

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0001-06

# 湿热压对芳纶纸基材料微观结构及性能的影响

陆赵情<sup>1</sup>, 郝 杨<sup>1</sup>, 丁 威<sup>2</sup>, 张美娟<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 浙江仙鹤股份有限公司, 浙江 衢州 324022)

**摘 要:**采用湿热压工艺对芳纶纸进行热压,采用扫描电镜(SEM)、匀度仪、全自动压汞仪(MIP)、X 射线衍射仪(XRD)等现代分析仪器研究了对位芳纶纸湿热压过程中微观结构和成纸性能的变化. 结果显示,当芳纶湿纸水分含量为 120% 时,成纸性能最佳,相比干纸热压,湿热压后芳纶纸表面更加光滑平整,匀度提高,孔隙率降低了 54.5%,结晶度增加了 59.39%,层间结合强度(ILSS)增加了 57.83%,强度性能和绝缘性能大幅度提升,湿热压具有一定的实用价值.

**关键词:**湿热压; 微观结构; 孔隙率; ILSS; 芳纶纸性能

**中图分类号:**TQ342+.722      **文献标志码:**A

## Effect of wet-hot calendering on the micro-structure and properties of PPTA paper-based composite

LU Zhao-qing<sup>1</sup>, HAO Yang<sup>1</sup>, DING Wei<sup>2</sup>, ZHANG Mei-juan<sup>2</sup>

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Zhejiang Xianhe Co., Ltd., Quzhou 324022, China)

**Abstract:** In this study the change of micro-structure and prperties of PPTA paper-based composite were investigated by scanning electron microscopy(SEM),automatic mercury porosimeter(MIP),X-ray diffraction(XRD) and other modern analytical instruments after wet-hot calendering respectively. The results showed that compared to dry paper the propertise of paper had a greatly improvement with the increasing of moisture content. The surface and the evenness of paper became more smooth and uniform,the internal structure of paper became more closely as the porosity decreased by 57% when the moisture content is 120%,the crystallinity and internal bond strength (ILSS) of paper increased by 59.39% and 57.83% respectively. So wet-hot calendering has a practical value to improve the mechanical strength and electrical properties of PPTA paper.

**Key words:** wet-hot calendering; micro-structure; porosity; ILSS; properties of PPTA paper

\* 收稿日期:2016-10-11

基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS018); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201333); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-17)

作者简介:陆赵情(1979—),男,浙江金华人,教授,博士,研究方向:高性能纸基功能材料

## 0 引言

对位芳纶纸基材料(PPTA paper-based composite)是以对位芳纶短切纤维和对位芳纶沉析或浆粕纤维为原料,按照现代湿法造纸工艺抄造成纸,再热压成型制备而成的高性能片状复合材料,具有密度小、比强度及比刚度高、抗冲击、突出的耐腐蚀性和自熄性、优良的环境稳定性和绝缘性、良好的高温稳定性和透电磁波性能等特点,可作为耐高温绝缘材料、轻质结构材料、电子材料广泛应用于国防军工、航空航天、交通运输和电工电力等高科技领域,在现代工业中占有举足轻重的地位<sup>[1,2]</sup>。

热压工艺是提高芳纶纸基材料性能的重要环节,温度和压力是影响芳纶纸质量的两个重要因素。目前,传统的热压工艺是对抄造的芳纶干纸直接进行热压,当温度或压力过高时,局部热应力集中导致纸页粘辊、纸页表面产生皴裂或纵向褶子等现象,热积聚也导致芳纶纤维分子链过于敛集,减弱了分子链的柔韧性,从而降低了芳纶纸的弹性、伸长率和抗冲击性,甚至局部压溃和脆性断裂。此外,对芳纶纸的外观及其它性能也会产生影响,比如纸张颜色变深褐色,易产生静电等<sup>[3-5]</sup>。沉析纤维的晶粒尺寸较小,结晶度为 28.55%,比表面积和表面粗糙度大,表面皱褶最高达 54.78 nm,从而暴露在水中的游离氨基含量较多,具有良好的湿柔软性和湿加工性<sup>[6]</sup>,但之前的研究还未涉及过。

为了解决实际生产中芳纶干纸热压所产生的一系列问题,本文首次提出了湿热压工艺,对干燥后的芳纶纸进行喷雾回湿后再进行热压处理。采用匀度仪、全自动压汞仪(MIP)、扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)等现代分析仪器,对比研究了干热压和湿热压后芳纶纸基材料的匀度、空隙结构、表面形貌和结晶度等微观结构,以及微观结构对芳纶纸的 ILSS、拉伸应力-应变特性和成纸性能的影响,为湿热压工艺的提出和改善成纸的机械性能及绝缘性能奠定理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

对位芳纶短切纤维,长度 4~6 mm,直径 10  $\mu\text{m}$ ,分子量 14~15 万,河北硅谷化工有限公司;沉析纤维,分子量 12~13 万,日本帝人公司;分散剂聚氧化乙烯(PEO),相对分子量约为 300~400 万,

其水溶液 pH 值为中性,日本助友精化株式会社;十二烷基苯磺酸钠(LAS),分析纯,上海英鹏化学试剂有限公司。

### 1.2 实验仪器

L&WSE-062 电脑自动抗张强度测定仪,瑞典 L&W 公司;CS2672D 全数显耐压测试仪,南京长盛电子有限公司;PAPRICAN 匀度仪,加拿大 Op-Test 公司;Auto Pore IV 9500 全自动压汞仪(MIP),美国 Micromeritics 公司;FEI Q45 + EDAX Octane Prime 环境电镜(ESEM),S-4800 扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司生产;D/max2200PC X 射线衍射仪(XRD),日本理学株式会社生产;2085-D 层间结合力测试仪,上海林纸科学仪器有限公司。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 芳纶纸基材料的抄造及物理性能的检测

将短切纤维和沉析纤维按 3:7 比例混合,利用标准疏解机和纸页成形器抄造定量为 45 g/m<sup>2</sup> 的芳纶纸。利用喷雾技术获得不同含水量 30%、60%、90%、120% 和 140% 的湿纸试样。湿纸置于密封环境中保存 4 h,保证水分均一的渗透到纸张内部再进行热压处理。热压温度为 240  $^{\circ}\text{C}$ ,压力为 14 MPa,转速为 4.4 m/min,热压次数为一次。热压后的芳纶纸,按照 Tappi 标准测定纸张的抗张强度、伸长率及耐压强度等。

#### 1.3.2 芳纶湿纸的 ESEM 观察

采用环境扫描电镜(ESEM)观察芳纶湿纸的表面形貌,环境湿度为 50%RH,温度为 10  $^{\circ}\text{C}$ ,加速电压为 7.0 kV。

#### 1.3.3 芳纶纸页结构的 MIP 测试

采用自动压汞仪(MIP)测试芳纶纸的孔隙结构参数,仪器测试参数为:低压初始压力 5.00 Psi,低压阶段最高压力 30 Psi;高压起始压力 30 Psi,最大压力 33 000 Psi;压力所对应的孔径测试范围 5.0 nm~1 000  $\mu\text{m}$ 。

#### 1.3.4 芳纶纸的 SEM 观察

取少量绝干芳纶纸样品于 105  $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥 4 h,经喷金处理后,利用扫描电子显微镜(SEM)观察纸页表面形貌,采用二次电子成像模式,加速电压为 3.0 kV。

#### 1.3.5 芳纶纸的匀度测试

将纸样置于毛玻璃样品台上,光源发出均匀而稳定的光,透过纸样的光线进入 CCD 摄像镜头,转换成数字信号后送入计算机进行数字化处理。试样

被分为若干个像素,每个像素按明暗不同分为 256 个灰度等级,统计图像上各像素点的灰度等级并按不同的数学模型加以处理,即可得到纸张的匀度指标.

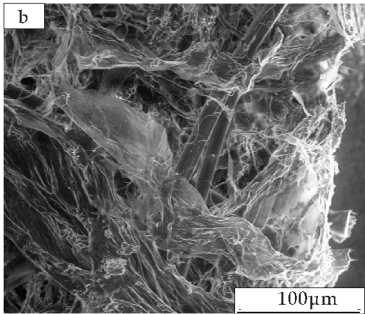
1.3.6 芳纶纸基材料 XRD 测试

取少量绝干芳纶纸样品采用 X 射线衍射仪进行分析测定. 测试条件:Cu K $\alpha$  辐射,扫描速度为 8  $^{\circ}$ /min,管压 40 kV,管流 40 mA. 得到样品 X 射线衍射强度曲线后用分峰法求其结晶度,全部数据由计算机软件自动计算得到.

