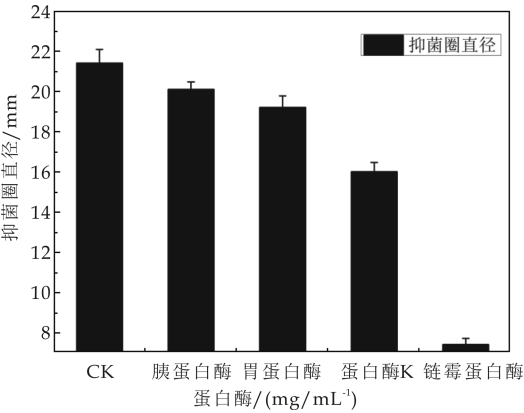


图 5 不同蛋白酶对抗菌粗提物抑菌活性影响

2.3.2 pH 对抗菌粗提物抑菌活性的影响

不同 pH 对胞外抗菌粗提物抑菌活性影响如图 6 所示.由图 6 可以看出,当 pH 在 7~8 时,抗菌物质的抑菌活性最好,抑菌圈直径为 18.76 mm,pH 低于 7 时,抑菌活性明显下降.当 pH 降为 3 时,仍有一定的抑菌活性. pH 高于 8 时,抗菌物质抑菌活性随着 pH 的增大而缓慢减小,表明该抑菌物质对碱类物质不敏感或其本身就是一类碱性物质^[13].

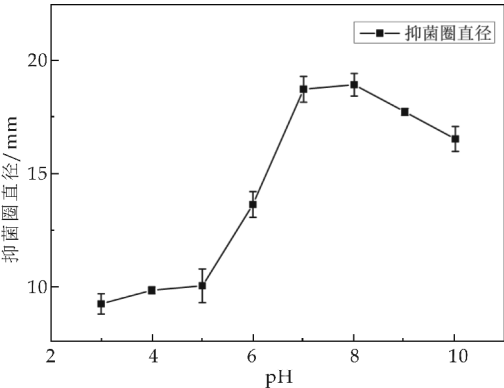


图 6 不同 pH 值对胞外抗菌粗提物抑菌活性的影响

2.3.3 温度对抗菌粗提物抑菌活性的影响

不同温度对抗菌粗提物的抑菌活性影响如图 7 所示.由图 7 可以看出,在研究的温度变量范围内,40℃恒温水浴处理的抗菌物质抑菌活性最高.随着温度的持续升高,抗菌物质的抑菌活性呈缓慢下降的趋势,在 50℃~70℃之间抑菌活性基本不

变,温度高于 70 ℃时,抑菌活性下降较明显,当温度达到 100 ℃时,抗菌物质抑菌活性下降了 31%,说明该抗菌物质具有良好的热稳定性^[12,14,15]。

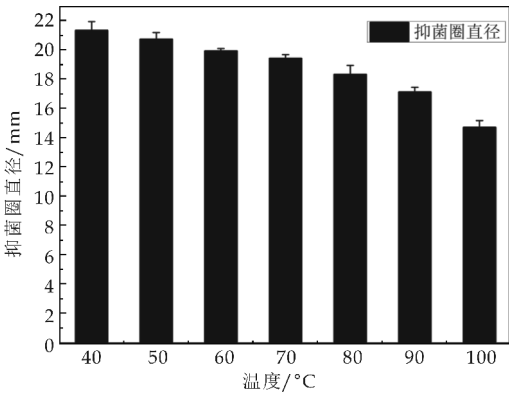
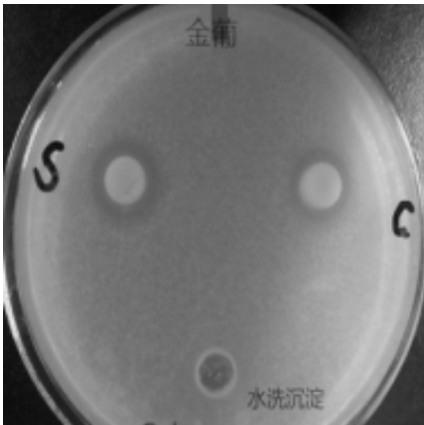


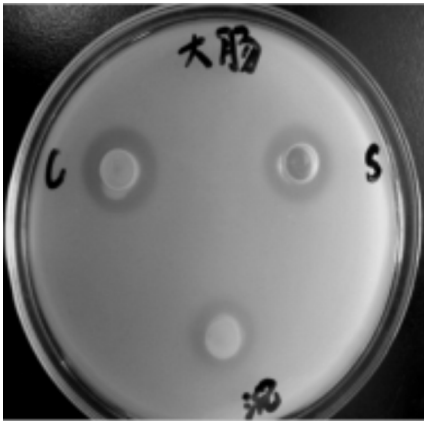
图 7 不同温度对抗菌粗提物抑菌活性的影响

2.3.4 抗菌物质抑革兰氏阳性及阴性菌检验

短短芽孢杆菌 S1039 产生的抑菌物质对革兰氏阴性菌及阳性菌抑菌性检验如图 8 所示. 由图 8 可以看出,菌株 S1039 均能够抑制大肠杆菌 BL21 (阴性菌)及金黄色葡萄球菌 CVCC1885(阳性菌)的生长,并且从抑菌圈的大小能够说明该抑菌物质对阴性菌的抗性较强于阳性菌,其是否能够抑制真菌及病原菌的生长还有待进一步试验验证。



(a)金黄色葡萄球菌 CVCC1885



(b)大肠杆菌 BL21

图 8 抗菌物质抑制革兰氏阳性及阴性菌检验

另外取出离心沉淀,超声破碎 10 min,无菌水洗涤 3 次,以无菌水洗破碎的沉淀溶液作对照,结果发现,水洗沉淀无抑菌圈产生,表明该抑菌物质分泌于胞外,而对对照组有较小的抑菌圈产生,出现这种情况的原因可能是:(1)未水洗沉淀中大量细胞含有少量的胞外分泌物;(2)发酵上清液未彻底去除。

3 结论

菌株 S1039 分离于美国黄石国家公园土壤,经形态、生理生化特征测定^[11],16SrDNA 测序在线比对分析 (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/Blast/>),鉴定 S1039 为短短芽孢杆菌(*Brevibacillus brevis*),采用 MAGA6.06 构建菌株系统发育树,确定了菌株 S1039 的进化分类位置。

短短芽孢杆菌 S1039 分泌的胞外抗菌物质对胃蛋白酶,胰蛋白酶不敏感,对蛋白酶 K 较敏感. 在 100 ℃沸水浴中持续煮沸 10 min,室温冷却验证仍有 69%的抑菌活性,表明该抗菌物质具有良好的热稳定性. 在 pH7~8 之间,该抗菌物质抑菌活性最好,抑菌直径达 18.76 mm. 此外,该抗菌物质能够抑制革兰氏阴性菌及阳性菌的生长,但其是否对真菌及其它病原菌具有抗性还有待进一步验证. 下一步将对菌株 S1039 分泌的抗菌物质有效活性成分进行提取纯化,鉴定该抗菌物质的化学结构。

参考文献

[1] 陈天游,董思国,袁佩娜,等. 1 株枯草芽孢杆菌体外拮抗 6 种肠道致病菌的研究[J]. 中国微生态学杂志, 2005, 17 (1):10-12.

[2] Radyowski M, Bartkowiak S, Winiarczyk K, et al. Differential influence of bacitracin on plant proteolytic enzyme activities[J]. Biochim Biophys Acta, 2005, 1722(1):1-5.

[3] Ming L J, Epperson J D. Metal binding and structure-activity relationship of the metalloantibiotic peptide bacitracin[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2002, 91(1): 46-58.

[4] 邢维玲,周希贵,王贺祥,等. 多粘菌素 E 高产菌株的选育[J]. 中国抗生素杂志, 2002, 27(6):326-327.

[5] 郝晓娟,刘 波,谢关林,等. 短短芽孢杆菌 JK-2 菌株抑菌物质特性的研究[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2007, 33(5):484-489.

(下转第 137 页)

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0132-06

B16 细胞与 HaCaT 细胞体外 共培养模型的建立

朱祯慧, 朱丽清, 陈金妹, 林娇芬, 潘裕添*

(闽南师范大学 菌物产业工程技术中心, 福建 漳州 363000)

摘 要:初步建立小鼠黑色素瘤细胞(B16 细胞)和人永生化角质形成细胞(HaCaT 细胞)的共培养模型,利用熊果苷和 8-甲氧补骨脂素(8-MOP)对此模型进行作用验证.使用 10%DMEM 完全培养基对 B16 细胞和 HaCaT 细胞进行培养,尝试不同的细胞接种顺序和细胞接种浓度构建共培养模型;将不同浓度的熊果苷和 8-MOP 作用到共培养模型中,通过测细胞毒性、黑色素含量和酪氨酸酶含量来验证模型的可靠性.结果表明,细胞接种顺序对共培养模型没有影响,采用 B16 细胞数量:HaCaT 细胞数量为 1:4 为最终细胞接种浓度比例;当熊果苷为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时对黑色素含量和酪氨酸酶含量达到最高抑制效果;当 8-MOP 为 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时对黑色素含量和酪氨酸酶含量达到最高促进效果,均与单独 B16 细胞实验结果趋势一致.有效构建了 B16 细胞和 HaCaT 细胞共培养模型,并且可以将该模型运用于筛选抑制/促进黑色素药物中.

关键词:B16 细胞; HaCaT 细胞; 共培养模型; 熊果苷; 8-MOP

中图分类号:Q2-3 **文献标志码:** A

Construction of the co-culture model of B16 cells and HaCaT cells in vitro

ZHU Zhen-hui, ZHU Li-qing, CHEN Jin-mei, LIN Jiao-fen, PAN Yu-tian*

(The Engineering Technological Center of Mushroom Industry, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: The co-culture model of Murine Melanoma cells (B16 cells) and human keratinocytes (HaCaT cells) was established, and the effect of the model by arbutin and 8-MOP. B16 cells and HaCaT cells were cultured in 10% DMEM medium. Different inoculation sequences of cell and inoculation concentrations of cell were used to construct co-culture model. After arbutin and 8-MOP were added to the model, the cytotoxicity, melanin content and tyrosinase activity were measured to verify the reliability of the model. The results showed that the sequences of cell inoculation had no effect on the co-culture model; B16 cells was co-culture with HaCaT cells as 1:4 ratio; the highest inhibitory effect of arbutin on the melanin content and tyrosinase activity at the concentration of 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$; the 8-MOP had the lowest inhibitory effect on melanin content and tyrosinase activity at the concentration of 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$, all of these like as the previous study of only B16 cells. The co-culture model of B16 cells and

* 收稿日期:2017-03-12

基金项目:福建省科技厅青年科技创新项目(2015J05071)

作者简介:朱祯慧(1992—),女,山西临汾人,在读硕士研究生,研究方向:天然产物

通讯作者:潘裕添(1969—),男,福建漳州人,教授,研究方向:天然产物, xmpyt@sina.com

HaCaT cells was established effectively in this study and it can be used to screen the drugs of promoting or inhibiting melanin.

Key words: B16 cells; HaCaT cells; co-culture; arbutin; 8-MOP

0 引言

人类的表皮黑素单元由黑素细胞和角质形成细胞共同作用组成,在人类的日常生活中起着重要的作用,正常情况下,一个表皮黑素单位由一个黑素细胞和周围约 36 个角质形成细胞相接触组成^[1,2]. B16 细胞是美白剂筛选重要细胞模型,但由于体外单种细胞培养仍旧不可避免的与人体细胞的生理环境有所差异^[3,4],因此,为了弥补现代单种细胞培养的局限性,B16 细胞与角质细胞共培养成为研究热点. 自 Halaban 首次成功建立黑素细胞和角质形成细胞的体外共培养模型^[5],众多建立在此模型基础上的共培养模型也相继涌现,考虑到人黑素细胞较难培养,实验成本较大^[6],因此本实验构建了小鼠黑色素瘤细胞(B16 细胞)和人永生

生化角质细胞(HaCaT 细胞)的共培养模型,并且使用熊果苷和 8-甲氧补骨脂素(8-MOP)两种完全不同作用效果的药物,通过检测细胞毒性^[7,8],黑色素含量和酪氨酸酶活性等指标验证其对所建模型的影响,实验结果对肌肤美白作用物质的筛选具有重要的科学参考和应用价值.

1 材料和方法

1.1 材料

1.1.1 细胞株

小鼠黑色素瘤细胞(B16 细胞),购自中国科学院上海细胞库.

人永生生化角质形成细胞(HaCaT 细胞),购自中国科学院上海细胞库.

1.1.2 主要试剂

DMEM (12800), 0. 25% Trypsin-EDTA (1X),购自上海鲁汶生物科技有限公司; CellTiter 96® AQueous One Solution Cell Proliferation Assay, 购自普洛麦格(北京)生物科技有限公司; 熊果苷,分析纯,购自东京化成工业株式会社; 8-甲氧补骨脂,分析纯,购自西格玛奥德里奇中国有限公司; 考马斯亮蓝 G250,分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

1.1.3 主要仪器

HF safe 生物安全柜,购自力康生物医疗科技控股有限公司; Celculture CO₂ INCUBATOR, 购

自新加坡艺思高科技(上海)有限公司; Centrifuge 5810 R, 购自艾本德中国有限公司; Infinite M 200 PRO 全波长酶标仪, 购自上海迪奥生物科技有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 细胞培养

采用 10% DMEM 完全培养基对 B16 细胞和 HaCaT 细胞进行常规培养,将培养至对数生长期的细胞分别消化,离心,重悬后细胞计数稀释至 5×10^4 个/mL^[9],按照实验要求进行接种.

1.2.2 共培养模型建立^[6]

(1)细胞接种顺序对共培养模型的影响:将相同细胞浓度的 B16 细胞和 HaCaT 细胞悬液备好,分为 A 组:先接种 5 mL B16 细胞,培养 24 h 后接种 5 mL HaCaT 细胞; B 组:先接种 5 mL HaCaT 细胞,培养 24 h 后接种 5 mL B16 细胞; C 组:先接种 2. 5 mL B16 细胞和 2. 5 mL HaCaT 细胞,培养 24 h 后依旧接种 2. 5 mL B16 细胞和 2. 5 mL HaCaT 细胞. 继续培养 24 h 后拍照观察是否有影响.

(2)细胞接种浓度对共培养模型的影响:将相同细胞浓度的 B16 细胞和 HaCaT 细胞悬液备好,分别按 B16 细胞数量: HaCaT 细胞数量为 1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4、1 : 5、1 : 10 接种培养. 拍照观察.

1.2.3 熊果苷和 8-MOP 对共培养模型的影响

(1)MTS 法检测细胞毒性^[10]:将生长状态良好的 B16 细胞消化,离心,重悬后调整细胞浓度为 5×10^4 个/mL,按照每孔 100 μ L 接种于 96 孔板中,24 h 后每孔加药 100 μ L,熊果苷浓度分别为 10 μ g/mL、50 μ g/mL、100 μ g/mL、200 μ g/mL、500 μ g/mL,以不加药组作为空白对照. 分别加药培养 24 h、48 h、72 h 后每孔加入 20 μ L MTS,37 $^{\circ}$ C 孵育 2 h 后进行酶标仪检测,酶标仪参数设定为:中速振荡 30 s,静置 10 s,检测波长 490 nm.

分别对 HaCaT 细胞和共培养细胞测细胞毒性,方法同上.

细胞相对增殖率(%) = [(细胞加药组 Abs 值 - 不加药培养基 Abs 值) / (空白对照组 Abs 值 - 培养基 Abs 值)] * 100%

(2)熊果苷和 8-MOP 对共培养细胞的黑色素含量影响^[11]:将生长状态良好的共培养细胞消化,

离心,重悬后调整细胞浓度为 30×10^4 个/mL,按照每孔 0.5 mL 接种于 24 孔板,重复接种两块板,24 h 后每孔加药 1 mL,熊果苷浓度分别为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,50 $\mu\text{g}/\text{mL}$,100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,以不加药组作为空白对照.加药培养 24 h,将一块 24 孔板的培养基吸弃,冰 PBS 洗三遍,按照每孔加入 1 mL 1mol/L NaOH 含 10% DMSO 的溶液,80 $^{\circ}\text{C}$ 加热 1 h,酶标仪 490 nm 处测试得到 B1 值;同时对另一块 24 孔板吸弃培养基后,按照每孔 0.5 mL 培养基,再加入 50 μL MTS,继续培养 2.5 h,酶标仪 490 nm 处测试得到 B2 值以作校正.对单独 B16 细胞进行相同实验操作作用作对照组.

黑色素含量=吸光度值 B1/吸光度值 B2

操作方法同上.8-MOP 浓度分别为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,20 $\mu\text{g}/\text{mL}$,以不加药组作为空白对照.对单独 B16 细胞进行相同实验操作作用作对照组.

(3)熊果苷和 8-MOP 对共培养细胞的酪氨酸酶活性影响^[12]:将生长状态良好的共培养细胞消化,离心,重悬后调整细胞浓度为 30×10^4 个/mL,培养 24 h 后加药,熊果苷浓度分别为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,50 $\mu\text{g}/\text{mL}$,100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,以不加药组作为空白对照.加药培养 24 h,旧液去除,冰 PBS 洗三遍,向细胞沉淀中加入 5 倍细胞沉淀体积的 0.05 mol/L PBS,重悬细胞,-20 $^{\circ}\text{C}$ 放置 30 min.回温,速冻速溶 5 次,4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下高速离心 9 000 rpm,15 min 两次得上清液即为所需酶液.测量时向 780 μL 100 mmol/L PBS 中加入 200 μL 5mmol/L L-DOPA,37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 10 min,然后加入 20 μL 酶液,37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 5 min,酶标仪 475 nm 处测试得到 T1 值.用考马斯亮蓝测蛋白法对酶液进行测量得到 T2 值以作校正.OD 值与酪氨酸酶活性呈正相关.对单独 B16 细胞进行相同实验操作作用作对照组.

酪氨酸酶活性=吸光度值 T1/吸光度值 T2

操作方法同上.8-MOP 浓度分别为 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$,10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,20 $\mu\text{g}/\text{mL}$,以不加药组作为空白对照.对单独 B16 细胞进行相同实验操作作用作对照组.

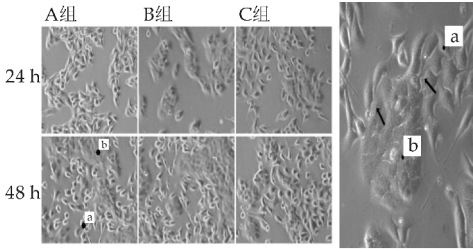
2 结果与讨论

2.1 细胞接种顺序对共培养模型的影响结果

不同细胞接种顺序对共培养模型影响的结果如图 1 所示.由图 1 可知,细胞接种顺序不同培养相同时间后,各组细胞均正常生长且细胞形态没有明显区别.培养 48 h 后,三组均可见到两种细胞接触共存贴壁生长.因此,为了后续实验的便捷,采用

直接两种细胞同时混合接种的方式进行实验.

同时,实验还可明显观察到,B16 细胞具有明显的突触,其突触伸长触及 HaCat 细胞上,B16 细胞突触是成熟黑色素小体的转运的一条高速通路,可见共培养模型对于研究 B16 和 HaCat 细胞间的黑色素的转运具备可行性.



a: B16 细胞,体积较小,形状不规则;b: HaCaT 细胞,体积较大,偏圆形;箭头: B16 细胞突触连接到 HaCaT 细胞,共同生长

图 1 不同接种顺序对细胞共培养模型影响结果(100 \times)

2.2 细胞接种浓度对共培养模型的影响结果

不同细胞接种浓度对细胞共培养模型影响的结果如图 2 所示.由图 2 可知,在相同的细胞浓度条件下,当 B16 细胞数量: HaCaT 细胞数量分别为 1: 1、1: 2、1: 3、1: 4 时,共培养细胞相互接触生长,细胞形态正常,基本没有死细胞;而当 B16 细胞数量: HaCaT 细胞数量分别为 1: 5、1: 10 时,可以看到,96 h 时共培养细胞生长状态不佳,有部分细胞已经死亡,漂浮在培养基上层.随着 HaCaT 细胞接种数量的增加,96 h 时共培养模型中的 HaCaT 细胞数量则越多,由于人类表皮黑色素单元中角质细胞数量较多于黑色细胞数量,因此,HaCaT 细胞数量越多则越接近人类的正常比例,符合实验目标.因此,选择 B16 细胞数量: HaCaT 细胞数量为 1: 4 作为后续的实验浓度比例.

2.3 熊果苷和 8-MOP 对共培养细胞模型影响结果

2.3.1 细胞毒性检测结果

由表 1 可知,随着熊果苷作用浓度和作用时间的增加,其对 B16 细胞和 HaCaT 细胞的抑制作用明显;尤其在作用时间为 72 h 时,不同浓度的熊果苷对 B16 细胞均有极显著抑制($P < 0.001$),其中当熊果苷作用浓度为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时细胞毒性达到 2 级^[13];随着熊果苷作用浓度和作用时间的增加,其对共培养细胞的抑制作用与单独培养的 B16 细胞和 HaCaT 细胞毒性趋势一致,因此可以确定共培养不改变两种细胞对熊果苷的作用效应趋势.

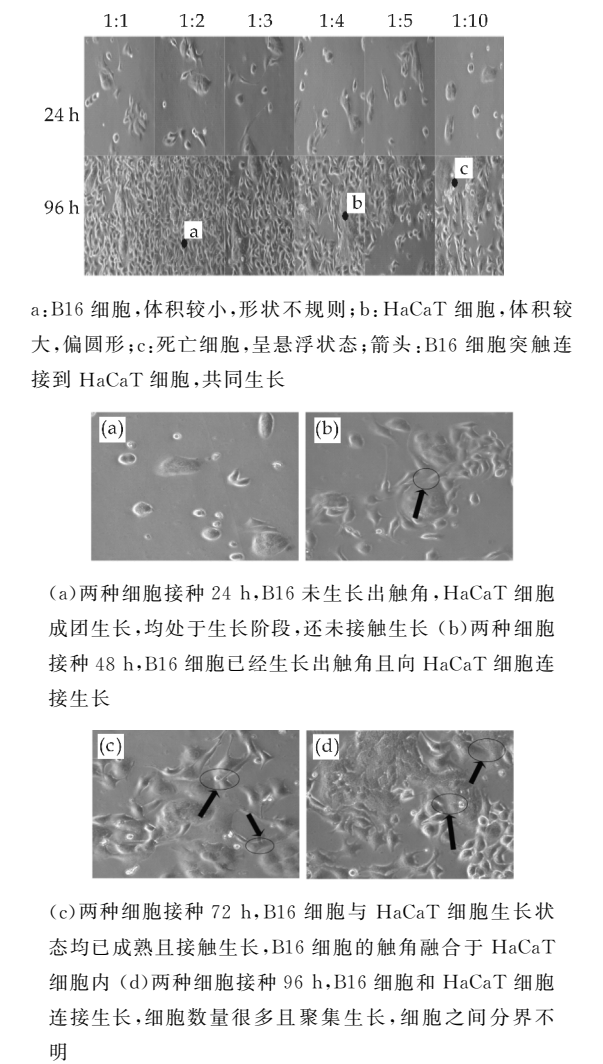


图 2 不同接种浓度对细胞共培养模型影响结果(100×)

表 1 不同浓度和作用时间的熊果苷对细胞模型增殖率影响结果

细胞模型	熊果苷浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	细胞相对增殖率 / %		
		24 h	48 h	72 h
B16 细胞	10	99.218 7 \pm 2.882 8	90.689 0 \pm 2.486 1	79.054 2 \pm 1.566 6 * *
	50	97.211 5 \pm 1.508 6	88.786 8 \pm 2.541 3	77.909 4 \pm 2.103 5 * * *
	100	95.681 3 \pm 1.170 5	88.612 9 \pm 3.492 5	72.260 1 \pm 1.877 4 * * *
	200	95.662 8 \pm 1.468 2	87.212 3 \pm 2.757 4	71.100 7 \pm 2.100 1 * * *
	500	89.036 4 \pm 1.186 6	67.053 7 \pm 0.891 2 * *	66.783 0 \pm 1.679 8 * * *
HaCaT 细胞	10	99.266 8 \pm 2.203 2	98.152 4 \pm 2.343 1	98.128 9 \pm 1.200 7
	50	99.294 2 \pm 3.823 8	97.752 8 \pm 2.147 9	87.874 6 \pm 1.438 8 * *
	100	92.701 9 \pm 3.011 3	96.135 0 \pm 2.040 3	86.330 2 \pm 2.141 9 * *
	200	88.657 3 \pm 3.397 6	89.408 9 \pm 1.994 2	78.312 1 \pm 1.499 9 * * *
	500	87.210 5 \pm 2.087 1	81.758 5 \pm 2.224 0	74.831 0 \pm 1.646 9 * * *
共培养细胞	10	99.693 2 \pm 2.169 7	92.283 8 \pm 3.107 4	89.165 1 \pm 0.980 7 * * *
	50	93.987 2 \pm 2.303 9	86.399 1 \pm 3.616 7	86.089 7 \pm 1.361 3 * * *
	100	93.937 9 \pm 3.147 2	86.187 4 \pm 2.646 3	85.727 0 \pm 1.750 6 * * *
	200	91.478 8 \pm 2.558 4	85.711 6 \pm 4.089 2 *	84.541 6 \pm 1.222 2 * * *
	500	81.880 0 \pm 3.228 3 *	75.303 3 \pm 1.625 8 *	72.043 1 \pm 1.128 1 * * *

* 表示不同浓度加药组与空白对照组之间的显著性; $P < 0.05$, $P * < 0.01$, $P * * < 0.001$.

由表 2 可知,随着 8-MOP 作用浓度的增加,在不同的时间点,8-MOP 对三种细胞模型均有抑制增殖,因此可以确定共培养不改变两种细胞对 8-MOP 的作用效应.当作用时间为 72 h 时,8-MOP 均对共培养细胞有抑制效果比 B16 细胞和 HaCaT 细胞单独作用明显显著,且除当 8-MOP 作

用浓度为 30 $\mu\text{g/mL}$ 外均具有浓度依赖性.

表 2 不同浓度和作用时间的 8-MOP 对细胞模型增殖率影响结果

细胞模型	8-MOP 浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	细胞相对增殖率 / %		
		24 h	48 h	72 h
B16 细胞	2	93.170 2 \pm 1.990 2	96.650 1 \pm 1.196 2	97.344 9 \pm 1.078 7
	5	95.788 7 \pm 2.390 7	95.280 3 \pm 1.739 0	97.752 5 \pm 1.106 9
	10	95.681 1 \pm 5.123 3	92.564 4 \pm 0.793 6 *	97.591 6 \pm 0.991 0
	20	91.996 6 \pm 4.085 5	91.076 1 \pm 1.036 8 *	95.390 3 \pm 1.578 7
	30	90.456 5 \pm 5.864 7	89.665 7 \pm 1.991 7 *	91.907 2 \pm 0.891 2 * *
HaCaT 细胞	2	94.482 9 \pm 0.634 6	95.828 2 \pm 0.739 0	94.147 1 \pm 1.028 3 *
	5	97.035 0 \pm 0.753 9	95.819 0 \pm 1.448 3	97.063 9 \pm 0.553 2
	10	94.264 8 \pm 0.940 9	98.600 7 \pm 1.852 3	95.659 2 \pm 0.602 3 *
	20	92.282 7 \pm 1.184 0	96.549 1 \pm 1.170 3	95.038 0 \pm 0.743 3 *
	30	89.684 2 \pm 0.439 5 *	95.787 4 \pm 1.152 2	91.902 3 \pm 0.885 4 * *
共培养细胞	2	95.589 8 \pm 1.237 5	96.302 0 \pm 0.457 3	94.846 4 \pm 1.135 0 * *
	5	96.480 3 \pm 0.687 6	95.614 2 \pm 2.277 9	95.294 2 \pm 0.910 5 * *
	10	95.961 4 \pm 1.540 3	95.497 2 \pm 1.344 2	93.983 4 \pm 0.651 9 * * *
	20	94.588 8 \pm 0.772 5	93.644 9 \pm 2.625 6	93.112 7 \pm 0.980 6 * * *
	30	86.242 8 \pm 1.980 0 * *	89.568 9 \pm 0.770 5 * *	86.215 6 \pm 0.954 8 * * *

2.3.2 熊果苷和 8-MOP 对培养细胞的黑色素含量影响结果

不同浓度的熊果苷对共培养细胞的黑色素含量影响结果如图 3 所示.由图 3 可知,随着熊果苷作用浓度的增加,共培养细胞的黑色素含量逐渐减少,当加药组与空白组对比时,在熊果苷作用浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ 时,对共培养细胞已经有了显著的抑制黑色素生成效果($P < 0.01$).与相同浓度的熊果苷对单独 B16 细胞作用趋势一致,说明共培养细胞模型适合对熊果苷之类的美白剂进行筛选.

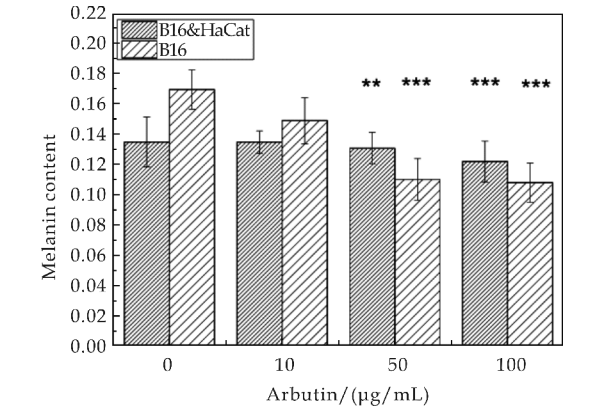


图 3 不同浓度的熊果苷对共培养细胞的黑色素含量影响结果

不同浓度的 8-MOP 对共培养细胞的黑色素含量影响结果如图 4 所示.由图 4 可知,随着 8-MOP 作用浓度的增加,共培养细胞的黑色素含量逐渐增加,当加药组与空白组对比时,加药组的共培养细胞均有显著的促黑效果($P < 0.001$).说明共培养细胞模型可以对 8-MOP 之类的促黑药进行筛选.

2.3.3 熊果苷和 8-MOP 对培养细胞的酪氨酸酶活性影响结果

不同浓度的熊果苷对共培养细胞的酪氨酸酶活性影响结果如图 5 所示.由图 5 可知,随着熊果苷浓度的增加,其对共培养细胞的酪氨酸酶活性抑制作用越明显,并具有浓度依赖性.在熊果苷作用浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 时,其对酪氨酸酶活性抑制的

作用最为显著($P<0.001$). 与相同浓度的熊果苷对单独 B16 细胞作用趋势一致且变化更明显,说明共培养细胞模型可以对熊果苷之类的阳性药进行筛选.

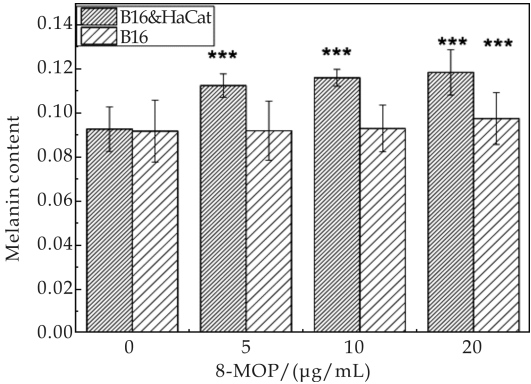


图 4 不同浓度的 8-MOP 对共培养细胞的黑色素含量影响结果

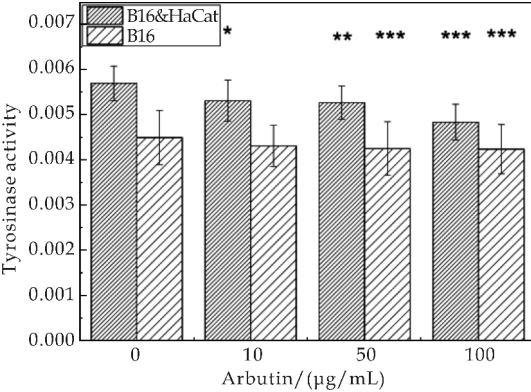


图 5 不同浓度的熊果苷对共培养细胞的酪氨酸酶活性影响结果

不同浓度的 8-MOP 对共培养细胞的酪氨酸酶活性影响结果如图 6 所示. 由图 6 可知,随着 8-MOP 浓度的增加,其对共培养细胞的酪氨酸酶活性促进作用越明显,尤其在 8-MOP 作用浓度为 20 $\mu\text{g/mL}$ 时,其对酶活性促进的作用最为显著($P<0.001$). 说明共培养细胞模型可以对 8-MOP 之类的促黑药进行筛选.

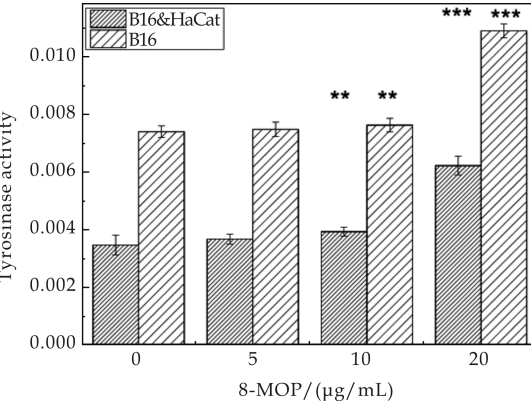


图 6 不同浓度的 8-MOP 对共培养细胞的酪氨酸酶活性影响结果

3 结论

细胞共培养模型是科学研究的需要,通过建立细胞共培养模型,不仅可以直接观察细胞之间的相互作用,而且从最大程度上模拟人体正常的生理状态,从而弥补了单种细胞培养不相似人体细胞结构的遗憾^[14]. 本实验采用两种细胞直接接触培养的方法^[15],考虑到人体黑色素细胞较难培养,为节约实验成本,因此选择了鼠源黑色素瘤细胞与人源角质细胞进行共培养,通过对两种细胞接种顺序和细胞接种浓度的不同,首先构建最符合人体要求的共培养模型,实验得到两种细胞的接种顺序对共培养模型的构建并没有影响,细胞的生长状态均良好;在细胞接种浓度探索实验中发现当 B16 细胞与 HaCaT 细胞数目比为 1 : 4 时,共培养模型可以在维持正常生长的状态下尽量达到研究的合理要求. 然后运用熊果苷和 8-MOP 对细胞共培养模型与单种细胞培养进行作用效果比较,验证共培养模型筛选药物的结果与单种细胞筛选药物的结果是否一致^[16-17],发现其结果与单独 B16 细胞作用趋势一致. 因此,本实验建立的共培养模型可以作为更有效的仿真方法来对肌肤美白或者促黑素药物进行筛选.

参考文献

[1] 马慧军,赵 广. 皮肤色素沉着发生机制的研究进展[J]. 中国美容医学杂志,2006,15(9):1 090-1 092.

[2] Yoon T J, Hearing V J. Co-culture of mouse epidermal cells for studies of pigmentation[J]. Pigment Cell Research,2003,16(2):159-163.

[3] 王天晔,王兴焱,陈巧云,等. 细胞共培养技术在美白药物研究中的应用及前景[J]. 中国美容医学杂志,2010,19(9):1 401-1 403.

[4] 吴新星,姜兴涛,余汉谋,等. 细胞培养技术在美白功效评价中的应用[J]. 日用化学品科学,2015,38(11):39-41.

[5] Halaban R, Langdon R, Birchall N, et al. Basic fibroblast growth factor from human keratinocytes is a natural mitogen for melanocytes[J]. Journal of Cell Biology,1988,107(4):1 611-1 619.

[6] 解士海. 人表皮黑色素细胞一角角质形成细胞共培养及 11 种化合物对黑素沉着的影响研究[D]. 北京:中国协和医科大学,2006.

[7] Arung E T, Yoshikawa K, Shimizu K, et al. The effect of chlorophorin and its derivative on melanin biosynthesis [J]. Holzforschung,2005,59(5):514-518.

[8] Costantino V V, Lobosgonzalez L, Ibañez J, et al. Dehydroleucodine inhibits tumor growth in a preclinical melanoma model by inducing cell cycle arrest, senescence and apoptosis[J]. Cancer Letters,2016,372(1):10-23.

[9] 陈易彬,徐 锦,王 敏,等. 黑木耳甲醇提取物抑制黑色素的研究[J]. 食品工业科技,2015(21):111-114.

[10] Cory A H, Owen T C, Barltrop J A, et al. Use of an aque-

ous soluble tetrazolium/formazan assay for cell growth assays in culture[J]. Cancer Communications, 1991, 3(7):207-210.

[11] 郭殷锐,李沁莹,张广唱,等. 马鞭草经皮透过液对 B16 黑色素瘤细胞的作用[J]. 中药新药与临床药理, 2016, 27(1):19-22.