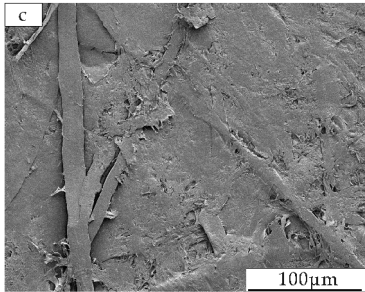
2 结果与讨论

2.1 芳纶纸的表面形貌

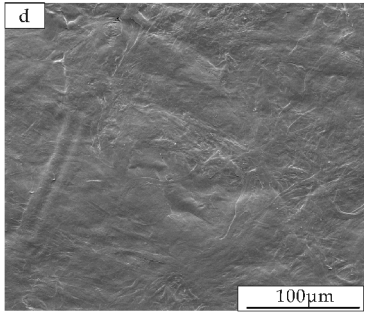
平滑度是可以衡量纸张表面纤维的结合状态. 表 1 定量地表明了湿热压后芳纶纸的表面强度更为优异,其中湿纸含水量为 120% 时,热压后的芳纶纸张表面细致紧密. 芳纶纸未热压前,利用 SEM 观察干纸的表面形貌,如图 1(a) 所示,以看出刚性的短切纤维穿插暴露在柔性的沉析纤维的外表面,二者之间的结合呈疏松状态. 采用 ESEM 观察芳纶湿纸的表面形貌,如图 1(b) 所示,可以明显看出沉析纤维吸水润胀后将棒状的短切纤维很好的包裹在了一起,增加了纤维之间的接触面积,提升了芳纶纸张的湿柔软性和湿加工性. 干纸热压后的表面形貌如图 1(c) 所示,可以看出二者的结合界面处出现了裂纹、起毛现象,导致纸张表面粗糙不光滑. 湿纸热压后如图 1(d) 所示,纸张表面平整光滑,平滑度明显提高.



(b) 未热压湿纸



(c) 热压后干纸

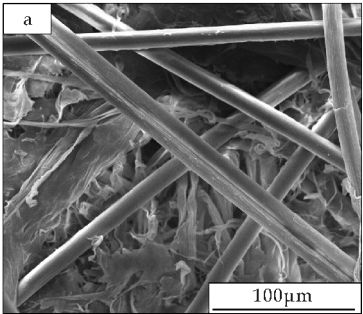


(d) 热压后湿纸

图 1 未热压、热压后的芳纶干纸和湿纸的 SEM 图

表 1 干纸和湿纸热压后芳纶纸的平滑度

水分含量/%	平滑度/s	
	正面	反面
0	254	189
30	258	192
60	263	195
90	270	199
120	433	354
140	283	194



(a) 未热压干纸

2.2 芳纶纸的结晶结构

结晶度的大小对高聚物材料的应用性能有着很大的影响. 结晶可以使高分子链段排列整齐,堆砌紧密,增强了分子链间作用力,从而提高聚合物的强度、硬度和耐热变形性<sup>[7]</sup>. 干纸和湿纸热压后的 XRD 结果分别如表 2 和图 2 所示,可以得出在水分含量为 120% 时,热压后芳纶纸的结晶度相比于干纸增加了 59.39%. 对位芳纶纤维的聚集态结构存在着结晶-非晶规则排列的两相结构<sup>[8]</sup>. 沉析纤维特殊的形态使其无定型区更易受到水分的浸润,纤维的湿加工性和湿压缩率增强<sup>[9]</sup>. 湿热压过程中,沉析纤维在高温下受热软化,压区中的水促使柔软的沉析纤维有效地铺张和包裹在短切纤维表面,热应力迫使纤维分子间的距离变短,无定形区沿着一定的取向规整排列而进入结晶区,致使芳纶纸的结晶度提高. 当含水量过高时(即 140% 时),由实验现象观察到一小部分液态水来不及蒸



发,直接被热压机辊面挤出,结晶速率变慢,结晶度略微下降,由此可以得出沉析纤维的吸水饱和点在 120%左右.

表 2 干纸和湿纸热压后的结晶度

水分含量/%	结晶度/%	扫描角度 2θ/(°)	晶粒尺寸/nm
0	44.65	21.99	15
30	58.06	22.33	20
60	60.08	20.15	18
90	62.13	18.20	17
120	71.17	19.30	19
140	61.08	21.57	16

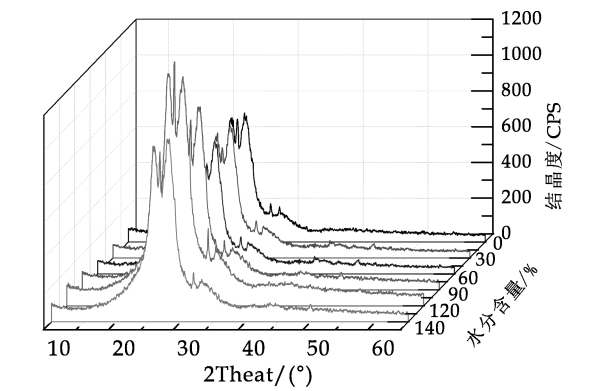


图 2 分别为干纸和湿纸热压后的 XRD 衍射图

2.3 芳纶纸的匀度

匀度反映了纸页在三维方向上质量分布的均匀性,是评价纸张质量一个很重要的指标,影响到纸页几乎所有的物理性能、光学性能和印刷性能<sup>[10]</sup>.为了更客观地衡量芳纶纸对物质流的能量吸收,扫描了足够数量的测试面积,得到干纸和湿纸热压后的匀度指数(如表 3 所示)和匀度图像.

采用 MATLAB 软件处理匀度图像<sup>[11]</sup>,在 MATLAB 里输入命令:

I=imread('jpg 格式图像位置');//获取匀度图像

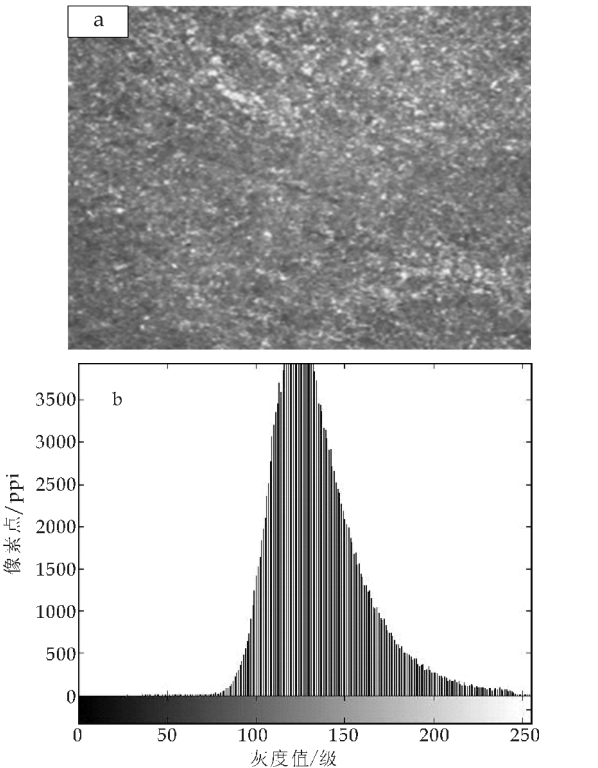
a=rgb2gray(I);//将 RGB 值转化为灰度值  
figure;//建立一个窗口用于显示灰度直方图  
imhist(a);//显示制定图像的直方图,直方图用于显示图像的灰度值分布情况

即可得到纸样图像的灰度直方图,如图 3(b)、(d)所示.

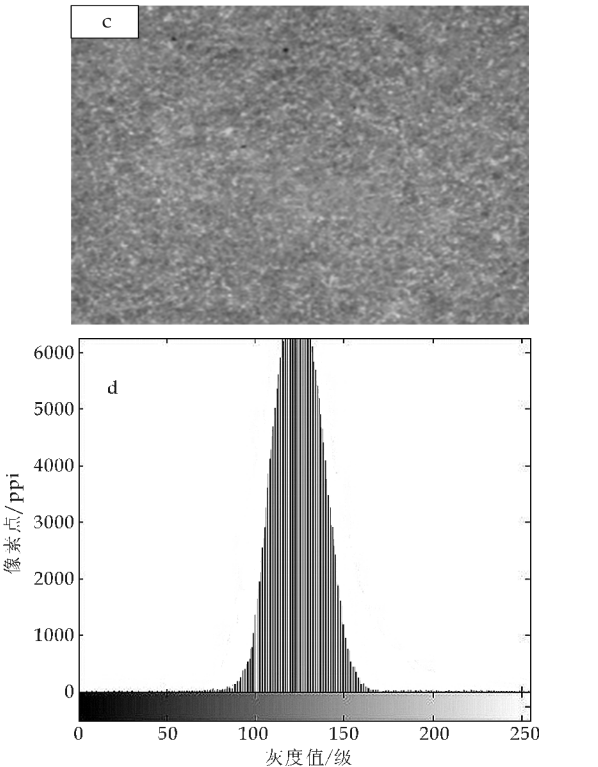
由图 3 灰度直方图可以直观地反映纸张中质量分布的均匀情况,包括纸张厚薄的差别大小、厚薄点的分布状况等.匀度好的纸张,其直方图窄而高,反之则宽而矮<sup>[12]</sup>,湿热压后芳纶纸的匀度大幅度提升,在水分含量为 120%时纸张匀度最佳,这对芳纶纸的强度性能和绝缘性能大有裨益.

表 3 干纸和湿纸热压后芳纶纸的匀度指数

水分含量/%	匀度指数
0	84
30	83
60	90
90	95
120	115
140	99



(a)、(b)干纸热压后的灰度直方图



(c)、(d)湿热压后的灰度直方图

图 3 干纸和湿纸的灰度直方图



2.4 芳纶纸的空隙结构

芳纶纸基材料是一种三维多孔高性能复合材料,其内部结构中存在较多的空隙,主要是由于热压过程中纤维难以熔融,纤维间结合不完全,致使纤维结合界面存在不规则的孔道和缝隙.当一定的载荷作用在复合材料上时,孔隙作为一个应力集中点,载荷逐渐增大时,首先在孔隙处产生微裂纹,破坏提前,力学性能降低<sup>[13]</sup>.

本文采用压汞仪测定了干纸和湿纸热压后芳纶纸的空隙率、空隙结构参数和分形维数(D),如表 4 所示,可以明显看出湿纸热压后孔隙率明显降低了 54.5%,总孔体积和空隙直径也相应减小.分形维数(D)实质是一个表征材料孔隙结构分布形态复杂程度的参量,D 越大,材料的空间分布形态越复杂,或者说孔占用空间的能力增强<sup>[14]</sup>.芳纶纸具有良好的孔分形特征,其  $D=2.0\sim3.0$ <sup>[15]</sup>,湿纸热压后 D 显然减小,说明湿热压过程中自由水可以使细小的沉析纤维在界面间流动,更为有效地填充和粘接纤维之间的孔隙,改善干纸热压所带来的孔隙结构复杂和劣化问题,使纸张内部结构更加紧密.

表 4 干纸和湿纸热压后芳纶纸的匀度和空隙参数

水分含量 /%	孔隙率 /%	总孔体积 /(mL·g <sup>-1</sup> )	空隙直径 /μm	分形维数
0	14.33	0.231	13.644	2.88
30	13.69	0.154	13.571	2.83
60	12.55	0.145	13.223	2.83
90	11.31	0.120	12.642	2.81
120	6.52	0.069	10.179	2.73
140	10.43	0.126	13.716	2.79

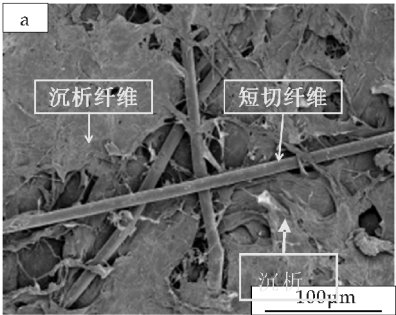
2.5 芳纶纸的 ILSS

层间剪切强度(Z 向结合强度)是衡量复合材料层合板层间粘结性能的一个重要指标,能从宏观力学性能上反映复合材料界面粘结情况<sup>[16]</sup>.将芳纶纸从 Z 向撕开为两层.如表 5 所示,湿热压后纸张在含水量为 120%时 ILSS 达到最大,ILSS 提高了 57.63%.图 4(a)、(b)分别为干纸和含水为 120%的湿纸剥离面的 SEM 图像,对比可以明显看出,纤维的湿压缩性提高,热压后柔软可塑的沉析纤维将短切纤维包埋在了一起,致使纤维的实际结合面积增加<sup>[17]</sup>,纤维和基体结合紧密,纸张能承受较大的剪应力;而干纸的剥离面有大量的短切纤维裸露在外面,纤维之间互相搭接,相邻界面处纤维和基体开裂,导致纸张内部存在大量的孔隙,严

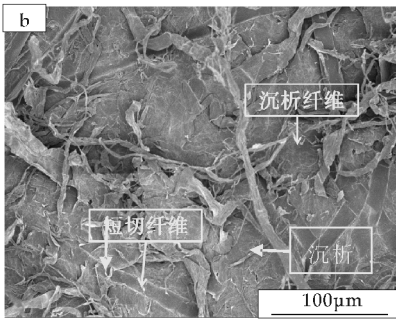
重影响了芳纶纸基材料的 ILSS,使得纸基材料的界面粘结强度降低.

表 5 干纸和湿纸热压后芳纶纸的层间结合强度

水分含量/%	ILSS/(J·m <sup>-2</sup> )
0	26.18
30	29.38
60	31.25
90	33.45
120	41.32
140	34.67



(a)干纸热压后的剥离面



(b)湿纸热压后的剥离面

图 4 干纸和湿纸层间 SEM 图

2.6 芳纶纸的性能

热压后纸张近乎于绝干状态.由于纸张暴露在环境中,空气中小部分水分进入芳纶纸张内部,经检测纸张中的水分含量约为 0.042%,对纸张的物理性能和电气性能并无影响,继而对芳纶纸的机械强度和绝缘性能进行研究.芳纶纸基材料的机械强度根据作用在纸上力的性质可以分为静态强度和动态强度.静态强度是在固定外力作用下材料所能承受的最大载荷,即抗张强度<sup>[18]</sup>.

如表 6 所示,在含水量为 120%时湿热压后芳纶纸基材料的抗张强度提高了 11.21%;动态强度可以用抗张能量吸收(tensile energy absorption, TEA)来衡量,是纸张在拉伸时应力-应变曲线下的面积的等效功,也称作破裂功,取决于纸的抗张强度、伸长率和拉伸变形过程,更能全面地表示纸的强度性质<sup>[19]</sup>.对位芳纶纸模量较高,纸张拉伸过程

中应力-应变曲线类似于刚性材料,曲线上升较快,但纸张断裂伸长率较低<sup>[20]</sup>.图 5 为干纸和湿纸热压后拉伸时的应力-应变曲线,在水分含量为 120%时破裂功最大,从动力学角度分析,湿热压时芳纶纤维的可塑性增加,伸长率有一定的提高,纸张的韧性和破裂功增大,能将受到的应力迅速地四周扩散,降低纸张因应力集中而造成的破损.

表 6 干纸和湿纸热压后芳纶纸的性能

水分含 量/%	抗张强度 /N	伸长率 /%	TEA /(J·m <sup>-2</sup> )	耐压强度 /(kV·mm <sup>-1</sup> )	介电 常数
0	25.78	0.96	221.6	12.86	2.12
30	25.83	0.99	233.4	13.49	2.21
60	26.12	0.98	240.2	15.23	2.30
90	28.36	1.01	255.2	15.70	2.44
120	28.67	1.12	268.9	19.89	2.58
140	26.62	0.99	258.4	14.23	2.49

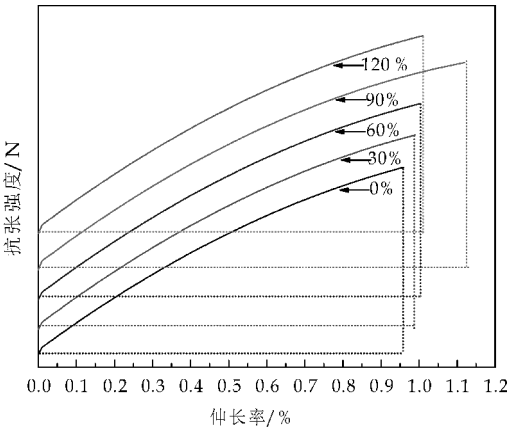


图 5 干纸和湿纸拉伸时的应力-应变曲线

如图 6 所示,芳纶纸的耐压强度在水分含量为 120%时达到峰值,相比于干纸提高了 54.67%,芳纶纸的微观结构决定了成纸的宏观性能,湿热压后芳纶纸的结晶度增大,匀度提高,孔隙率降低,内部结构致密.若匀度差导致在测量最小击穿电压时出现击穿点分布不均匀和波动大等问题;孔隙率高,说明纸页结构中空气含量高,空气的电阻率比纤维的小,芳纶纸基材料的耐压强度也就越低.