[12] 黄海潮,郑公铭,王如意,等. 柯里拉京对 B16 细胞增殖及酪氨酸酶活性的抑制作用[J]. 日用化学工业, 2016, 46(1):44-47.

[13] 王 昕,施熾平,朱雪涛,等. 医用聚酯类材料的细胞毒性试验[J]. 生物医学工程研究, 2003, 22(2):39-40.

[14] 罗 云,孙桂波,秦 蒙,等. 细胞共培养技术在医药研究

中的应用[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(22):3 345-3 349.

[15] 李 拉,陈文庆,朱敬先,等. 直接接触共培养技术在体外探索细胞间相互作用的应用研究[J]. 中国运动医学杂志, 2013, 32(4):337-342.

[16] 刘邦民,张 涓,陶春蓉,等. 验方祛斑汤对 A375 人黑色素瘤细胞黑色素合成的影响[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(1):209-210.

[17] 雷铁池,朱文元,夏明玉,等. 8-甲氧补骨脂素对小鼠黑色素瘤细胞黑色素生成的调节及相关信号转导研究[J]. 中华皮肤科杂志, 1999, 32(2):115-118.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 125 页)

[14] Zeng W C,Zhang Z,Gao H,et al. Characterization of antioxidant polysaccharides from auricularia auricular using microwave-assisted extraction[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(2):694-700.

[15] Chauhan K.,U. Trivedi,K. C. Patel. Statistical screening of medium components by Plackett-Burman design for lactic acid production by *Lactobacillus* sp. KCP01 using date juice[J]. Bioresource Technol, 2007, 98 (32): 98-103.

[16] 成妮妮. 嗜酸乳杆菌抗热保护剂的研究[J]. 食品研究与开发, 2003, 24(6):51-53.

[17] 潘旭琳,张丽萍,张青雯,等. 乳酸菌奶粉保护剂的研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2005, 17(4):79-82.

[18] 范 娜,陈雪峰. 益生菌抗热保护剂的研究[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(4):94-97.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 131 页)

[6] Li S,Zhao Z A,Li M,et al. Purification and characterization of a novel chitinase from *Bacillus brevis*[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2011, 38(4):557-563.

[7] Jianmei C,Bo L,Zheng C,et al. Identification of ethylparaben as the antimicrobial substance produced by *Brevibacillus brevis* FJAT-08 09-GLX[J]. Microbiological Research, 2015, 172:48-56.

[8] 车建美. 短短芽孢杆菌 (*Brevibacillus brevis*) 对龙眼保鲜机理的研究[D]. 福建: 福建农林大学, 2011.

[9] 薛东红. 短短芽孢杆菌 XDH 的鉴定及其抗菌物质的分离、纯化与部分性质研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2006.

[10] 江 滢,王 和. 微生物学实验教程(案例版)[M]. 北京: 科学出版社, 2011.

[11] R. E. 布坎南, N. E. 吉本斯. 伯杰细菌鉴定手册[M]. 8

版. 北京: 科学出版社, 1984.

[12] Guo Y,Yu Z,Xie J,et al. Identification of a new *Bacillus* licheniformis, strain producing a bacteriocin-like substance[J]. Journal of Microbiology, 2012, 50(3):452-458.

[13] 申吉泓. 抗菌肽作用机制研究现状[J]. 国际肿瘤学杂志, 2003, 30(5):347-350.

[14] Motta A S,Lorenzini D M,Brandelli A. Purification and partial characterization of an antimicrobial peptide produced by a novel *Bacillus* sp. isolated from the Amazon Basin[J]. Current Microbiology, 2007, 54(4):282-286.

[15] 尉建格. 高效广谱抗菌肽产生菌的筛选及发酵条件的研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2009.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0138-04

猫儿屎内生真菌 DL06 次生代谢产物 及抑菌活性的研究

杨秀芳, 龙园园, 许 倩, 马养民*

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

摘 要:从猫儿屎内生真菌产黄青霉 DL06 发酵物中分离出 15 个化合物,通过波谱数据、理化性质鉴定化合物结构. 在原分离鉴定的基础上又分离鉴定出了 7 个化合物,分别为 2-乙酰基-4(3H)-喹唑啉酮(9)、烟酸(10)、meleagrins(11)、赤藓醇(12)、富马酰-L-丙氨酸(13)、胡萝卜苷(14)、甘露醇(15). 并对分离出的 7 个化合物的抑菌活性进行测试,结果表明:化合物 9、10、11、13 对测试菌有不同程度的抑制作用.

关键词:猫儿屎; 内生真菌; 代谢产物; 化学成分; 抑菌活性

中图分类号:TQ041+.7 **文献标志码:**A

Study on antimicrobial activity and the secondary metabolites of endophytic fungi DL06 from *Decaisnea fargesii*

YANG Xiu-fang, LONG Yuan-yuan, XU Qian, MA Yang-min*

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

Abstract:Fourteen known compounds had been isolated from the *Aspergillus. niger* DL06 of *Decaisnea fargesii*. Their structures were identified by spectra and physicochemical properties analysis. Seven compounds were obtained and identified as 2-acetyl-4(3H)-quinazolinone (9), nicotinic acid (10), meleagrins (11), erythritol (12), fumaryl-L-alanine (13), daucosterol (14) and mannitol (14). The antimicrobial activity test of these 7 compounds' showed that Compounds 9, 10, 11 and 13 had good antibacterial activities against most of test bacteria.

Key words:*Decaisnea fargesii*; endophytic fungi; metabolites; chemical constituents; antimicrobial activity

0 引言

猫儿屎 (*Decaisnea fargesii*), 系木通科 (*Lardiya balaeae*), 属落叶灌木^[1]. 主要分布于安徽、湖北、甘肃、浙江、湖南及西南等省区, 陕西秦巴山区也具有极为丰富的猫儿屎野生资源^[2]. 其根和果可药用, 具有清热解毒功效, 可用于治疗肺癆咳嗽, 风湿痹痛^[3].

目前, 对猫儿屎的研究仅限孔杰^[4]从猫儿屎植物的茎中分离并鉴定了 10 个皂苷化合物. 而对猫

* 收稿日期:2017-03-08

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JZ003)

作者简介:杨秀芳(1963—), 女, 陕西铜川人, 教授, 研究方向:天然产物加工

通讯作者:马养民(1963—), 男, 陕西乾县人, 教授, 博士, 研究方向:天然有机化合物, mayangmin@sust.edu.cn

儿屎内生真菌的研究仅限于本课题组,王鹏飞等^[5]从秦巴山区猫儿屎的根、茎、叶中分离到内生真菌 91 株,通过形态学鉴定这 91 株内生真菌分属于 6 目 7 科 15 属,通过活性测试,得到 4 株强活性菌种 DS37、DS58、DL06 和 DL14. 张影珍等^[6]、杨秀芳等^[7]从 DS58 中共分离并鉴定了 14 个化合物,同时对其生物活性进行报道。

本研究以 DL06 为目标菌株,对 DL06 菌株进行 ITS 序列测定,最终将 DL06 菌株鉴定为产黄青霉(*Penicillium chrysogenum*),Genbank 登录号为 KP690795^[8]. 并对猫儿屎内生真菌 DL06 的次生代谢产物化学成分进行了系统的研究,共分离得到 15 个化合物,其中 8 个化合物已由许倩等在参考文献^[8]中进行报道. 本文则对后续分离得到的 7 个化合物结构进行了鉴定,并对其生物活性进行了测试。

1 材料与方法

1.1 菌株

菌株 DL06 自秦巴山区猫儿屎植物的叶分离得到,以 PDA 斜面培养基纯化培养后 4 °C 保存至实验室(课题组). 4 株细菌:金黄色葡萄球菌,乳链球菌,大肠杆菌,绿脓杆菌,10 株植物病原真菌:苹果树腐烂病菌,油菜菌核病菌,葡萄炭疽病菌,小麦赤霉病菌,白菜黑斑病菌,番茄灰霉病菌,辣椒疫霉病菌,芍药炭疽病菌,玉米大斑病菌,烟草赤星病菌保存于实验室。

1.2 仪器、培养基

1.2.1 主要仪器

DH5000B 电热恒温培养箱(天津市泰斯特仪器有限公司);ZHJH-C11098 型超净工作台(上海智城分析仪器制造有限公司);YX-280B 手提式压力蒸汽灭菌锅(上海三申医疗器械有限公司);XSP-C240COIC 双目光显微镜(重庆光电仪器有限公司);ZF5 手提式紫外分析仪(上海嘉鹏科技有限公司);HZQ-Q 全温振荡器(金坛市瑞华仪器厂);Bruker avance III-400MHz 超导核磁共振仪(瑞士布鲁克公司);Bruker-maXis-4GUHR-TOF HRESI-MS(德国布鲁克公司);EV311 型旋转薄膜蒸发仪(北京莱伯特科仪器有限公司);HF2000 型酶标仪(北京华安麦科生物技术有限公司);3590costar96 孔酶标板(美国 Corning Costar 公司)。

1.2.2 培养基

(1)牛肉膏蛋白胨液体培养基:牛肉膏 5 g,蛋白胨 10 g,NaCl 5 g,去离子水 1 000 mL,121 °C 高

温灭菌 25 min.

(2)马铃薯葡萄糖液体培养基(PDA):马铃薯浸出液 200 g,葡萄糖 20 g,去离子水 1 000 mL,121 °C 高温灭菌 25 min.

1.3 次生代谢产物的分离和纯化

将风干的固体发酵物用乙酸乙酯萃取 6 次,减压浓缩得 150 g. 经硅胶柱分离,以石油醚:乙酸乙酯梯度洗脱,得到 9 个组分(Fr. 1-Fr. 9),从 Fr. 3 得到化合物 9(8 mg)、Fr. 7 中得到化合物 10(17 mg)、从 Fr9 得到化合物 11(15 mg)、12(150 mg)、从 Fr. 6 得到化合物 13(31 mg)、从 Fr. 8 得到化合物 14(70 mg),从甲醇相得到化合物 15(231 mg)。

1.4 代谢产物结构鉴定

所有化合物经¹H-NMR、¹³C-NMR 和 ESI-MS 解析,结合文献,确定其结构。

1.5 抗菌活性测定

对猫儿屎内生真菌 DL06 次生代谢产物分离得到的 7 个化合物的抑菌活性进行测试. 分别选取金黄色葡萄球菌,乳链球菌,大肠杆菌,绿脓杆菌,10 株植物病原真菌:苹果树腐烂病菌,油菜菌核病菌,葡萄炭疽病菌,小麦赤霉病菌,白菜黑斑病菌,番茄灰霉病菌,辣椒疫霉病菌,芍药炭疽病菌,玉米大斑病菌,烟草赤星病菌作为测试菌,采用最小抑菌浓度法对各化合物的抑菌活性进行测试,具体操作方法见参考文献^[9]。

2 结果与讨论

2.1 菌株 DL06 代谢产物

从菌株 DL06 固体发酵物中共分离得到 15 个化合物,其中化合物 1~8 的结构解析已作报道,见参考文献^[8],下面就另外 7 个化合物结构解析如下。

化合物 9:淡黄色晶体(甲醇),mp. 185 °C ~ 187 °C. HRESI-MS: m/z, 211. 047 0 [M+Na]⁺, 表明化合物分子量为 188. 058 6,推测分子式为 C₁₀H₈N₂O₂, 不饱和度为 8. ¹H-NMR(400 MHz, DMSO) δ(ppm): 12. 30(1H, br s, -NH-), 8. 21(1H, d, J = 7. 76 Hz, 10-H), 7. 92(1H, m, 8-H), 7. 87(1H, m, 7-H), 7. 66(1H, t, J = 7. 4, 14. 8 Hz, 9-H), 2. 64(3H, s, 2, -H); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO) δ(ppm): 193. 95(1, -CO-), 160. 82(4-CO-), 147. 36(C-6), 147. 18(C-2), 134. 75(C-8) 128. 84(C-9), 128. 47(C-7), 126. 13(C-10) 123. 14(C-5), 24. 74(C-2,), 结合 DEPT-135 和 HSQC 并与文献^[10,11]对比,确定化合物 9 为 2-乙酰基-4(3H)-喹唑啉酮,结构式如图 1 所示。

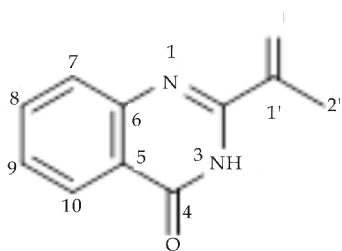


图 1 化合物 9 的结构

化合物 10: 淡黄色粉末(甲醇), mp. 232 °C ~ 234 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 9.06(1H, s, 2-H), 8.78(1H, d, *J* = 3.92 Hz, 6-H), 8.28(1H, d, *J* = 7.76 Hz, 4-H), 7.56(1H, dd, *J* = 4.8 Hz, 7.3 Hz, 5-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 166.3 (-COOH), 153.22 (C-6), 150.08 (C-2), 137.03 (C-4), 123.88 (C-5), 126.54 (C-3), 根据文献[12], 结合 DEPT-135, 确定化合物 10 为烟酸, 结构式如图 2 所示。

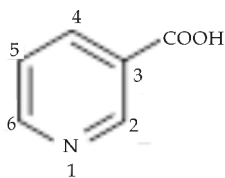


图 2 化合物 10 的结构

化合物 11: 红色粉末(甲醇), 生物碱显色剂显色为黄色, mp. 251 °C ~ 252 °C. HRESI-MS: *m/z*, [M+H]⁺ = 434.183, [M+Na]⁺ = 456.165 6, 推测分子式为 C₂₃H₂₃N₅O₄. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 9.94(1H, br s, 17-NH), 9.57(1H, br s, 14-NH), 8.14(1H, s, 15-H), 7.78(1H, s, 20-H), 7.53(1H, d, *J* = 7.68 Hz, 4-H), 7.48(1H, br s, 18-H), 7.25(1H, t, *J* = 7.66 Hz, 6-H), 7.04(1H, t, *J* = 7.58 Hz, 5-H), 6.97(1H, d, *J* = 7.76 Hz, 7-H), 5.94(1H, br s, 22-H), 5.28(1H, s, 8-H), 4.94(2H, m, 23-H), 3.62(3H, s, 1-OCH₃), 1.16(6H, m, 24-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 164.78 (13-CO-), 158.60 (10-CO-), 146.01 (C-7a), 142.89 (C-9), 142.46 (C-22), 137.19 (C-20), 130.91 (C-18), 128.15 (C-6), 125.57 (C-16, C-3a), 124.67 (C-4), 123.96 (C-12), 123.37 (C-5), 111.52 (C-7), 112.95 (C-23), 109.39 (C-8), 107.70 (C-15), 101.12 (C-2), 64.67 (1-OCH₃), 52.20 (C-3), 41.70 (C-21), 26.23 (C-24), 结合 DEPT-135、HMBC、¹H-¹H COSY, 化合物 11 的理化性质和核磁数据与文献[13, 14]中 meleagrin 基本吻合, 故确定化合物 11 为 meleagrin, 结构式如图 3 所示。

grin, 结构式如图 3 所示。

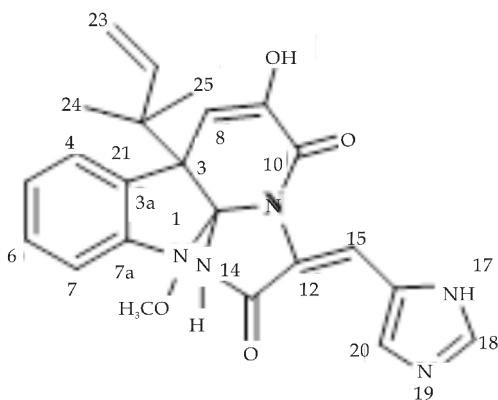


图 3 化合物 11 的结构

化合物 12: 无色晶体(甲醇), mp. 122 °C ~ 124 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 4.44(2H, s, 1, 4-OH), 4.32(2H, s, 2, 3-OH), 3.54(2H, m, 2, 3-H), 3.37(4H, m, 2, 3-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 72.51 (C-2, 3), 63.28 (C-1, 4), 结合核磁数据与文献[15]对比, 确定化合物 12 为赤藓醇, 其结构式如图 4 所示。

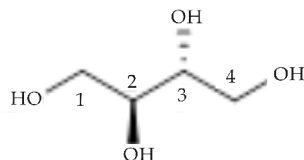


图 4 化合物 12 的结构

化合物 13: 白色粉末(甲醇), mp. 226 °C ~ 228 °C. HRESI-MS: *m/z*, [M+Na]⁺ = 210.037 3, 推测分子式为 C₇H₉NO₅. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 12.81(2H, br s, -COOH), 8.85(1H, d, *J* = 7.2 Hz, -NH-), 7.01(1H, d, *J* = 15.5 Hz, 3-H), 6.55(1H, d, *J* = 15.5 Hz, 1-COOH), 4.29(1H, m, CH-), 1.32(3H, d, *J* = 7.3 Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 173.67 (-COOH), 166.35 (1-COOH), 162.75 (C-4), 136.43 (C-3), 130.04 (C-2), 47.87 (-CH-), 17.03 (-CH₃). 结合 DEPT-135、HSQC、HMBC, 并与文献[16]对比, 确定化合物 13 为富马酰-L-丙氨酸, 其结构式如图 5 所示。

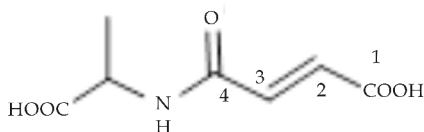


图 5 化合物 13 的结构

化合物 14:白色粉末,微溶于甲醇,mp. 291 ℃ ~ 293 ℃. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 5. 34 (1H, s, 6-H), 4. 46 (1H, t, *J* = 5. 7 Hz, 3-H), 4. 22 (1H, d, *J* = 7. 8 Hz, 1,-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 140. 40 (C-5), 121. 09 (C-6), 100. 73 (C-1,), 76. 87 (C-3,), 76. 72 (C-3), 76. 66 (C-5,), 73. 41 (C-2,), 70. 08 (C-4,), 61. 04 (C-6,), 56. 10 (C-14), 55. 37 (C-17), 49. 54 (C-9), 45. 09 (C-24), 40. 50 (C-4), 41. 78 (C-13, C-16), 38. 25 (C-1), 36. 75 (C-23), 36. 14 (C-20), 35. 38 (C-22), 33. 29 (C-7), 31. 35 (C-8), 29. 19 (C-2), 28. 67 (C-25), 27. 68 (C-12), 25. 44 (C-10), 23. 77 (C-15), 22. 54 (C-28), 20. 51 (C-11) 19. 61 (C-27), 19. 01 (C-19), 18. 87 (C-21), 18. 53 (C-26), 11. 70 (C-29), 11. 59 (C-18). 结合 DEPT-135、HSQC 解析及核磁数据与文献[17,18]对比,故确定化合物 14 为胡萝卜苷,结构式如图 6 所示.

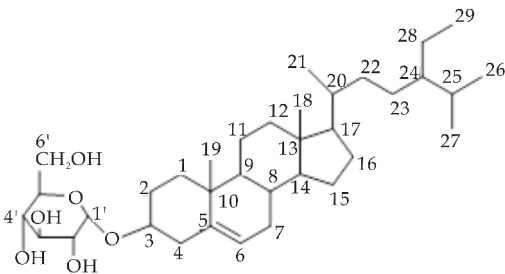


图 6 化合物 14 的结构

化合物 15:白色晶体(甲醇),mp. 163 ℃ ~ 165 ℃. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ (ppm): 4. 41 (2H, d, *J* = 5. 5 Hz, 2,5-OH), 4. 32 (2H, t, *J* = 5. 7 Hz, 1,6-OH), 4. 14 (2H, d, *J* = 7. 1 Hz, 3,4-OH), 3. 64 (2H, m, 2,5-H), 3. 54 (2H, t, *J* = 7. 6 Hz, 3,4-H), 3. 46 (4H, m, 1,6-H); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO) δ (ppm): 71. 3 (C-3,4), 69. 7 (C-2,5), 63. 8 (C-1,6). 与文献[19]中的核磁数据对比,确定化合物 15 为甘露醇,结构如图 7 所示.

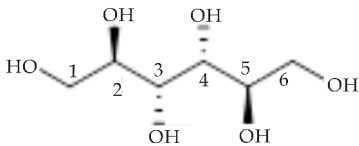


图 7 化合物 15 的结构

2.2 化合物抑菌活性

从菌株 DL06 发酵产物后续分离得到的 7 个化合物抑菌活性测试结果如表 1、表 2 所示.

由表 1 可知,化合物 9、10、11、13 对细菌有不同程度的抑制作用,其中化合物 9 对大肠杆菌表现

出较好的抑制作用,化合物 10、11、13 对革兰氏阳性菌具有较好的抑制作用.

由表 2 可知,在抑制植物病原真菌测试结果中发现:化合物 9、10、11、13 对真菌表现出不同程度的抑菌活性. 其中化合物 11 对真菌均具有很强的抑制作用,其抑菌效果基本与阳性对照相当,化合物 9、13 对大部分真菌表现出较好的抑菌活性.

表 1 化合物对细菌抑菌活性测试结果

化合物	最小抑菌浓度 MIC/(μg/mL)			
	革兰氏阳性菌		革兰氏阴性菌	
	金黄色葡萄球菌	乳链球菌	大肠杆菌	绿脓杆菌
9	125	125	31. 3	125
10	62. 5	62. 5	250	125
11	31. 25	62. 5	125	125
12	>500	>500	>500	>500
13	62. 5	62. 5	250	125
14	>500	>500	>500	>500
15	>500	>500	>500	>500
硫酸链霉素	3. 91	3. 91	—	—
青霉素钠	—	—	7. 81	7. 81

注:“—”表示未设置.

表 2 化合物对植物病原菌的抑菌活性测试结果

化合物	最小抑菌浓度 MIC/(μg/mL)									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
9	62. 5	31. 3	31. 3	62. 5	62. 5	62. 5	62. 5	125	62. 5	125
10	250	125	125	125	250	125	125	250	125	125
11	62. 5	31. 3	62. 5	62. 5	62. 5	62. 5	62. 5	62. 5	62. 5	62. 5
12	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
13	62. 5	62. 5	125	125	62. 5	62. 5	125	62. 5	62. 5	62. 5
14	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
15	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500	>500
多菌灵	62. 5	31. 3	62. 5	31. 3	62. 5	31. 3	62. 5	62. 5	62. 5	31. 3

注:植物病原真菌:A-苹果树腐烂病菌,B-油菜菌核病菌,C-葡萄炭疽病菌,D-小麦赤霉病菌,E-白菜黑斑病菌,F-番茄灰霉病菌,G-辣椒炭疽病菌,H-芍药炭疽病菌,I-玉米大斑病菌,J-烟草赤星病菌.

3 结论

(1) 对猫儿屎内生真菌 DL06 发酵产物分离得到的 15 个化合物按结构分类,其主要包含甾体类(1,14)、异香豆素类(2)、酮类(3)、醌类(4)、生物碱类(9,10,11,13)、有机酸类(5,6,8)等化合物,由此可知猫儿屎内生真菌 DL06 次生代谢产物的化学成分种类丰富.

(2) 抑菌活性显示菌株 DL06 能产生具有广谱抑菌作用的化合物,也可产生具有选择性抑菌作用的化合物.

参考文献

[1] 应俊生,陈德昭. 中国植物志[M]. 北京:科学出版社, 2001.

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0142-05

板栗真空爆壳工艺的有限元分析

杨立军, 张 佳, 王 哲, 闫程程, 施 兰,
代文豪, 李宁宁, 王 蕊

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:板栗破壳取仁技术是影响板栗深加工工艺中的首要和重要环节. 为此, 根据板栗的几何外形和尺寸, 运用 ADINA 软件建立了简化的半球形板栗有限元分析模型, 对板栗在真空爆壳工艺中的温度场及湿度场分布进行了模拟, 并对其产生的应力分布进行了分析. 模拟与实验结果表明: 运用该模型模拟分析板栗真空爆壳工艺过程具有可行性. 板栗真空爆壳过程中, 温度由弧顶向壳底边缘和壳底中心逐渐递减分布, 湿度分布恰好与温度分布相反. 应力主要沿壳底边缘分别向弧顶和壳底中心递减分布, 壳底边缘是最大应力处. 湿应力相对温度应力大得多, 且持续时间长, 是造成真空爆壳的主要因素.

关键词:板栗; 真空爆壳; 应力; 有限元

中图分类号:TS255.6 **文献标志码:**A

The finite element analysis on vacuum shell-exploding process of Chinese chestnut

YANG Li-jun, ZHANG Jia, WANG Zhe, YAN Cheng-cheng,
SHI Lan, DAI Wen-hao, LI Ning-ning, WANG Rui

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

Abstract: Breaking the shell of Chinese chestnut and taking out of the kernel is the first and most important part of the deep processing technology of chestnut. Therefore, according to the geometry of chestnut, a simplified hemispherical chestnut finite element analysis model is created by using ADINA software. Temperature field and humidity field distribution of Chinese chestnut in vacuum exploding process was simulated, and the stress brought by temperature and humidity was also analyzed. The simulation and experimental results show that it is feasible to use the model to simulate the process of chestnut vacuum explosion. In the process of chestnut vacuum explosion, the temperature is gradually decreased from the top of the arc to the bottom edge of shell and the center of the bottom surface shell. The humidity distribution is just opposite to the temperature distribution. The stress is mainly distributed along the bottom edge of the shell and gradually decreased to the top of the arc and the center of the bottom surface shell, and the bottom edge of the shell is the maximum stress position.

The humidity stress is much larger than the temperature stress, and its duration is long, which is the main factor to cause the vacuum explosion of Chinese chestnut.

Key words: Chinese chestnut; vacuum exploding; stress; finite element

0 引言

板栗作为一种家喻户晓的干果,一直广受人们的喜爱。板栗不仅具有及其丰富的营养价值而且养生和药用价值也极高,其组织成分中含有大量淀粉,还含有蛋白质、脂肪、B 族维生素等多种营养素,被人们称为“干果之王”^[1]。但是板栗的脱壳是其深加工的首道工序和技术难题,严重制约着板栗深加工技术的发展。目前国内栗脱壳常用的方法有:手工法、火烧法、化学法、机械法等^[2]。但是手工法效率低且不卫生,而其余的三种方法则极容易对栗仁的完整性及品质产生不利的影响。为此,提出了一种全新的板栗破壳技术,利用真空低温干燥原理,在保证栗仁生鲜前提下,实现板栗真空爆壳。

现在有限元分析的方法在坚果力学特性分析的研究应用领域中已十分广泛,为破壳工艺的优化和破壳设备的设计提供了理论依据。但是目前对坚果破壳的有限元分析方法大都集中于机械的方法,即对坚果外壳施加一定的集中力载荷,得到最佳的施力方向和方式^[3-6]。本文基于真空低温干燥的方法采用有限元分析软件模拟板栗的破壳状态,获得了板栗的温度场、湿度场和相应的应力分布等情况,从而为板栗真空爆壳工艺的优化和真空式板栗爆壳设备的设计提供数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

市售半球形状大小一致,总重量相近的无损伤的板栗。通过取样获得半球形板栗平均几何尺寸:直径为 19.6 mm,板栗外壳平均壁厚为 0.5 mm。板栗外壳的干基含水率 38.3%。新鲜的板栗外壳、红衣和栗仁是紧密连接在一起的,但是通常由于板栗经过一段时间的储藏或干燥,会导致栗仁和栗壳之间出现一定的间隙。

1.2 仪器与设备

采用自制真空爆壳装置,该装置主要由 2x-30A 型旋片式真空泵、DZ-1BC 真空干燥箱、C-0.6 储气罐组成。所用的仪器主要包括 TF307 表、BS-224 型电子天平、HTC-1 温湿度计。

1.3 真空爆壳设备的工作原理

当真空干燥箱内温度达到实验要求温度时,用托盘将板栗放入真空干燥箱内,并开启真空系统抽

真空,使得真空干燥箱内达到要求的真空度,受热的板栗外壳先失去大量的水并被真空泵抽除,使得栗皮韧性和强度降低,脆性大大增加,由于真空度的引入使得壳外压力较低,壳内部相对处于较高压力状态。并由于栗仁的水分汽化后无法从壳外逸出,使壳内的压力进一步升高,达到一定数值时,就会使外壳和内皮爆裂。一定爆壳时间后,关闭储压罐,对真空干燥箱进行破空处理,打开干燥箱即可取出爆开的板栗。

1.4 实验方法

将获得的大小一致,重量相近的半球形板栗均匀地铺放在真空干燥箱的上下两层托盘上,并在最佳的工艺条件下,温度设定为 75 ℃,真空度为 -0.09 MPa 连续加热 120 分钟^[7,8]。为了测量板栗在真空爆壳过程中湿度的变化,每 10 分钟分别从第一层和第二层托盘上取出两颗板栗,并将取出的板栗分为栗皮和栗仁两部分,测量栗壳质量,经计算即可获得板栗壳在不同时刻的湿度值。

2 板栗真空爆壳有限元模型的建立及有限元模拟

2.1 板栗真空爆壳模型

通常由于收购的板栗经过一段时间的储藏或真空爆壳时在极短的时间内栗仁的收缩会导致栗仁和栗壳之间出现一定的间隙。从而使栗仁与栗壳之间隔离不产生相互接触作用,况且破壳主要发生在板栗的表面外壳,因此本文仅针对板栗外壳建立其有限元分析模型,如图 1 所示,分别为板栗壳的实体模型和网格划分模型。根据板栗外壳曲面形状的特点,把果壳的单元类型选为分析壳最有效的 4 节点的壳体单元^[9]。

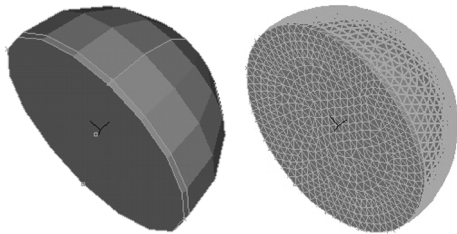


图 1 板栗壳物理实体模型及网格划分模型

2.2 板栗真空爆壳时温度场分布模拟

利用 ADINA 的热分析功能,对板栗加热时的瞬态温度场进行模拟,研究瞬态温度场的分布情况,并将 ADINA-T 温度映像文件导入 ADINA-Structure 中,即可得到温度应力场分布^[10]。

2.2.1 板栗温度场分析的基本假设

- (1) 板栗内部连续;
- (2) 板栗各部分均为各向同性均质体;
- (3) 干燥开始时板栗的应力为零, 而且在干燥过程中不受外力作用(即表面力为零).

2.2.2 板栗温度场分析数学模型的建立

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a[\partial^2 T / \partial x^2 + \partial^2 T / \partial y^2 + \partial^2 T / \partial z^2] \quad (1)$$

式(1)中: a 为板栗的热扩散系数, m^2/s ; t 为时间, s ; T 为板栗内某处的温度, K .

假设板栗加热的过程中, 板栗的传热过程满足傅里叶定律(Fourier's law of heat conduction), 即在导热过程中, 单位时间内通过给定截面的导热热量, 正比于垂直该截面方向上的温度变化率和截面积, 而热量传递的方向则与温度升高的方向相反. 傅里叶导热定律用热流密度 q 表示时有下列形式^[11]:

$$q = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} \quad (2)$$

式(2)中: $\frac{\partial t}{\partial x}$ 为物体沿 x 方向的温度变化率; q 为沿 x 方向传递的热流密度.

由于温度的变化引起板栗外壳的膨胀或收缩, 导致板栗外壳的应变成为热应变. 如果取板栗外壳的线膨胀系数为 α , 取板栗内任一微元长度 L_0 , 则在该处产生的热变形量为:

$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T \quad (3)$$

则热应变为:

$$\epsilon_T = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T}{L_0} = \alpha \cdot \Delta T \quad (4)$$

式(4)中: ΔT 表示温差($^{\circ}\text{C}$).

传热方程:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \cdot \Delta T) \quad (5)$$

采用第三类边界条件:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} = h(t_w - t_f) \quad (6)$$

式(5)~(6)中: ρ 为绝干板栗的密度, kg/m^3 ; C 为板栗的比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$; T 为板栗的温度, $^{\circ}\text{C}$; λ 为板栗的导热率, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$.

初始条件:

$$T = T_0 \quad (7)$$

式(7)中: T_0 为木材初始温度, 这里为 30°C .

边界条件:

$$T_{surf} = T_a \quad (8)$$

式(8)中: T_{surf} 为板栗表面温度; T_a 为周围环境的温度.

因为导热和板栗形状有关, 板栗壳模型为一半球壁加一平面, 根据资料《干燥原理及其应用》得知

球壁较平壁更容易导热, 且栗壳有一定厚度, 所以存在温度不均匀现象, 进而导致板栗壳内各点膨胀情况不同, 由此产生了热应力. 还可以进一步分析得出, 在球壁与平壁结合热应力最大^[12].

2.3 板栗真空爆壳时湿度场分布模拟

Luikov 在假定湿度迁移与热量传递相类似以及毛细管传输与温度和湿度梯度成比例的前提下, 建立了一组描述毛细管多孔材料介质中传热传质的耦合偏微分方程. 该方法被普遍认为是一种比较合理且符合实际的数学表达, 称为 Luikov 模型. 本文将应用该模型来对板栗中的湿度传递进行描述.

2.3.1 板栗湿度场分析的基本假设

- (1) 板栗中的初始温度和湿度分布均匀;
- (2) 板栗的材料均匀, 无木节、裂纹等缺陷;
- (3) 板栗在温度和湿度变化过程中无降解;
- (4) 板栗内热量和质量的传递分别满足傅立叶方程和 Fick 第二定律;
- (5) 板栗内的水分通过其表面的质量流与周围空气进行交换, 木材的温度边界与环境温度一致;
- (6) 板栗中的热量和质量移动的动力分别为温度梯度和含水率梯度.

2.3.2 板栗湿度场分析数学模型的建立

通过以上假设, Luikov 传热传质模型的控制方程可表达为如下形式:

传质方程:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \nabla \cdot (D_m \cdot \Delta M) \quad (9)$$

边界条件:

$$D_m \frac{\partial M}{\partial n} = h_m (M_e - M_s) \quad (10)$$

式(10)中: M 为板栗的含水率; D_m 为板栗的质扩散系数, m^2/s ; T 为时间, h .

初始条件:

$$M = M_0 \quad (11)$$

为木材初始的含水率, 这里为 38.3% .

边界条件:

$$\frac{q_n}{\rho} = S_m (M_a - M_{surf}) \quad (12)$$

式(12)中: M_{surf} 为板栗表面含水率; M_a 为周围空气的相对湿度; q_n 为流过板栗表面的质量流量; S_m 为板栗表面质发散系数.

湿度应力是由于板栗表面的水分蒸发不均匀, 产生了水分梯度, 进而产生湿度应变为:

$$\epsilon_M = \beta \cdot \Delta M \quad (13)$$

式(13)中: ΔM 为含水量的差值(干基); β 为板栗外壳线性湿度膨胀系数.

2.3.3 温度场和湿度场相似原理

温度应力场和湿度应力场存在相似性,其来源于共同的线膨胀形式,从上面的表达式可以看出,因此用温度场中的温度增量 ΔT 代替湿度场中的湿度增量 ΔM ,温度线膨胀系数 α 代替湿度线膨胀系数 β ,则可以将湿度应力场问题转换成温度应力场的问题,因此可以利用温度应力场来计算湿度应力场^[13-15].

3 结果与讨论

3.1 湿度变化模拟与实验结果的比较

图 2 为板栗真空爆壳湿度变化模拟与实验结果的比较.从图 2 可以看出,在板栗真空爆壳开始阶段栗壳的湿度值下降较快,大约 1 h 后下降放慢,曲线斜率明显下降,曲线趋于平缓.栗壳真空爆壳湿度值与试验变化曲线基本一致,吻合较好,其最大相对误差约为 3.4%,这表明所建的模型具有可行性.