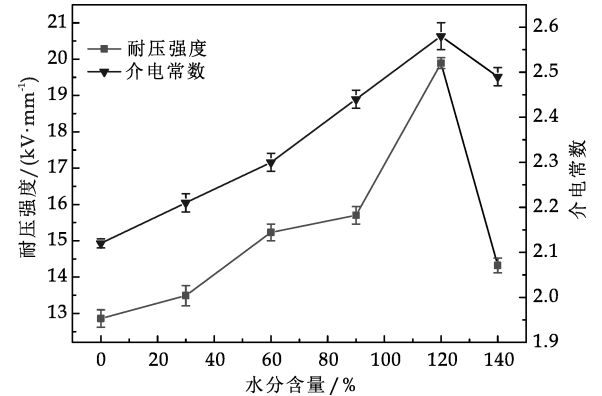


图 6 干纸和湿纸热压后的耐压强度

3 结论

(1)SEM 观察得出芳纶干纸热压后短切纤维和沉析纤维结合界面处出现裂纹,纸张表面粗糙.湿纸热压后纸张表面平整光滑,平滑度明显提高,归因于芳纶沉析纤维吸水后润胀将棒状的短切纤维很好的包裹在了一起,增加了纤维之间的接触面积,提升了芳纶纸张的湿柔软性和湿加工性.

(2)在水分含量为 120%时成纸性能最佳,由纸张的 XRD 分析可知,湿纸热压后结晶度相比于干纸增加了 59.39%,孔隙率下降了 54.5%,总孔体积和空隙直径也不断减小,纸张内部结构更加致密;ILSS 增加了 57.83%,成纸的 TEA 增加导致纸张具有较强的韧性和抗冲击性.匀度的提高和纸张内部结构更为致密使芳纶纸的绝缘性能提高了 54.67%,湿热压相比于干纸热压具有一定的实用价值.

参考文献

[1] Lu Zhaoqing, Jiang Ming, Zhang Meiyun, et al. Characteristics of poly (p-phenylene terephthalamide) pulps and their effects in aramid paper[J]. Appita Journal, 2014, 67 (4): 316-320.

[2] José M. García, Félix C. García, Felipe Serna, et al. High-performance aromatic polyamides[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(5): 623-686.

[3] 陆赵情, 徐 强, 王志杰. 热压对聚酰亚胺纤维性能的影响[J]. 中国造纸, 2013, 32(1): 42-45.

[4] 陆赵情, 杨 斌, 张美云. 芳纶纸热压过程中的现象及分析[J]. 纸和造纸, 2012, 31(11): 34-37.

[5] T. M. Wrightd, C. M. Carra, C. A. Grantb, et al. Strength of hydroentangled fabrics manufactured from photo-irradiated poly para-phenylene terephthalamide (PPTA) fibres[J]. Polymer Degradation & Stability, 2015, 121: 193-199.

[6] 江 明, 张美云, 陆赵情, 等. 对位芳纶沉析纤维性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(8): 8 075-8 078.

[7] Chen T, Zeng Q X, Feng C G. Study on structure characterization and properties of polypropylene based weak acidic ion-exchange fiber[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(10): 1 605-1 609.

[8] 魏家瑞, 唐爱民, 孙智华. 超声波预处理对对位芳纶纤维结构的影响[J]. 材料工程, 2009(4): 61-66.

[9] 陆赵情, 郝 杨, 苏治平, 等. 水分对芳纶纸基材料热压性能的影响研究[J]. 中国造纸, 2016, 35(6): 7-11.

[10] 易贤辉, 闫东波, 刘焕彬. 纸页匀度的检测技术及其研究进展[J]. 纸和造纸, 2003(5): 68-70.

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0007-07

# 硅酸钙颜料对彩喷纸物理性能的影响

林 涛, 邹 娟, 殷学风

(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, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**对硅酸钙干粉进行研磨处理,制得了一种高比表面积、高吸墨性能的彩色喷墨打印纸用颜料.对比不同彩喷纸专用颜料,探讨了单独使用硅酸钙颜料及配合其他颜料使用时,硅酸钙对彩喷纸物理性能的影响.结果表明,硅酸钙与其他颜料混合使用时效果较好,硅酸钙是良好的彩喷纸颜料.

**关键词:**硅酸钙; 颜料; 彩色喷墨打印纸  
**中图分类号:**TS727<sup>+</sup>. 3      **文献标志码:** A

## Effects of calcium silicate pigment on the physical properties of colorful ink-jet printing paper

LIN Tao, ZOU Juan, YIN Xue-feng

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

**Abstract:** There has obtained a kind of pigment which can be used for colorful ink-jet printing paper with the properties of high specific surface area and high ink absorption performance by ball-milling method. Furthermore, effects of various pigments, including two specialized ink-jet paper pigments, on the physical properties of colorful ink-jet printing paper were compared, as well as the various pigments were used alone or mixed together. In conclusion, calcium silicate cooperates well with other pigments, and can be used as a pigment for colorful ink-jet printing paper.

**Key words:** calcium silicate; pigment; colorful ink-jet printing paper

0 引言

随着工业技术的不断发展,彩色喷墨打印纸(后简称彩喷纸)进入到人们的生活和工作中,成为不可或缺的一部分<sup>[1]</sup>.彩喷纸作为一种高附加值的特种纸,创造出了更加丰富多彩的美丽世界<sup>[2]</sup>.由于其价格较低,打印效果好,被广泛应用于广告、杂志、照片等领域.高质量的彩喷纸要求纤维分布均匀、良好的平滑度和光泽度、适当的耐水性和耐光性、吸墨性强、良好的图像保存性、色密度高、色彩饱和度高等特点<sup>[3]</sup>.

颜料作为涂层的重要组成之一,一直是人们研究的热点.目前已开发出二氧化硅、高岭土、碳酸钙、二氧化钛、硅酸盐、合成硅酸盐及高分子树脂等

\* 收稿日期:2016-08-24  
基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(13JS014)  
作者简介:林 涛(1974—),男,湖北京山人,副教授,博士,研究方向:膨润土改性剂应用、造纸新技术



颜料<sup>[4-5]</sup>. 其中二氧化硅是较为理想的颜料,但由于价格昂贵通常与其他颜料混合使用<sup>[6]</sup>. 目前有较多的研究将多孔硅酸钙用于造纸填料及废水处理等领域<sup>[7-9]</sup>,还未见有直接将尾矿硅酸钙用于造纸颜料的研究. 钾长石尾矿硅酸钙是一种白度较高、比表面积大的多孔材料,应用于涂布颜料,可能会形成多孔的涂层,适合于彩色喷墨打印.

本研究以石尾矿硅酸钙为原料,直接对其进行研磨过筛处理,得到一种比表面积大、粒径小、白度高的硅酸钙微粒. 以其高比表面积的特性,在彩喷纸涂料中用作涂布颜料. 该研究的优势在于,充分利用废弃矿产资源,降低涂布颜料成本,提高涂层的油墨吸收性,进而提高彩喷纸印刷质量.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

普通静电复印纸(定量 70 g/m<sup>2</sup>, 白度 81.91%, 不透明度 100.11%), 由国内某纸品公司提供; 硅酸钙(平均粒径 30 μm, 白度 86.96%), 实验室提供; 彩喷纸专用二氧化硅(平均粒径 5.93 μm, 白度 94.34%), 由国外某公司提供; 彩喷纸专用高岭土(平均粒径 6.47 μm, 白度 89.28%), 由国外某公司提供; 聚乙烯醇 1788, 由国内某公司提供; 聚丙烯酸钠(分析纯), 由天津市科密欧化学试剂有限公司提供; 羧甲基纤维素(CMC), 由天津市福晨化学试剂厂提供; 荧光增白剂(OBA), 由国内某公司提供; 聚二烯丙基二甲基氯化铵(Poly-DADMAC), 由国内某公司提供.