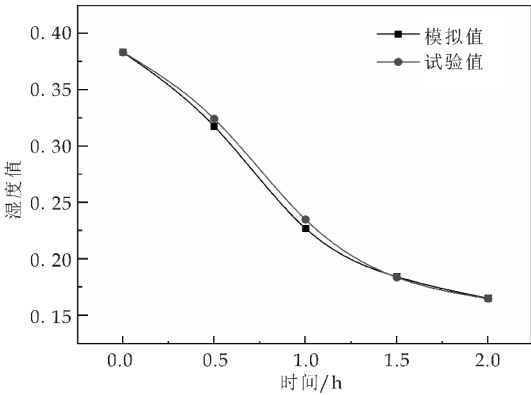


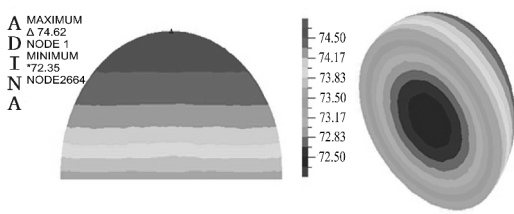
图 2 湿度值模拟与实验结果的比较

3.2 温度分布结果分析

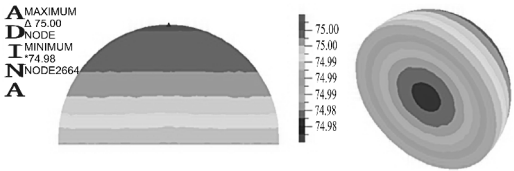
从图 3 可以发现,温度由弧顶向壳边缘和壳底中心逐渐递减,弧顶温度最高,最小的部位在壳底中心.由不同时间的云图可以看出随着时间的推移,高温区域由弧顶向底边缘扩大,而低温度的壳底中心范围也在收缩,符合干燥的一般过程,即板栗弧顶较底面平壁更容易受热,因此弧顶温度升高较快,然后逐渐向壳边缘和壳底中心传递热量.由于板栗外壳比较薄,只有 0.5 mm 左右,在对板栗进行预热时,10 min 左右板栗的温度就能和周围环境介质的温度接近,温度分布达到了一个动态平衡.

3.3 湿度分布结果分析

从图 4 可以发现,湿度分布与温度分布正好相反,湿度由壳底中心向壳边缘和弧顶逐渐递减,弧顶湿度最低.这主要是因为板栗内水分扩散与热量传递正好相反,热量由外向内导入,而水分由内向外扩散.由不同时间的云图可以看出随着时间的推移



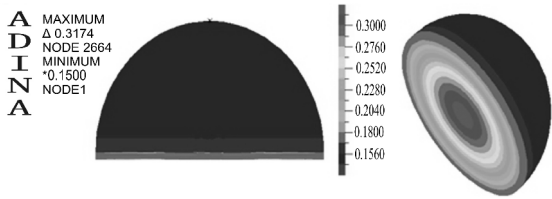
(a)4 min 时刻温度分布



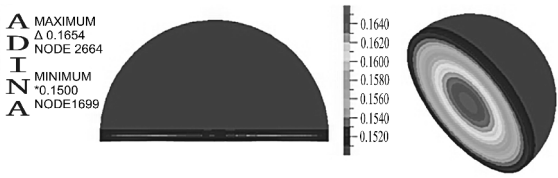
(b)10 min 时刻温度分布

图 3 不同时刻温度分布模拟结果

移,低湿度区域由弧顶向底边缘扩大,而高湿度的壳底中心范围也在收缩,符合干燥的一般过程.



(a)0.5 h 时刻湿度分布



(b)2 h 时刻湿度分布

图 4 不同时刻湿度分布模拟结果

3.4 应力分布结果分析

图 5 是板栗真空爆壳 4 min 时模拟得到栗壳的温度应力云图.从图 5 可以看出,温度应力主要沿壳底边缘分别向弧顶和壳底中心递减分布,壳底边缘出现最大温度应力.图 6 是板栗真空爆壳 2 h 时栗壳湿度应力云图,与温度应力分布相似,板栗在真空爆壳过程中湿度应力也遵循着同样的分布规律.这表明板栗真空爆壳时栗壳边缘是最先破裂的位置,这一规律与实验观察到的结果是一致的.

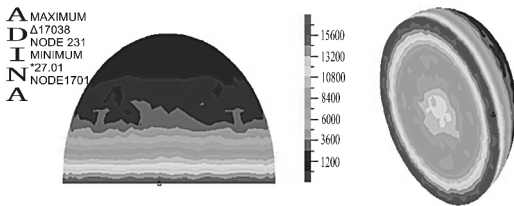


图 5 4 min 时刻温度应力分布

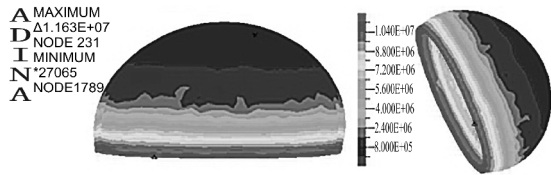
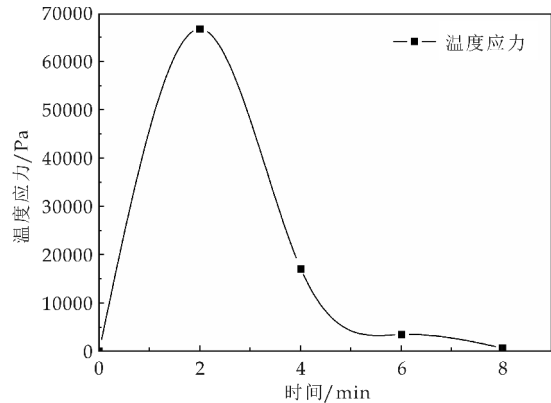


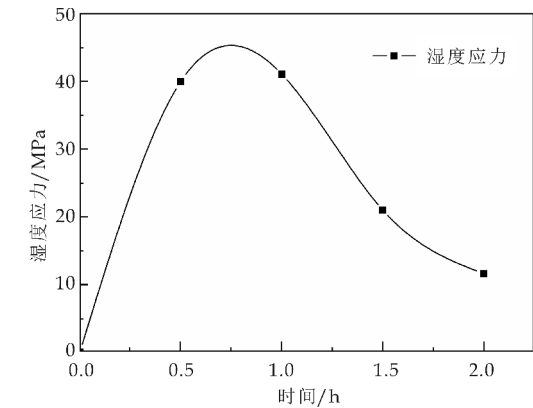
图 6 2 h 时刻湿度应力分布

3.5 应力变化曲线

从图 7 的应力变化曲线可发现,板栗加热时温度应力和湿度应力都是先增加后减少,但是它们的最大值不同,且达到最大值时,所用的时间不同.温度应力在前 2 min 内逐渐增加,在后 6 min 内逐渐递减至一个较小的值.因此温度应力在板栗爆壳的整个过程中持续时间是很短的,大约在 2 min 左右达到最大值 0.67 MPa.湿度应力在前 1 h 逐渐增加,在后 1 h 内逐渐减少至 11.63 MPa.因此湿度应力在板栗爆壳的整个过程中持续时间较长,大约在 1 min 达到最大值 41 MPa.湿度应力要比温度应力大的多,而且持续时间要长的多,所以板栗真空爆壳时,湿度应力贡献巨大,温度应力可忽略不计.



(a)不同时刻板栗温度应力变化曲线



(b)不同时刻板栗湿度应力变化曲线

图 7 应力变化曲线

4 结论

本文用有限元分析软件 ADINA 建立了板栗的有限元模型,对板栗真空爆壳过程进行了有限元模拟.模拟得到的板栗湿度变化与实验结果基本一致,说明所建的模型是有效可行的.真空爆壳过程中,板栗的温度分布呈弧顶大,然后向壳边缘和壳底中心逐渐递减;湿度分布与温度分布正好相反,壳底中心湿度最大,然后向壳边缘和弧顶逐渐递减.应力的分布趋势为壳底边缘最大,分别向弧顶和壳底中心递减.温度应力极小且持续时间很短,相比较而言,湿度应力远大于温度应力且持续时间长,大约在 1 h 左右达到最大值.因此,湿度应力是导致真空爆壳的主要因素.

参考文献

[1] 高海生,常学东,蔡金星,等.我国板栗加工产业的现状与发展趋势[J].中国食品学报,2006,6(1):429-436.

[2] 袁越锦,徐英英,党新安,等.板栗脱壳技术与破壳机理研究现状及发展趋势[J].食品工业科技,2008,29(10):301-304.

[3] 张荣荣.板栗揉搓式破壳机理的试验研究及有限元分析[D].武汉:华中农业大学,2007.

[4] 周 军,史建新.气爆式核桃破壳有限元力学分析[J].农机化研究,2014(12):65-69.

[5] 谢丽娟,宗 力.莲子受力有限元分析[J].农业机械学报,2006,37(6):95-96.

[6] 王灵军,全燕鸣,邓文君,等.银杏脱壳的有限元受力分析[J].农业工程学报,2003,19(6):59-60.

[7] 杨立军,曹 峥,曾秋敏,等.板栗真空爆壳工艺及热力学过程分析[J].食品科技,2012,37(2):108-110.

[8] 杨立军,党新安,曾秋敏,等.板栗真空爆壳工艺条件的优化[J].食品与机械,2011,27(4):160-162.

[9] 张荣荣,李小昱,王 为,等.基于有限元方法的板栗破壳力学特性分析[J].农业工程学报,2008,24(9):84-87.

[10] 岳 戈,陈 权.ADINA 应用基础与实例详解[M].北京:人民交通出版社,2008:324-332.

[11] 张德翔,文怀兴,党新安.真空设备的热工过程及其控制[M].西安:陕西科学技术出版社,1997:243-247.

[12] 基伊 RB.干燥原理及其应用[M].王士潘.上海:上海科学技术文献出版社,1986:457-462.

[13] 曹崇文,贾灿纯.谷粒内部传热传质及筒仓内谷物温度场的研究[D].北京:北京农业工程大学,1995.

[14] 朱 杰,沈胜强.多孔介质内的相变传热传质过程研究[D].大连:大连理工大学,2006.

[15] 朱 帅,党新安,杨立军.板栗真空爆壳工艺的研究与热力学分析[J].真空科学与技术学报,2014,34(11):1 275-1 277.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)04-0147-06

基于视觉的小型冲压件识别定位研究

卢 军, 秦豆豆, 罗 昊

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:结合机器视觉的优越实时性,对双半圆头小型冲压件的识别与定位进行了研究. 相机标定遵循张正友标定法,利用 Visual studio2012 的开发平台和 OpenCV 函数库实现. 通过视觉系统采集图像,分析对比各类灰度和平滑的预处理方法的效果,确定双边滤波和闭开运算的方法. 基于轮廓查找和旋转卡壳算法提取特征参数,基于几何参数的识别算法识别工件类型,由最小面积和最小外接矩得到中心坐标和角度. 实验结果表明,小片识别率为 100%,外壳、重叠或侧立的工件识别率为 97%. 该研究识别准确率高,定位精确,自动化和柔性化程度较高,满足装配作业的实际工程要求.

关键词:机器视觉; 相机标定; 图像处理; 识别与定位

中图分类号:TP242.2

文献标志码:A

Research on recognition and location of small stamping parts based on machine vision

LU Jun, QIN Dou-dou, LUO Hao

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

Abstract: Combining with superior real-time of machine vision, the recognition and location of small semi-circular stamping parts are studied. Camera calibration follows Zhang Zhengyou calibration method, using development platform of Visual studio 2012 and OpenCV function library to achieve. Acquiring images through the visual system, and comparing various types of gray and smooth pre-processing methods to determine the effect of bilateral filtering and open and close operation. Extracting feature parameters based on contour search and rotating block algorithm, identifying types based on geometric parameters, and the center coordinates and angles are obtained by minimum area and minimum circumscribed torque. The experiment shows that recognition rate of the small slice is 100%, and recognition rate of the shell and overlap or side is 97%. The study identifies a high degree of accuracy, positioning accuracy, high automation and flexibility to meet the practical assembly requirements.

Key words: machine vision; camera calibration; image processing; identification and location

* 收稿日期:2017-04-09

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2016GY-049)

作者简介:卢 军(1961—),男,陕西咸阳人,教授,博士,研究方向:智能机器人技术、机器视觉与数字图像处理

0 引言

工业生产逐渐向柔性自动化方向发展,工业机器人更多应用于冲压流水线的抓取作业中.工件识别的正误和定位的精度将直接影响抓取的准确度,机器视觉因其具有非接触、定位柔性最好、采样周期短、信息量大、成本低、稳定性好、精度高、智能化、抗电磁辐射干扰能力强等优势,已被广泛应用^[1].

由于流水线作业环境复杂多变、工件工艺信息和位姿改变等偶然因素的影响,人工示教再现和离线编程将无法自适应实际生产.基于机器视觉的优越实时性,将其用于工件的识别定位中,对实现工业自动化和智能化具有重要的现实意义和研究价值.基于以上事实,本文以一种小型冲压件为对象,研究了其特征识别和定位.具体的检测过程为^[2]:视觉系统由图像的采集、处理和分析、输出反馈组成,该系统对流水线作业的冲压件进行监测.首先搭建视觉平台采集图像;其次对图像进行点运算、滤波、形态学等预处理;最后通过综合边缘检测、分割、特征提取检测等相关算法寻找出适合该工件的识别定位最佳的一套算法,并输出特征参数,如图 1 所示.

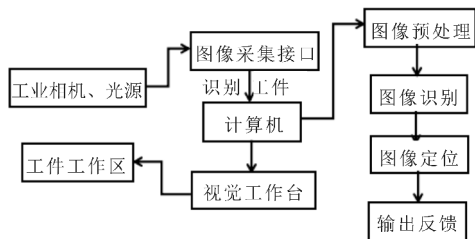


图 1 计算机视觉检测过程

1 搭建视觉平台

1.1 视觉系统操作平台

本文所搭建的视觉系统操作平台如图 2 所示.该系统由相机、光源、图像采集、计算机四大模块组成.

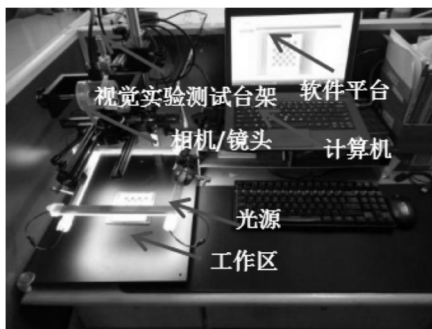


图 2 视觉系统操作平台

视觉系统中的相机采用德国巴斯勒 Basler 工业相机 acA4600-10uc,采样最高频率可达 60 Hz,水平/垂直分辨率为 4 608 像素×3 288 像素,水平/垂直像素尺寸为 1.4 μm×1.4 μm,帧速率为 10 fps,像素位深为 12 bits.光学镜头采用焦距为 12 mm 的定焦镜头,主要提供正上方打光的大角度光照,图像采集选择 USB3.0 接口的计算机方式.通过专用智能-机器视觉实验测试台架,支撑适应实验室的可操作环境,利用微调滑台,固定不同的相机光源,可更好的实现相机和光源平移和旋转,达到调整工作距离的功能.

1.2 相机标定原理

在机器视觉领域,图像采集存在的内部结构失衡、相机光学组件加工和装配误差等问题,使相机标定成为保证视觉系统精确性的先决条件.标定技术是从二维图像信息中提取三维信息的关键,目前相机标定方法主要有 4 种:传统标定法、自标定法、基于主动视觉的标定法、基于神经网络的标定法;其中传统标定法的典型代表为张正友平面标定法、DLT 方法、考虑畸变补偿的 Tsai 经典两步法^[3].为更好的消除图像采集畸变的缺陷并校正图像,研究采用鲁棒性好且精度高的张正友标定法为工件识别定位提供了重要保证.

张正友标定法(基于 2D 平面标靶的标定法),是一种介于传统标定法与自标定法之间的基于移动平面模板的相机标定法^[4].它考虑了镜头畸变的二阶径向畸变,同时引入径向、切向畸变和薄棱镜畸变的校正,其算法旨在将图像像素灰度有阶跃或屋顶变化的像素点作为特征点并获取其坐标,完成基于高斯-拉普拉斯算子的亚像素角点提取.该方法对应的畸变模型为:

$$\begin{cases} x_{jc} = k_1 x(x^2 + y^2) + [p_1(3x^2 + y^2) + 2p_2xy] + s_1(x^2 + y^2) \\ y_{jc} = k_2 x(x^2 + y^2) + [p_2(x^2 + 3y^2) + 2p_1xy] + s_2(x^2 + y^2) \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中:(x, y)为畸变点初始坐标值; k_1, k_2, p_1, p_2 为畸变系数; s_1, s_2 为薄棱镜畸变值; x_{jc}, y_{jc} 为校正畸变点坐标值.

在具体实践中,忽略薄棱镜畸变在一定程度上可降低小角度误差进而提高标定的准确性.本文采用张正友标定法,可实现小视场微距环境下的视觉系统标定.该方法具有低成本、易实现、高精度等优势,实现了节约开发新算法的时间和推进研究进度和深度的功能.

1.3 张正友标定法的实现

本文从标定和算法流程阐述了张正友标定法,结合 Visual studio2012 的操作环境和 OpenCV 函数库,获取相机的内参数、畸变参数、偏移向量和旋转向量,最终实现相机标定机制.本文的主要标定

流程如下:

(1)制作标准的黑白棋盘格标定模板及界面:标定板设定为 6×6 方格,每个黑白格尺寸为 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}$.借助 HP LaserJet Pro M1136 MFP 打印机打印棋盘图像,并贴于平面保证所有点共面.

(2)基于 Harris 角点检测算子的旋转不变性,本文采用该算法检测图像的特征点.

(3)采用 acA4600-10uc 相机,改变棋盘图像的角度,分别拍摄角度均匀分布的 25 张棋盘模板;相机高度为 255 mm,利用 Harris 角点检测算法提取 36 个特征点.

(4)根据详细的计算公式获取相机标定的相应参数结果,优化参数模型并获取更加精确的数据.标定模板及界面如图 3 所示.

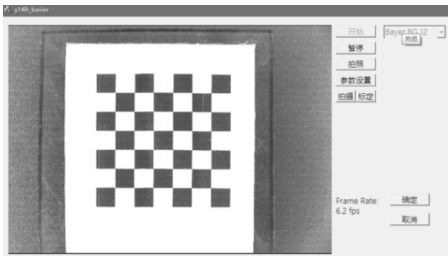


图 3 标定模板及界面

算法主要流程如下^[5]:

(1)目标平面与图像平面的单应性矩阵估计,反映了两幅图像间旋转、偏移等变换关系.

(2)相机标定求取投影和摄影内外参数,根据基本约束条件估计相机的内外参数.

(3)采用最小二乘法估计镜头的畸变系数,并对参数进行优化求解.常用的非线性最小二乘法有:高斯-牛顿法、最速下降法、阻尼最小二乘法(LM).

(4)极大似然法实现迭代优化,实质在于对未知参数进行良好的估计,使似然函数取得最大值来提高估计精度,最终的标定参数见表 1 所示.

表 1 标定参数

名称	数据结果
相机参数矩阵 (透视变换)	$\begin{bmatrix} 13\ 308.793\ 040\ 100\ 18 & 0 & 2\ 303.096\ 166\ 095\ 068 \\ 0 & 13\ 163.338\ 925\ 065\ 7\ 1 & 648.387\ 514\ 867\ 538 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
相机畸变矩阵	$\begin{bmatrix} -0.550\ 586\ 464\ 252\ 492\ 6 \\ 16.373\ 862\ 475\ 619\ 26 \\ 0.007\ 037\ 978\ 971\ 271\ 137 \\ 0.036\ 659\ 350\ 577\ 317\ 76 \\ -463.985\ 508\ 803\ 200\ 3 \end{bmatrix}$

2 冲压件图像预处理

针对采集图像因光照、外界环境的变化而受到光学系统失真、系统噪声、拍摄镜头的杂质、光强、周围气体介质及电产品辐射等因素干扰的现状,对

图像作预处理则显得尤为重要.预处理主要作平滑和灰度化处理,达到滤噪、降噪、抑制背景、加强感兴趣区域图像特征的目的.

2.1 图像灰度化

灰度化针对单像素操作,实现对比度和阈值处理,其常用方法有平均值法、最大值法、加权平均值法.本文采用加权平均值法,给予红绿蓝分量不同的权值^[6],由 YUV 颜色空间获得最合理的灰度图像的变换公式为:

$$R=G=B=0.299R+0.588\ 7G+0.114B\ (2)$$

2.2 滤波处理

为进一步降低各种干扰因素引入的随机噪声以改善图像质量并提高识别精度,特对图像作滤波处理.滤波处理主要增强工业流水线环境下的视觉效果,突出感兴趣的成分.本文采用方框滤波、均值滤波、高斯滤波、中值滤波、双边滤波等算法对图像进行增强处理.每种滤波算法分别在 3×3 、 7×7 、 11×11 、 15×15 邻域卷积模板中进行,选取效果最佳的一组模板作为结果样本,其结果如图 4 所示.

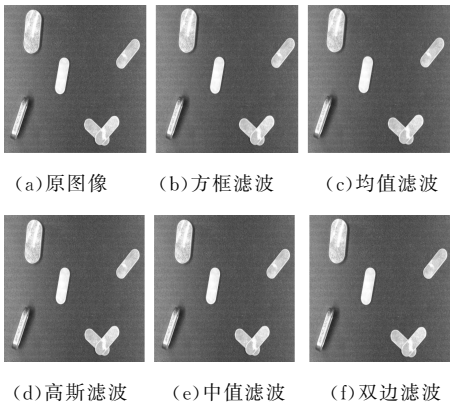


图 4 各类滤波方法的效果图

分析对比图 4 所示的各类滤波方法可知:均值滤波是方框滤波归一化的特殊情况;均值滤波在去噪的同时破坏了图像的细节部分,也使图像更加模糊;高斯滤波降噪的同时不能有效的保护图像的边缘和纹理信息;中值滤波虽很好的去噪但导致图像信息丢失;采用双边滤波则对冲压件图像增强效果最佳.双边滤波是结合图像的空间邻近度和像素值相似度的一种折中处理,同时考虑空间域信息和灰度相似性,达到保留边缘且去除噪声的目的.为更加清晰的突出边缘和细节,需通过拉普拉斯锐化进行边缘增强处理.采用 451、891 等模板实验,最终确定边缘特征最佳的卷积模板.

2.3 图像二值化

借助 MATLAB 软件体现统计特性,采用 im-

hist(I)函数绘制直方图,[counts,x]=imhist(...)函数绘制图 5 所示的归一化灰度直方图.

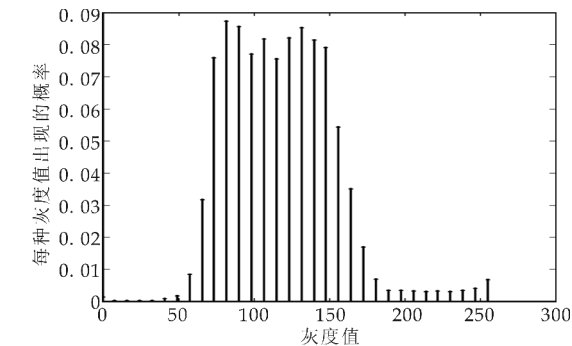
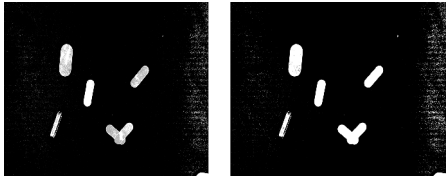


图 5 归一化灰度直方图

由图 5 可知:背景分布区域在 0~100,冲压件的灰度分布区域在 100~250,需进行阈值分割.为得到合理阈值,本文提出了一种阈值分割算法.该算法基于颜色阈值,通过对冲压件图像三原色通道进行分割,获得初阈值;其次对颜色阈值处理的灰度图进行 Otsu 算法分割,对比验证确定最佳阈值为 140. Otsu 法(最大类间方差法)作为经典的全局、非参数、无监督自适应阈值法,可明显的降低错分概率^[7]. 阈值处理的结果如图 6 所示.



(a) 基于颜色阈值灰度图 (b) Otsu 自适应阈值法

图 6 阈值处理结果图

2.4 形态学处理

经过阈值分割后的图像存在各种噪点,为提高后续的定位精度,需对图像进行去噪处理,从而精确的提取有效信息.形态学通过组合腐蚀、膨胀、开运算和闭运算等算子实现图像分割、图像滤波、图像增强和恢复、边缘检测、特征提取的功能^[8].形态学特征闭开运算的处理结果如图 7 所示.



图 7 闭开运算结果图

图像的闭运算对目标图像采用先膨胀后腐蚀的方法进行恢复,其可以消除冲压件内部黑色噪点.图像的开运算对目标图像采用先腐蚀后膨胀的

方法进行恢复,其消除外部白色噪点.本文基于形态学特征基本运算理论,利用先闭后开的算法,解决了二值图像中存在的白色目标与黑色背景夹杂白色小区域和不规则孔洞的问题.

3 冲压件识别定位方法

3.1 几何特征提取

为实现图像匹配,获取目标区域的数据,需完成特征的提取.研究使用了多种边缘检测算法,相应的算子为梯度算子、方向算子、拉普拉斯算子^[9].综合分析图像特征发现:Roberts、Sobel、Prewitt 算子存在冲压件边缘不连续而断线的现象,其对噪声较敏感且内边缘多. LOG、Canny 算子检测出的边缘连续而噪声小,结果较佳.

针对预处理后的二值图像发现,存在将背景识别为冲压件的情况.采用轮廓查找算法获得轮廓序列集: $A=\{C_1,C_2,C_3,\cdots,C_l,\cdots,C_N\}$,将几何规则作为约束条件,经过轮廓的识别和优选确定冲压件的轮廓^[10].判断规则为:距离图像边缘四周宽度小于 20 像素,靠近边缘轮廓小于 10 像素的区域视为错误识别而被排除的序列,即确定最终的轮廓序列集为: $B=\{C_1,C_2,C_3,\cdots,C_l\}$

获取冲压件轮廓的最小外接矩形,考虑到算法时间的复杂度,优选高效的旋转卡壳算法^[11].算法实现流程:首先计算出冲压件多边形在 x,y 方向的四个极值点 $x_{min},x_{max},y_{min},y_{max}$;其次构造四条切线决定卡壳集合,当 1 或 2 条线与一条边重合,计算此时矩形的面积记作最小值;紧接着顺时针旋转线直到 1 条线和多边形的 1 条边重合,构造新的外接矩形并计算面积;最后循环重复构造多个外接矩形,当线旋转过的角度大于 90° 即为外接矩形的最小面积.针对冲压件的特征设定不同的面积阈值,得到如图 8 所示的最小外接矩形面积.

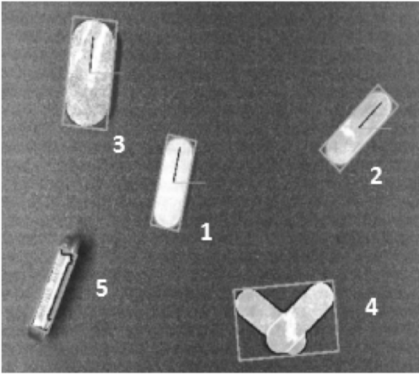


图 8 冲压件最小外接矩形

3.2 特征识别定位

机器视觉识别算法包括基于颜色空间、基于特征提取、基于几何参数^[12]. 关于颜色空间, 选择 RGB、HIS、YUV(YCrCb), 调试发现:RGB 颜色空间中 B、2R、2B-G-R 组合效果最优;HIS 颜色空间中, H 分割效果最优, 冲压件和背景可明显区分; YUV(YCrCb)颜色空间中色度分量 Cr 效果最优, 适合分割. 进一步分析三类颜色空间的最优方法可知:Cr 色度综合效果最佳, 2B-G-R 组合效果次之, H 分量较差.

对比分析冲压件的特征后采用基于几何参数的识别算法, 一般的特征参数为面积、周长、质心、球形度、矩形度、圆形度、矩形等. 本文主要根据工件的背景面积和长宽比完成识别.

冲压件识别定位的特征有尺寸大小、基于水平方向的角度(<90°)、中心坐标. 通过最小外接矩形长宽比(LW)和面积(S)识别规则如下:

2.15<LW<2.4 && 120<S<145 mm²; 冲压件视为外壳

2.7<LW<3.15 && 65<S<80 mm²; 冲压件视为小片

1.0<LW<6.5 && S>32 && S<280 mm²; 侧立或重叠.

基于上述识别算法, 计算冲压件的位姿, 从而完成冲压件的定位. 对二值图像而言, 质量分布均匀而使质心与中心重合^[13]. 对 M×N 大小的数字图像 f(x,y), 计算公式为:

$$\begin{cases} \bar{x} = \frac{1}{MN} \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N x_i \\ \bar{y} = \frac{1}{MN} \sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N y_j \end{cases} \quad (3)$$

根据最小面积确定中心坐标, 最小外接矩确定角度(最小外接矩形长边与水平方向的正向角度). 为更清晰的区分各特征, 前期实验采集的样本图像中同时包含小片、外壳、重叠或侧立的特征. 按照图 8 自下而上的顺序得到的参数情况如表 2 所示.

表 2 冲压件识别定位参数

序号	特征结果	中心坐标	角度/(°)	面积/mm ²
1	小片 1	(1 906.72, 1 717.39)	77.81	73.50
2	小片 2	(3 054.18, 1 412.28)	45.34	71.86
3	外壳 1	(1 390.16, 1 103.94)	83.80	130.49
4	侧立/重叠	—	—	—
5	侧立/重叠	—	—	—

4 实验及结果分析

为验证上述方法及结果的可靠性和可行性, 本文进行以下实验:按照每幅图像的特征数量进行分

组采集, 主要分为 5 特征、6 特征、7 特征、8 特征. 每组采集 25 幅图像, 每幅图像中的小片、外壳、重叠或侧立三种特征随机组合, 满足各组总特征数量即可. 本实验在相相同条件下完成, 共计 100 次. 统计分析 100 次实验的结果如表 3 所示.

表 3 实验统计结果

项目	名称	5 特征	6 特征	7 特征	8 特征
原图数据	小片	60	63	97	98
	外壳	53	73	60	87
	侧立/重叠	12	14	18	15
实验结果	小片	60	63	97	98
	外壳	53	72	59	84
	侧立/重叠	12	15	21	18
识别率/%		100	98.67	97.71	97
平均耗时/s		9.932 3	9.903 7	9.970 0	9.946 3

实验以双半圆头小型冲压件为研究对象, 通过 PD-151 数字型的游标卡尺进行理论测量, 其误差为 ±0.02 mm/±0.001″(<100 mm). 采用多次测量取平均值的方法得到小片的理论面积为 74.029 6 mm², 外壳的理论面积为 134.646 2 mm². 实验所得的 4 组小片和外壳面积参数分布情况如图 9 所示.

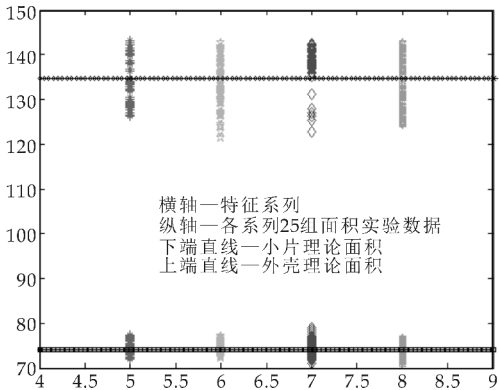


图 9 小片和外壳面积参数分布图

实验数据表明:小片的识别率为 100%, 外壳、重叠或侧立的识别率为 97%, 随着各组特征数量的增加, 识别率呈降低趋势. 该识别率的降低原因 在于外壳、重叠或侧立两种特征面积阈值差异较小, 识别过程中存在模糊现象, 使得两种特征混淆. 由图 9 分析可知, 小片的面积均匀分布在理论值上下, 而外壳的面积在理论值周围波动较大, 则小片的精确度较好, 其实验数据更可靠. 100 次实验平均耗时为 9.946 4 s, 进一步验证了本文识别定位方法的可行性, 可广泛应用于冲压工业流水线作业.

5 结论

本文主要经过张正友标定法标定, 对冲压件进行适宜的预处理, 优选轮廓查找算法和基于几何参

数的识别算法研究了冲压件的识别与定位,并获得具体的特征参数。大量实验数据说明了该研究具有特征识别的准确度高、机器视觉系统设置精度高、平均耗时满足生产线的实时性等优点,算法鲁棒性较好,为流水线的柔性和自动化的发展奠定了良好的基础,对其它机器视觉的研究也具有一定的借鉴和指导作用。

参考文献

[1] 王彦. 基于视觉的机械手目标识别及定位研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2010.

[2] 区炳煜. 基于机器视觉的锯条缺陷检测系统开发[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.

[3] 林冬梅, 张爱华, 王平, 等. 张氏标定法在双目视觉脉搏测量系统中的应用[J]. 兰州理工大学学报, 2016, 42(2): 78-85.

[4] 田苗, 郝向阳, 刘松林, 等. 基于点离散度的张正友标定法[J]. 全球定位系统, 2015, 40(6): 86-88.

[5] 游迪, 杨世洪, 赵汝进, 等. 高阶径向畸变对张正友平面

标定算法精度的影响[J]. 计算机与现代化, 2016(8): 118-122.

[6] 左飞. 数字图像处理原理与实践: MATLAB 版[M]. 北京: 电子工业出版社, 2014.

[7] 李亚硕, 毛文华, 胡小安, 等. 基于机器视觉识别鸡冠颜色的病鸡检测方法[J]. 机器人技术与应用, 2014(5): 23-25.

[8] 黄博才, 刘少君, 黄道平. 数控玻璃雕刻机上 Mark 点视觉定位系统的设计与实现[J]. 轻工机械, 2012, 30(4): 61-64.

[9] 李少华. 基于机器视觉的甘蓝识别及定位研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.

[10] 叶伯生, 杜宝森, 唐小琦. 基于几何特征的快速位姿识别算法研究[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2014(12): 73-76.

[11] 朱良. 机器视觉在工业机器人抓取技术中的应用[D]. 沈阳: 中国科学院研究生院计算技术研究所, 2016.

[12] 张传凯. 基于机器视觉的 LED 芯片定位与检测技术研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2016.

[13] 查英, 刘铁根, 杜东. 图像识别技术在零件装配自动识别中的应用[J]. 计算机工程, 2006, 32(10): 178-179.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 141 页)

[2] 孙翔宇, 高贵田, 严勃, 等. 三叶木通与猫儿屎种子脂肪酸和氨基酸分析[J]. 中药材, 2012, 35(9): 1 444-1 447.

[3] 白成科. 猫儿屎和三叶木通种子油中脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 西北植物学报, 2007, 27(5): 859-863.

[4] 孔杰. 猫耳屎植物的化学成分及其药效学研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 1996, 32(3): 108-111.

[5] 王鹏飞, 马养民, 孔阳. 猫儿屎内生真菌分离鉴定及抑菌活性研究[J]. 广东农业科技, 2013(13): 85-88.

[6] 张影珍, 马养民, 王鹏飞. 猫儿屎内生真菌 DS58 次生代谢产物的研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(3): 183-185.

[7] 杨秀芳, 张影珍, 马养民. 猫儿屎内生真菌 DS58 次生代谢产物化学成分的分离鉴定及活性研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(4): 145-149.

[8] 许倩, 马养民, 屈子睿, 等. 猫儿屎内生真菌 DL06 菌株的鉴定及次生代谢产物的研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(23): 87-91.

[9] 杨秀芳, 马养民, 王改利, 等. 水杨梅中化学成分活性的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(1): 123-127.

[10] Tsantrizos Y S, Xu X J, Sauriol F, et al. Novel quinazolinones and enniatins from fusarium lateritium nees[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1993, 71(9): 1 362-1 367.

[11] Bergman J, Brynolf A. Synthesis of chrysogine, a metabolite of penicillium chrysogenum and some related 2-substituted 4-(3H)-Quinazolinones[J]. Tetrahedron, 1990,

46(4): 1 295-1 310.

[12] 沈莉, 戴胜军, 赵大洲. 知母中的生物碱[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(1): 39-41.

[13] Zheng C J, Sohn M J, Lee S, et al. Meleagrin, a new fabi inhibitor from penicilliumchrysogenum with at least one additional mode of action[J]. Plos One, 2013, 8(11): 1-8.

[14] Kawai K, Nozawa K, Nakajima S, et al. Studies on fungal products. VII: The structures of meleagrin and 9-O-p-bromobenzoylmeleagrin[J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1984, 32(1): 94-98.

[15] 刘英杰, 李雨婷, 苏玲, 等. 树舌灵芝液体深层发酵菌丝体化学成分研究[J]. 中国生化药物杂志, 2011, 32(5): 360-362.

[16] 蔡双明, 吴勇, 黄宗庆, 等. 菌株 SIPI_2013406 的次级代谢产物分离纯化与菌种鉴定[J]. 中国医药工业杂志, 2015, 46(1): 20-23.

[17] 张正付, 边宝林, 杨健, 等. 茉莉根化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(3): 237-239.

[18] 张鑫, 马养民, 王冬梅, 等. 水杨梅化学成分的研究[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(6): 124-127.