### 1.2 实验仪器

MXD-E1100 型实验室高速分散机, 上海沐轩实业有限公司; XQM-10 型球磨机, 长沙天创粉末技术有限公司; BT-9300H 型激光粒度分布仪, 丹东百特科技有限公司; IKA RW20 型搅拌器, 艾卡仪器设备有限公司; S4800 型场发射扫描电镜, 日立集团; VEGA3 SBH 扫描电子显微镜, 捷克 TESCAN; Gemini VII2390 型比表面积分析仪, 麦克莫瑞提克仪器有限公司; DC-BKP10000A 型别克式平滑度分析仪, 四川长江造纸仪器有限责任公司; WS-SD 型白度计, 温州仪器仪表有限公司; YQ-2-28 型印刷适性分析仪, 四川长江造纸仪器有限责任公司; YM-20 型油墨吸收性测定仪, 长春市纸张试验机厂; GMB 型光泽度仪, 杭州轻通仪器开发公司; K303 型刮棒涂布机, RK Print Coat Instruments Ltd 公司; TDR-9070A 型恒温干燥箱,

陕西天美科学仪器有限公司; TD19-A 型上光干燥机, 咸阳通达轻工设备有限公司; WJF-864 型吹风机, 广州市万家风电器有限公司.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 颜料的前期处理

原料硅酸钙粒径为 30 μm, 将硅酸钙、水和研磨介质按照质量比为 1:1:4 的比例放入球磨罐中, 在转速为 300 r/min 条件下研磨 90 min. 研磨完成后对硅酸钙进行干燥、过筛处理, 存放待用<sup>[10-12]</sup>.

#### 1.3.2 颜料的分析表征

采用激光粒度分布仪对硅酸钙、二氧化硅和高岭土进行粒径分析表征, 测试温度 25 ℃, 介质为去离子水.

采用场发射扫描电镜对硅酸钙、二氧化硅、高岭土的微观形貌进行表征, 加速电压 3.0 KV.

采用 BET 比表面积分析法对硅酸钙、二氧化硅、高岭土的比表面积进行分析表征, 液氮冷冻.

#### 1.3.3 硅酸钙阳离子改性

按一定浓度将去离子水和硅酸钙充分混合, 在高速分散机中分散, 浓度控制在 35%, 加入相对颜料绝干质量 5%~10% 的 PolyDADMAC, 高速分散 30 min<sup>[13,14]</sup>.

#### 1.3.4 颜料的分散

取一定量分散剂聚丙烯酸钠加入去离子水中混合均匀, 加入一定量的改性硅酸钙, 在转速为 3 500 r/min 条件下分散 45 min; 加入一定量二氧化硅和高岭土继续进行分散, 转速 3 000 r/min, 分散时间 30 min.

#### 1.3.5 涂料配制

按一定比例加入颜料分散液、胶黏剂 PVA1788 及其他助剂, 高速分散充分混合一段时间, 出料, 制得涂料. 涂料中颜料与胶黏剂比值 20:11, 固含量为 35%<sup>[15,16]</sup>.

#### 1.3.6 纸页的涂布加工

在实验室涂布机上, 进行刮棒涂布. 每次均进行单面一次涂布, 涂布量控制在 10~11 g/m<sup>2</sup> 左右<sup>[17]</sup>. 涂布完成后先采用热风干燥, 再在 105 ℃ 下烘缸干燥至 90% 以上, 取出压平.

#### 1.3.7 成纸性能测试

按照国家标准 GB/T 7974, GB/T 8941, GB/T 451.2, GB/T 1543, GB/T 456-2002, GB 12911-91 等对涂布纸的白度、平滑度、光泽度、表面强度、不透明度、油墨吸收性等各项物理性能进行测定.

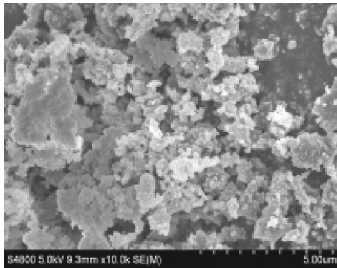
扫描电镜表征涂层表面形貌, 加速电压 30.0

KV.

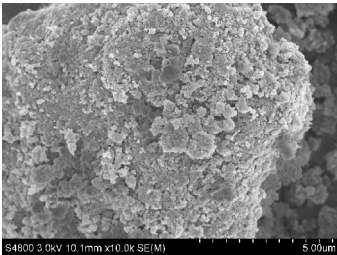
2 结果与讨论

2.1 颜料分析及表征

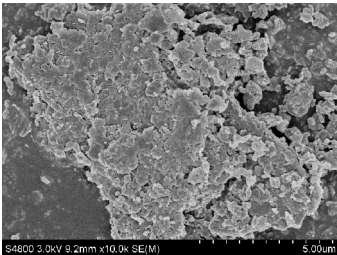
扫描电镜对硅酸钙、彩喷纸专用二氧化硅、彩喷纸专用高岭土的微观表面结构进行了表征,结果如图 1 所示.扫描电镜下可直观的看出该硅酸钙同二氧化硅一样为分散堆积体,高岭土是片状结构堆积成层状.



(a) 硅酸钙



(b) 二氧化硅



(c) 高岭土

图 1 扫描电镜下硅酸钙、二氧化硅、高岭土的微观形貌  
颜料粒径及比表面积分析结果如表 1 所示.

表 1 颜料粒径及比表面积

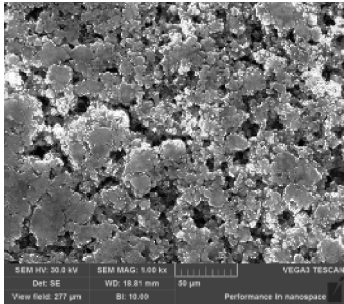
颜料	粒径/ $\mu\text{m}$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
硅酸钙	6.97	110
二氧化硅	5.93	180
高岭土	6.47	72

硅酸钙的比表面积介于高岭土和二氧化硅之间.分析采用的二氧化硅和高岭土均为目前较为理想的彩喷纸颜料,大的比表面积有利于油墨的吸收定着,因此单从表面结构来看,硅酸钙是理想的彩喷纸颜料.

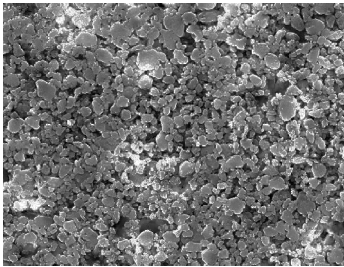
2.2 不同颜料对彩喷纸性能的影响

分别以硅酸钙、二氧化硅、高岭土为彩喷纸颜

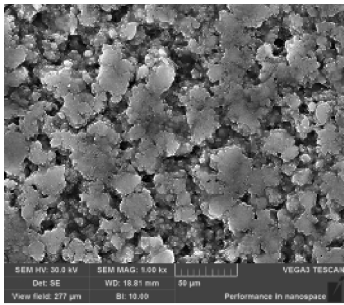
料,制备出涂料进行涂布试验,涂层表面如图 2 所示.



(a) 硅酸钙涂层



(b) 二氧化硅涂层



(c) 高岭土涂层

图 2 扫描电镜下单独以硅酸钙、二氧化硅、高岭土为颜料制得的涂料涂布后的  
涂层表面结构

对成纸物理性能及印刷性能进行分析表征,检测结果如表 2 所示.1 号样品中颜料为高岭土 100%,2 号样品中颜料为硅酸钙 100%,3 号样品中颜料为二氧化硅 100%.

图 3 所示为三种颜料单独使用时成纸平滑度.2 号样品的平滑度与 1 号样品相当且均高于 3 号样品的平滑度.由图 2 可直观的看出高岭土与硅酸钙涂层表面平整度相近,且均比二氧化硅涂层表面平整.