[19] 马桂坤, 戴源, 张蓓蓓, 等. 高山大戟化学成分的研究[J]. 西北药学杂志, 2012, 27(1): 1-4.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0153-06

基于逆向工程的工艺品建模及快速成型研究

高 彤, 刘子建, 徐倩倩

(陕西科技大学 设计与艺术学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以文物的保护和传播为目的,基于 Geomagic 软件,对如何提升逆向建模快速成型的准确性及效率方面进行了研究.运用 Handyscan3D 手持三维激光扫描仪进行后母戊鼎点云数据的获取,使用逆向软件 Geomagic 进行数据过滤、数据补缺、平滑处理、数据精简等预处理操作.并基于 Geomagic 的精准曲面模块进行曲面重构,得到了曲面模型.将通过误差检测数据处理之后的三维模型,在 Pro/Engineer 中生成实体 CAD 模型,并通过 3D 打印快速成型技术进行实验数据验证,实现了文物快速仿制,为其数字化保护和开发提供了新途径.

关键词:逆向工程;点云处理;快速成型

中图分类号:TP391.72 **文献标志码:**A

Research of handicraft modeling and rapid prototyping based on reverse engineering

GAO Tong, LIU Zi-jian, XU Qian-qian

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

Abstract: This paper is based on the protection and development of cultural relics, with the help of Geomagic software, mainly study how to improve the efficiency and accuracy of model building and rapid prototyping. We use the Handyscan3D handheld three-dimensional laser scanner to obtain the data of the original point cloud, use the reverse software Geomagic for data filtering, data filling, smoothing, data reduction and other pre-processing operations, bring the Geomagic software which has accurate surface module to bear the surface reconstruction and get a new surface model. After that, the new CAD model will be generated in Pro/Engineer by the 3D model after the error detection data processing. Finally, using the 3D printing rapid prototyping technology to verify the experimental data, so as to realize the rapid imitation of cultural relics, which provide a new way for digital protection and development.

Key words: reverse engineering; point cloud processing; rapid prototyping

0 引言

工艺品数字化技术保护研究是在先进的计算机图形学、三维建模和快速成型制造技术的基础上进行.通过计算机辅助设计、3D 打印技术的方式,以青铜器为研究对象,增强人们对传统文化及其

* 收稿日期:2017-01-04

基金项目:国家社会科学基金项目(11xmz032)

作者简介:高 彤(1992—),女,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:文化资源生态保护与资源再生生产

“古为今用”的传播与认知。

在逆向工程曲面重建方面, Hoppe 等^[1]提出用局部切平面的线性无限逼近算法进行曲面重建; Bajaj 等^[2]提出用 α -shape 的方法进行分段线性的拟合; 肖宜龙等^[3]提出利用神经网络将点云数据拟合为 NURBS 曲面的方法。

在噪点处理方面, Ohtake 等^[4]提出沿着顶点法向和切向移动的光顺算法; Clarnez 等^[5]提出将偏微分方程的图像处理技术应用到噪点处理上面; 2012 年, 赵晔等^[6]提出基于带噪声的三角网络模型的光顺算法。

在数据补洞方面, 2007 年, 张洁等^[7]提出运用三角网格模型各向异性补洞算法; 2013 年, 高颖等^[8]提出保持特征的孔洞修复算法, 该算法提取特征值将孔洞进行三角化细分, 插入新的顶点完成数据修补。

综上所述, 基于逆向工程技术的数据曲面拟合、去噪等在算法上面进行了大量的研究, 取得了不错的进展。但是普通用户对其认知程度较低。目前基于计算机技术的软件开发已经较为成熟, 为了能够降低用户的理解成本, 本文研究了基于 Geomagic 软件的点云数据处理、曲面拟合等遇到的问题及快速高效的解决方案, 并运用快速成型技术对其数据的可使用性进行验证。

1 点云数据获取

1.1 实验设备

实验测量设备: Handyscan3D 手持三维激光扫描仪, 加拿大 Creaform 公司; VXelements 软件, 加拿大 Creaform 公司; Geomagic Studio 软件, 美国 Raindrop Geomagic 公司; Pro/Engineer 软件, 美国参数技术公司^[9]。

后母戊鼎: 因鼎的内部刻有铭文“后母戊”而得名, 后母戊鼎腹部呈长方形, 四足呈中空柱体结构。由于后母戊鼎在造型特征上呈现标准的对称几何形态, 结构主要由鼎耳、鼎身、鼎足三部分组成。每部分表面布满复杂的纹理且局部细节纹路较浅, 故采取三维激光扫描获取基本数据。

三维激光扫描由硬件及软件组成, 其获取数据为三角几何测量原理。如图 1 所示, 激光发射点和 CCD 接收点在高精度的基准线两端, 与物体的反射点形成空间平面三角形。

测量点 $P(x, y, z)$ 坐标的数学模型如式(1)、(2)、(3)所示:

$$x = L \cos \gamma \sin \lambda / \sin(\gamma + \lambda) \quad (1)$$

$$y = L \sin \gamma \sin \lambda \cos \delta / \sin(\gamma + \lambda) \quad (2)$$

$$z = L \sin \gamma \sin \lambda \sin \delta / \sin(\gamma + \lambda) \quad (3)$$

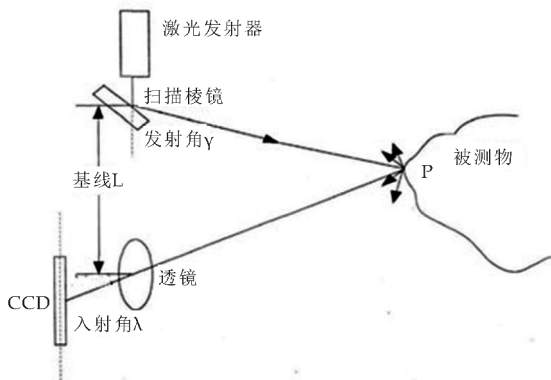


图 1 三角几何测量原理

式(1)~(3)中: L 为基线长度, γ, λ 为通过传感器的发射光线、入射光线与 L 的夹角, δ 为三维扫描仪轴向自旋角度。

1.2 数据采集过程

基于 Handyscan3D 三维扫描仪数据采集具体步骤: 贴定位点 → 打开 VXelements 软件 → 调整表面设定 → 配置传感器 → 扫描定位点 → 获取数据并保存。

1.2.1 注意事项

(1) 粘贴定位点: 实验过程中模型定位点的分布如图 2 所示。分析可得, 反光点的距离须不少于 20 mm, 避免在物体表面特征处或者曲率较大的位置进行随机的粘贴; 反光点距离边缘不少于 12 mm 的地方粘贴, 避免呈线性规则排列^[10]; 若测量物表面曲率较小, 距离可达到 100 mm。

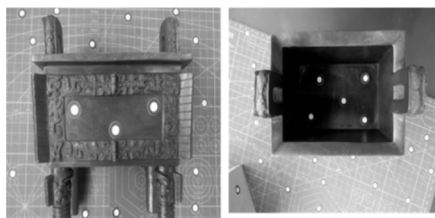


图 2 模型粘贴定位点

(2) 扫描过程: 扫描时尽量保持与物体表面垂直, 以便于获得较高精准度的点云数据; 被扫描物体应该一直处于扫描仪器的基准距的范围内; 在扫描过程中, 必须保持实物的平稳, 降低外界人为因素的干扰。

1.2.2 试验数据

按照上述步骤进行试验, 待扫描结束后, 在 VXelements 软件中检查预览模型是否理想。扫描完成后得到的点云数据如图 3 所示^[11]。分析可知虽然在曲率变化较小的地方点云数据有所缺失, 但对于扫描阶段所获取的点云数据已经完整, 仅需要在多边形阶段进行后期修复即可, 故将点云数据导

出为 STL 格式的三角形网格文件便于后期操作。

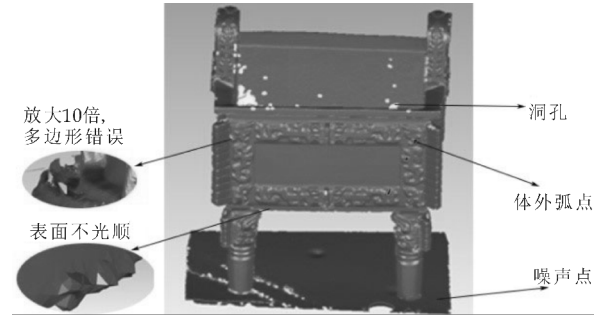


图 3 后母戊鼎原始点云模型

2 多边形阶段数据处理

数据在采集过程中受到环境光及被扫描物本身纹理复杂性的影响,会不可避免地产生误差.主要有以下几个方面:

- (1)噪点:由于环境光的影响,不可避免的会有一些体外弧点.
- (2)空洞:由于点云数据的缺失,在进行多边形化处理后,面片表面会产生一些空洞.
- (3)多边形错误:表现为交叉的三角形面片,形成原因是点云在一个位置的数据波动较大时,一张曲面的三角形网格会封装成多层三角形网格,产生交叉三角形,形成错误的网格关系.
- (4)表面不光顺:由于物体表面的质量原因,造成点云数据的波动,再对点云三角网格化后,模型表现为不光顺.
- (5)点云边界不光滑:由于模型及光线的原因,不能完整的获取模型的边界.

针对这些问题,将三维激光扫描得到的 STL 格式文件输入至 Geomagic Studio 软件中进行进一步的数据处理.主要的步骤为:删除体外弧点→删除非连接项→减少噪音→补洞→去除特征→数据简化→封装.

2.1 删除体外弧点

基于 Geomagic Studio 软件删除体外弧点,主要有两种操作方式:

- (1)手动交互处理:运用 Rectangle Tool(矩形工具)、Ellipse Tool(椭圆工具)、Paintbrush、Tool(画笔工具)或 Lasso Tool(套索命令)选取弧点,点击 delete 命令进行删除^[12].
- (2)自动识别选取处理:手动选取误差点云,单击右键—选择(select)—Bounded Components(有界组件),系统会选择与其相连的点云数据,点击 delete 命令进行删除.

删除后母戊鼎扫描过程中的无效点云底座数据时,先手动删除鼎足底部与底座相连的数据,将底座与模型进行分离,然后运用自动选取模式将物体外围无关点群删除.

2.2 减少噪点

在扫描或数字化过程中,噪点经常被引入到数据中.在模型上体现为粗糙的、非均匀的曲面,部分噪点附着于数据表面且数量较大无法自动分离删除.采用高斯滤波算法对噪点进行处理,是一种较为高效的线性平滑滤波算法,可以在低频区域图像有比较好的去噪效果,高斯滤波数学模型如式(4)所示:

$$g(i,j)=e^{-\frac{(i^2+j^2)}{2\sigma^2}}$$
 (4)

式(4)中:(i,j)为图像中待处理的像素点;g(i,j)为处理后图像在(i,j)点上的灰度值;δ是确定中心点附近区域的大小,δ² 为标准方差.

在 Geomagic Studio 软件中选择 Reduce Noise 功能进行处理,Reduce Noise 有自由曲面形、棱柱形(保守)、棱柱形(积极)三种方式,三种噪点处理方式的数据对比如表 1 所示.

数据分析:从表 1 实验数据可知,标准误差值分别为 0.022 882 mm、0.060 726 mm、0.014 286 mm.针对鼎这类造型体,采用“棱柱形(积极)”的效果比较好,可以很好的保证边角的特征.

表 1 三种去噪方式的比较分析

去噪方式	误差数值			
	临界值 /mm	最大距离 /mm	平均值 /mm	标准误差 /mm
自由曲面形	±0.5	0.910 209	0.013 452	0.022 882
棱柱形(保守)	±0.5	0.780 797	0.049 967	0.060 726
棱柱形(积极)	±0.5	0.778 089	0.008 445	0.014 286

从误差数值与被扫描物的形状进行分析,三种去噪方式的优劣势如下所示:

- (1)“自由曲面形”适用于以自由曲面为主的模型,选择这种方式可以减少噪声点对曲面曲率的影响,是一种积极的减噪方式,但点的偏差会比较大.
- (2)“棱柱形(保守)”适用于模型中有锐利边角的模型,可以使尖角特征得到很好的保持.
- (3)“棱柱形(积极)”同样适用于模型中有锐利边角的模型,可以很好的保持边角特征,是一种积极的减噪方式,相对于“棱柱形(保守)”的方式,点的偏移值会小一些.

2.3 数据填充

针对空洞边界处存在杂乱尖锐的错误三角形面片,在补洞之前需进行删除杂面片操作,然后再

进行数据填充. 在 Geomagic 软件中, 依据物体表面特征, 填充孔的填充方式可分为按照曲率、切线和平面三种命令; 依据空洞位置特征, 填充孔可分为完整孔、边界孔和搭桥孔. 完整孔填充是对封闭且完整边界的孔洞进行填充; 边界孔是填充处在边界处的孔洞, 即半开放的孔洞; 搭桥孔填充悬空的区域, 类似桥梁一样的搭接两块点云^[13]. 以下为针对后母戊鼎模型中空洞类型及其相对应的处理方法.

原理: 定义一个特征面, 孔洞中的多边形点到该特征面的距离平方和最小算法来进行数据填充. 其数学模型如式(5)、(6)所示:

$$Q = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i \tag{5}$$

$$S = \sum_{i=1}^n (P_i - Q)(P_i - Q)^T \tag{6}$$

式(5)、(6)中: P_1, P_2, \dots, P_n 为空洞多边形的顶点, Q 为多边形的中心点, n 为特征面的法向矢量, S 为所确定的矩阵 n 的最小特征值对应的单位特征向量. 通过特征平面将空洞的多边形修复.

(1) 在 Geomagic 软件中, 针对空洞形状较小、具有曲率特征且处于模型边界的空洞, 采用基于曲率的边界孔命令. 具体操作为: 点击“填充单个孔-曲率-部分”可以直接进行补洞, 如图 4 所示为局部边界补洞.

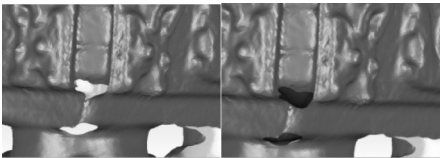


图 4 局部边界补洞

(2) 在 Geomagic 软件中, 针对空洞形状细长、具有曲率特征, 采用基于曲率的搭桥孔命令. 填充完的部分会产生大量尖点形状的点云数据, 需要进行搭桥连接方式并结合完整孔或边界孔命令进行区域填孔修复, 如图 5 所示为搭桥补洞.

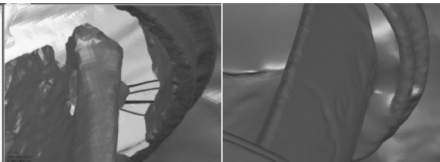


图 5 搭桥补洞

2.4 去除特征

针对局部区域内, 模型表面较为粗糙且凹凸不平处, 在 Geomagic 软件中, 采用去除特征工具, 另可采用砂纸命令中“松弛”或“快速平滑处理”使模

型表面呈现光滑. 平滑级别越大, 处理后的点云数据越平直, 一般选择较低的设置. “偏差限制”限定的是噪点的最大偏移值, 一般设置 0.5 mm 以内.

2.5 数据简化

测量所得的点云数据极其密集, 数量庞大, 如果不进行点云精简的操作处理, 则会影响计算机运行效率从而降低模型建模效率, 不利于后续的曲面重构, 其处理方式主要有以下两种:

按照曲面间距精简点云, 数学模型如式(7)所示:

$$D' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_i \tag{7}$$

式(7)中: D_i 为数据间距的平均值, 给一个距离阈值 D_{\min} , 给 n 为点云数据个数, 当 $D' \geq D_{\min}$ 时, 数据云点 X_i 则被删除, 反之当 $D' \leq D_{\min}$, 数据云点 X_i 则可保留.

按照曲率精简数据, 数学模型如式(8)所示:

$$H' = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n H_i \tag{8}$$

式(8)中: H_i 为点云数据的平均曲率, 给一个曲率阈值 ρ_{\min} , n 为点云数据个数, 当 $H' \leq \rho_{\min}$ 则保留, 反之则删除.

表 2、表 3 为针对不同命令下的不同参数的数据简化实验结果. 对比处理之后的网格个数及模型状态. 分析对比后母戊鼎的数据精简各项数值指标, 得到对于后母戊鼎选择三角形计数命令下 60% 的曲率命令, 不仅可以保证精度需求, 而且网格数较少, 是最佳选择方案.

表 2 按百分比精简数据

曲率百分比设定/%	三角网格数		状态
	原始	当前	
80	991 341	793 072	特征非常清晰, 未失真
60	991 341	594 804	特征较清晰, 未失真
40	991 341	396 536	特征轻微模糊, 失真

表 3 按间距精简数据

间距设定/mm	三角网格数		最大公差/mm	状态
	原始	当前		
0.1	991 341	907 703	0.067 553	特征非常清晰, 未失真
0.2	991 341	723 693	0.131 860	特征清晰, 未失真
0.3	991 341	99 133	0.260 026	特征模糊, 失真

3 模型曲面重构曲面

重构操作基于 Geomagic 软件中“精确曲面”模块中进行操作. 模型曲面重构的流程为: 探测并生成轮廓线→构造曲面片→修理曲面片→栅格生成及处理→曲面线生成及输出.

曲面阶段的主要任务为轮廓线的编辑和曲面片的基本编辑. 轮廓线的编辑包括轮廓线的探测、曲率的探测、轮廓线的抽取、轮廓线的编辑和延伸以及如何松弛轮廓线. 曲面片的编辑包含面板移动、曲面片修理及栅格构造.

3.1 网格面分割

模型的三角网格面数据较大,若直接整体提取多边形的轮廓线和边界线的方式构造四边形面片,提取时不仅运行速度慢且特征分界线也不好提取. 为提高轮廓线提取的准确性及高效性,分析后母戊鼎整体结构呈现对称性,鼎身四周、足部以及耳部表面都有平稳曲率的杂纹饰,可以利用局部构建. 将整个模型按照构造特征进行剪裁分割成为块形区域的网格,通过对局部边界线和轮廓线进行精确调整和划分,这样不仅不会影响整体模型的构建而且保证模型的精确性. 分割操作原理为基准平面分割法,利用表面上的点及其相邻域点的最小二乘拟合平面法向量夹角的均方差值,其数学模型如式(9)所示,图 6 所示为后母戊鼎的网格面数据分割示意图.

$$Q_p = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \| n_p - n_i \| \tag{9}$$

式(9)中: Q 为分割的集合面, m 为区域内数据个数, n_p 、 n_i 表示拟合平面的法向量.

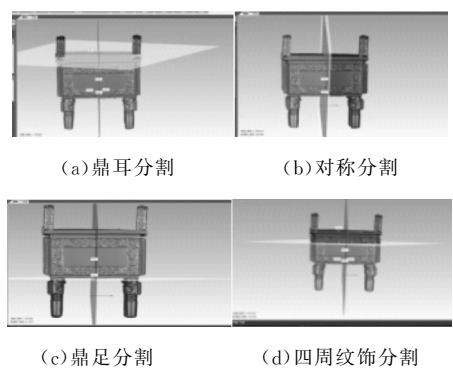


图 6 网格面模型分割示意图

3.2 探测轮廓线

基于 Geomagic Studio 软件探测轮廓线,主要有步骤为:

- (1)点击“精确曲面”进入曲面阶段.
- (2)点击“探测—轮廓线”,通过设置“曲率敏感性”、“分隔符敏感性”、“最小面积”后点击“计算”探测区域,并通过编辑命令对探测区域进行修改. 修改完成后,点击“抽取”得到轮廓线,点击“确定”,完成提取.

3.3 构造曲面片

基于 Geomagic Studio 软件构造曲面片,主要步骤为:

- (1)点击“曲面片”→“构造曲面片”,选中“自动估计”选项,并勾选“检查路径相交”,避免相交路径的出现,单击“应用”按钮,最后点击“确定”完成曲面片的构造.
- (2)修理曲面片,点击“曲面片”→“修理曲面片”,在弹出的面板中选择“操作”一栏中的“移动顶点”和“编辑顶点”,由分析可看出错误类型和数量,通过排查定位到错误所在,移动顶点到合适位置,点击“确认”完成修正.
- (3)构造格栅,点击“格栅”→“构造格栅”,命令设置分辨率为 10,表示每个曲面将会生成 10 个更小的曲面片^[14],NURBS 曲面的控制点将遵循这些格栅. 勾选“修复相交区域”复选框,用于检查相交的格栅并进行修复. 点击“应用”按钮,单击“确定”按钮退出命令.
- (4)拟合曲面,选择“曲面”→“拟合曲面”命令,打开“拟合曲面”对话框,系统将以面板上格栅为基础创建一个 NURBS 曲面.
- (5)偏差分析,利用偏差分析可查看生成的曲面模型与原始数据之间的偏差. 通过点击“偏差分析”命令,设置参考对象、测试对象、颜色段等参数,点击“应用”按钮,系统自动对测试对象和参考对象之间的偏差进行分析^[15],并以不同的颜色分级显示误差大小. 如图 7 所示为使用偏差分析命令进行数据分析,分析可得曲面模型最大偏差是 0.147 mm,最小偏差是-0.007 mm,标准偏差是 0.013 mm,偏差值都较小,点云分布也比较均匀. 其误差较大点主要集中在模型表面的曲率急剧变化处^[16],但并没有造成纹饰细节特征的模糊现象,因此不影响后续快速成型操作.
- (6)文件输出,导出 IGES 格式模型.

4 逆向实体 3D 打印表达

如图 8 所示为选取的打印设备 Aladdin3D-Z 的阿拉丁 3D 打印机,该设备基于 FDM 技术进行打印. 根据 3D 打印数据标准格式的需求,实现逆向工程和 3D 打印的快速成型对接. STL 格式具有简便性、通用性和易于切片算法等优势,目前市场上的打印设备基本上都支持 STL 格式的导入. 在进行后母戊鼎的 3D 打印前,首先要将建好的模型文件在 Pro/Engineer 中转化为 STL 格式^[17],然后将所得 STL 文件输入至打印机进行打印. 如图 9

所示为基于 FDM 技术的后母戊鼎 3D 快速成型表达模型,分析可知模型表达完整,建模数据准确可用。

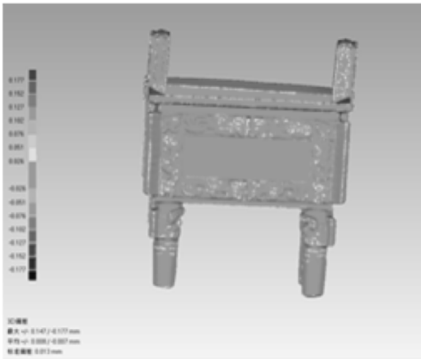


图 7 模型误差检测色彩图

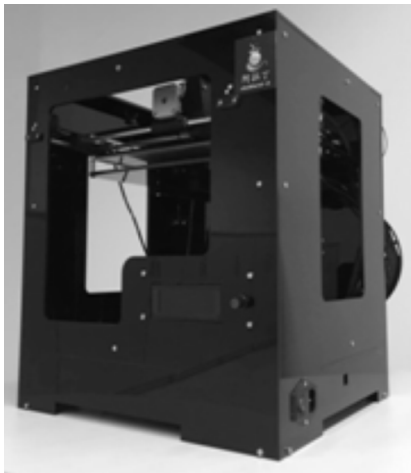


图 8 Aladdin3D-Z 的阿拉丁 3D 打印机



图 9 基于 FDM 技术的 3D 模型

5 结论

以后母戊鼎逆向数字化模型为研究切入点,基于 Geomagic Studio 软件提升逆向建模的准确性和效率,生成三维 CAD 模型.以标准的文件打印格式对接 3D 打印技术,完成从保护-数字化-快速

成型的研究.一方面,利用逆向工程技术,为复杂器型建立精准、规范的系统化建模方法;另一方面,通过 3D 打印技术对模型数据进行验证及其复仿制造,方便用户以触觉的形式真实感受产品,为其他工艺品的数字化保护和传播提供了完整的思路。

参考文献

[1] Hoppe H, Deroose L, Duchamp P L, et al. Surface reconstruction from unorganized points[J]. Computer Graphics, 1992, 26(4): 71-78.

[2] Bajaj C L, Bernardini F, Xu G. Automatic reconstruction of surfaces and scalar fields from 3D scans[J]. Computer Graphics, 1995, 29(4): 109-118.

[3] 肖宜龙,路游,元永刚.基于神经网络的 NURBS 曲面重建[J]. 计算机技术与发展, 2009, 19(9): 65-68.

[4] Ohtake Yutaka, Belyaev Alexander, Bogaevski Ilia. Mesh regularization and adaptive smoothing[J]. Computer-Aided Design, 2001, 33(10): 789-800.

[5] U Clarenz, A Telea, M Rumpf. Surface processing methods for point sets using finite elements[J]. Computer and Graphics archive, 2004, 28(6): 851-868.

[6] 赵 晔,翟世梅.一种基于带噪声的三角网格模型的光顺算法[J]. 计算机应用研究, 2012, 29(9): 9-11.

[7] 张 洁,岳玮宁,王 楠,等.三角网格模型的各向异性孔洞修补算法[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2007, 19(7): 92-97.

[8] Y Gao, R Z Wang, P X Ji. A feature-preserving hole filling algorithm in reverse engineering [J]. Scientific-Applied Mechanics and Materials, 2012, 26(20): 49-53.

[9] 刘 超.基于点云数据的人体头发的三维重建[D]. 长春: 吉林大学, 2009.

[10] 李卫平,马平平.三维激光扫描点云数据的获取及逆向技术研究[J]. 制造业自动化, 2015, 37(10): 68-70.

[11] 姚增凯.基于逆向工程技术的文物数字化建模及应用[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.

[12] 吴丹丹.发动机罩多点成形参数化建模及其试验研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2011.

[13] 戴刚英. Geomagic Studio 软件 Fashion 模块逆向建模与参数化流程[J]. CAD/CAM 与制造业信息化, 2010, 17(S1): 63-66.

[14] 周 艳,李 栋,孟国营,等.基于 Geomagic Studio 的矿用轴流风机叶片模型重构[J]. 煤炭工程, 2014, 46(5): 133-135.

[15] 林成辉,鞠鲁粤,应成勇.基于逆向工程的点云采集与曲面重构[J]. 现代机械, 2009, 29(1): 18-20.

[16] 陈 杰,高诚辉,何炳蔚.反求工程三维特征提取技术的研究进展[J]. 中国工程机械学报, 2009, 7(2): 239-244.

[17] 吉 丽,闫 波.基于快速成型的逆向工程技术集成[J]. 机械工程与自动化, 2012, 41(1): 25-27.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0159-05

基于遗传算法优化 BP 神经网络的短期发电量预测

郭文强, 师 帅, 张 筱, 李可可, 余金龙, 高文强

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对传统神经网络的网络初始权值和阈值随机给出,训练结果易陷入局部极小值的问题,本文提出一种采用遗传算法(GA)对 BP 网络的初始权值和初始阈值进行优化的方法.通过模拟生物进化中的自然选择和遗传机理,首先将网络的初始权值和初始阈值表示为染色体基因编码,再利用遗传算子进行组合交叉、变异、选择,产生出新的染色体来完成初始参数优化,形成初始权值和初始阈值,最后经 BP 网络训练得到最终权值和阈值,建立用于短期发电量预测的网络.实验结果表明,与传统 BP 神经网络预测方法相比,该预测方法精度更高,为短期电量预测提供了一种新途径.

关键词:遗传算法; BP 神经网络; 优化; 短期发电量预测

中图分类号:TP183 **文献标志码:**A

Short-term power generation prediction based on BP neural network optimized by genetic algorithm

GUO Wen-qiang, SHI Shuai, ZHANG Xiao, LI Ke-ke, SHE Jin-long, GAO Wen-qiang

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

Abstract:In order to reduce the influence of unreliable initial weights and thresholds problem,a back-propagation neural network based on genetic algorithm(GA-BP) optimization is proposed which leads to improve the prediction model performance. Genetic mechanism of crossover,mutation and selection and in nature is introduced to represent the network's initial weight and threshold values as the chromosomes coded gene. According to the principle of survival fitness in the evolution,the genetics combination of crossover and mutation operators helps to produce new chromosomes,which achieves the network parameter optimization. Then the GA-BP prediction model is constructed via BP training to predict the short-term electricity power generation. Experimental results show that, GA-BP prediction approach superiors to the tradition BP prediction algorithm with better accuracy. The proposed

* 收稿日期:2017-01-10
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2017JM6057); 陕西省教育厅专项科研计划项目 (2013JK1114); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-03)
作者简介:郭文强(1971—),男,陕西咸阳人,副教授,博士,研究方向:智能系统与模式识别

approach may also be utilized in wide other prediction domains.

Key words: genetic algorithm; back propagation neural network; optimization; short-term prediction

0 引言

随着社会经济的发展,预测算法在生产、生活各个领域的应用越来越广泛.多年来,专家和学者们建立了很多发电量数据预测模型和方法,文献[1]用回归分析的方法对燃气-蒸汽轮机联合循环机(包括两个燃气涡轮机、一个蒸汽涡轮和两个热回收系统)用环境温度、环境压力、相对湿度和排气真空度四个变量(输入变量)进行 1 h 后短期发电量(输出变量)的预测.回归分析等方法相对比较成熟,应用也比较多.但这种预测方法是基于数理统计的方法,需要建立数据序列的主观模型,然后根据主观模型进行计算和预测,不具备自适应和自学习的能力,系统的鲁棒性没有保障.

近年来,许多学者对非线性进行了深入的研究,建立了多种考虑的非线性发电量预测模型,如 BP 神经网络模型、RBF 神经网络、支持向量机预测模型等,对电网调度操作和用电诱导提供了一定的参考[2-4].其中,BP 神经网络模型是比较成功的预测模型.文献[5]采用人工神经网络分析环境压力、温度、相对湿度和风速对发电量的预测,文献[6]用人工神经网络对操作和性能参数在不同环境条件下的蒸汽轮机的发电量进行预测分析.但该模型具有容易产生局部极小值和不易收敛等缺点,导致预测精度受到一定影响.文献[7]用竞争选择、交叉、变异等遗传算子帮助 BP 网络来确定模型的权值和阈值,建立了汛期降水短期气候预测模型.

本文采用遗传算法(Genetic Algorithm,GA)来优化 BP 神经网络,试图得到更好的网络初始权值和阈值,利用每个染色体个体来代表神经网络的初始权值和阈值,将每个染色体进行 BP 神经网络预测的预测误差绝对值之和作为适应度值,通过短期发电量输入和输出关系利用遗传算法寻找最优个体,确定出 BP 神经网络的初始权值和初始阈值.随后,将初始值赋值给 BP 神经网络进行训练,得到最终的预测神经网络(本文称之为 GA-BP,BP neural network optimized by GA),实现对短期发电量的预测.

1 基于 GA-BP 算法的短期发电量预测

1.1 原始数据分析

选择合适的参数对预测的可行性至关重要,适当的影响因素和变量数选择可以提高预测算法的速度和精度.本文采用灰色关联度分析来选择合适的输入参数.由后面 2.1 节讨论可知,文献[1]中预测算法所用环境温度、环境压力、相对湿度和排气真空度四个变量和 1 h 后短期发电量数据之间具有较大相关度,因此其数据适用于本文研究的预测模型所需的输入量和输出量.

1.2 GA-BP 算法

GA 是一类借鉴生物界的进化规律(适者生存,优胜劣汰遗传机制)演化而来的随机化搜索方法,由美国的 J. Holland 教授 1975 年首先提出[8].

本文将 GA 全局优化能力引入 BP 神经网络实现对网络的初始权值和阈值优化,利用优化后的初始权值和阈值来构造预测模型(GA-BP)完成目标预测任务.基于 GA-BP 的预测算法流程如图 1 所示.

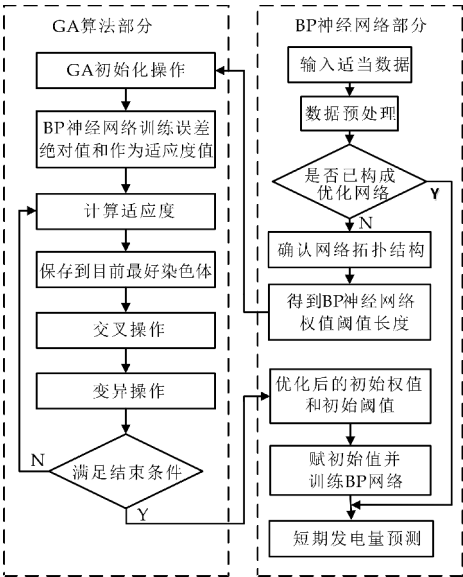


图 1 基于 GA-BP 的预测算法流程图

主要包括以下步骤:

步骤 1:数据预处理

对短期发电量原始数据进行预处理,包括数据量化、归一化,使预处理后的数据作为神经网络的输入.

步骤 2:判断是否已有构成优化网络

若已有优化网络,直接跳至步骤12,用已有网络进行预测.若没有优化网络则进行下一步.

步骤3:确定BP网络结构

随机初始化BP神经网络的权值和阈值,按照GA算法要求给染色体进行编码,既完成种群初始化.将染色体输入GA算法进行优化,算法执行GA算法部分.

步骤4:GA初始化操作

- (1)确定种群规模 K ;
- (2)确定最大迭代次数 T ;
- (3)确定交叉概率 P 与变异概率 M ;
- (4)确定训练终止调节,如最大期望误差值;
- (5)给出权值阈值的上下界:上界 ub 和下界 lb

都为 $(l \times d)$ 维矩阵; d 为BP神经网络权值和阈值总数,即输入层与隐层之间的权值、隐层与输出层之间的权值、隐层的阈值和输出层的总个数;

(6)生成初始种群 $X(X_1, X_2, \dots, X_d)$, 其中 X_i 是每个染色体(即实现个体编码, $i=1, \dots, d$), 包含了BP神经网络全部的权值和阈值(即 $w_1, \dots, w_m; b_1, \dots, b_{d-m}$). 若BP神经网络结构已知, 结合一条染色体就可以创造一个权值、阈值和结构都确定的BP神经网络. 采用线性插值函数生成种群中个体 X_i 的一个实数向量作为GA的一个染色体. 为了得到高精度的权值和阈值, 采用实数编码方法.

步骤5:计算适应度

根据每个染色体得到BP神经网络的权值和阈值, 用训练集训练BP神经网络并预测输出, 适应度值 fit 为期望值与预测值误差绝对值之和, 如公式(1)所示:

$$fit = R(\sum_{i=1}^n |Y_i - Z_i|) \quad (1)$$

其中, n 为输出层节点数; Y_i 为节点 i 的期望输出值; Z_i 为节点 i 的预测输出值; R 为常数.

步骤6:保存到目前最好的染色体

计算每个染色体的适应度值, 保存到目前为止适应度最优(最小)的染色体信息:

最优适应度:

$$C_{best} = fit_{best} \quad (2)$$

最优染色体:

$$R_{best} = X_{best} \quad (3)$$

步骤7:选择操作

选择操作是指从就旧群体中以一定的概率选择个体到新群体中, 个体被选中的概率跟适应度值有关, 个体适应度值越好, 被选中的概率越大. 本文

选择轮盘赌法实现, 每个染色体的选择概率 p_i 为

$$p_i = \frac{f_i}{\sum_{j=1}^K f_j} \quad (4)$$

式(4)中: f_i 为个体 X_i 的适应度, 由于适应度越小越好, 所以在个体选择前对适应度求倒数.

步骤8:交叉操作

交叉操作是指从种群中选择两个个体, 通过两个染色体的交换组合来产生新的优秀个体. 交叉过程为从群体中任意选择两个染色体, 随机选择一点或多点染色体位置进行交换. 因个体采用实数编码, 所以用实数交叉法来实现. 第 k 个染色体 X_k 和第1个染色体 X_1 在 j 位的交叉操作公式如下所示:

$$\begin{cases} X_{kj} = X_{kj}(1-b) + X_{1j}b \\ X_{1j} = X_{1j}(1-b) + X_{kj}b \end{cases} \quad (5)$$

式(5)中: b 是 $[0, 1]$ 间的随机数.

步骤9:变异操作

变异操作就是从群体中任意选取一个个体, 选择染色体中的一个点进行变异以产生更优秀的个体. 第 i 个个体的第 j 个基因 X_{ij} 的变异操作公式如下所示:

$$f(g) = r_2 \left(1 - \frac{g}{T} \right) \quad (6)$$

$$X_{kj} = \begin{cases} X_{kj} + (X_{kj} - ub) \times f(g) & r > 0.5 \\ X_{kj} + (lb - X_{kj}) \times f(g) & r \leq 0.5 \end{cases} \quad (7)$$

式(6)~(7)中: r_2 为随机数; g 为当前迭代次数; r 为 $[0, 1]$ 间的随机数.

步骤10:结束条件判断(是否完成参数优化)

(1)判断是否达到期望误差值, 达到则结束迭代, 输出最优染色体 R_{best} , 否则执行下一步.

(2)判断是否达到最大迭代次数, 没有达到则回到步骤5, 如果达到则输出最优染色体 R_{best} .

步骤11:构造训练网络

从GA算法部分获取输出 R_{best} (即优化后的 $w_1, \dots, w_m; b_1, \dots, b_{d-m}$), 将得到的优化后的初始权值和阈值赋值给BP网络并构建网络, 采用训练集对网络进行训练直到训练, 误差达到要求, 完成网络建模.