表 2 纸张相关物性及印刷适应性测试结果

序号	配方	白度/ %ISO	平滑度 /s	光泽度 /%	表面强度 /(m/s)
1	Kaolin:100 PVA:55 CMC:0.9 OBA:0.05	107.6	14	2.4	1.9

续表 2

序号	配方	白度/ %ISO	平滑度 /s	光泽度 /%	表面强度 /(m/s)
2	CaSiO <sub>3</sub> :100	103.7	14	1.9	1.74
	PVA:55				
	CMC:0.9				
	OBA:0.05				
3	SiO <sub>2</sub> :100	108.5	11.4	1.8	1.6
	PVA:55				
	CMC:0.9				
	OBA:0.05				

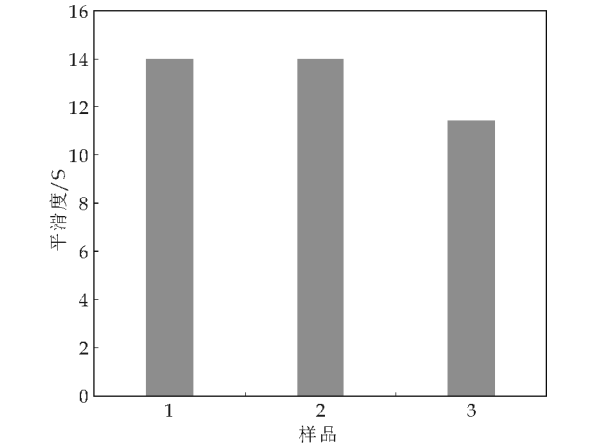


图 3 不同颜料对纸张平滑度的影响

根据以上信息可以看出,样品经稍加压平,高岭土和硅酸钙彩喷纸可整饰性强,对成纸平滑度的影响优于二氧化硅,而二氧化硅是目前较为理想的彩喷纸颜料.总体来说,三种样品的成纸平滑度差别不大,单从平滑度来讲,将硅酸钙用作彩喷纸颜料是可行的.

图 4 是三种颜料单独使用时成纸的白度.从几组样品对比可看出,将硅酸钙作为颜料所形成的涂层白度不如高岭土和二氧化硅.静电复印纸的白度为 81.08%~82.08%,使用三种颜料中的任何一种都使成纸白度有了明显提高.因此将这三种颜料用于彩喷纸涂料中,其覆盖能力均较好,利于涂层白度的提高.

图 5 为三种颜料单独使用时成纸的光泽度.对比样品 1、样品 2 和样品 3,三种颜料中,高岭土涂层的光泽度最佳,硅酸钙涂层的光泽度稍高于二氧化硅涂层.由于原纸采用静电复印纸,且涂布后未经压光处理,所以涂布纸最终呈现无光特性.由图 1 所示,硅酸钙和二氧化硅为自由堆积的多孔结构,但相比之下,高岭土的比表面积低于硅酸钙和二氧化硅,高岭土为层状结构,由片状堆积而成,覆盖能力较好,涂布完成后,涂层平整度好,光泽度好.而硅酸钙平均粒径和二氧化硅平均粒径相近,粒形相似,使得二者涂层表面光泽度相当.因此,从

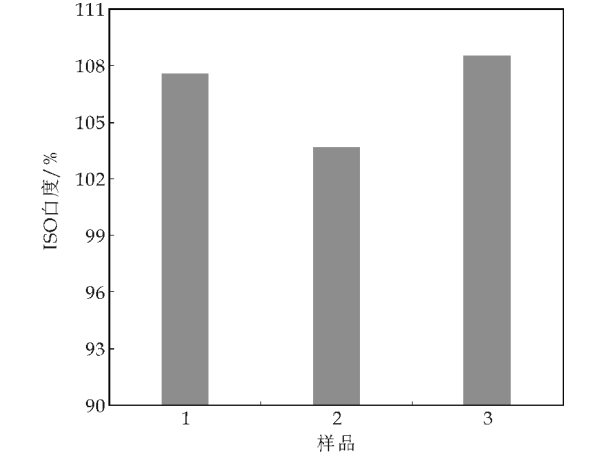


图 4 不同颜料对纸张白度的影响

光泽度来看,该硅酸钙样品用于彩喷纸是可行的.

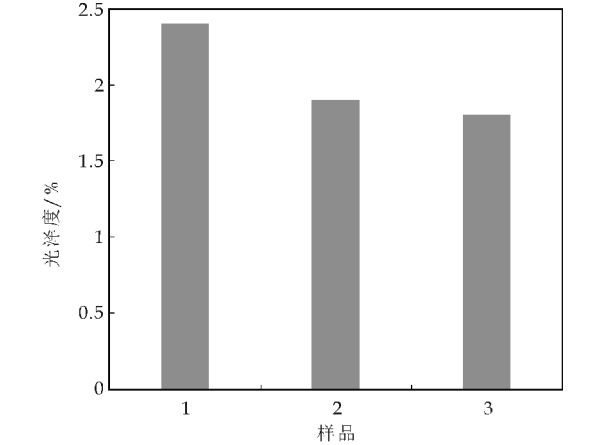


图 5 不同颜料对纸张光泽度的影响

图 6 是三种颜料单独使用时成纸的表面强度.由图 6 可看出,硅酸钙涂层的表面强度明显高于二氧化硅涂层的表面强度,低于高岭土涂层的表面强度,主要原因是颜料比表面积间的差异.胶黏剂加入涂料中后渗透到颜料颗粒之间,将颜料微粒粘结到一起,颜料比表面积越大,与胶黏剂的粘接面积也就越大,在相同胶黏剂用量的情况下,表面强度更低.硅酸钙涂层的表面强度介于高岭土和二氧化硅之间.因此,从表面强度来看,打印中不掉粉,该硅酸钙样品用于彩喷纸是可行的.

2.3 混合颜料对彩喷纸性能的影响

高岭土覆盖效果好,能提高涂层的平滑度;二氧化硅是吸墨性能好的彩喷纸颜料,为彩喷纸常用颜料;硅酸钙是由尾矿中提取出的可再利用材料,比表面积大,白度高.因此将硅酸钙与二氧化硅复合作为彩喷纸颜料(3号样品),与高岭土和二氧化硅混合体系(1号样品)进行对比,讨论高岭土和硅酸钙作为辅助颜料时各自的特点.同时,鉴于几种颜料的分布特点,将硅酸钙、二氧化硅混合体系与



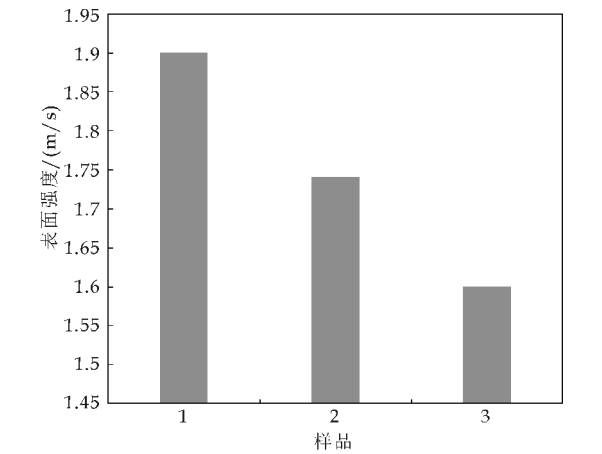


图 6 不同颜料对纸张表面强度的影响

三种颜料混合体系(2 号样品)进行对比,讨论了  
几种体系对成纸性能的影响.以普通静电复印纸为原  
纸进行涂布试验,经涂布干燥后,按照标准测试涂  
布纸相关成纸性能的结果如表 3 所示.

表 3 涂布纸相关物性及印刷适应性测试结果							
序号	配方	白度 /%ISO	不透明度 /%	平滑度 /s	油墨吸 收性/%	光泽度 /%	表面强度 /(m/s)
1	Kaolin:65						
	SiO <sub>2</sub> :35						
	PVA:55	105.55	100	16.4	58.8	2.4	1.8
	CMC:0.9						
2	OBA:0.05						
	CaSiO <sub>3</sub> :30						
	Kaolin:35						
	SiO <sub>2</sub> :35	106.48	100.03	20	59.2	2.5	1.7
3	PVA:55						
	CMC:0.9						
	OBA:0.05						
	CaSiO <sub>3</sub> :65	105.02	100.11	16.8	61.3	2.1	1.73
	SiO <sub>2</sub> :35						
	PVA:55						
	CMC:0.9						
	OBA:0.05						

图 7 为颜料分布平面模型图.不同的颜料粒子  
均匀分布在分散介质中,小颗粒填充于大颗粒缝隙  
之间,分散颗粒填充于层状颜料之间,使颜料间的  
空隙减少,涂层更加平整.高岭土与二氧化硅分散  
体系的排列模型如图 7(a)所示,高岭土为层状结  
构,占用面积较大,二氧化硅分布于各高岭土缝隙  
间;将硅酸钙和二氧化硅同时与高岭土混合,如图  
7(b)所示,使得颜料缝隙填充的更加丰满,颜料之  
间紧密排列;如图 7(c)所示为硅酸钙与二氧化硅  
分散体系的排列模型,由于二者均为分散堆积体,  
因此纵横排列十分均匀.