步骤12:预测输出

将预处理数据输入到训练好的GA-BP神经网络, 网络输出结果即为所求的短期发电量预测值.

2 结果与分析

为了验证本文提出的基于 GA-BP 算法的短期发电量预测,进行了如下实验.另外,为了突出本文算法的优越性,实验中还与传统 BP 神经网络预测法作了性能比较.实验所用工具为 MATLAB R2014a,计算机配置为 Intel(R) Core(TM) i5-4288U CPU @2.60GHz 2.10GHz 和 4G 内存.

2.1 数据预处理

燃气-蒸汽轮机联合循环是把燃气轮机和蒸汽轮机这两种按不同热力循环工作的热机联合在一起的装置^[9].实验所选用到的数据同文献[1]一样,来自于 UCI 数据库中的燃气-蒸汽联合循环机数据集^[10],它是常用来验证人工智能和机器学习算法的数据集.

该数据集主要包括采集的每小时发电量(EP,单位:MW)和如下 4 组发电量影响因素及其取值范围:

- 环境温度(T)在 1.81℃~37.11℃之间;
 - 环境压力(AP)在 992.89~1 033.30 mb 之间;
 - 相对湿度(RH)在 25.56%~100.16%之间;
 - 排气真空度(V)在 25.36~81.56 cm Hg 之间.
- 其中参数 V 对蒸汽轮机产生影响,其它 3 个参数影响燃气轮机.

为验证输入变量与预测变量之间的关系,对数据集进行灰色关联度分析,分析影响因素与测试目标变量的关联程度.分析结果如表 1 所示.

表 1 关联度分析				
	T	AP	RH	V
与 EP 关联度	0.616 6	0.708 9	0.772 3	0.760 6

从表 1 可以看出,4 个因素与目标变量 EP 的关联程度都大于 0.6(通常认为关联度达到 0.5 以上就有很好的关联性),可以认为相关性很高,适合用于预测模型.

取其中的 9568 组数据,选前 9468 组为训练集,后 100 组为测试集,即取用后 100 组数据做测试,用 4 个发电量影响因素数据(输入变量)进行 1 h 后短期发电量(输出变量)的预测.

根据前文第 2 部分的 GA-BP 预测算法步骤 1~步骤 11 进行网络初始权值、阈值优化,构建 GA-BP 网络.

2.2 GA-BP 算法预测

由原始数据知道输入 4 个变量,输出 1 个变

量,所以设置 GA-BP 神经网络结构为 4-9-1,即输入层 4 个节点,隐含层 9 个节点,输出层 1 个节点,共有个 $4 \times 9 + 9 \times 1 = 45$ 权值, $9 + 1 = 10$ 个阈值,所以染色体编码长度为 $d = 45 + 10 = 55$.隐层激励函数用 tan-sigmoid,输出层的激励函数是 linear,训练函数是 traingd.

设置种群规模 K 为 10,最大迭代次数 T 为 50,确定交叉概率 P 为 0.2 与变异概率 M 为 0.1,适应度系数 R 取 1,权值和阈值的最小值、最大值分别取 -5 和 5.

2.3 预测结果分析

为了体现本文提到算法的优越性,在相同的网络结构下,用传统 BP 对相同样本做预测,并与 GA-BP 算法预测做比较,并将网络训练前后的部分权值阈值进行了对比.

图 2 显示的是在其它参数相同情况下,传统 BP 和 GA-BP 方法初始权值、初始阈值、BP 网络训练的权值、阈值四组数据变化情况.从中可明显看出,传统 BP 预测模型和 GA-BP 预测模型权值 W_2 、阈值 B_1 是不相同的;究其原因模型的差异主要是两个模型的初始权值、初始阈值选择的差异引起的.

本文方法与传统 BP 法进行每小时发电量预测的实验结果对比如图 3 所示.图 4 更清楚地展示了两种预测算法与真实值之间的误差情况.预测评价指标对比如表 2 所示,其中主要考量了下述评价指标:平均绝对误差(MAE)、均方误差(MSE)、绝对误差与期望值商的平均值(MAPE).

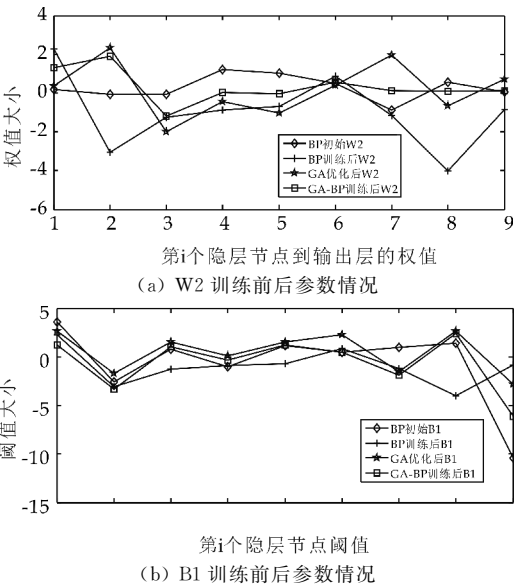


图 2 传统 BP 和 GA-BP 训练前后部分参数数值

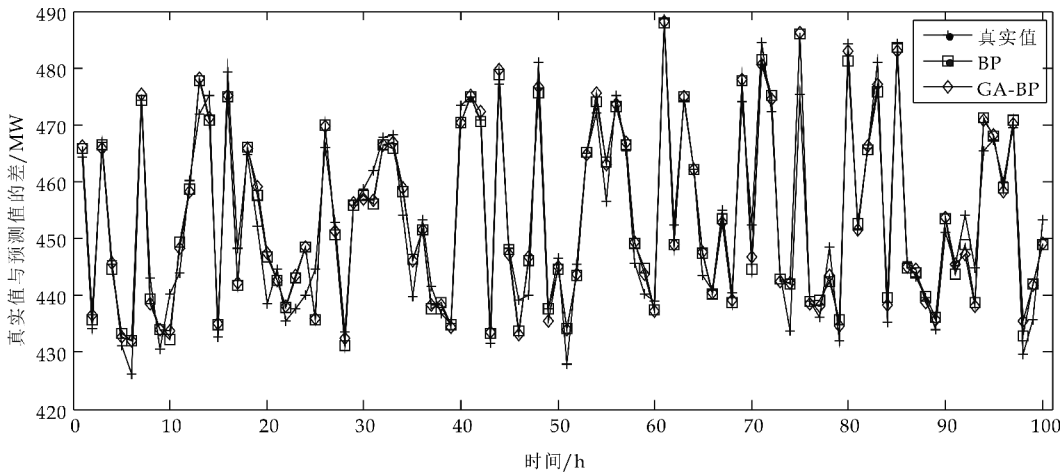


图 3 不同预测算法实验

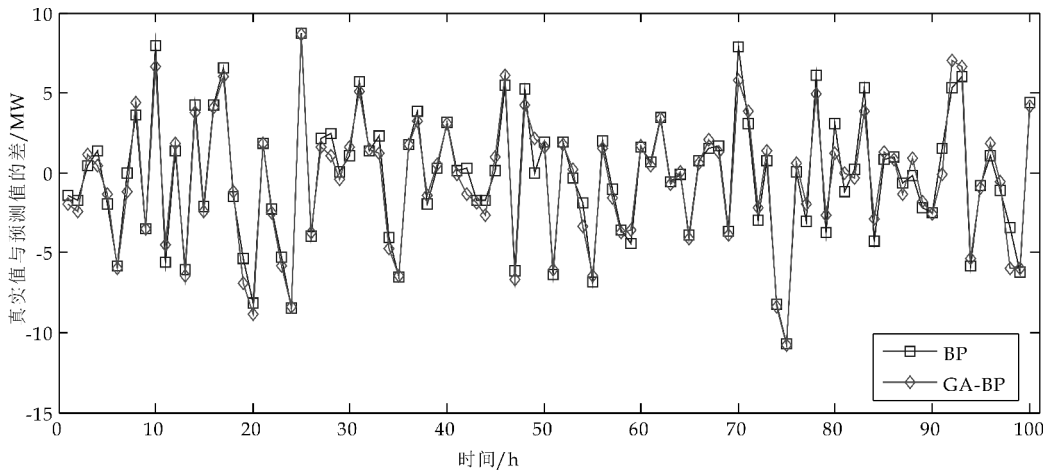


图 4 不同预测算法实验结果误差比较

表 2 预测评价指标对比

预测算法	MAE /MW	MSE /MW ²	MAPE /MW	优化耗时 /s	训练耗时 /s
BP 法	3.298 3	17.030 0	0.007 3	0	6.114 4
GA-BP 法	3.250 5	15.811 8	0.007 2	1 032.259 6	3.363 0

从表 2 可以看出,除优化耗时较多外,GA-BP 法多项评价指标均优于传统 BP 算法,误差范围总体趋小.分析可知,GA-BP 法预测性能提高的原因是由于 GA 算法引入生物进化中的自然选择和交叉与变异算子等实现了高效启发式搜索,有效地缩小了 BP 模型参数寻优的取值范围,提高了预测模型的准确度.

3 结论

本文提出的基于 GA-BP 算法的短期发电量预测方法,对 BP 网络初始权值、阈值优化引入生物进化中的自然选择和交叉与变异算子,有效地缩小了预测模型寻优参数的取值范围.实验结果表明,GA-BP 预测算法与传统 BP 相比,整体预测准确度得到了提高.本文方法对短期发电量等预测问

题,具有良好的应用价值.从预测算法模型的 4 个影响因素可以看出发电量预测与环境有极大关联,而在实际应用中环境参数都是由周围气象预报平台获得,目前可以较准确的预测两天内的环境参数,所以本算法相应可以较准确的预测两天之内的短期发电量情况.随着天气环境预测技术水平的发展,本算法也可以随之提高预测精度和预测时间范围.

参考文献

[1] Pinar Tüfekci. Prediction of full load electrical power output of a base load operated combined cycle power plant using machine learning methods[J]. International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 2014 (60): 126-140.

[2] 郑 昊,薛惠锋,冯海涛. 基于 BP 神经网络的地表水污染指标短期预测分析[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(3): 156-160.

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0164-04

基于 MB_LBP 旋转不变特征的 AdaBoost 人脸检测算法研究

亢 洁, 李 珍, 王晓东, 李晓静

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:传统的基于 Haar 特征的 AdaBoost 人脸检测算法,由于 Haar 特征数量过多,导致训练时间过久,而且不能快速检测出人脸。针对这一问题,本文提出一种基于多块局部二值模式(Multi-block Local Binary Pattern, MB_LBP)特征的 AdaBoost 人脸检测算法,这种 MB_LBP 特征结合了旋转不变局部二值模式(Local Binary Patterns, LBP)描述符,表达能力更强,特征数量更少。仿真结果表明,在训练时间大幅缩减的同时,使用 MB_LBP 特征时可以达到 Haar 特征的检测效果,且检测速度大大提高。

关键词:人脸检测; 多块局部二值模式; AdaBoost

中图分类号:TP391.41 **文献标志码:** A

Research on the AdaBoost face detection algorithm based on the rotation invariant features of MB_LBP

KANG Jie, LI Zhen, WANG Xiao-dong, LI Xiao-jing

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

Abstract: The training time of the traditional AdaBoost face detection algorithm based on the Haar features is too long, and the face can not be detected quickly due to the excessive number of Haar features. Aiming at this problem, the AdaBoost face detection algorithm based on the multi-block local binary pattern (MB_LBP) features is proposed in this paper. The MB_LBP features are combined with the rotation invariant local binary pattern (LBP) descriptor, which have stronger representation ability and fewer features. The simulation results show that the MB_LBP features performed as well as the Haar features do, and the training time is significantly reduced at the same time, and the detection rate is greatly improved.

Key words: face detection; MB_LBP; AdaBoost

* 收稿日期:2017-03-09

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JM8329); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1029, 2013JK1044); 咸阳市科技计划项目(2011K07-03); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(2015-1237)

作者简介:亢洁(1973—),女,陕西潼关人,副教授,博士,研究方向:图像处理与模式识别

0 引言

近年来,伴随国民经济飞速发展,机动车保有量大幅上升,然而每年频发的交通事故已成为社会关注的焦点.交通安全问题当中因疲劳驾驶引发的事故约占四分之一比重,疲劳驾驶已经成为行车安全的大敌^[1].因为人脸检测技术具有非接触、方式友好、对行车干扰因素小以及更易被人接受等特点,因此非常适合用于驾驶员行车过程中疲劳状态的检测.

传统的基于 Haar 特征的 AdaBoost 人脸检测算法尽管检测效果良好,但由于 Haar 特征的数量过多,其检测速度受很大制约^[2-5].相较于 Haar 特征,MB_LBP 特征包含了更多的结构模式,它能够更加精确反映出图像的局部纹理的空间结构.此外,有研究文献表明,对于大小为 24×24 的图像当中 Haar 特征数有超过十万之多,这会让整个特征的计算过程异常复杂,而且计算量巨大使得整个流程很耗时^[6],而相应大小的图像其 MB_LBP 特征数只有 8 000 多种.可见,倘若用 MB_LBP 特征来构建最终的级联分类器所需的训练时间要远低于采用 Haar 特征时所需的训练时间.因此本文提出一种结合旋转不变 LBP 描述子的 MB_LBP 特征,利用 AdaBoost 算法训练人脸检测分类器来进行人脸检测.

1 基于 MB_LBP 旋转不变特征的 AdaBoost 人脸检测算法

1.1 传统 LBP 特征

LBP 特征是于 20 世纪 90 年代由 Ojala 等提出的一种纹理特征提取算法^[7,8],其计算过程是通过比较某一像素点与其 3×3 邻域内各像素点的灰度值的大小,得到一个 8 位的二进制编码,然后转化为一个十进制数,从而得到 LBP 特征.然而该传统算法在进行特征提取时,由于起点的选择不同会产生过多的二进制模式.因此,Maenpaa 等人对传统的 LBP 模式进行了改进,提出了旋转不变的 LBP 算子,用 $LBP_{P,R}^r$ 表示,即在对圆形邻域进行旋转过程中得到许多 LBP 值,取当中的最小值作为该邻域的 LBP 值.

1.2 MB_LBP 特征

传统 LBP 特征的信息冗余度过高,描述不够精确且算法的鲁棒性不够^[9,10].文献[11]提及 Zhang 等学者对传统的 LBP 算子进行了新的改进,提出了 MB_LBP 算子.相比于传统的 LBP 算子,MB_LBP

特征则是将窗口中的每个像素点升级为对应块状区域的像素均值,整体结构看起来依然是 3×3 窗口,此外,在尺度上也是可以进行拓展的,如图 1 所示,给出了 MB_LBP 特征的计算过程^[12,13].

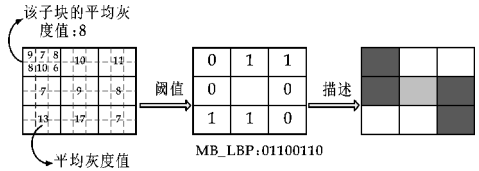


图 1 MB_LBP 特征计算示意图

在计算过程中,只需进行缩放利用不同尺度的 MB_LBP 模板在整个图片上遍历一次就可以获得许多 MB_LBP 特征.图 2 为几种 MB_LBP 的特征^[14].

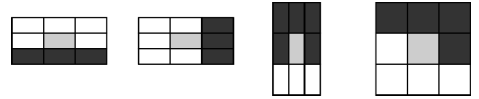


图 2 几种 MB_LBP 特征示例

1.3 基于 MB_LBP 特征的人脸检测分类器训练

对于 MB_LBP 特征来说,由于该特征值是一种不能够被度量的二元模式,只是表示该编码中出现人脸或非人脸的比例,因此不能利用基于阈值的函数作为弱学习方法.本文将 $LBP_{P,R}^r$ 旋转不变算子与 MB_LBP 结合起来,即在使用 MB_LBP 特征时,使用旋转不变模式来计算其特征值,这样特征描述子就从原来的 256 种模式减少到对旋转更加鲁棒的 36 种模式.训练步骤如下:

(1) 弱分类器的构造

采用多分支树作为弱分类器,可知总共有 36 个分支,且每一分支都对应于一个确定的离散 MB_LBP 的特征值,弱分类器定义如下:

$$f_m(\mathbf{x}) = \begin{cases} a_0, x^k = 0 \\ \dots \\ a_j, x^k = j \\ \dots \\ a_{35}, x^k = 35 \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: x^k 表示特征向量 \mathbf{X} 中的第 m 个元素的 MB_LBP 特征, a_j ($j=0, \dots, 35$) 表示对应训练回归参数,其定义如下:

$$a_j = \frac{\sum_{i=1}^N w_i y_i \delta(x_i^k = j)}{\sum_{i=1}^N w_i \delta(x_i^k = j)} \quad (2)$$

式(2)中: N 是代表训练样本的个数; i 是代表第 i 个样本; a_j 范围是-1 到 1; $y_i \in \{-1, +1\}$ 表示

正负人脸样本标签; $\partial(x_i^k=j)$ 表示若 \mathbf{X} 向量的第 k 个分量特征值与 j 相等则结果为 1, 否则为 0; 当 $a_j > 0$ 时表示当前特征值的样本是人脸的可能性更大. 可设定一个阈值 Q 使得 $f_m(\mathbf{x}) \geq Q$ 时, 就判别当前样本为人脸.

(2)弱分类器的训练

本文选择目前实现简单, 泛化能力较好的 Gentle AdaBoost 算法来对弱分类器进行训练, 对弱分类器进行训练得到强分类器的具体步骤^[15,16]:

①给定待训练样本 $(\mathbf{x}_1, y_1), (\mathbf{x}_2, y_2), \dots, (\mathbf{x}_N, y_N)$, 总共包含 N 个训练样本, 其 $y_i = -1$ 或 1 分别对应负例样本和正例样本; 已知训练样本中有 p 个负例样本, q 个正例样本; 并对人脸样本的权重初始化为 $w_1 = 1/2q$, 非人脸样本的权重初始化为 $w_1 = 1/2p$;

②对 $m = 1, \dots, M$ (M 表示迭代次数, 本文中设定为 200): 寻找一个最优的弱分类器 $f_m(\mathbf{x})$, 使得权重均方误差和最小, 即使得函数

$$J_{\text{use}} = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - (f_m(\mathbf{x}_i) - Q_i))^2 \quad (3)$$

取得最小值, Q_i 作为判定阈值; 接下来对 $F(\mathbf{x})$ 强分类器进行更新, 即 $F(\mathbf{x}) \leftarrow F(\mathbf{x}) + f_m(\mathbf{x})$; 更新权重 $w_i \leftarrow w_i e^{-y_i f_m(\mathbf{x}_i)}$ 并进行权重的归一化使得 $\sum_{i=1}^N w_i = 1$.

③输出强分类器 $F(\mathbf{x})$

$$F(\mathbf{x}) = \begin{cases} 1, & \sum_{m=1}^M f_m(\mathbf{x}) \geq Q \\ 0, & \sum_{m=1}^M f_m(\mathbf{x}) < Q \end{cases} \quad (4)$$

式(4)中: Q 是强分类器的阈值.

(3)级联分类器的设计及训练

级联分类器是由多个强分类器叠加而成的, 而每个强分类器都是采用 AdaBoost 算法在经过步骤(2)中的训练过程所得到的, 其目的就是为了在检测的时候更加准确. 从某种意义上来看, 级联分类器是一种类似于决策二叉树的方法. 将待检测图片输入之后, 特征计算过程中会将图片划分成多块待测窗口, 这些子窗口从进入级联分类器开始, 会不断地被每一个节点筛选, 检测为人脸时, 就会送入下一层继续筛选, 直至每一层的强分类器都认定其为人脸, 最终结果才会认定该窗口为人脸部分; 只要其中任意一节点的判定过程中, 该子窗口被判定为不是人脸, 该子窗口会马上被抛弃, 从而继续

下一窗口的整个过程的判定, 具体的过程如图 3 所示, 其中 T 表示 True, 判别为人脸, F 表示 False, 判别为非人脸.

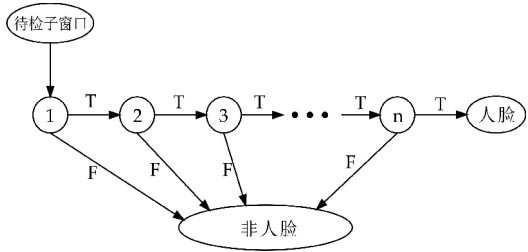


图 3 级联分类器示意图

2 仿真结果及分析

本文选用 CMU 和 MIT 人脸数据库的训练样本进行训练, 其中选取正样本 1 000 个, 负样本 2 000 个. 针对两种不同的特征对其分别训练了包含有 40 个特征的分类器进行了测试, 然后将其在测试集上进行了实验效果对比, 结果如表 1 所示. 从表 1 可以看到, 随着弱分类器个数增多, 两者训练出的人脸检测分类器的误检率均在减小, 但是采用 MB_LBP_{P,R}ⁿ 特征训练的分类器其误检率要更优于采用 Haar 特征训练的分类器的误检率(文中选用的采样半径 R 为 1, 采样点 P 是 8).

表 1 不同弱分类器数下的两种特征的误检率对比

弱分类器个数	采用 Haar 特征 时误检率/%	采用 MB_LBP 特征 时误检率/%
10	14.6	9.1
20	10.3	6.2
30	7.8	4.5
40	6.3	2.1

Haar 特征训练的级联分类器为 20 层共 2 094 个弱分类器, MB_LBP 特征训练的级联分类器为 9 层共 319 个弱分类器. 从表 2 可以看出, 基于 MB_LBP 特征的人脸检测算法训练时间远小于基于 Haar 特征的人脸检测算法训练时间.

表 2 两种特征训练级联分类器的时间对比

算法	训练时间/h
基于 Haar 特征的 AdaBoost 算法	48
基于 MB_LBP 特征的 AdaBoost 算法	3.7

本文测试样本选用网络搜集的包含人脸的图像, 其中单人脸样本 100 张和多人脸样本 200 张, 共计 1 107 个人脸进行测试, 测试结果如表 3 所示. 可以看到, 本文算法在使用更少的特征情况下也能达到与 Haar 特征分类器相当的效果, 甚至在有些测试样本如人脸偏转、墨镜遮挡等较复杂的情况下, 本文方法表现更好, 如图 4~5 所示.

表 3 两种特征训练的级联分类器的实际检测效果对比

算法	测试样本数	检测正确个数/检测率	漏检个数/漏检率	误检个数/误检率
基于 Haar 特征的 AdaBoost 算法	1 107	986/ 89.07%	121/ 10.93%	71/ 6.41%
基于 MB_LBP 特征的 AdaBoost 算法	1 107	993/ 89.70%	114/ 10.30%	66/ 5.96%

图 4 (a)为本文采用的 MB_LBP 特征对多人脸图的检测效果,耗时 75.453 2 ms,图片大小为 490×325;图 4(b)为 Haar 特征对多人脸图的检测效果图,耗时约 160.13 ms. 可以看到 MB_LBP 特征相对于 Haar 特征能够更加快速精准的检测到人脸.



图 4 两种特征检测效果对比

图 5 的尺寸为 440×587,人脸偏转 35 度左右的 MB_LBP 特征检测效果图,检测时间为 97.7 ms,而 Haar 特征检测时间约为 208 ms,但未能检测出人脸. 可以看出,MB_LBP 特征结合了旋转不变的描述子之后相对于 Haar 特征来说,对有旋转的人脸也能够比较有效的检测. 可以看到,在检测速度方面,MB_LBP 特征耗时比 Haar 特征的耗时要少一半左右.



图 5 采用 MB_LBP 特征时对旋转人脸的检测效果

3 结论

本文针对使用 Haar 特征在构建分类器的过程中,特征数量过高、特征描述能力不够强以及检测时间过长等问题,提出了一种在 AdaBoost 架构

下基于 MB_LBP 特征的人脸检测算法. 相比于传统的 Harr 特征,MB_LBP 特征只需要很少的特征数量就能够对分类器完成快速训练. 仿真结果表明,相较于 Haar 特征分类器,在检测效果相当的情况下,本文算法所需的训练时间更小,检测速度更快.

参考文献

[1] 李绍文,王江波. 驾驶员疲劳检测系统的研究[J]. 计算机工程与应用,2013,49(15):253-258.

[2] Tomar S,Pandey Y. A review over face detection and recognition for frontal face images[J]. Engineering Universe for Scientific Research and Management (International Journal),2013,5(5):1-5.

[3] Pavani S K,Delgado D,Frangi A F. Haar-like features with optimally weighted rectangles for rapid object detection[J]. Pattern Recognition,2010,43(1):160-172.

[4] 陈 骁,金 鑫. 基于级联 AdaBoost 与示例投票的人脸检测[J]. 计算机技术与发展,2015,25(12):18-21.

[5] Sharifara A,Rahim M S M,Anisi Y. A general review of human face detection including a study of neural networks and Haar feature-based cascade classifier in face detection[C]//International Symposium on Biometrics and Security Technologies. Kuala Lumpur,Malaysia:IEEE,2015:73-78.

[6] Shen J,Sun C,Yang W,et al. A novel distribution-based feature for rapid object detection [J]. Neurocomputing, 2011,74(17):2 767-2 779.

[7] Xiaopeng H,Guoying Z,Matti P,et al. Combining LBP difference and feature correlation for texture description. [J]. IEEE Transactions on Image Processing A Publication of the IEEE Signal Processing Society,2014,23(6): 2 557-2 568.

[8] 刘 丽,匡纲要. 图像纹理特征提取方法综述[J]. 中国图象图形学报,2009,14(4):622-635.

[9] 张洁玉,武小川. 加权局部二值模式的人脸特征提取[J]. 中国图象图形学报,2014,19(12):1 794-1 801.

[10] 李 根,李文辉. 主方向旋转 LBP 特征的平面旋转人脸检测[J]. 电子学报,2015,43(1):198-202.

[11] 刘 丽,谢毓湘,魏迎梅,等. 局部二进制模式方法综述 [J]. 中国图象图形学报,2014,19(12):1 696-1 720.

[12] 戴桂平,林洪彬. 基于非下采样 Contourlet 变换和 MB_LBP 直方图的掌纹检测[J]. 传感技术学报,2014,27(10):1 387-1 393.

[13] 崔 浩,刘军清,陈 鹏,等. 基于 MB_LBP 与改进 Fast PCA 算法的人脸特征提取[J]. 微型机与应用, 2015,34(15):29-32.

[14] 潘秋萍,杨万扣,孙长银. 基于 Haar 与 MB-LBP 特征的车牌检测算法[J]. 东南大学学报(自然科学版),2012,42(S1):74-77.

[15] 孟子博,姜 虹,陈 婧,等. 基于特征裁剪的 AdaBoost 算法以及在人脸检测中的应用[J]. 浙江大学学报(工学版),2013,47(5):906-911.

[16] 贾慧星,章毓晋. 基于动态权重裁剪的快速 AdaBoost 训练算法[J]. 计算机学报,2009,32(2):336-341.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0168-05

布谷鸟搜索算法的 IT2FLS 在 PEMFC 湿度软测量中的应用

朱笑花

(闽南师范大学 物理与信息工程学院, 福建 漳州 363000)

摘 要:针对质子交换膜燃料电池湿度测量的重要性和湿度准确测量的难度,结合模糊系统优良的非线性逼近能力,引入了基于区间二型模糊逻辑系统(IT2FLS)的质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)湿度软测量建模方法.同时,为了解决该模型的结构辨识和参数辨识问题,提出了基于布谷鸟搜索算法(Cuckoo Search Algorithm, CS)的辨识方法.最后,利用实际测试数据对所提出的软测量模型进行仿真实验.基于仿真结果的比较和分析表明,该模型的输出更为准确,稳定性更好,该软测量方法可用于其它难以在线测量的场合中.

关键词:质子交换膜燃料电池(PEMFC); 湿度测量; 区间二型模糊逻辑系统(IT2FLS); 布谷鸟搜索算法; 软测量

中图分类号:TM911.4 文献标志码:A

Application of IT2FLS based on cuckoo search algorithm in PEMFC humidity soft sensing

ZHU Xiao-hua

(College of Physics and Information Engineering, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China)

Abstract:In view of the importance and the difficulty of humidity accurate measurement in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), and the good nonlinear approximation capability of fuzzy systems, soft sensing technique of humidity in PEMFC based on interval type-2 fuzzy logic system (IT2FLS) is introduced. Furthermore, in order to solve the problem of structure identification and parameter identification of the model, we put forward the cuckoo search algorithm (CS) based identification method. Finally, the simulation experiment is conducted on the actual test data. Comparison and analysis of the simulation results show that the model based on the proposed method has more accurate output and has better stability. The proposed soft sensing method can be used in other occasions where it is difficult to measure online.

Key words:proton exchange membrane fuel cell (PEMFC); humidity measurement; interval type-2 fuzzy logic system (IT2FLS); cuckoo search algorithm (CS); soft sensing

* 收稿日期:2017-01-19
基金项目:福建省中青年骨干教师教育科研项目(JAT160285)
作者简介:朱笑花(1980—),女,福建漳州人,讲师,研究方向:智能优化、建模与控制

0 引言

质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) 由一个阳极、一个阴极以及夹在电极之间的质子交换膜组成。燃料氢气在阳极被氧化成氢离子 (H^+) 和电子 (e^-)。 H^+ 和 e^- 分别通过质子交换膜和外电路传送到阴极。在阴极, e^- 将氧气还原成 O^{2-} , O^{2-} 与 H^+ 发生反应产生水和热。可以看出, PEMFC 的本质是水电解的一个“逆”装置, 是产物为水、热能和电能的清洁高效能源, 可用作移动电源、车载电源、不间断电源等。在能源问题越来越严峻的情况下, 它也受到研究人员的高度重视^[1-3]。 PEMFC 内部的化学反应是复杂的, 其内部湿度是一个很重要的参数, 直接影响着输出电压和电流, 即输出特性, 甚至是 PEMFC 的寿命。因此, 对 PEMFC 内部湿度进行实时监测和控制对提高其性能和使用寿命有重要的意义。然而, 由于 PEMFC 中的质子交换膜厚度一般都在 $10 \sim 200 \mu m$ 范围, 且系统本身是一个密闭结构, 使得其内部难以或无法安装湿度传感器, 也就难以直接获得 PEMFC 内部湿度参数^[4,5]。软测量技术是解决这类问题的有效方法。

和神经网络一样, 模糊系统具有很强的逼近非线性特性的能力。为了提高描述模糊性的能力, Zadeh^[6] 于 1975 年提出了二型模糊集合 (Type-2 Fuzzy Sets) 的概念。由于采用了三维隶属度函数, 二型模糊集合特别适合于解决现实世界中的不确定问题。但是, 二型模糊集合的计算效率阻碍了它的应用, 为此, Karnik 等^[7] 提出了区间二型模糊集合。由于区间二型模糊集合具有结构简单等独特优势, 区间二型模糊逻辑系统 (IT2FLS) 在软测量、建模与控制中得到了广泛的研究与应用^[8-10]。在这些文献中, IT2FLS 已经被证明是一种强有力的万能逼近器。因此, 本文提出将 IT2FLS 作为 PEMFC 湿度软测量的模型。

IT2FLS 的辨识通常包括结构辨识和参数辨识, 其中结构辨识的难度较大, 聚类法被认为是最适宜的结构 (前件参数) 辨识方法, 而参数 (后件参数) 辨识通常采用最小二乘法、遗传算法。但是上述方法存在一些不足: (1) 由于聚类算法本身存在对初值敏感、易陷于局部极小等问题, 找到的聚类中心不一定是最优的; (2) 由于前后件参数联系紧密, 分开辨识必然导致误差。众多学者提出了改进的辨识方法并进行各种应用研究^[11-13], 还有一些学者提出采用智能优化算法同时确定前后件参数, 以达到

改善模型精度的方法。Sun 等^[14] 提出基于 DE 算法的规则及参数配置方法。Yang 等^[15] 在研究了布谷鸟特殊的繁殖行为之后, 于 2009 年提出了一种新的智能优化算法——布谷鸟搜索算法 (cuckoo search algorithm, CS)。它具有全局搜索能力强、搜索路径特殊、控制参数少和易于实现等优点。同时, 它的计算精度和效率优于 GA 和 PSO 等智能优化算法^[15,16]。正是由于这些优点, CS 得到了广泛的研究和应用^[17,18]。为此, 本文提出采用 CS 同时确定前件参数和后件参数的 IT2FLS 辨识方法, 并应用于 PEMFC 的湿度软测量中。

1 布谷鸟算法

CS 模拟了布谷鸟以寄生方式来养育幼鸟, 以 Lévy flights 模式进行觅食的过程。布谷鸟会挑选其他宿主鸟巢来产卵, 这些宿主鸟通常也刚产下卵。为了提高生存率, 布谷鸟会把宿主鸟的鸟蛋扔掉。当宿主鸟发现这些外来鸟蛋时, 他们会把外来鸟蛋扔掉或是重新建立一个鸟巢。该算法基于以下三个理想化的规则^[15]:

(1) 布谷鸟每次产一个卵, 并以随机方式选择一个鸟巢位置放置;

(2) 最好位置鸟巢中的布谷鸟蛋将被直接保留到下一代;

(3) 鸟巢数量是确定的, 每只宿主鸟发现外来布谷鸟蛋的概率是 $p_a \in [0, 1]$ 。

基于以上三个规则, CS 算法采用以下两种方式产生新解:

(1) Lévy flight 随机游动, 即利用式 (1) 进行位置的更新

$$X_i^{t+1} = X_i^t + \alpha \oplus L(\lambda), i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

式 (1) 中: X_i^t 和 X_i^{t+1} 分别表示第 i 个解在第 t 和第 $t+1$ 代的值, α 为大于零的步长因子, \oplus 表示点乘, $L(\lambda)$ 服从 Lévy 概率分布。

(2) 偏好随机游动, 它的位置更新新表达式如下:

$$X_i^{t+1} = \begin{cases} X_i^t + r(X_j^t - X_k^t) & \omega < p_a \\ X_i^t & \text{其它} \end{cases} \quad (2)$$

式 (2) 中: i, j, k 为互不相等的鸟巢编号, r 为缩放因子, ω 是服从 $(0, 1)$ 区间的均匀分布随机数。

CS 算法的实施步骤如下:

步骤 1: 初始化参数和种群, 主要有鸟巢数目 N , 发现概率 p_a , 步长因子 α , 搜索空间维数 D , 最大迭代次数 G ;

步骤 2: 计算每个鸟巢位置的适应度;

步骤 3: 按照式 (1) 对鸟巢位置进行更新, 得到

下一代鸟巢；

步骤 4:产生随机数 ω ,若 $\omega < p_a$,则按照式(2)更新这些位置的鸟巢,否则不变;

步骤 5:判断是否满足迭代次数,若满足,则输出结果,否则转步骤 2.

2 区间二型模糊系统

2.1 区间二型模糊逻辑集合

针对二型模糊集合运算的高计算消耗问题,Karnik 教授通过将二型模糊集合中所有元素的次隶属度值赋为 1,提出了区间二型模糊集合(IT2FSs).具有不确定均值的高斯二型隶属函数如图 1 所示,表达式如式(3)、(4)所示^[19].

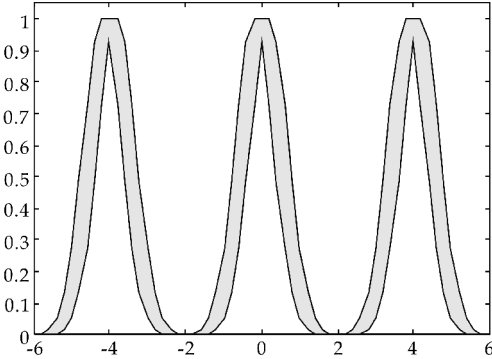


图 1 具有不确定均值的高斯二型隶属函数

$$\bar{f}_A(x) = \begin{cases} N(m1, \sigma; x) & x < m1 \\ 1 & m1 \leq x \leq m2 \\ N(m2, \sigma; x) & x > m2 \end{cases} \quad (3)$$

$$\underline{f}_A(x) = \begin{cases} N(m2, \sigma; x) & x \leq \frac{m1 + m2}{2} \\ N(m1, \sigma; x) & x > \frac{m1 + m2}{2} \end{cases} \quad (4)$$

2.2 区间二型模糊逻辑系统(IT2FLS)

IT2FLS 实质上是以二型模糊集合理论为基础建立起来的一种非线性映射关系.IT2FLS 的结构框图如图 2 所示.从结构上看,与一型模糊系统非常类似,不同的是,IT2FLS 多了一个降型器.输入信号通过模糊器映射成二型模糊集合,再通过推理机获得二型模糊输出,最后通过降型和精确化得到最终的输出.