2.3.1 涂布纸白度

图 8 为使用几种混合颜料对成纸白度的影响.  
从白度测试结果来看,3 号样品相对于 1 号和 2 号  
样品,涂层白度有所下降.高岭土为层状结构,覆盖  
能力较强,而硅酸钙为分散堆积体,覆盖能力明显

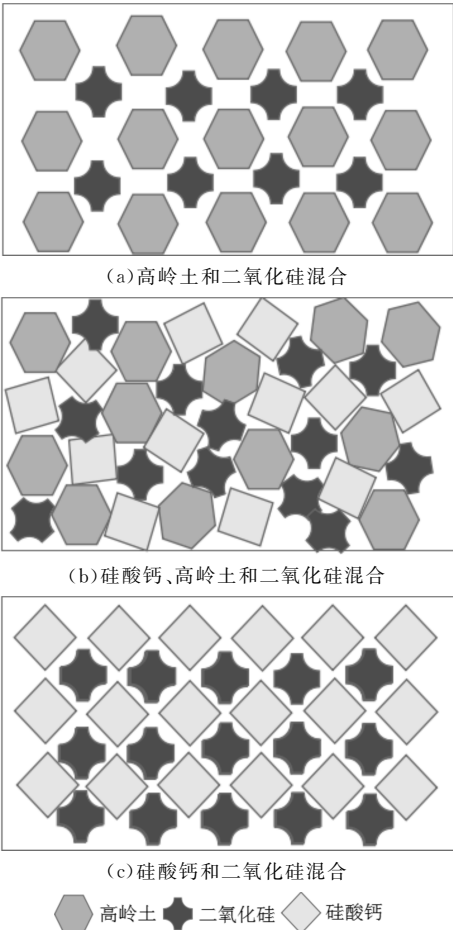


图 7 混合颜料分布平面模型

不如高岭土.因此 3 号样品白度低于 1 号.不同颜  
料协同作为涂布颜料时,由于粒径的差异、比表面  
积的差异及颜料结构的不同,三种颜料能够在彼此  
之间的空间良好排列,覆盖能力最佳,因此,2 号样  
品的白度高于 3 号样品.根据 GB/T 21301—2007,  
喷墨打印纸的使用面白度的基本要求为大于等于  
85%,白度越高图像效果越好.样品白度值远高于  
此标准,硅酸钙可作为彩喷纸颜料,不会对成纸白  
度产生显著的不利影响.

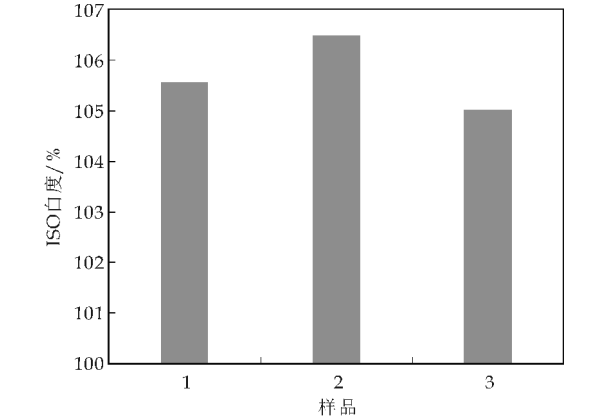


图 8 硅酸钙用量对白度的影响

2.3.2 涂布纸不透明度

图 9 为使用几种混合颜料对成纸不透明度的影响. 对比三种体系的不透明度, 3 号样品的不透明度远超于 1 号和 2 号样品. 所用原料硅酸钙为高比表面积物质, 其比表面积比高岭土要高, 比表面积越大, 对光的折射和散射能力越强, 故而光透过率越低. 3 号样品中颜料为硅酸钙和二氧化硅, 二者比表面积均较大, 光的透过率低; 2 号样品中含有三种不同的颜料, 相对于 3 号样品来说, 颜料总体比表面积下降, 不透明度低于 3 号; 1 号样品相对于 3 号样品, 将硅酸钙换成了高岭土, 然而高岭土为层状结构, 比表面积小, 对光的折射和散射能力明显低于硅酸钙, 因此 1 号样品的不透明度明显低于 3 号样品. 根据 GB/T21301-2007, 彩喷纸的不透明度应大于等于 90%, 并且硅酸钙与其他颜料的混合体系不透明度还要优于高岭土和二氧化硅. 因此, 硅酸钙可作为彩喷纸颜料使用.

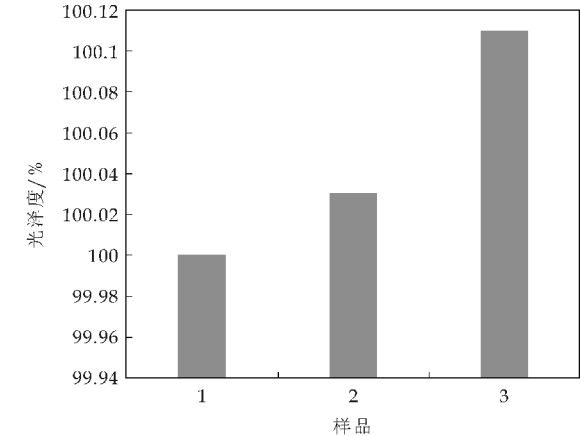


图 9 硅酸钙用量对不透明度的影响

2.3.3 涂布纸平滑度

图 10 为使用几种混合颜料对成纸平滑度的影响. 由图 10 看出, 3 号样品与 1 号样品平滑度相近, 略低于 2 号样品. 各实验样品之间平滑度差别不是很大, 证明硅酸钙用作彩喷纸颜料对涂层不会有明显的不利影响. 造成各样品之间细小差异的原因在于不同颜料混合使用, 颗粒之间填充程度不同, 使最终涂层的平整度不同. 2 号样品中硅酸钙和二氧化硅均匀填充于高岭土缝隙间, 当涂料均匀涂于纸基上时, 形成具有少量缝隙的平整表面, 因而平滑度优于 3 号样品; 而 1 号样品虽有遮盖效果很好的高岭土, 但颜料间缝隙较大, 3 号样品纵横向均分布十分均匀, 但颜料遮盖效果不如高岭土, 两个体系各自的缺点使得最终平滑度相近. 总的来说, 几种样品之间无明显差异, 故硅酸钙可用作彩喷纸颜料使用.

2.3.4 涂布纸油墨吸收性

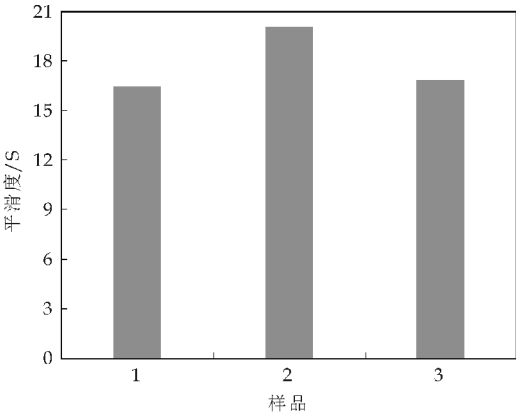


图 10 硅酸钙用量对平滑度的影响

图 11 为使用几种混合颜料对成纸油墨吸收性的影响. 由图 11 可以得出, 从油墨吸收性结果看, 3 号样品的油墨吸收性明显优于其他两组. 这是由于硅酸钙比表面积大于高岭土, 吸墨和固墨性能也优于高岭土. 当硅酸钙与二氧化硅混合体系用于彩喷纸涂料中, 最终的涂层吸墨性必然高于 1 号和 2 号样品. 涂层油墨吸收性越好, 打印出的图像清晰度越高. 因此, 硅酸钙可提高涂层油墨吸收性, 可作为彩喷纸颜料使用.