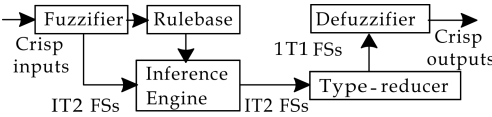


图 2 二型模糊系统结构

规则库代表的是专家的知识 and 经验,Mamdani 类型规则库的具体表达式为:

$$R^n: IF \ x_1 \text{ is } \tilde{X}_1^n \text{ and } \cdots \ x_D \text{ is } \tilde{X}_D^n, \text{ THEN } y \text{ is } Y^n \quad n = 1, 2, \cdots, K \quad (5)$$

式(5)中: $\tilde{X}_i^n (i=1, 2, \cdots, D)$ 是区间二型模糊集合, $Y^n = [\underline{y}^n, \bar{y}^n]$ 是一个区间, K 是规则数.假设输入向量为 $\mathbf{x}' = (x'_1, x'_2, \cdots, x'_D)$, IT2FLS 的计算步骤为^[20]:

步骤 1: 计算 x'_i 在 X_i^n 上的隶属度区间 $[\mu_{\tilde{X}_i^n}(x'_i), \mu_{\bar{X}_i^n}(x'_i)]$, $i=1, 2, \cdots, D, n=1, 2, \cdots, K$.

步骤 2: 计算第 n 条规则的激活区间 $F^n(\mathbf{x}')$: $F^n(\mathbf{x}') = [\mu_{\tilde{X}_1^n}(x'_1) \times \mu_{\tilde{X}_2^n}(x'_2) \times \cdots \times \mu_{\tilde{X}_D^n}(x'_D), \mu_{\bar{X}_1^n}(x'_1) \times \mu_{\bar{X}_2^n}(x'_2) \times \cdots \times \mu_{\bar{X}_D^n}(x'_D)] = [\underline{f}^n, \bar{f}^n]$, $n=1, 2, \cdots, K$

注意: \times 为取小运算.

步骤 3: 计算 IT2FSs 降型的结果,最常用的降型方法是集合中心法:

$$Y_{COS}(\mathbf{x}') = \bigcup_{\substack{f^n \in F^n(\mathbf{x}') \\ y^n \in Y^n}} \frac{\sum_{n=1}^N f^n y^n}{\sum_{n=1}^N f^n} = [y_l, y_r] \quad (7)$$

y_l 和 y_r 为系统降型输出的左值和右值,最经典算法是 KM 迭代算法,计算公式如下所示:

$$y_l = \min_{k \in [1, N-1]} \frac{\sum_{n=1}^k \bar{f}^n \underline{y}^n + \sum_{n=k+1}^N \underline{f}^n \underline{y}^n}{\sum_{n=1}^k \bar{f}^n + \sum_{n=k+1}^N \underline{f}^n} = \frac{\sum_{n=1}^L \bar{f}^n \underline{y}^n + \sum_{n=L+1}^N \underline{f}^n \underline{y}^n}{\sum_{n=1}^L \bar{f}^n + \sum_{n=L+1}^N \underline{f}^n}$$
$$y_r = \max_{k \in [1, N-1]} \frac{\sum_{n=1}^k \underline{f}^n \bar{y}^n + \sum_{n=k+1}^N \bar{f}^n \bar{y}^n}{\sum_{n=1}^k \underline{f}^n + \sum_{n=k+1}^N \bar{f}^n} = \frac{\sum_{n=1}^R \underline{f}^n \bar{y}^n + \sum_{n=R+1}^N \bar{f}^n \bar{y}^n}{\sum_{n=1}^R \underline{f}^n + \sum_{n=R+1}^N \bar{f}^n} \quad (8)$$

转折点 R 和 L 取决于下式:

$$\underline{y}^L \leq y_l \leq \underline{y}^{L+1}$$
$$\bar{y}^R \leq y_r \leq \bar{y}^{R+1} \quad (9)$$

为了减少计算消耗时间,Li 等^[21]提出了 LYZ 方法,计算式如下:

$$y_l = \min \left[\frac{\sum_{n=1}^N \min(\underline{f}^n \underline{y}^n, \bar{f}^n \underline{y}^n)}{\sum_{n=1}^N \underline{f}^n}, \frac{\sum_{n=1}^N \min(\underline{f}^n \underline{y}^n, \bar{f}^n \underline{y}^n)}{\sum_{n=1}^N \bar{f}^n} \right]$$

$$y_r = \max \left[\frac{\sum_{n=1}^N \max(\underline{f}^n \bar{y}^n, \bar{f}^n \bar{y}^n)}{\sum_{n=1}^N \underline{f}^n}, \frac{\sum_{n=1}^N \max(\underline{f}^n \bar{y}^n, \bar{f}^n \bar{y}^n)}{\sum_{n=1}^N \bar{f}^n} \right]$$

(10)

步骤 4:计算反模糊化输出 $y=y_l+y_r$

假设需要辨识的区间二型模糊系统有 D 个输入变量和一个输出变量 y . 对每个变量划分为 m 个模糊集,则模糊集中的参数直接决定着系统的输出性能. 对 CS 算法来说,该辨识问题就是一个 $3 * D * m + m^4 * 2$ 维的参数优化问题,优化算法的性能直接决定着辨识的精度,即软测量的精度.

3 PEMFC 湿度软测量仿真

在本节中,以武汉理工大学研制的车用燃料电池系统为研究对象,对本文提出的基于 CS 的 IT2FLS 在质子交换膜燃料电池湿度软测量建模中的应用进行验证,并将输出结果与已有的机理建模方法进行比较.

谭保华^[22]以 FuelCon Evaluator-C 为测试平台,以 TrueData-EISce 为测试工具,以 FuelWork 为测试软件,按照时间顺序获得 36 个湿度测试数据如表 1 所示.

表 1 测试数据						
t	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
值	0	0.156	0.195	0.225	0.242	0.264
t	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2
值	0.291	0.324	0.363	0.395	0.431	0.458
t	2.4	2.6	2.8	3	3.2	3.4
值	0.491	0.509	0.526	0.541	0.538	0.536
t	3.6	3.8	4.0	4.2	4.4	4.6
值	0.530	0.538	0.531	0.526	0.535	0.542
t	4.8	5	5.2	5.4	5.6	5.8
值	0.546	0.532	0.538	0.529	0.540	0.536
t	6.0	6.2	6.4	6.6	6.8	7.0
值	0.524	0.536	0.525	0.534	0.538	0.530

以表 1 的湿度数据作为 IT2FLS 模型的训练样本,基于 CS 算法对模型进行参数优化以获得最优模型. 其中,模型的输入为当前时间的前面四个测试点(如 $\mathbf{x}=[x(t-4),x(t-3),x(t-2),x(t-1)]$),模型的输出为当前测试点(如 $y=x(t)$). 相应的优化步骤归纳为:

- 步骤 1:设置隶属度函数参数范围;
- 步骤 2:设置 CS 算法参数 $N=30, p_a=0.25, \alpha=1, D=198, G=2\ 000$, 并初始化种群;
- 步骤 3:按下式计算目标函数

$$\min = \sum_{i=1}^s |y_m(i) - y(i)|$$

(11)

式(11)中: s 为采样点个数, y_m 和 y 分别为模型输出和测试数据;

- 步骤 4:执行 CS 算法对种群进行更新;
- 步骤 5:判断是否满足迭代次数,如满足,输出最优参数值,获得最优模型及其湿度软测量输出.

训练后获得的四个输入模糊集的隶属度函数参数如表 2 所示,仿真结果如图 3 所示,误差曲线如图 4 所示.

表 2 隶属度函数参数				
		NB	ZO	PB
x_1	$m1$	-0.965 6	0.006 4	1.285 0
	$m2$	-1.029 0	0.112 7	1.169 2
	σ	0.392 5	0.567 4	0.422 3
x_2	$m1$	-1.147 6	-0.279 7	0.725 0
	$m2$	-1.026 0	0.128 0	1.253 6
	σ	0.584 9	0.468 0	0.573 7
x_3	$m1$	-0.904 2	0.087 9	0.980 2
	$m2$	-1.091 0	-0.291 8	0.925 2
	σ	0.362 9	0.363 3	0.663 2
x_4	$m1$	1.066 8	-0.185 4	0.700 0
	$m2$	-1.230 5	0.113 0	1.105 9
	σ	0.400 0	0.375 7	0.666 9

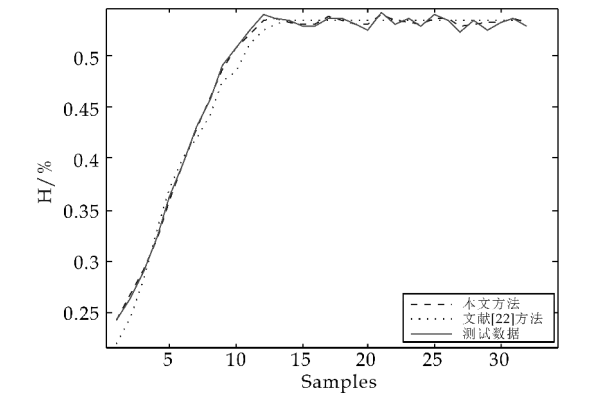


图 3 仿真结果

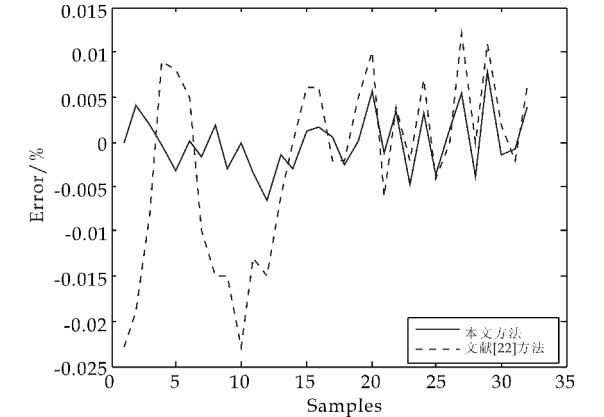


图 4 误差曲线图

如图 3 所示,本文方法的软测量模型具有更高的拟合度. 同时,由图 4 可以看出,本文方法和文献

[22]的基于机理建模的软测量方法相比,误差明显减少. 为了便于定量的比较,表 3 给出具体的参数指标,其定义如下^[23]:

$$AARE = \sum_{i=1}^s \left| \frac{(y_m(i) - y(i))}{y(i)} \right| \tag{12}$$

$$SD = \left(\frac{1}{s} \sum_{i=1}^s (y_m(i) - \bar{y}_x)^2 \right)^{0.5} \tag{13}$$

表 3 不同软测量模型的比较

	本文方法	文献[22]方法
AARE	0.172 8	0.616 3
SD	0.001 4	0.013 1

由表 3 可以看出,本文方法具有更高的精度,且具有更好的稳定性.

4 结论

本文提出了基于布谷鸟搜索算法的二型模糊逻辑系统(IT2FLS)的质子交换膜燃料电池湿度软测量方法. 通过基于现场测试数据的仿真实验表明该软测量模型具有较高的精度和稳定性,且具有较好的应用前景.

参考文献

[1] Sun Z, Wang N, Bi Y. Parameter identification of PEMFC model based on hybrid adaptive differential evolution algorithm[J]. Energy, 2015, 90: 1 334-1 341.

[2] Zhang L, Wang N. An adaptive RNA genetic algorithm for modeling of proton exchange membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(1): 219-228.

[3] Zhang W, Wang N, Yang S. Hybrid artificial bee colony algorithm for parameter estimation of proton exchange membrane fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(14): 5 796-5 806.

[4] Tan B H, Quan S H, Cao X L. Study on vehicular PEMFC humidity measurement nased on fuzzy sets[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 556-562: 2 986-2 989.

[5] David N A, Wild P M, Jensen J. Simultaneous in situ measurement of temperature and relative humidity in a PEMFC using optical fiber sensors[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(8): 173-179.

[6] Zadeh L A. The concept of a linguistic variable and its aplication to approximate reasoning[J]. Information Sciences, 1975, 8(4): 301-357.

[7] Karnik N N, Mendel J M, Liang Q. Type-2 fuzzy logic systems[J]. IEEE Transactions on Fuzzy Systems, 2000, 7 (6): 643-658.

[8] Juang C F, Lu C F, Tsao Y W. A self-evolving interval type-2 fuzzy neural network for nonlinear systems identification[J]. IFAC Proceedings Volumes, 2008, 41 (2): 7 588-7 593.

[9] Hemmi H, Zaidi N, Wang B. An interval type-2 Fuzzy logic based system for model generation and summarization

of arbitrage opportunities in stock markets [C]// Uk Workshop on Computational Intelligence. Piscataway: IEEE, 2012: 1-7.

[10] Yi Y, Fan X X, Zhang T P. Anti-disturbance tracking control for systems with nonlinear disturbances using T-S fuzzy modeling[J]. Neurocomputing, 2016, 171: 1 027-1 037.

[11] Klug M, Castelan E, Nio B. Fuzzy dynamic output feed-back control through nonlinear takagi-sugeno models [J]. Fuzzy Sets & Systems, 2015, 263: 92-111.

[12] Wu X, Shen J, Li Y. Data-driven modeling and predictive control for boiler-turbine unit using fuzzy clustering and subspace methods[J]. ISA Transactions, 2014, 53 (3): 699-701.

[13] Lu W, Yang J, Liu X. The modeling and prediction of time series based on synergy of high-order fuzzy cognitive map and fuzzy c-means clustering[J]. Knowledge-Based Systems, 2014, 70: 242-255.

[14] Sun Z, Wang N, Srinivasan D, et al. Optimal tuning of type-2 fuzzy logic power system stabilizer based on differential evolution algorithm[J]. International Journal of Electrical Power & Energy Systems, 2014, 62 (11): 19-28.

[15] Yang X S, Deb S. Cuckoo search via Lévy flights[C]// Nature & Biologically Inspired Computing, Coimbatore. India: IEEE, 2009: 210-214.

[16] Yang X S, Deb S. Engineering optimisation by cuckoo search[J]. International Journal of Mathematical Modelling & Numerical Optimisation, 2010, 4(1): 330-343.

[17] Yildiz A R. Cuckoo search algorithm for the selection of optimal machining parameters in milling operations[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 64(1): 55-61.

[18] Zhu X H, Wang N. Cuckoo search algorithm with membrane communication mechanism for modeling overhead crane systems using RBF neural networks[J]. Applied Soft Computing, 2017, 56: 458-471.

[19] Zamani M, Nejati H, Jahromi A T. Toolbox for interval type2 fuzzy logic systems[C]// Proceedings of the 11th Joint Conference on Information Sciences. China: Atlantis press, 2008: 1-6.

[20] Wu D. An overview of alternative type-reduction approaches for reducing the computational cost of interval type-2 fuzzy logic controllers[C]// IEEE International Conference on Fuzzy Systems. Brisbane, Australia: IEEE, 2012: 1-8.

[21] Li C, Yi J, Zhao D. A novel type-reduction method for interval type-2 fuzzy logic systems [C]// International Conference on Fuzzy Systems and Knowledge Discovery. China: IEEE, 2008: 157-161.

[22] 谭保华. 车用质子交换膜燃料电池湿度软测量研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.

[23] Bahadori A. Prediction of moisture content of natural gases using simple arrhenius-type function[J]. Central European Journal of Engineering, 2011(1): 81-88.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0173-06

基于极化天线的机会中继选择协作通信

王明伟¹, 张会生¹, 李立欣¹, 李慧珍², 何立风²

(1. 西北工业大学 电子信息学院, 陕西 西安 710129; 2. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:在移动节点配置极化天线,在满足节点体积限制条件的同时还可以获得良好的节点到节点的数据链路通信质量.研究通过协作节点配置极化天线来改善机会中继选择协作通信的性能的可行性.但由于极化电磁波信号在空间传播时存在散射、折射和极化偏转,接收机接收的二分集极化信号存在一定的相关性和功率不平衡等不利特性.研究了极化信号的相关性和功率不平衡等不利特性对机会中继选择协作通信的中断概率、频谱效率的影响.结论显示,基于极化天线的机会中继选择协作通信在相同信噪比和相同的信道衰落环境下,中断概率、频谱效率优于传统未采用极化天线的机会中继选择协作通信性能.

关键词:协作通信; 机会中继选择; 解码转发; 极化天线; 中断概率

中图分类号:TN925 **文献标志码:**A

Opportunistic relay selection cooperative communication with polarization antennas

WANG Ming-wei¹, ZHANG Hui-sheng¹, LI Li-xin¹, LI Hui-zhen², HE Li-feng²

(1. School of Electronics and Information, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China; 2. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: When the mobile nodes are equipped with polarization antennas, communication quality of the data links can be improved at the same time to meet the constraints of the node volume. This paper studies the possibility of improving the performance of opportunistic relay selection cooperative communication by equipping with the polarization antennas. However, due to the scattering, refraction and polarization deflection of the polarized electromagnetic wave propagation in the space, the two polarization signals received by the receiver have some disadvantages such as correlation and power imbalance. The effects of polarization signal correlation and power imbalance on the outage probability and spectrum efficiency of opportunistic relay selection cooperative communication are studied. The obtained conclusion shows that the performances of opportunistic relay selection cooperative communication u-

* 收稿日期:2017-02-08

基金项目:中国博士后自然科学基金项目(2014M552489);中央高校基本科研业务费专项项目(3102014JCQ01052);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JM6062);陕西省教育厅专项科研计划项目(16JK1100);咸阳市科技计划项目(2015K03-17)

作者简介:王明伟(1976—),男,陕西咸阳人,副教授,在读博士研究生,研究方向:无线协作通信技术

sing polarization antennas than the traditional system without using polarization antennas under the same condition of SNR (signal-to-noise ratio), even if existing a certain level of correlation and power unbalance between the diversity branches.

Key words: cooperative communication; opportunistic relay selection; decode-and-forward; polarization antennas; outage probability

0 引言

协作通信作为下一代无线通信的关键技术之一,已成为学者广泛关注的热点研究领域.协作通信完全打破了传统无线通信技术需要互相竞争、独占频带资源的模式,要求网络中的各节点相互协作,共同抵抗信道多径衰落,实现协作分集^[1].

现阶段对协作通信的研究已经从对传统的单一中继参与协作拓展到对多个中继参与协作的通信网的研究.通常采用的分布式编码和波束成型方案很好的适用于只存在相当少量的中继节点的协作通信中^[2,3].如果协作网络中的中继节点数量较大,在工程实践中则存在诸多困难,存在性能恶化的可能.这是因为实现式编码和波束成型的前提条件之一是要求各节点理想同步及须知全网信道状态信息(Channel State Information, CSI).

一般情况下,CSI 的获取依靠反馈方式,存在只能获知过时 CSI 和部分 SCI 的情况,导致协作通信系统性能严重降低.另外,多中继协作通信的分布式编码和波束成型方案还存在码书设计和波束成型系数的计算难度随着中继节点数目增加而倍增.所以当中节点数量非常大时,分布式编码和波束成型方案的实现是不切实际的^[1].在这种情况下,只有一个中继节点参与协作传输可能是最有利的,产生所谓的机会中继选择(Opportunistic Relay Selection, ORS)协作通信策略.

机会中继选择协作通信策略相比分布式编码和波束成型,不但具有相同的协作分集增益,无需理想同步,无需所有中继节点参与协作,极大简化了网络物理层设计.近来,对机会中继协作通信的研究已经形成无线协作通信领域的热点,涉及到不同的信道环境、信号合并方案以及结合各种现有具体通信技术等诸多方面,显示出机会中继协作方案的广阔研究和应用空间^[4-6].

已有学者通过天线优化来改善无线信道质量,进而提升协作通信系统性能进行了研究,其中一个有效方式是在点到点通信时采用多天线技术.如在三节点中继模型中,在每个节点配置多根天线,且无需增加传输功率和带宽^[7,8].但是,无线通信系

统在实际应用中需要考虑的一个关键问题是节点的体积以及有限的资源,如个人或移动终端,不能提供足够的空间安装满足一定间隔要求的多根天线. Jootar J 等^[9]研究了采用双极化电磁波信号的极化分集代替空间分集来满足空间要求. Ilic D. M. 等^[10-12]最新研究表明对三节点两跳解码转发(Decode and Forward, DF)协作通信系统中采用极化天线,结合 Rician 衰落信道,可有效降低系统误码率.

本文研究解码转发型机会中继选择(DF-ORS)协作通信,节点配置极化天线实现极化分集来提升节点到节点的信道质量,采用简单实用的选择式合并方式实现极化分集.充分考虑到电磁波信号的相关特性和功率不平衡特性等因素对 DF-ORS 协作通信性能的影响.

1 系统模型

半双工两跳通信模式下的多中继节点 DF-ORS 协作通信模型如图 1 所示,包含一个源节点、多个中继节点和一个目的节点.考虑城市环境,源节点和目的节点的直连链路在通常情况下由于树木、建筑物或其它障碍物的阻挡而不存在.中继节点分布于源节点和目的节点之间,且和源节点、目的节点存在直连链路.中继选择协作通信策略的主要思想是,寻找最大化两跳信道容量的最佳中继节点,该节点被用来转发信息.

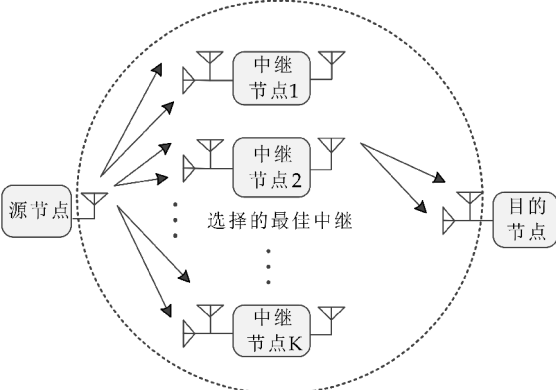


图 1 机会中继协作通信系统示意图

2 极化天线

对机会中继选择协作通信系统网络天线优化是提高整个通信网络的效率的前提. 无线信号在开放性的空间场所内传播, 多径衰落、干扰和噪声信号会使信号的传输质量下降. 利用极化天线实现极化分集是抗多径衰落的一种重要方法, 能够有效地提高系统链路性能. 其优势主要体现在: ①节省天线数目. 由于采用双极化、双馈源, 一副双极化天线相当两副单极化天线; ②增益大和抗干扰能力强. 天线的 $\pm 45^\circ$ 极化正交特性, 提供极化分集, 抗多径衰落和其他干扰效果显著; ③双极化天线的波束有向性, 可更好地控制辐射的范围, 降低干扰, 方便通信网络的优化. 目前最常用的双极化天线为垂直 (Vertical Polarization, VPol)/水平 (Horizontal Polarization, HPol) 或 $\pm 45^\circ$ 极化, 理想情况下可以实现满二阶极化分集^[10].

2.1 极化参数

当极化电磁波在无线信道传播过程中, 由于受到地表及障碍物的反射、折射与损耗, 会产生极化的偏转, 无论哪种方式接收到的两路分集信号都存在一定的相关特性和功率不平衡性. 这种极化分集特性通常用包络相关系数 ρ 和交叉极化鉴别率 (Cross Polar Discrimination, XPD) 来描述. 包络相关系数 ρ 用来描述极化之间的相关程度, 而 XPD 用来描述极化之间的功率不平衡性, 定义为假设发射的极化信号为垂直极化信号 VPol, 在接收点接收到的垂直极化 VPol 信号和水平极化 HPol 信号功率比. 实验研究表明, 现有技术可以实现在接收端的双极化信号 HPol 和 VPol 的相关系数小于 0.2, XPD(χ) 在市区和城郊介于 1~10 dB 之间, 平均为 6 dB; 郊区由于缺少障碍物, XPD 介于 10~18 dB 之间^[11,12].

2.2 极化分集

在 Nakagami 信道衰落环境下, 将源节点到中继节点或者中继节点到目的节点的点到点链路, 记为 A→B. 在点到点无线通信链路采用极化天线得到 2 路极化信号, 最大比值合并 (MRC) 相比于等增益合并 (EGC) 和选择合并 (SC) 将会得到最优的信噪比输出. 每支路极化信号经历 Nakagami 信道衰落, 瞬时信噪比满足 Gamma 分布.

$$f_{\gamma_i}(r) = \frac{m\gamma_i^{m-1}}{\bar{\gamma}_i\Gamma(m)} \exp\left(-\frac{m\gamma_i}{\bar{\gamma}_i}\right) \quad (1)$$

极化分集得到的两路信号的瞬时 SNR 为

$$\gamma_{\text{MRC}} = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (2)$$

若两路极化信号 γ_1 和 γ_2 存在相关性, 功率相关系数 ρ 为

$$\rho = \frac{\text{cov}(\gamma_1^2, \gamma_2^2)}{\sqrt{\text{var}(\gamma_1^2)\text{var}(\gamma_2^2)}}; 0 \leq \rho < 1 \quad (3)$$

γ_{MRC} 的 PDF 为^[13]

$$f_{\gamma, \text{MRC}}(\gamma) = \frac{\sqrt{\pi} m^{2m}}{[\bar{\gamma}_1 \bar{\gamma}_2 (1-\rho)]^m \Gamma(m)} e^{-\frac{m(\bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2)\gamma}{2\bar{\gamma}_1 \bar{\gamma}_2 (1-\rho)}} \times \left(\frac{\gamma}{2\beta}\right)^{m-\frac{1}{2}} I_{m-\frac{1}{2}}(\beta\gamma) \quad (4)$$

式(4)中: $\Gamma(\cdot)$ 是 Gamma 函数; $I_v(\cdot)$ 是第一类修正 Bessel 函数; $\beta = m\kappa/2 \bar{\gamma}_1 \bar{\gamma}_2 (1-\rho)$; $\kappa = \sqrt{(\bar{\gamma}_1 - \bar{\gamma}_2)^2 + 4 \bar{\gamma}_1 \bar{\gamma}_2 \rho}$.

对公式(4)求积分, 得到两个相关 Gamma 随机变量的和的 CDF 可以表示为^[14]

$$F_{\text{MRC}}(\gamma) = \frac{(m\gamma)^{2m}}{[\bar{\gamma}_1 \bar{\gamma}_2 (1-\rho)]^m \Gamma(1+2m)} \times \Phi_2\left(m, m; 1+2m; -\frac{2m\gamma}{\bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2 - \kappa}, -\frac{2m\gamma}{\bar{\gamma}_1 + \bar{\gamma}_2 + \kappa}\right) \quad (5)$$

式(5)中: $\Phi_2(\cdot)$ 为 Humber 超几何函数^[15], 定义为

$$\Phi_2(b_1, b_2; c; x_1; x_2) = \sum_{i=0, j=0}^{\infty} \frac{(b_1)_i (b_2)_j}{(c)_{i+j}} \frac{x_1^i x_2^j}{i! j!} \quad (6)$$

式(6)中: $(x)_n = \Gamma(x+n)/\Gamma(x)$ 为 Pochhammer 参数.

由于 Humber 超几何函数的无限项的和的计算困难, 将 Humber 超几何函数用不完全 Gamma 函数, 并假设在大信噪比条件下, 得到 2 支路的极化信号 MRC 接收分集的 CDF 的近似表达式为

$$F_{\text{MRC}}(\gamma) \cong \frac{(\gamma m)^{2m} (1-\rho)^{-m}}{\Gamma(2m+1) (\bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_2)^m} \quad (7)$$

3 DF-ORS 协作通信

对于解码转发型机会中继选择 (DF-ORS) 协作通信, 将上述策略可以进一步拓宽限制条件, 具体描述为: 在协作通信的第一阶段, 所有中继接收源节点发送的信息并进行解码, 解码成功的信息才有可能在第二阶段转发给目的节点, 该中继节点作为转发备选节点. 在第二阶段, 目的节点依据中继节点到目的节点最佳信道质量选择解码成功集中最佳中继节点转发信息. 从实现满协作分集的角度来看, DF-ORS 协作通信策略使目的节点选择能够支持目标传输速率 R (bps/Hz) 的任一中继路径. 当解码成功中继集合为空, 或者在中继到目的节点的链路上没有中继节点能够实现 2 Rbps/Hz

的传输速率时发生中断. 理论分析如下:

第一阶段源节点广播信号到 K 个中继节点, 能够正确解码的中继重新构成一个中继子集, 表示为 $D_K(l) \subseteq K$, l 表示正确解码的中继个数. 同时, 协作通信系统为了实现源节点到目的节点 R (bps/Hz) 的频谱利用率, $D_K(l)$ 中的节点需要满足条件

$$D_K(l) = \{i \in S_{\text{Relay}} : \frac{1}{2} \log_2(1 + \gamma_{Si-SC}) \geq R \quad (8)$$

由式(9)定义门限 $\gamma_{th} = 2^{2R} - 1$. 具有 l 个正确解码的中继构成的集合 $D_K(l)$ 满足条件

$$\Pr\{D_K(l)\} = \prod_{i \in D_K(l)} \Pr\{\gamma_{Si-SC} \geq \gamma_{th}\} \times \prod_{j \notin D_K(l)} \Pr\{\gamma_{Sj-SC} \leq \gamma_{th}\} \quad (9)$$

在协作传输的第二阶段, 需要从 D_l 选择最佳中继 b^* 使得中继到目的节点链路 $k \rightarrow D$, for all $k \in D_l$ 信号质量最好, 即

$$r_{b^*}(k \rightarrow D) = \arg \max_{k \in D_l} \gamma_{kD-SC} \quad (10)$$

那么, 在第二阶段如果最佳中继发生中断, 也就意味着 $D_K(l)$ 所有中继到目的节点的链路发生中断, 即

$$\Pr\{\text{outage} | D_K(l)\} = \Pr\{\gamma_{b^*} < \gamma_{th}\} = \prod_{i \in D_K(l)} \Pr\{\gamma_{iD-SC} < \gamma_{th}\} \quad (11)$$

若 DF-ORS 协作通信发生中断, 则需要满足

$$\Pr_{\text{SR-DF}}(\text{outage}) = \sum_{l=0}^k \sum_{D_K(l)} \Pr\{\text{outage} | D_K(l)\} \Pr\{D_K(l)\} = \sum_{l=0}^k \sum_{D_K(l)} \prod_{i \in D_K(l)} [\Pr\{\gamma_{Si-SC} \geq \gamma_{th}\} \Pr\{\gamma_{iD-SC} < \gamma_{th}\} \times \prod_{j \notin D_K(l)} \Pr\{\gamma_{Sj-SC} \leq \gamma_{th}\}] \quad (12)$$

如果在无线通信链路的节点配置极化天线, 即结合公式(5)和公式(12), 经化简后可得 DF-ORS 协作通信中断概率一般闭合表达式为

$$P_{\text{DF-ORS}}(\text{outage}) = \prod_{k=1}^K \{1 - [1 - F_{Sk}(2^{2R} - 1)] \times [1 - F_{kD}(2^{2R} - 1)]\} \quad (13)$$

式(13)中:

$$F_{Sk}(\gamma) = \frac{(m\gamma)^{2m}}{[\bar{\gamma}_{1,Sk} \bar{\gamma}_{2,Sk} (1-\rho)]^m \Gamma(1+2m)} \times \Phi_2\left(m, m; 1+2m; -\frac{2m\gamma}{\bar{\gamma}_{1,Sk} + \bar{\gamma}_{2,Sk} - \kappa}, -\frac{2m\gamma}{\bar{\gamma}_{1,Sk} + \bar{\gamma}_{2,Sk} + \kappa}\right) \quad (14)$$

$$F_{kD}(\gamma) = \frac{(m\gamma)^{2m}}{[\bar{\gamma}_{1,kD} \bar{\gamma}_{2,kD} (1-\rho)]^m \Gamma(1+2m)} \times \Phi_2\left(m, m; 1+2m; -\frac{2m\gamma}{\bar{\gamma}_{1,kD} + \bar{\gamma}_{2,kD} - \kappa}, -\frac{2m\gamma}{\bar{\gamma}_{1,kD} + \bar{\gamma}_{2,kD} + \kappa}\right) \quad (15)$$

在大信噪比情况下, 公式(13)可以进一步简化

为

$$P_{\text{DF-ORS}}(\text{outage}) = \prod_{k=0}^K \left\{ 1 - \frac{(\gamma_{th} m)^{2m}}{(1-\rho)^m \Gamma(2m+1) (\bar{\gamma}_{Sk,1} \bar{\gamma}_{Sk,2})^m} \right\} \times \left\{ 1 - \frac{(\gamma_{th} m)^{2m}}{(1-\rho)^m \Gamma(2m+1) (\bar{\gamma}_{kD,1} \bar{\gamma}_{kD,2})^m} \right\} \quad (16)$$

4 数值仿真

本文依据上节推导出的 DF-ORS 协作通信理论中断概率闭合表达式公式(15)和公式(16), 对 DF-ORS 的性能进行数值仿真和分析. 图 2 显示两路不同极化方向在 Nakagami 信道衰落满足一致同分布 (Identically Distributed, I. D. D) 环境下 DF-ORS 协作通信系统的中断概率, 即双极化信号在相互垂直的极化方向具有相等的接收平均 SNR, $\bar{\gamma}_1 = \bar{\gamma}_2$ 且满足 $\bar{\gamma}_{Sk1} = \bar{\gamma}_{Sk2} = 1, \bar{\gamma}_{kD1} = \bar{\gamma}_{kD2} = 1, k=1, 2, \dots, K$. 参与协作的中继节点数 $K=4$; 频谱利用率 $R=1$ bps/Hz; 相干系数为 $\rho=0, 0.5, 0.7$, 其中 $\rho=0$ 表示两路极化信号完全不相干; 横轴为其中一路信号平均信噪比 $\text{SNR} = \bar{\gamma}_1$, 单位 dB. 结果显示, 采用极化信号的 DF-ORS 协作通信即使极化信号存在很强的相关性, 性能相比不采用极化分集传输的 DF-ORS 协作通信的中断概率也能够得到有效降低. 也就是在相同的中断概率要求下, 采用极化信号的 DF-ORS 协作通信的平均 SNR 得到有效降低, 更适合于小功率及存在深衰落、较大背景噪声的工作环境中的无线通信.

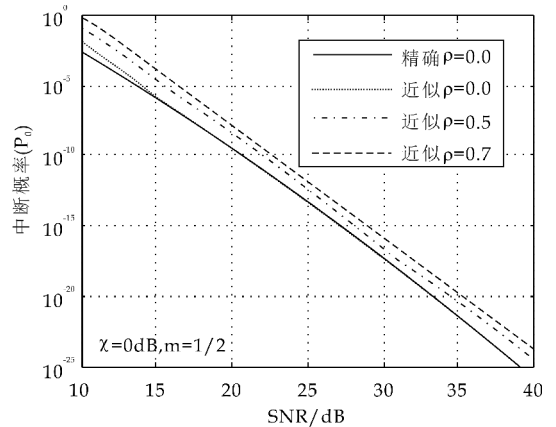


图 2 中断概率和 SNR 关系

图 3 显示双极化信号在正交方向经历 Nakagami 信道衰落后存在极化相关和功率不平衡的不利条件, 即双极化信号的两路方向如 VPol 和 HPol 方向具有不相等的平均 SNR, $\bar{\gamma}_1 \neq \bar{\gamma}_2$ 为更好地说明问题和不失一般性, 不妨假设极化两支路信号功率严重不平衡, 且某一路衰减较大, $\bar{\gamma}_{Sk1} = 10$

$\overline{\gamma}_{Sk2}$ 及 $\overline{\gamma}_{kD1}=10\overline{\gamma}_{kD2}, k=1,2,\cdots,K$; 其它参数和图 2 设置一致. 从图 3 中可以看出,即使每个点到点链路中极化分集信号中的一路信号较另一路信号较弱且存在相关的情况下,系统的中断概率也能够较传统的无极化分集的 DF-ORS 协作通信系统小,系统性能也可以得到有效改善.

图 4 显示 DF-ORS 协作通信的中断概率和所能达到的频谱效率之间的关系. 设两路极化信号经历 I. D. D 一致性 Nakagami 信道衰落. 双极化信号在相互垂直的极化方向具有相等的平均信噪比 $SNR=10\text{ dB}$, $\overline{\gamma}_1=\overline{\gamma}_2$. 从图 4 中可以看出,具有极化分集的 DF-ORS 协作通信在相同的信噪比条件和中断概率要求的条件下,具有更高的频谱效率. 从图 4 中还可以看到 Nakagami 参数对频谱效率的影响,当信道衰落严重时,频谱效率降低,和我们设想的一致.

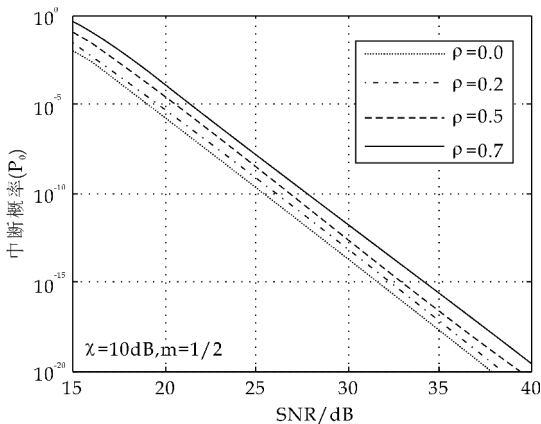


图 3 功率不平衡特性对中断概率的影响

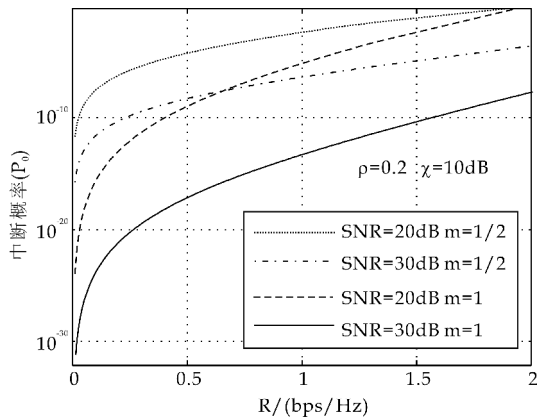


图 4 中断概率和频谱效率关系

图 5 显示 DF-ORS 协作通信的中断概率和两路正交极化信号间相关系数的关系. 仿真条件设置频谱利用率 $R=1\text{ bps/Hz}$, 信噪比 SNR 在图上标示, 其他参数和图 2 相同. 从图 5 中可以看出, 极化分集的 DF-ORS 协作通信的中断概率随着相关系数 ρ 的增大而减小, 相关系数对接收信号质量影响

较大. 当水平和垂直极化信号完全相关时 ($\rho=1$), 系统性能降低到无极化分集的系统性能. 水平和垂直极化信号如果能够实现独立不相关时 ($\rho=0$), 系统性能得到最大改善. 从图 5 中还需注意到, 当 $\rho>0.8$ 时, DF-ORS 协作通信的中断概率急剧上升, 系统的性能具有恶化的趋势, 将此拐点称之为相关门限, 也就是说在实际通信中尽可能使两路极化信号的相关系数低于相关门限, 系统性能才可能采用极化分集技术得到有效提升, 如果两路极化信号的相关系数高于相关门限, 极化分集技术对系统性能的改善效果不明显.

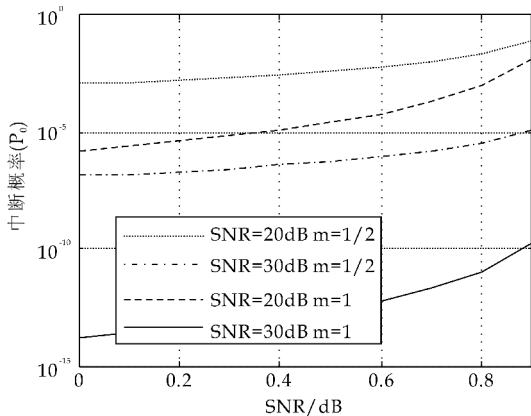


图 5 中断概率和相关系数的关系

5 结论

极化天线由于体积小不占空间的优点, 适合安装在小体积的移动终端, 未来将逐步取代传统多天线实现信号分集. 论文主要探讨了在 DF-ORS 协作通信的节点到节点无线链路中传输双极化电磁波信号, 并结合 MRC 合并方式实现极化分集, 达到了通过改善节点到节点通信链路质量来提升协作通信网络整体性能, 降低中断概率的目的. 讨论了双极化信号的相关性和功率不平衡特性对 DF-ORS 协作通信的中断概率、频谱效率的影响.

通过仿真分析 DF-ORS 协作通信的中断概率和信噪比、功率相关系数及频谱效率之间的关系, 并和无极化分集的通信性能进行了比较. 结果表明, 即使节点到节点通信链路中极化信号存在很强的功率相关性和不平衡特性等不利因素, 基于解码转发机会中继选择的协作系统在相同信噪比和相同的信道衰落环境下, 系统中断概率、频谱效率均优于未采用极化分集的 DF-ORS 协作通信.

参考文献

- 大学出版社,2014.
- [2] Zhao Z,Ding Z,Peng M,et al. A full-cooperative diversity beam forming scheme in two-way amplify and forward relay systems[J]. Digital Communications & Networks, 2015(1):57-67.
- [3] Marye Y W,Zhao H A. Space time coding with estimate and forward strategy in cooperative wireless communication systems [C]// International Conference on Signal Processing, Communications and Computing. Guilin: IEEE,2014:106-109.
- [4] Luo S,Li Q,Hu Y,et al. Diversity-multiplexing tradeoff of opportunistic relay system with multiple-antenna destination[J]. IET Communications,2014,8(14):2 563- 2 573.
- [5] Salhab A M,Al Qahtani F,Zummo S A,et al. Exact outage probability of opportunistic DF relay systems with interference at both the relay and the destination over nakagami fading channels[J]. IEEE Transactions on Vehicular Technology,2013,62(2):920-927.
- [6] Wu F. A novel opportunistic relay and energy efficient power allocation algorithm in cooperative wireless sensor networks[J]. Journal of Networks,2014,9(9): 2 448- 2 453.
- [7] Katiyar H,Bhattacharjee R. Performance of MRC combining multi-antenna cooperative relay network[J]. AEU-International Journal of Electronics and Communications, 2010,64(10):988-991.
- [8] Prakash S,Mcloughlin I. Performance of dual-hop multi-antenna systems with fixed gain amplify and forward relay selection[J]. IEEE Transactions on Wireless Communications,2011,10(6):1 709-1 714.
- [9] Jootar J,Zeidler R. Performance analysis of polarization receive diversity in correlated rayleigh fading channels [C]//Global Telecommunications Conference. San Francisco: IEEE,2003:774- 778.
- [10] Ilic Delibasic M,Pejanovic Djuricic M. Performance improvement of two-hop cooperative relay system under correlated rician fading[C]//International Conference on Wireless Communications, Vehicular Technology, Information Theory and Aerospace & Electronic Systems. Aalborg: IEEE,2014:1-4.
- [11] Ilic Delibasic M,Pejanovic Djuricic M. Performance improvement of decode-and-forward relay systems using dual polarized antenna [C]//Wireless Telecommunications Symposium. Washington:IEEE,2014:1-5.
- [12] Ilic Delibasic M,Pejanovic Djuricic M. Selective cooperative relaying system with polarization diversity[C]//Telecommunications Forum. Belgrade: IEEE, 2015: 387-390.
- [13] Holm H,Alouini M S. Sum and difference of two squared correlated nakagami variates in connection with the mckay distribution[J]. IEEE Transactions on Communications,2004,52(8):1 367-1 376.
- [14] Paris J F. A note on the sum of correlated gamma random variables[J]. Mathematics,2013,3:1-5.
- [15] Prudnikov A P,Brychkov Y A,Marichev O I,et al. Integrals and series[J]. American Journal of Physics,1983, 56(10):957-958.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 163 页)

- [3] 彭显刚,胡松峰,吕大勇. 基于 RBF 神经网络的短期负荷预测方法综述[J]. 电力系统保护与控制,2011,39(17): 144-148.
- [4] 吴倩红,高 军,侯广松. 实现影响因素多源异构融合的短期负荷预测支持向量机算法[J]. 电力系统自动化,2016, 40(15):67-72.
- [5] Kesgin U,Heperkan H. Simulation of thermodynamic systems using soft computing techniques[J]. International Journal of Energy Research,2005,29(7):581-611.
- [6] Fast M,Assadi M,De S. Development and multiutility of an AN(s)N model for an industrial gas turbine[J]. Applied Energy,2009,86(1):9-17.
- [7] 胡邦辉,成 龙,王学忠,等. 长江中下游汛期降水 GA-BP 预测模型[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版),2016, 17(6):564-570.
- [8] 宋晓勇,陈年生. 遗传算法和神经网络耦合的金融预测系统[J]. 上海交通大学学报,2016,50(2):313-316.
- [9] 蒋松含,李中豪,张沛超,等. 燃气-蒸汽联合循环机组的实时数字仿真建模[J]. 电力系统保护与控制,2015,43(20): 137-142.
- [10] H Kaya,P Tufekci. Local and global learning methods for predicting power of a combined gas & steam turbine [DB/OL]. <https://www.cmpe.boun.edu.tr/~kaya/kaya2012gasturbine.pdf>,2012-03-05.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0179-06

一类不确定非线性系统的自适应跟踪控制

李彦欣, 李伟明

(山东科技大学 数学与系统科学学院, 山东 青岛 266590)

摘要:研究了一类单输入单输出非线性系统的自适应模糊控制问题. 由模糊逻辑系统的线性逼近能力及 Backstepping 技术,提出了一种新的自适应模糊控制方案,这种自适应控制器确保闭环系统的所有信号半全局一致有界,并且跟踪误差收敛到原点的一个充分小邻域内.
关键词:自适应模糊控制; 严格反馈的非线性系统; Backstepping
中图分类号:O231.3 **文献标志码:**A

Adaptive tracking control for a class of uncertain nonlinear systems

LI Yan-xin, LI Wei-ming

(School of Mathematics and System Science, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract:This paper researches the fuzzy control problem for a class of single input single output nonlinear systems. Based on the linear approximation ability of fuzzy logic system and Backstepping technology,a new adaptive fuzzy control scheme is proposed. The adaptive controller guarantees that all the signals of the closed-loop system are semi-globally uniformly bounded in probability and the tracking error converges to a small neighborhood of the origin.
Key words:adaptive fuzzy control; strict feedback nonlinear system; Backstepping

0 引言

近些年,模糊控制系统的稳定性与控制器设计一直是模糊控制领域关注的一个问题. 特别地,模糊系统的逼近性使自适应模糊控制成为未知非线性系统控制领域的研究热点. 通过结合自适应技术与模糊控制原理,使得未知非线性系统的建模与控制得到了有效的解决.

在过去的 20 年中,自适应 Backstepping 控制是处理参数不确定性非线性系统的有力工具,将复

杂的非线性系统分解成不超过系统阶数的子系统,然后单独设计每个子系统的部分 Lyapunov 函数,在保证子系统具有一定收敛性的基础上获得子系统的虚拟控制律,在下一个子系统的设计中,将上一个子系统的虚拟控制律作为这个子系统的跟踪目标. 相似于上个子系统的设计,获得该子系统的虚拟控制律;以此类推,最终获得整个闭环系统的实际控制律,且结合 Lyapunov 稳定性分析方法来保证闭环系统的收敛性,由此得出了许多研究成果^[1-9].

* 收稿日期:2017-04-16
基金项目:国家自然科学基金项目(61402265); 山东省泰山学者研究基金项目(20015TDJH105); 青岛博士后应用研究项目(20161118); 山东科技大学研究生创新基金项目(SDKDYC170344)
作者简介:李彦欣(1992—),女,山东青岛人,在读硕士研究生,研究方向:非线性系统控制

文献[3]利用 Lyapunov 方程提出了一类严格反馈非线性系统的自适应 Backstepping 控制,避免了可能存在的控制器奇异值问题.许多学者利用模糊逻辑系统和神经网络来逼近未知的非线性函数^[10-12],并通过自适应 Backstepping 技术^[13]构造模糊控制器,取得了比较显著的成果.文献[14]提出了对于 Lyapunov 稳定的非线性模糊自适应方法,在保证了系统闭环渐近稳定的同时加入了模糊自适应控制.

随机干扰经常存在于许多实际的系统中,它往往是系统不稳定的一个因素,随机非线性系统的控制比确定性系统的控制更加困难.因此,对随机非线性系统的控制器设计的研究受到了越来越多的关注和重视.文献[15]提出了一种适用于严格反馈的随机非线性系统的自适应 Backstepping 控制方法.文献[16]在得出一类严格反馈的随机非线性系统的基础上,提出了一种具有逼近性的自适应神经网络控制方法.

针对不确定的严格反馈的随机非线性系统,本文提出了一类单输入单输出的严格反馈的非线性系统,现有的控制方法大多适应于确定的非线性系统,却很少关注不确定的非线性系统控制问题.由模糊逻辑系统的线性逼近能力及 Backstepping 技术,提出了一种新的自适应模糊控制方法,该控制器确保闭环系统的所有信号半全局保持一致有界,并且跟踪误差收敛到原点的一个充分小邻域内.

1 问题的描述及预备知识

1.1 问题的描述

考虑以下非线性系统

$$\begin{aligned} dx_i &= (f_i(\bar{x}_i) + b_i x_{i+1})dt + g_i^T(\bar{x}_i)d\omega, \\ &1 \leq i \leq n-1, \\ dx_n &= (f_n(\bar{x}_n) + b_n u)dt + g_n^T(\bar{x}_n)d\omega, \\ y &= x_1 \end{aligned} \tag{1}$$

其中, $x_i = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T \in R^n$ 是系统的状态向量, $u \in R$ 和 $y \in R$ 分别是系统的输入和输出, ω 是一个定义在完备概率空间 $(\Omega, F, \{F_t\}_{t \geq 0}, P)$ 上的 r -维标准布朗运动,其中 Ω 是一个样本空间, F 是一个 σ 域, $\{F_t\}_{t \geq 0}$ 是一个范围, P 是一个概率测度, $f_i(\cdot): R^{i+1} \rightarrow R$ 且 $g_i(\cdot): R^i \rightarrow R^r (i = 1, 2, \dots, n)$ 是未知非线性光滑函数, b_i 是正常数.

本文对于系统(1)设计一个自适应模糊控制器,使得

(1)在一定概率下,闭环系统中所有的信号半全局一致连续有界;

(2)跟踪误差收敛到原点的一个充分小邻域

内.

为此,定义一个向量函数 $\bar{y}_d^{(i)} = [y_d, y_d^{(1)}, \dots, y_d^{(i)}]^T, i = 1, 2, \dots, n$, 其中 $y_d^{(i)}$ 是 y_d 的 i 阶导数.

1.2 预备知识

定义 1^[17] 对于连续二次可微函数 $V(x, t)$, 定义如下微分算子

$$LV = \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial x} f + \frac{1}{2} Tr \left\{ h^T \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} h \right\} \tag{2}$$

其中, Tr 表示矩阵的迹.

注 1 Itô 修正项 $\frac{1}{2} Tr \left\{ h^T \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} h \right\}$ 中的二阶微分 $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}$ 使控制器的设计比确定性系统更难.

引理 1^[15] 假设存在函数 $V(x, t) \in C^{2,1}$, 正常数 c 和 b , 则 κ_∞ 类函数 α_1 和 α_2 满足

$$\begin{aligned} \alpha_1(\|x\|) &\leq V(x, t) \leq \alpha_2(\|x\|) \\ LV &\leq -cV(x, t) + b \end{aligned} \tag{3}$$

引理 2 (杨氏不等式)^[18] 对于 $\forall (x, y) \in R^2$, 下列不等式成立

$$xy \leq \frac{\epsilon^p}{p} |x|^p + \frac{1}{q\epsilon^q} |y|^q$$

其中, $\epsilon > 0, p > 1, q > 1$, 且 $(p-1)(q-1) = 1$.

引理 3^[19] 考虑以下形式的动态系统

$$\dot{\hat{\theta}}(t) = -\gamma \hat{\theta}(t) + \kappa \rho(t) \tag{4}$$

其中, γ 和 κ 是正常数, $\rho(t)$ 是一个正函数, 则对于任意给定的有界初始条件 $\hat{\theta}(t_0) \geq 0, \forall t \geq t_0$, 有 $\hat{\theta}(t) \geq 0$.

假设 1^[20] 对于系统(1), 当 $1 \leq i \leq n$, 存在未知常数 b_m 和 b_M 满足

$$0 < b_m \leq |b_i x_{i+1}| \leq b_M < \infty, \forall x_{i+1} \in R^i \times R \tag{5}$$

此外, 对于 $1 \leq i \leq n-1, b_i x_{i+1}$ 的符号是已知的, $b_n u$ 的符号是未知的. 不失一般性, 假设对于 $1 \leq i \leq n-1$, 有 $b_i x_{i+1} \geq b_m > 0$.

本文采用模糊逻辑系统来逼近一个定义在紧集上的未知连续函数. 模糊系统的 N 条模糊规则为

R^l : 如果 x_1 是 F_1^l 且 x_2 是 F_2^l 且 \dots 且 x_n 是 F_n^l ,

则 y 是 $G^l, l = 1, 2, \dots, N$.

若采用单点模糊化、乘积推理和中心加权模糊化方法, 则模糊系统的输出可以表示为

$$y(x) = \frac{\sum_{l=1}^N \Phi_l \prod_{i=1}^n \mu_{F_i^l}(x_i)}{\sum_{l=1}^N [\prod_{i=1}^n \mu_{F_i^l}(x_i)]} \tag{6}$$

其中, $\mu_{F_i^l}(x_i)$ 是隶属度函数, $\Phi_l = \max_{y \in R} \mu_{G^l}(y)$, $\Phi = [\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_N]^T$.

构造模糊基函数

$$\hat{\xi}_l(x) = \frac{\prod_{i=1}^n \mu_{F_i^l}(x_i)}{\sum_{l=1}^N \left[\prod_{i=1}^n \mu_{F_i^l}(x_i) \right]}$$

其中, $\xi(x) = [\xi_1(x), \xi_2(x), \dots, \xi_N(x)]^T$. 模糊逻辑系统(6)变为

$$y = \Phi^T \xi(x) \quad (7)$$

引理 4^[21] 如果 $f(x)$ 是定义在一个紧集 Ω 上的连续函数, 那么对 $\forall \epsilon > 0$, 存在一个模糊逻辑系统(6)满足

$$\sup_{x \in \Omega} |f(x) - \Phi^T \xi(x)| \leq \epsilon \quad (8)$$

2 自适应模糊控制设计

本文对于系统(1), 采用 Backstepping 方法设计自适应控制器, 这个过程中包含了 n 个步骤. 定义以下坐标变换

$$z_1 = x_1 - y_d, z_i = x_i - \alpha_{i-1}, i = 2, \dots, n \quad (9)$$

其中 α_{i-1} 是一个中间控制函数. 在每一步的程序设计中, 模糊逻辑系统 $\Phi_i \xi_i(X_i)$ 用来逼近一个未知函数 \bar{f}_i . 为此, 定义一个常数 $\theta_i = \frac{\|\Phi_i\|}{b_m}$, $i = 1, 2, \dots, n$, $\hat{\theta}_i$ 是 θ_i 的估计, 估计误差 $\tilde{\theta}_i = \theta_i - \hat{\theta}_i$.

第1步, 对于随机系统(1), $z_1 = x_1 - y_d$ 的动态误差为

$$dz_1 = (f_1(\bar{x}_1) + b_1 x_2 - \dot{y}_d) dy + g_1^T(\bar{x}_1) d\omega \quad (10)$$

选择一个 Lyapunov 函数

$$V_1 = \frac{1}{4} z_1^4 + \frac{b_m}{2r_1} \tilde{\theta}_1^2 \quad (11)$$

其中, r_1 是正整数.

由(2), (9), (10), 得

$$LV_1 = z_1^3 [f_1(\bar{x}_1) + b_1(z_2 + \alpha_1) - \dot{y}_d] +$$

$$\frac{3}{2} z_1^2 g_1^T g_1 - \frac{b_m}{r_1} \tilde{\theta}_1 \dot{\hat{\theta}}_1 \quad (12)$$

应用引理 2, 以下不等式成立

$$\frac{3}{2} z_1^2 g_1^T g_1 \leq \frac{3}{4} l_1^2 z_1^4 \|g_1\|^4 + \frac{3}{4} l_1^2 \quad (13)$$

$$z_1^3 z_2 b_1 \leq \frac{3}{4} b_m z_1^4 + \frac{b_m}{4} z_2^4 \quad (14)$$

其中, l_1 是正整数. 将(13), (14)代入(12)得

$$LV_1 \leq -k_1 z_1^4 + z_1^3 b_1 \alpha_1 + z_1^3 \bar{f}_1 - \frac{3}{4} z_1^4 + \frac{3}{4} l_1^2 + \frac{b_m}{4} z_2^4 - \frac{b_m}{r_1} \tilde{\theta}_1 \dot{\hat{\theta}}_1 \quad (15)$$

其中,

$$\bar{f}_1 = f_1 + \frac{3}{4} b_m z_1 + \frac{3}{4} l_1^2 z_1 \|g_1\|^4 - \dot{y}_d +$$

$$\left(k_1 + \frac{3}{4}\right) z_1$$

根据引理 4, 对于 $\forall \epsilon > 0$, 存在一个模糊逻辑系统 $\Phi_1^T \xi_1(X_1)$ 满足

$$\bar{f}_1 = \Phi_1^T \xi_1(X_1) + \delta_1(X_1), \quad |\delta_1(X_1)| \leq \epsilon_1 \quad (16)$$

其中, $X_1 = (x_1, y_d, \dot{y}_d)$.

由杨氏不等式

$$\begin{aligned} z_1^3 \bar{f}_1 &= z_1^3 \frac{\Phi_1^T}{\|\Phi_1\|} \|\Phi_1\| \xi_1 - z_1^3 \delta_1 \leq \\ &= \frac{b_m z_1^6}{2a_1^2} \frac{\|\Phi_1\|^2}{b_m} \xi_1^T \xi_1 + \frac{1}{2} a_1^2 + \frac{3}{4} z_1^4 + \frac{1}{4} \epsilon_1^4 = \\ &= \frac{b_m}{2a_1^2} z_1^6 \theta_1 \xi_1^T \xi_1 + \frac{1}{2} a_1^2 + \frac{3}{4} z_1^4 + \frac{1}{4} \epsilon_1^4 \end{aligned} \quad (17)$$

其中, a_1 是正整数.

选择如下虚拟控制信号和自适应律

$$\alpha_1 = -k_1 z_1 - \frac{1}{2a_1} \hat{\theta}_1 z_1^3 \xi_1^T \xi_1 \quad (18)$$

$$\dot{\hat{\theta}} = \frac{r_1}{2a_1^2} z_1^6 \xi_1^T \xi_1 - \gamma_1 \hat{\theta}_1, \quad \hat{\theta}_1(0) \geq 0 \quad (19)$$

其中, r_1 和 γ_1 是正整数.

由(18)、假设 1 和引理 3, 有

$$z_1^3 b_1 \alpha_1 \leq -k_1 b_m z_1^4 - \frac{b_m}{2a_1^2} z_1^6 \hat{\theta}_1 \xi_1^T \xi_1 \quad (20)$$

将(16)~(19)代入(14), 得

$$LV_1 \leq -k_1(1+b_m) z_1^4 + \frac{b_m}{4} z_2^4 + \frac{3}{4} l_1^2 +$$

$$\frac{1}{4} \epsilon_1^4 + \frac{b_m \gamma_1}{r_1} \tilde{\theta}_1 \hat{\theta}_1 + \frac{1}{2} a_1^2 \quad (21)$$

其中,

$$\frac{b_m \gamma_1}{r_1} \tilde{\theta}_1 \hat{\theta}_1 \leq -\frac{b_m \gamma_1}{2r_1} \tilde{\theta}_1^2 + \frac{b_m \gamma_1}{2r_1} \theta_1^2 \quad (22)$$

因此, (21)可化为

$$LV_1 \leq -c_1 z_1^4 - \frac{b_m \gamma_1}{2r_1} \tilde{\theta}_1^2 + \ell_1 + \frac{b_m}{4} z_2^4 \quad (23)$$

其中, $c_1 = k_1(1+b_m)$,

$$\ell_1 = \frac{3}{4} l_1^2 + \frac{1}{2} a_1^2 + \frac{1}{4} \epsilon_1^4 + \frac{b_m \gamma_1}{2r_1} \theta_1^2$$

第2步, 由坐标变换 $z_2 = x_2 - \alpha_1$ 和(2), 有

$$\begin{aligned} dz_2 &= (f_2(\bar{x}_2) + b_2 x_3 - L\alpha_1) dt + \\ &\quad \left(g_2 - \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} g_1\right)^T d\omega \end{aligned} \quad (24)$$

其中,

$$\begin{aligned} L\alpha_1 &= \frac{\partial \alpha_1}{\partial x_1} [f_1(x_1) + b_1 x_2] + \frac{\partial \alpha_1}{\partial \hat{\theta}_1} \dot{\hat{\theta}}_1 + \\ &\quad \sum_{i=0}^1 \frac{\partial \alpha_1}{\partial y_d^{(i)}} y_d^{(i+1)} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial x_1^2} g_1^T g_1 \end{aligned} \quad (25)$$

选择以下 Lyapunov 函数

$$V_2 = V_1 + \frac{1}{4}z_2^4 + \frac{b_m}{2r_2}\bar{\theta}_2^2 \quad (26)$$

其中, r_2 是正整数.

按照第 1 步的过程, 可得

$$LV_2 = LV_1 + z_2^3[f_2(\bar{x}_2) + b_2(z_3 + \alpha_2) - L\alpha_1] + \frac{3}{2}z_2^2\left(g_2 - \frac{\partial\alpha_1}{\partial x_1}g_1\right)^T\left(g_2 - \frac{\partial\alpha_1}{\partial x_1}g_1\right) - \frac{b_m}{r_2}\bar{\theta}_2\dot{\bar{\theta}}_2 \quad (27)$$

值得注意的是,

$$\frac{3}{2}z_2^2\left\|g_2 - \frac{\partial\alpha_1}{\partial x_1}g_1\right\|^2 \leq \frac{3}{4}l_2^2z_2^4\left\|g_2 - \frac{\partial\alpha_1}{\partial x_1}g_1\right\|^4 + \frac{3}{4}l_2^2 \quad (28)$$

$$z_2^3z_3b_2 \leq \frac{3}{4}b_mz_2^4 + \frac{b_m}{4}z_3^4 \quad (29)$$

其中 l_2 是正整数. 将(23)、(28)、(29)代入(27), 有

$$LV_2 \leq -c_1z_1^4 - \frac{b_m\gamma_1}{2r_1}\bar{\theta}_1^2 + \ell_1 + z_2^3b_2\alpha_2 - k_2z_2^4 + \frac{3}{4}l_2^2 + z_2^3\bar{f}_2 - \frac{3}{4}z_2^4 + \frac{b_m}{4}z_3^4 - \frac{b_m}{r_2}\bar{\theta}_2\dot{\bar{\theta}}_2 \quad (30)$$

其中

$$\bar{f}_2 = f_2 - L\alpha_1 + b_mz_2 + \left(k_2 + \frac{3}{4}\right)z_2 +$$

$$\frac{3}{4}z_2l_2^2\left\|g_2 - \frac{\partial\alpha_1}{\partial x_1}g_1\right\|^4$$

因为 \bar{f}_2 包含未知数 f_2, g_2 和 g_1 , 所以 \bar{f}_2 在实际计算中很难求得, 模糊逻辑系统 $\Phi_2^T\xi_2(X_2)$ 通常用来逼近未知函数 \bar{f}_2 , 其中

$$X_2 = [\bar{x}_2^T, \bar{\theta}_1, \bar{y}_d^{(2)T}]^T \in \Omega_{z_2} \subset R^6$$

根据引理 4, \bar{f}_2 可以表示为

$$\bar{f}_2 = \Phi_2^T\xi_2(X_2) + \delta_2(X_2), \quad |\delta_2(X_2)| \leq \epsilon_2 \quad (31)$$

其中 ϵ_2 是任意给定的正常数.

因此, 重复使用(17)中的方法, 得

$$z_2^3\bar{f}_2 \leq \frac{b_m}{2a_2^2}z_2^6\theta_2\xi_2^T\xi_2 + \frac{1}{2}a_2^2 + \frac{3}{4}z_2^4 + \frac{1}{4}\epsilon_2^4 \quad (32)$$

其中, a_2 是正整数.

选择以下虚拟控制信号和自适应律

$$\alpha_2 = -k_2z_2 - \frac{1}{2a_2^2}\bar{\theta}_2z_2^3\xi_2^T\xi_2 \quad (33)$$

$$\dot{\bar{\theta}}_2 = \frac{r_2}{2a_2^2}z_2^6\xi_2^T\xi_2 - \gamma_2\bar{\theta}_2, \bar{\theta}_2(0) \geq 0 \quad (34)$$

其中, r_2 和 γ_2 是正整数.

类似(20)、(22), 以下不等式成立

$$z_2^3b_2\alpha_2 \leq -k_2b_mz_2^4 - \frac{b_m}{2a_2^2}z_2^6\bar{\theta}_2\xi_2^T\xi_2 \quad (35)$$

$$\frac{b_m\gamma_2}{r_2}\bar{\theta}_2\dot{\bar{\theta}}_2 \leq -\frac{b_m\gamma_2}{2r_2}\bar{\theta}_2^2 + \frac{b_m\gamma_2}{2r_2}\theta_2^2 \quad (36)$$

将(32)、(36)代入(30), 得

$$LV_2 \leq -\sum_{j=1}^2\left(c_jz_j^4 + \frac{b_m\gamma_j}{2r_j}\bar{\theta}_j^2\right) + \sum_{j=1}^2\ell_j + \frac{1}{4}b_mz_4^4 \quad (37)$$

其中 $c_j = k_j(1 + b_m)$,

$$\ell_j = \frac{b_m\gamma_j}{2r_j}\theta_j^2 + \frac{1}{2}a_j^2 + \frac{3}{4}l_j^2 + \frac{1}{4}\epsilon_j^4, j = 1, 2.$$

第 i 步 ($3 \leq i \leq n-1$). 由坐标变换 $z_i = x_i - \alpha_{i-1}$ 和(2), 有

$$dz_i = (f_i(\bar{x}_i) + b_ix_{i+1} - L\alpha_{i-1})dt + \left(g_i - \sum_{j=1}^{i-1}\frac{\partial\alpha_{i-1}}{\partial x_j}g_j\right)^T d\omega \quad (38)$$

其中,

$$L\alpha_{i-1} = \sum_{j=1}^{i-1}\frac{\partial\alpha_{i-1}}{\partial x_j}[f_j(\bar{x}_j) + b_jx_{j+1}] + \sum_{j=1}^{i-1}\frac{\partial\alpha_{i-1}}{\partial\bar{\theta}_j}\dot{\bar{\theta}}_j + \sum_{j=0}^{i-1}\frac{\partial\alpha_{i-1}}{\partial y_d^{(j)}}y_d^{(j+1)} + \frac{1}{2}\sum_{p,q=1}^{i-1}\frac{\partial^2\alpha_{i-1}}{\partial x_p\partial x_q}g_p^Tg_q \quad (39)$$

考虑以下 Lyapunov 函数

$$V_i = V_{i-1} + \frac{1}{4}z_i^4 + \frac{b_m}{2r_i}\bar{\theta}_i^2 \quad (40)$$

其中, r_i 是正整数. 类似于第 1 步的计算方法, 得

$$LV_i = LV_{i-1} + z_i^3[f_i(\bar{x}_i) + b_i(z_{i+1} + \alpha_i) - L\alpha_{i-1}] + \frac{3}{2}z_i^2\left(g_i - \sum_{j=1}^{i-1}\frac{\partial\alpha_{i-1}}{\partial x_j}g_j\right)^T\left(g_i - \sum_{j=1}^{i-1}\frac{\partial\alpha_{i-1}}{\partial x_j}g_j\right) - \frac{b_m}{r_i}\bar{\theta}_i\dot{\bar{\theta}}_i \quad (41)$$

通过配方法和杨氏不等式, 得以下不等式

$$\frac{3}{2}z_i^2\left\|g_i - \sum_{j=1}^{i-1}\frac{\partial\alpha_{i-1}}{\partial x_j}g_j\right\|^2 \leq \frac{3}{4}l_i^2 + \frac{3}{4}l_i^2z_i^4\left\|g_i - \sum_{j=1}^{i-1}\frac{\partial\alpha_{i-1}}{\partial x_j}g_j\right\|^4 \quad (42)$$

$$z_i^3z_{i+1}b_i \leq \frac{3}{4}b_mz_i^4 + \frac{b_m}{4}z_{i+1}^4 \quad (43)$$

其中, l_i 是正整数.

将(42)、(43)代入(41), 得

$$LV_i \leq -\sum_{j=1}^{i-1}\left(c_jz_j^4 + \frac{b_m\gamma_j}{2r_j}\bar{\theta}_j^2\right) + \sum_{j=1}^{i-1}\ell_j + \frac{3}{4}l_i^2 - k_iz_i^4 + z_i^3b_i\alpha_i + z_i^3\bar{f}_i - \frac{3}{4}z_i^4 + \frac{b_m}{4}z_{i+1}^4 - \frac{b_m}{r_i}\bar{\theta}_i\dot{\bar{\theta}}_i \quad (44)$$

其中,

$$\bar{f}_i = f_i - L\alpha_{i-1} + \frac{3}{4}z_il_i^2\left\|g_i - \sum_{j=1}^{i-1}\frac{\partial\alpha_{i-1}}{\partial x_j}g_j\right\|^4 +$$

$$b_mz_i + \left(k_i + \frac{3}{4}\right)z_i$$

k_i 是正整数.

下面用模糊逻辑系统 $\Phi_i^T\xi_i(X_i)$ 逼近 \bar{f}_i , 其中 $X_i = [\bar{x}_i^T, \bar{\theta}_{i-1}^T, \bar{y}_d^{(i)T}]^T \in \Omega_{z_i} \subset R^{3i}$, $\bar{\theta}_{i-1} = [\bar{\theta}_1, \bar{\theta}_2, \dots, \bar{\theta}_{i-1}]^T$. 根据引理 4, 得

$$\bar{f}_i = \Phi_i^T \xi_i(X_i) + \delta_i(X_i), \quad |\delta_i(X_i)| \leq \epsilon_i \quad (45)$$

其中 ϵ_i 是任意给定的正常数. 重复(17)中的方法, 得到以下不等式

$$z_i^3 \bar{f}_i \leq \frac{b_m}{2a_i^2} z_i^6 \theta_i^T \xi_i + \frac{1}{2} a_i^2 + \frac{3}{4} z_i^4 + \frac{1}{4} \epsilon_i^4 \quad (46)$$

其中, a_i 是正整数.

选择虚拟控制信号和自适应律如下

$$\alpha_i = -k_i z_i - \frac{1}{2a_i^2} \hat{\theta}_i z_i^3 \xi_i^T \xi_i \quad (47)$$

$$\dot{\hat{\theta}}_i = \frac{r_i}{2a_i^2} z_i^6 \xi_i^T \xi_i - \gamma_i \hat{\theta}_i, \quad \hat{\theta}_i(0) \geq 0 \quad (48)$$

其中, r_i 和 γ_i 是正整数.

与(20)和(22)类似, 以下不等式成立

$$z_i^3 b_i \alpha_i \leq -k_i b_m z_i^4 - \frac{b_m}{2a_i^2} z_i^6 \hat{\theta}_i \xi_i^T \xi_i \quad (49)$$

$$\frac{b_m \gamma_i}{r_i} \hat{\theta}_i \leq -\frac{b_m \gamma_i}{2r_i} \hat{\theta}_i^2 + \frac{b_m \gamma_i}{2r_i} \theta_i^2 \quad (50)$$

将(46)~(50)代入(44), 得

$$LV_i \leq -\sum_{j=1}^i \left(c_j z_j^4 + \frac{b_m \gamma_j}{2r_j} \hat{\theta}_j^2 \right) + \sum_{j=1}^i \ell_j + \frac{1}{4} b_m z_{i+1}^4 \quad (51)$$

其中, $c_j = k_j(1+b_m)$,

$$\ell_j = \frac{b_m \gamma_j}{2r_j} \theta_j^2 + \frac{1}{2} a_j^2 + \frac{3}{4} l_j^2 + \frac{1}{4} \epsilon_j^4, \quad j=1, 2, \dots, i$$

第 n 步, 通过(2)和(8), 可以得

$$dz_n = (f_n(\bar{x}_n) + b_n u - L\alpha_{n-1}) dt + \left(g_n - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \alpha_{n-1}}{\partial x_j} g_j \right)^T d\omega \quad (52)$$

其中,

$$\begin{aligned} L\alpha_{n-1} = & \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \alpha_{n-1}}{\partial x_j} [f_j(\bar{x}_j) + b_j x_{j+1}] + \\ & \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \alpha_{n-1}}{\partial \hat{\theta}_j} \dot{\hat{\theta}}_j + \sum_{j=0}^{n-1} \frac{\partial \alpha_{n-1}}{\partial y_d^{(j)}} y_d^{(j+1)} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^{n-1} \frac{\partial^2 \alpha_{n-1}}{\partial x_p \partial x_q} g_p^T g_q \end{aligned} \quad (53)$$

考虑以下 Lyapunov 函数

$$V_n = V_{n-1} + \frac{1}{4} z_n^4 + \frac{b_m}{2r_n} \hat{\theta}_n^2 \quad (54)$$

其中, r_n 是正整数.

由(2), 得

$$\begin{aligned} LV_n = & LV_{n-1} + z_n^3 [f_n(\bar{x}_n) + b_n u - L\alpha_{n-1}] + \\ & \frac{3}{2} z_n^2 \left(g_n - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \alpha_{n-1}}{\partial x_j} g_j \right)^T \\ & \left(g_n - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \alpha_{n-1}}{\partial x_j} g_j \right) - \frac{b_m}{r_n} \hat{\theta}_n \dot{\hat{\theta}}_n \end{aligned} \quad (55)$$

类似于(42), 得

$$\frac{3}{2} z_n^2 \left\| g_n - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \alpha_{n-1}}{\partial x_j} g_j \right\|^2 \leq \frac{3}{4} l_n^2 +$$

$$\frac{3}{4} l_n^2 z_n^4 \left\| g_n - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \alpha_{n-1}}{\partial x_j} g_j \right\|^4 \quad (56)$$

其中, l_n 是正整数.

将(51)、(56)代入(55), 则

$$\begin{aligned} LV_n \leq & -\sum_{j=1}^{n-1} \left(c_j z_j^4 + \frac{b_m \gamma_j}{2r_j} \hat{\theta}_j^2 \right) + \sum_{j=1}^{n-1} \ell_j + \frac{3}{4} l_n^2 - \\ & k_n z_n^4 + z_n^3 b_n u + z_n^3 \bar{f}_n - \frac{3}{4} z_n^4 - \frac{b_m}{r_n} \hat{\theta}_n \dot{\hat{\theta}}_n \end{aligned} \quad (57)$$

其中

$$\begin{aligned} \bar{f}_n = & f_n - L\alpha_{n-1} + \frac{3}{4} z_n l_n^2 \left\| g_n - \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial \alpha_{n-1}}{\partial x_j} g_j \right\|^4 + \\ & \frac{1}{4} b_m z_n + \left(k_n + \frac{3}{4} \right) z_n \end{aligned}$$

同理, 对于任意给定的正常数 ϵ_n , 用模糊逻辑系统 $\Phi_n^T \xi_n(X_n)$ 逼近未知函数 \bar{f}_n . 类似于(46), 有

$$z_n^3 \bar{f}_n \leq \frac{b_m}{2a_n^2} z_n^6 \theta_n^T \xi_n + \frac{1}{2} a_n^2 + \frac{3}{4} z_n^4 + \frac{1}{4} \epsilon_n^4 \quad (58)$$

其中, a_n 是正整数.

选择虚拟控制器和自适应律分别为

$$u = -k_n z_n - \frac{1}{2a_n^2} \hat{\theta}_n z_n^3 \xi_n^T \xi_n \quad (59)$$

$$\dot{\hat{\theta}}_n = \frac{r_n}{2a_n^2} z_n^6 \xi_n^T \xi_n - \gamma_n \hat{\theta}_n, \quad \hat{\theta}_n(0) \geq 0 \quad (60)$$

类似于(22), 以下不等式成立

$$\frac{b_m \gamma_n}{r_n} \hat{\theta}_n \leq -\frac{b_m \gamma_n}{2r_n} \hat{\theta}_n^2 + \frac{b_m \gamma_n}{2r_n} \theta_n^2 \quad (61)$$

将(58)~(60)代入(61), 得

$$LV_n \leq -\sum_{j=1}^n \left(c_j z_j^4 + \frac{b_m \gamma_j}{2r_j} \hat{\theta}_j^2 \right) + \sum_{j=1}^n \ell_j \quad (62)$$

其中, $c_j = k_j(1+b_m)$,

$$\ell_j = \frac{b_m \gamma_j}{2r_j} \theta_j^2 + \frac{1}{2} a_j^2 + \frac{3}{4} l_j^2 + \frac{1}{4} \epsilon_j^4, \quad j=1, 2, \dots, n$$

3 稳定性分析

定理 1 对于纯反馈随机非线性系统(1), 在假设 1 下, 有界的初始条件和控制(59)、虚拟控制信号(47)以及自适应律(48)使得:

- (1) 闭环系统的所有信号半全局一致有界;
- (2) 变量 z_j 收敛于一个紧致集 Ω_z , 其中

$$\Omega_z = \left\{ z_j \left| \sum_{j=1}^n E[|z_j|^4] \leq \frac{4c}{\lambda} \right| \right\}$$

证明: 对于闭环系统的稳定性分析, 选择随机的 Lyapunov 函数 $V=V_n$.

定义 2 $\lambda = \min\{4c_j, \gamma_j\}$, $j=1, 2, \dots, n$ 且 $c =$

$\sum_{j=1}^n \ell_j$, 则(62)可以写成

$$LV_n \leq -\lambda V_n + c, \quad t \geq 0 \quad (63)$$

根据 V_n 的定义和引理 1, z_j 和 $\hat{\theta}_j$ 在一定概率

下是有界的. 此外, 由文献[22]可知

$$\frac{dE(V_n(t))}{dt} \leq -\lambda E(V_n(t)) + c, t \geq 0 \quad (64)$$

其中, $E(\cdot)$ 表示期望. 由(64), 得

$$0 \leq E[V_n(t)] \leq \left(V_n(0) - \frac{c}{\lambda}\right)e^{-\lambda t} + \frac{c}{\lambda} \quad (65)$$

这意味着,

$$E[V_n(t)] \leq \frac{c}{\lambda}, t \rightarrow \infty \quad (66)$$

从(64)和(65)可以得出,

$$E\left(\sum_{j=1}^n z_j^4\right) \leq 4E[V_n(t)] \leq \frac{4c}{\lambda}, t \rightarrow \infty \quad (67)$$

因此, z_j 最终收敛于紧致集

$$\Omega_z = \left\{z_j \mid \sum_{j=1}^n E[|z_j|^4] \leq \frac{4c}{\lambda}\right\} \quad (68)$$

4 结论

本文研究了一类具有未知非线性函数的随机非线性系统, 随机扰动和非线性函数是完全未知的. 采用模糊逻辑系统的逼近性, 对未知非线性函数进行估计, 通过自适应 Backstepping 技术, 构造了一类自适应模糊控制器. 该控制器能保证闭环系统的所有信号保持一致有界, 同时系统的跟踪误差收敛到原点的一个充分小邻域内.

参考文献

- [1] Wen C Y, Zhou J, Wang W. Decentralized adaptive backstepping stabilization of interconnected systems with dynamic input and output interactions[J]. Automatica, 2009, 45(1): 55-67.
- [2] Zhou J, Wen C Y, Wang W. Adaptive backstepping control of uncertain systems with unknown input time-delay[J]. Automatica, 2009, 45(6): 1 415-1 422.
- [3] Hang T, Ge S S, Hang C C. Adaptive neural network control for strict-feedback nonlinear systems using backstepping design[J]. Automatica, 2000, 36(12): 1 835-1 846.
- [4] Yang Y S, Zhou C J. Adaptive fuzzy stabilization for strict-feedback cano-nical nonlinear systems via backstepping and small-gain approach[J]. IEEE Transactions on Fuzzy Systems, 2005, 13(1): 104-114.
- [5] Liu Y J, Wang W, Tong S C, et al. Robust adaptive tracking control for nonlinear systems based on bounds of fuzzy approximation parameters[J]. IEEE Transactions on System, 2010, 40(1): 170-184.
- [6] Chen M, Ge S S, Ren B B. Adaptive tracking control of uncertain MIMO nonlinear systems with input constraints[J]. Automatica, 2011, 47(3): 452-465.
- [7] 周卫东, 廖成毅. 控制方向未知的 SISO 非仿射系统间接自适应模糊输出反馈控制[J]. 控制理论与应用, 2013, 30

(9): 1 131-1 137.

- [8] 杜贞斌. 不确定非线性系统的模糊鲁棒 H_∞ 跟踪控制[J]. 控制与决策, 2015, 30(7): 1 325-1 328.
- [9] 李安平, 刘国荣. 一类非线性系统的自组织模糊神经网络控制[J]. 电机与控制学报, 2016, 20(12): 82-91.
- [10] Zhang X M, Liu X K, Li Y. Adaptive fuzzy tracking control for nonlinear strict-feedback systems with unmodeled dynamics via backstepping technique[J]. Neurocomputing, 2017, 235: 182-191.
- [11] Zhu Q, Zhang T, Fei S M, et al. Adaptive neural for a class of output feedback time delay nonlinear systems[J]. Neurocomputing, 2009, 72(7-9): 1 985-1 992.
- [12] Hua C C, Wang Q G, Guan X P. Robust adaptive control design for nonlinear timedelay systems via T-S fuzzy approach[J]. IEEE Trans. Fuzzy Syst., 2009, 17(4): 901-910.
- [13] Kanellakopoulos I, Kokotovic P, Morse A S. Systematic design of adaptive controller for feedback linearizable systems[J]. IEEE Trans. Automatic Control, 1991, 36(11): 1 241-1 253.
- [14] Wang L X. Stable adaptive fuzzy control of nonlinear systems[J]. IEEE Trans. Fuzzy Syst., 1993, 1(2): 146-155.
- [15] Tong S C, Li Y, Li Y M, et al. Observer-based adaptive fuzzy backstepping control for a class of stochastic nonlinear strict-feedback systems[J]. IEEE Trans. Syst., Man, Cybern. B. Cybern., 2011, 41(6): 1 693-1 704.
- [16] Li J, Chen W S, Li J M. Adaptive NN output-feedback decentralized stabilization for a class of large-scale stochastic nonlinear strict-feedback systems[J]. Int. J. Robust Nonlin. Control, 2011, 21(4): 452-472.
- [17] Liu S J, Zhang J F, Jiang Z P. Decentralized adaptive outputfeedback stabilization for large-scale stochastic nonlinear systems[J]. Automatica, 2007, 43(2): 238-251.
- [18] Wang H Q, Chen B, Liu X P, et al. Robust adaptive fuzzy tracking control for pure-feedback stochastic nonlinear systems with input constraints[J]. IEEE Trans. Syst., Man, Cybern. B. Cybern., 2013, 43(6): 2 093-2 104.
- [19] Wang M, Zhang S Y, Chen B, et al. Direct adaptive neural control for stabilization of nonlinear time-delay systems[J]. Science China Information Sciences, 2010, 53(4): 800-812.
- [20] Wang F, Liu Z, Zhang Y, et al. Adaptive fuzzy control for a class of stochastic pure-feedback nonlinear systems with unknown hysteresis[J]. IEEE Trans. Syst., 2016, 24(1): 140-152.
- [21] Chen B, Liu B, Liu K, et al. Direct adaptive fuzzy control of nonlinear strict-feedback systems[J]. Automatica, 2009, 45(6): 1 530-1 535.
- [22] Wang H Q, Chen B, Liu K, et al. Adaptive neural tracking control for a class of non-strict-feedback stochastic nonlinear systems with unknown backlash like hysteresis[J]. IEEE Trans. Neural Netw., 2015, 25(5): 947-958.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2017)04-0185-06

基于主成分因子分析的中国鞋业竞争力分析

路 华^{1,2}, 王世成^{1,3*}

(1. 陕西科技大学 经济与管理学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国皮革协会, 北京 100044; 3. 中国轻工业联合会, 北京 100833)

摘 要: 基于鞋的数量与金额双重属性, 以及鞋在全球贸易中出口、进口、本国消费等贸易流向特性, 创新性地将中国鞋业出口、进口以及国内消费三个维度分别对应的数量与金额共 6 项指标, 全面纳入综合国际市场占有率分析框架, 拓展了鞋业竞争力分析范围. 利用 SPSS 19.0 软件进行主成分因子分析方法分析, 得到了中国鞋业国际竞争力的模型. 利用此模型, 对中国鞋业近年来国际竞争力进行了分析. 结果发现, 中国鞋业的国际竞争力指数整体逐年上升, 但增速呈回落趋势, 2015 年甚至开始下降, 中国鞋业国际竞争力持续提升面临一定的挑战. 提高中国鞋业国际竞争力的关键在于创新驱动, 提高创新设计水平, 优化产品出口结构, 充分满足本国市场消费需求等方面.

关键词: 中国鞋业; 国际市场占有率; 国际竞争力; 主成分因子分析
中图分类号: F407.85 **文献标志码:** A

Analysis of Chinese footwear competitiveness based on principal component analysis

LU Hua^{1,2}, WANG Shi-cheng^{1,3*}

(1. College of Economics and Management, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. China Leather Industry Association, Beijing 100044, China; 3. China National Light Industry Council, Beijing 100833, China)

Abstract: Based on the dual property of volume and value of footwear, the six indexes, volume and value of Chinese footwear exports, imports and domestic consumption, were included in the analysis, which enriched the scope of footwear competitiveness analysis. The model of Chinese footwear comprehensive international market share was then acquired through principal component analysis with the software of SPSS 19.0, and the Chinese footwear competitiveness was then analyzed. The results showed the index of Chinese footwear competitiveness was growing up year by year, but the growth rate showed a trend of slow down. The further improvement of Chinese footwear competitiveness faces some challenges. The key to improve the competitiveness is to innovate, enhance the design level, optimize the structure of exports and fully meet the demand of domestic market.

* 收稿日期:2017-02-24
作者简介:路 华(1984—),男,山东昌乐人,工程师,在读博士研究生,研究方向:轻工技术经济与管理
通讯作者:王世成(1953—),男,吉林省吉林市人,教授,博士生导师,研究方向:轻工技术经济与管理

Key words: Chinese footwear; comprehensive international market share; international competitiveness; principal component analysis

0 引言

随着上世纪 90 年代全球鞋业重心逐渐转移到中国,中国鞋业在满足自身国内市场巨大需求的同时,国际市场占有率也快速提升.目前,中国已经成为世界鞋业大国,但近年来,随着劳动力成本、材料成本、终端渠道成本等要素成本的刚性上涨,东部地区鞋业发展空间受到一定限制,中西部承接产业的转移取得一定实效但基数仍然较小,同时,东南亚竞争对手逐渐崛起,中国鞋业的国际竞争力受到一定挑战.

竞争力定性分析可以从比较优势与竞争优势^[1,2]、钻石模型^[3]及改进的钻石模型^[4-7]等角度进行分析;产业国际竞争力定量分析常用的方法有国际市场占有率^[8]、显示性比较优势^[9]、贸易竞争力指数^[10]、出口贡献率等,其中国际市场占有率是反映一国产业国际竞争力直观且有效的指标.于琦^[10]通过综合考察中国鞋业 2007 和 2008 年出口市场占有率等 6 项指标,发现中国鞋业竞争力的领先优势在 2008 年比 2007 年有所缩小;张婧^[11]对中国和意大利两国鞋业 2002 年至 2009 年市场占有率等 5 项指标进行对比分析,认为中国制鞋业在鞋产品出口中优势明显,但是两国之间的优势差距逐渐缩小;Jing Zhang 等^[12]对 2003 年至 2009 年中国鞋业市场占有率等三个指标分别进行分析,认为中国鞋业国际竞争力强,但竞争力有所下降;陈伶俐^[13]基于市场占有率等三个指标,研究了在欧盟市场上中国鞋业的竞争力,认为中国鞋业在欧盟市场保持相当强的竞争力,但是从长期来看竞争力有下降的趋势.类似的研究基本都采用了经典的国际贸易竞争力分析方法,或从单个指标,或选定几个指标,以出口金额为分析对象,少部分涉及进口金额,但很少采用进出口数量方面的数据,更没有涵盖消费数量及金额数据.

鞋在全球贸易中出口、进口、本国消费等贸易流向特性,以及其数量与金额双重属性,都是分析鞋业竞争力的重要方面.本文创新性地将中国鞋业出口、进口以及国内消费三个维度分别对应的数量与金额共 6 项指标,全部纳入综合国际市场占有率分析框架,拓展了鞋业竞争力分析范围,同时利用 SPSS 19.0 软件进行主成分因子分析,将 6 项指标进行降维分析,建立了全面反映鞋业国际市场占有

率的评价模型,并以此对全球金融危机前后中国鞋业的国际竞争力进行了定量分析.

1 中国鞋业国际竞争力模型构建

1.1 中国鞋业出口市场占有率(金额)

以金额计算的鞋业出口市场占有率是一国鞋业出口总额占世界鞋业出口总额的比例,反映一国出口的整体竞争力或竞争地位变化.其计算公式为:

$$MS_{ew} = \frac{X_v}{X_w} \tag{1}$$

式(1)中: MS_{ew} 为中国鞋业国际市场占有率(金额), X_v 为中国鞋业出口额, X_w 为全球鞋业出口总额.

近年来,中国鞋的国际市场占有率(金额)如图 1 所示.

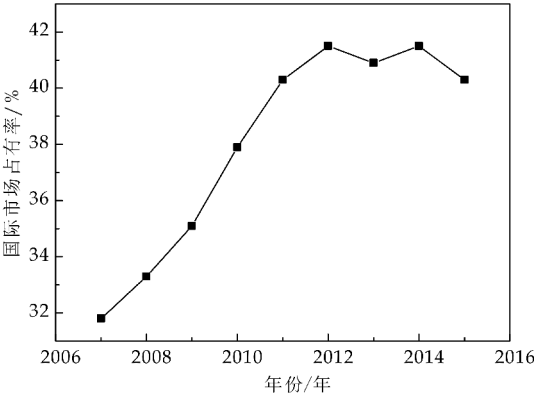


图 1 中国鞋出口国际市场占有率(金额)
(数据来源: UNCOMTRADE 数据库)

1.2 中国鞋业国际市场占有率(数量)

1.2.1 数量是体现鞋业国际竞争力的重要尺度
鞋作为穿用类消费品,数量是不可或缺的计量单位,数量和金额都是反映一国鞋类消费的重要指标,同时在一定程度上反映了一国经济的发展水平.根据国际经验,一国经济发展水平越高,对应的人均鞋类消费数量往往越多,以 2014 年数据为例,具体如表 1 所示.

同时,从表 2 可见,2007 年至 2012 年(2013 年以后统计局未公布此数字)中国城镇居民人均鞋类消费数量与金额稳步增长.随着经济发展水平的不断提升,以及国内居民人均可支配收入的增加,中国人均鞋类数量将会呈现快速上升.中国当前人均

鞋类消费数量为 3 双左右,而欧盟为 5.9 双,美国为 7.4 双,显示中国鞋业内销市场潜力巨大,未来提升中国鞋业国际竞争力不能忽视中国本土市场.

表 1 2014 年世界部分国家鞋类人均消费数量		
国家	消费数量/百万双	人均消费数量/双
中国	3 833	3.0
欧盟	2 936	5.9
美国	2 333	7.4
印度	2 029	1.7
日本	697	5.5
印尼	426	2.2
越南	100	4.6
中国台湾	98	4.3

数据来源:Global Footwear Partnerships LLC

表 2 城镇居民人均鞋类消费数量与金额		
年份/年	消费金额/元	消费数量/双
2007	242.64	2.74
2008	270.42	2.76
2009	300.09	2.95
2010	323.39	2.89
2011	364.95	2.91
2012	401.71	3.01

数据来源:2008~2013 年《中国统计年鉴》

1.2.2 中国鞋业国际市场占有率(数量)计算

借鉴鞋业出口市场占有率计算方法,将其中的出口金额替换为出口数量,得到中国鞋业国际市场占有率(数量),公式如下:

$$MS_{eq} = \frac{X_q}{X_{wq}} \tag{2}$$

式(2)中: MS_{eq} 为中国鞋业国际市场占有率(数量), X_q 为中国鞋业出口数量, X_{wq} 为全球鞋业产品的出口数量.

根据公式(2),中国鞋业国际市场占有率(数量)如图 2 所示.

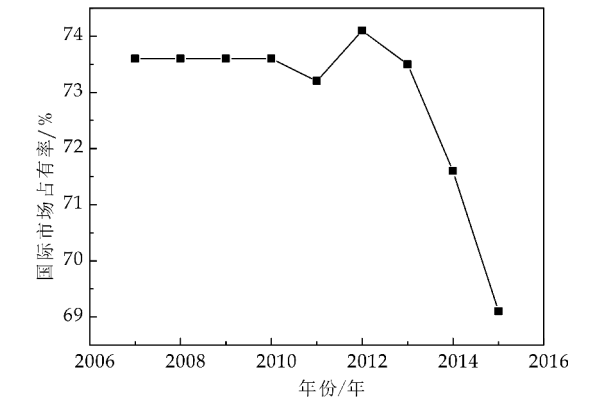


图 2 中国鞋出口国际市场占有率(数量)
(数据来源:UNCOMTRADE 数据库、葡萄牙鞋业协会)

从图 1 与图 2 的对比可见,以出口金额和出口数量计算的中国鞋业国际市场占有率相差较大,前

者从 2007 年以来,基本保持上升趋势,而后者在相同时间段前期基本稳定,后期开始下降. 两者计算结果相差较大,主要原因来自于出口结构组成和产品单价方面的差异,这反应了鞋业产品单价在不断提升,出口结构在不断优化. 也正是由于两者呈现的趋势差异较大,需要将两者同时纳入分析框架.

从表 3 可以看出,中国鞋类出口中,单价较高的皮鞋,其数量占比仅为 7%,远低于主要竞争对手;而单价较低的橡塑鞋,在出口结构组成中占比达到 66%,远超过其它竞争对手. 由于橡塑鞋价格远低于皮鞋,造成了中国鞋类整体出口单价较低. 以与越南对比为例,中国皮鞋出口均价是越南的 66%,而橡塑鞋出口均价为其 28%,鞋类出口整体出口均价仅为其 28%.

表 3 2014 年全球部分国家鞋类出口数据					
	平均出口单价 /美元	皮鞋数量占比/%	皮鞋出口均价 /美元	橡塑鞋数量占比/%	橡塑鞋出口均价 /美元
中国	4.44	7	14.14	66	3.33
越南	16.09	32	21.38	32	12.01
印尼	20.88	35	29.46	33	13.94
意大利	50.92	60	69.08	19	20.12

数据来源:葡萄牙鞋业协会

全球鞋类消费需求多元,中国鞋业面向全球市场,具有满足防水鞋(税则号码 HS 6401)、橡塑鞋(税则号码 HS 6402)、皮鞋(税则号码 HS 6403)、纺织面鞋(税则号码 HS 6404)和其它鞋(税则号码 HS 6405)等各种产品类型、不同消费层级、不同价位需求的能力. 单价相对较低的防水鞋、橡塑鞋、纺织面鞋以及其它鞋品类中,以数量计,以上产品的国际市场占有率均在 60%~80%之间,只有单价相对最高的皮鞋出口数量占比相对较低,为 37.8%^[14]. 单独以金额计算的市场占有率,不能全面反映中国鞋的国际竞争力. 因此,在考察中国鞋业竞争力时,需要综合考虑金额和数量两方面的国际占有率.

1.3 综合考虑鞋业进口、国内消费因素

一国鞋业的出口、进口和消费,都是国际鞋业界进行产业对比分析时不可或缺的重要因素. 一些在国际贸易中区位优势明显的国家和地区,其鞋业转口贸易(复出口)量大,传统的国际市场占有率只考察鞋业出口因素,没有将进口用于出口部分剔除,不能真实反映一国鞋业的竞争力. 例如香港是全球重要的贸易转口地区,根据香港海关数据,2014 年香港鞋业出口金额为 40.1 亿美元,而同期进口金额为 42.9 亿美元,绝大多数鞋进口之后再

次出口。

进口,相对于出口,对于一国鞋业的国际份额是"负"贡献. 如果一国鞋业进口量越多,说明其本国鞋业满足国内市场总需求的能力越弱. 将全球市场视作一个完整的市场,进口在一国鞋业国际市场占有率部分应该予以剔除.

中国鞋业具有满足国内巨大消费市场的能力,根据有关数据^[6],以数量计,每年中国内销市场鞋类消费总量的 99%来自于国内生产,进口部分只占 1%左右,由于进口鞋类主要为中高端产品,单价较高,以金额计进口鞋的国际市场占有率要远高于以数量计算的数值. 在当今全球化时代,中国市场也是全球市场不可或缺的一部分,中国鞋业国内供给能力提升、有效替代进口(包括推动跨境购物回流)、满足自身市场的能力,也是其国际竞争力的重要组成部分.

1.4 数据模型构建

基于以上分析,综合考虑中国鞋出口、消费、进口分别对应的数量及金额,将进口有关的 2 个数值对结果的影响设定为负值,运用 SPSS 19.0 数据处理软件,将 6 个变量数据进行主成分因子分析.

从 KMO 和 Bartlett 检验结果看(如表 4 所示),KMO 值大于 0.7,Bartlett 球形检验 P 值小于 0.05,选定的变量适合作因子分析.

表 4 KMO 和 Bartlett 的检验

取样足够度的 Kaiser-Meyer-Olkin 度量			0.726
Bartlett 的球 形度检验	近似卡方		57.751
	df		15
	Sig.		0.000

经过分析,提取的主成分为第 1 个因子和第 2 个因子,只有前两个因子特征值大于 1,解释的方差总量的 95.76%,其余因子对解释的方差贡献较小,不予考虑(如表 5 所示).

表 5 解释的总方差

成份	初始特征值			提取平方和载入		
	合计	方差/%	累积/%	合计	方差/%	累积/%
1	4.620	76.998	76.998	4.620	76.998	76.998
2	1.126	18.762	95.761	1.126	18.762	95.761
3	0.128	2.139	97.899			
4	0.080	1.340	99.239			
5	0.039	0.649	99.888			
6	0.007	0.112	100.00			

提取方法:主成份分析

从公因子方差(如表 6 所示)看,各变量提取均在 0.9 以上,变量中大部分信息被因子提取,因子分析结果有效. 各变量对应的成分得分系数矩阵如表 7 所示.

表 6 公因子方差

	初始	提取
出口占有率(数量)	1.000	0.989
出口占有率(金额)	1.000	0.927
消费占有率(数量)	1.000	0.955
消费占有率(金额)	1.000	0.912
进口占有率(数量)	1.000	0.969
进口占有率(金额)	1.000	0.994

表 7 成分得分系数矩阵

	成份 1	成份 2
出口占有率(数量)	0.165	0.815
出口占有率(金额)	0.276	0.248
消费占有率(数量)	0.248	0.107
消费占有率(金额)	0.234	0.071
进口占有率(数量)	-0.134	0.271
进口占有率(金额)	-0.184	0.136

提取方法:主成份.

旋转法:具有 Kaiser 标准化的正交旋转法.

将成分 1 用 F_1 表示,成分 2 用 F_2 表示,得到如下函数:

$$F_1=0.165X_1+0.276X_2+0.248X_3+0.234X_4-0.134X_5-0.184X_6 \quad (3)$$

$$F_2=0.815X_1+0.248X_2+0.107X_3+0.071X_4+0.271X_5+0.136X_6 \quad (4)$$

$$S=0.769\ 98F_1+0.187\ 62F_2 \quad (5)$$

式(3)~(5)中:S 代表中国鞋业综合国际市场占有率指数, X_1 代表出口占有率(数量), X_2 代表出口占有率(金额), X_3 代表消费占有率(数量), X_4 代表消费占有率(金额), X_5 代表进口占有率(数量), X_6 代表进口占有率(金额).

2 中国鞋业国际竞争力的变化

2.1 中国鞋业出口、进口、国内消费的数量及金额国际占有率

近年来,中国鞋业出口、进口和国内消费分别对应的数量及金额对应的年度增速如表 8 所示. 从表 8 可知,近年来各项指标整体仍保持一定增长,但是增速呈逐年趋缓态势,2015 年出口及进口的数量及金额占有率均开始下降.

表 8 中国鞋业出口、进口、国内消费的数量及金额国际占有率增速变化情况

年份	X_1 /%	X_2 /%	X_3 /%	X_4 /%	X_5 /%	X_6 /%
2008	0.2	4.8	4.5	32.0	16.9	57.0
2009	0.2	5.4	4.3	3.3	16.9	-3.5
2010	0.2	7.9	5.6	-11.0	16.9	14.9
2011	-0.4	6.2	4.6	18.6	22.3	35.5
2012	1.4	3.2	8.8	10.7	4.7	18.6
2013	-0.9	-1.5	9.8	0.1	11.8	6.2
2014	1.0	1.5	-1.1	7.8	30.7	11.4
2015	-6.7	-2.9	-2.1	-2.5	25.1	21.3
2007~2015 年均	-0.7	3.0	4.2	6.7	17.9	19.0
2010~2015 年均	-1.2	1.2	3.9	6.7	18.5	18.2

数据来源:根据 Uncomtrade 数据库、葡萄牙鞋业协会数据整理得到

其中,出口占有率增速最低,尤其在 2015 年以数量及金额计算的出口占有率均同比下降,出口数量占有率增速低于出口金额占有率增速,显示在当前条件下,继续通过大幅提高出口数量从而提高国际竞争力的做法不具有可持续性。而出口金额占有率增速持续高于出口数量占有率,一定程度上反映了出口鞋类产品附加值不断提升,出口鞋类产品结构有一定优化。在出口数量保持稳定的前提下,推动品质革命,扩大品牌影响力,大幅提高出口产品附加值,是未来中国鞋业出口方面提升竞争力的重要方向。

由于全球及国内鞋类消费市场的多样性和需求的多层次性,中国鞋业在提升国际竞争力的进程中,不能轻易放弃中低端市场。低单价的产品其市场刚性需求一直存在,在金字塔型的市场需求构成中,其规模比中高端市场规模更大;而且,以单价高低划分的中低端市场产品,单价低的原因往往是由其产品性能要求和材料价格等因素决定的,其技术含量不一定低,产品的利润率和附加值也不一定低。在巩固中低端市场优势的同时,也要力争中高端市场,提升中高端产品的附加值。

近年来进口占有率增速持续高于出口占有率增速和国内消费占有率增速,尤其是在当前整体消费放缓,国内鞋类产品供给相对过剩的背景下,进口仍然长期保持高速运行,同时,根据中国海关数据,2014 年,中国鞋类进口均价是出口均价的 5.6 倍。这反映了国内中高端产品供给不能完全满足国内市场需求,尤其是近年来消费升级带来的新的需求没有得到有效满足。中国鞋业的有效供给与需求之间的矛盾长期以来一直存在,通过行业供给侧结构性改革的持续推进,补足供给短板,提升有效供给水平,多层次满足本国市场需求,是未来提升中国鞋业竞争力的新动能。

由于进口鞋在国内鞋类整体消费中占比非常小,而消费占有率增速大幅高于出口占有率增速,中国鞋业综合国际市场占有率指数增长的主要贡献来自于国内市场的拉动。2010 年至 2015 年出口金额国际市场占有率增速,比 2007 年至 2015 年的年均增速进一步放缓,在这样的背景下,本国消费拉动显得更加重要。

2.2 中国鞋业综合国际市场占有率

中国鞋业国际市场占有率指数及其增速情况如表 9 所示。从量化结果可知,该指数近年来整体保持一定速度增长,显示在近年来国内国外环境压力增大的情况下,中国鞋业国际竞争力仍然逐年提

升,但是增速整体呈下滑趋势。从年均增速看,2010 年至 2015 年年均增速低于 2007 年至 2015 年的数值,2013 和 2014 年,增速进一步大幅回落,2015 年该指数开始下降。

表 9 中国鞋业国际市场占有率增速变化情况

年份/年	占有率	增速/%
2007	32.7	/
2008	33.7	3.1
2009	34.4	2.1
2010	35.2	2.2
2011	36.2	2.8
2012	37.3	3.1
2013	37.3	0.1
2014	37.8	1.3
2015	36.0	-4.8
2007~2015 年均	/	1.2
2010~2015 年均	/	0.5

由于 2015 年以来国内外经济环境相比以前没有明显改善,预计近期中国鞋业综合国际市场占有率指数不会有明显的增长。在当前的发展模式下,中国鞋业国际竞争力的持续提升面临较大的挑战。

从中国鞋业综合国际市场占有率指数计算公式看,要提高中国鞋业国际竞争力,除了增大出口产品的国际份额,还要增强鞋业满足国内市场消费的能力。中国是全球最大的鞋类消费市场,随着未来中国经济发展水平不断提升带来的居民收入的不断增长,中产阶层在“增收扩中”政策和市场条件下进一步释放消费动能,鞋类整体人均消费数量和金额将持续增长,消费升级带来的内销市场的消费空间新增量将进一步释放,加上庞大的人口基数,以及二胎政策带来的人口基数增长,未来中国鞋类内销增长的潜力巨大。

进口增加本身并不一定对中国鞋业竞争力绝对值造成下降,只有当进口对竞争力的负面影响大于出口及国内消费对竞争力的正面影响时,才会导致竞争力绝对值的下降。未来,在外需拉动持续走弱的背景下,要平衡本国供给与进口替代(包括推动跨境购物回流)的关系,增加国内消费,尤其是国内生产用于内销的部分,是未来提升中国鞋业国际竞争力的主要着力点。

3 结论

考察鞋业国际竞争力时,除了基于金额计算的出口国际市场占有率外,基于金额计算的进口国际市场占有率、国内消费国际市场占有率,以及基于

数量计算的出口国际市场占有率、进口国际市场占有率、国内消费国际市场都是重要的考察指标,需要整体考虑.

本文将中国鞋业出口、进口以及国内消费分别对应数量与金额共 6 项指标,纳入综合国际市场占有率分析框架,利用 SPSS 19.0 软件进行主成分因子分析方法分析,得到中国鞋业国际竞争力模型.该模型全面客观反映了近年来中国鞋业竞争力变化情况.

近年来中国鞋业整体的国际竞争力不断提升,但指标增速呈回落趋势,2015 年有较大幅度下降.中国鞋业处在新旧动力转换的时间节点,需要不断增强创新驱动,加大两化深度融合力度,加快转型升级步伐,以应对综合国际市场占有率指数增速下滑甚至未来可能出现的竞争力下降情况.

由于中国鞋业出口数量国际市场占有率已经达到 70% 左右,同时面临国际新兴市场的竞争,数量优势继续提升的空间有限.未来,在出口数量保持稳定的前提下,推动品质革命,扩大品牌影响力,大幅提高出口产品附加值,是中国鞋业出口方面提升竞争力的重要方向.

国内市场是未来中国鞋业可持续发展的巨大支撑,增加国内消费,尤其是国内生产用于内销的部分,是未来提升中国鞋业国际竞争力的主要着力点.要增强中国鞋业满足国内市场消费的能力,平衡本国供给与进口替代(包括推动跨境购物回流)的关系.

在当前鞋类进口增速持续高于整体消费增速,国内鞋供给与不断升级的消费需求不匹配的矛盾进一步凸显的背景下,尤其要注重内销市场消费升级对未来中国鞋业国际竞争力提升的作用,通过行业供给侧结构性改革的持续推进,补足供给短板,提升有效供给水平,多层次满足本国市场需求,是未来提升中国鞋业竞争力的新动能.鞋类产品供给要在舒适性、个性化、功能化、时尚化等方面下功夫,进一步提高行业整体的国际标准一致性水平,满足细分市场消费需求和消费升级带来的市场需

求增量.

参考文献

[1] 赵春艳. 比较优势及竞争优势的关联机理及转化机制研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.

[2] 林毅夫, 李永军. 比较优势、竞争优势与发展中国的经济发展[J]. 管理世界, 2003(7): 21-28.

[3] 波特, 李明轩, 邱如美. 国家竞争优势[M]. 北京: 中信出版社, 2012: 65-66.

[4] Wayne R. Cartwright. Multiple linked "diamonds" and the international competitiveness of export dependent industries: The new zealand experience[J]. Management International Review, 1993, 33(2): 55-70.

[5] Dunning, John H. Internationalizing porter's diamond[J]. Management International Review, 1993, 33(2): 7-15.

[6] H. Chang Moona, Alan M. Rugmanb, Alain Verbekec. A generalized double diamond approach to the global competitiveness of korea and singapore[J]. International Business Review, 1998, 7: 135-150.

[7] Cho D S, Moon H C, Kim M Y. Does one size fit all? A dual double diamond approach to country-specific advantages[J]. Asian Business & Management, 2009, 8(1): 83-102.

[8] 李明星. 国际竞争力三个定量评价指标的适用性分析[D]. 郑州: 河南大学, 2008.

[9] 金 磊, 李鹏飞, 廖建辉. 中国产业国际竞争力现状及演变趋势——基于出口商品的分析[J]. 中国工业经济, 2013(5): 5-17.

[10] 于 琦. 金融危机背景下中国制鞋业的国际竞争力研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.

[11] 张 婧. 中意制鞋业的国际竞争力比较研究[J]. 浙江工业大学学报(社会科学版), 2011, 10(1): 91-95.

[12] Zhang J, Dai Y. Analysis on the international competitiveness of chinese footwear industry[C]//International Conference on Information Management, Innovation Management and Industrial Engineering. New York: IEEE Computer Society, 2011: 9-18.

[13] 陈伶俐. 基于中欧鞋业贸易摩擦的我国鞋业国际竞争力研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.

[14] Apiccaps. World Footwear Yearbook[M]. Portugal: Or-gal Impressores, 2015.

【责任编辑: 陈 佳】