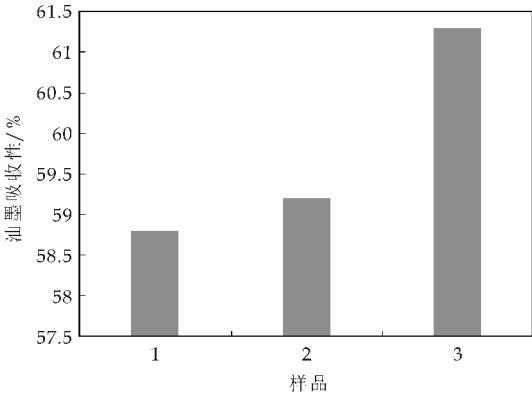


图 11 硅酸钙用量对油墨吸收性的影响

2.3.5 对光泽度的影响

图 12 为使用几种混合颜料对成纸光泽度的影响. 由于全部实验样品在涂布完成后均未进行压光处理, 故全部为无光纸, 光泽度低于 10%. 由图 12 可看出, 3 号样品的光泽度低于其他两组. 产生该结果的主要原因是颜料覆盖能力不同, 高岭土颗粒为大的片状结构, 易定向覆盖于涂层, 覆盖能力强, 平整度好, 而 3 号样品中颜料定向排列能力不如高岭土, 因此 3 号的光泽度低于 1 号样品; 三种颜料混合使用, 能形成良好的平整排列, 覆盖效果最好, 而 3 号样品没有高岭土的良好覆盖能力, 颜料间缝隙较多, 涂层平整度不够好, 因此, 3 号样品的光泽度低于 2 号样品. 但样品间光泽度的差异较弱, 因此, 硅酸钙可作为彩喷纸颜料使用.

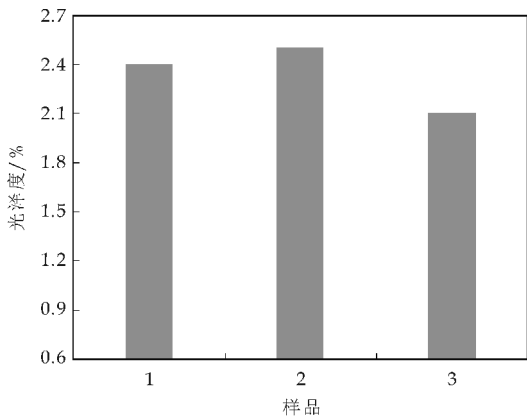


图 12 硅酸钙用量对光泽度的影响

2.3.6 涂布纸表面强度

图 13 为使用几种混合颜料对成纸表面强度的影响。由图 13 可看出,3 号样品的表面强度与 2 号样品相近,但低于 1 号样品。产生这一结果的主要原因是颜料间的比表面积的差异。高岭土比表面积小,相同胶黏剂用量下,表面强度大;硅酸钙和二氧化硅比表面积大,胶黏剂与颜料的接触面积大,相同的胶黏剂用量情况下,表面强度小。3 号和 2 号样品比表面积差别不大,因此结果十分接近,而 1 号样品中含有大量的高岭土,比表面积明显低于 3 号样品。但总体来说,三者差别不大,硅酸钙可作为彩喷纸颜料使用。

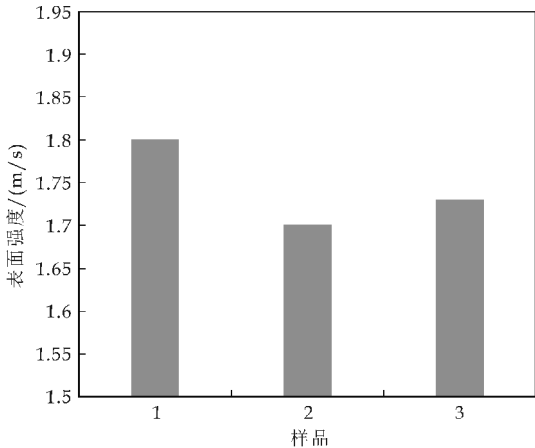


图 13 硅酸钙用量对表面强度的影响

3 结论

通过颜料的不同配比应用试验,将硅酸钙对彩喷纸的物理性能及印刷性能的影响总结如下:

(1)硅酸钙作为彩喷纸颜料时,涂布纸的平滑度、光泽度均与使用彩喷纸用高岭土和二氧化硅时相近。白度相对较低,但均在标准范围内。表面强度

优于高岭土。

(2)硅酸钙与二氧化硅混合使用时,成纸的不透明度、平滑度、油墨吸收性均增大,表面强度、白度、光泽度下降;硅酸钙、二氧化硅、高岭土三种颜料混合使用,成纸的白度、不透明度、平滑度、油墨吸收性、光泽度均增大,表面强度有所下降。

(3)硅酸钙可作为彩喷纸颜料使用。

参考文献

[1] 白 杉,周 洁. 彩色喷墨打印纸的发展与应用[J]. 中国造纸, 2003,22 (5):64-65.

[2] 肖根生,苗洪涛. 走近彩色喷墨打印纸[J]. 印刷技术, 2013 (3):55-56.

[3] 王振宁. 彩喷纸的性能要求及其输出效果的影响因素[J]. 印刷技术, 2011(5):30-32.

[4] 梁虎南,龙 柱. 彩色喷墨打印纸用颜料的研究进展[J]. 中国造纸, 2008,27(3):53-56.

[5] 冀俊杰. SiO<sub>2</sub> 颗粒性质对彩喷纸涂层结构和打印性能的影响[D]. 天津:天津科技大学, 2008.

[6] 李 琳. 多孔硅酸钙在造纸工业中的潜在应用[J]. 华东纸业, 2015,46(3):40-43.

[7] 宋顺喜. 多孔硅酸钙填料的造纸特性及其加填纸结构与性能的研究[D]. 西安:陕西科技大学, 2014.

[8] 孙德文,宋宝祥,王成海. 合成硅酸钙特性及其在造纸废水处理中的应用[J]. 纸和造纸, 2011,30(6):52-54.

[9] 劳嘉葆. 硅酸盐颜料在造纸中的应用[J]. 造纸化学品, 1994,6(3):23-24.

[10] 刘灵燕,孙传敏. 硅灰石质白色颜料的研制[J]. 矿物学报, 2001,21(3):457-460.

[11] Sukjoon Yoo, Jeffery S. Hsieh, et al. Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink-jet printing paper[J]. Bioresource Technology, 2009(100):6 416-6 421.

[12] Prakash B. Malla, Siva Devisetti. Novel kaolin pigment for high solids ink-jet coating[J]. Coating Technology, 2005(4):49-54.

[13] 尤 鹏,陈克复. Poly-DADMAC 在彩喷纸涂层中的应用[J]. 中国造纸, 2006,25(6):19-22.

[14] 刘 晶. 阳离子聚乙烯醇的制备及其在彩喷纸中的应用研究[D]. 天津:天津科技大学, 2011.

[15] 闫志强. 彩喷纸涂料配方的研究[D]. 西安:西安理工大学, 2006.

[16] 李向华,颜进华. 彩色喷墨打印纸涂料配方与涂层性能研究[J]. 湖南造纸, 2007(1):5-10.

[17] 韩雨彤,张正健. 刮刀和辊式涂布对彩色喷墨打印纸性能的影响[J]. 中华纸业, 2014,35(2):15-19.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0014-06

# 纳米原纤化纤维素物化特性表征

张美云, 刘 强, 李金宝

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:** 纳米原纤化纤维素(Nanofibrillated Cellulose, NFC)是一种新型纳米纤维素材料,应用前景极为广阔. 分析表征了国产 NFC 产品的微观形貌、比表面积、保水值、聚合度、表面电荷性能、分散稳定性、化学结构、结晶结构、热稳定性等物化特性,并与常规纤维素纤维进行对比. 结果表明:NFC 为细丝状和带状共混网络状结构,柔顺性好,绝大部分细丝或带状物直径为 10~60 nm,形态和尺寸与普通纤维素纤维有很大区别. NFC 表面带负电荷,在水介质中分散稳定性极好,阳电荷需求量为  $31.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , Zeta 为  $-45 \text{ mV}$ ;比表面积为  $35.79 \text{ m}^2/\text{g}$ ;保水值为 637.36%;聚合度为 693;结晶度为 59.87%. 红外光谱、XRD 和热重等分析表明 NFC 仍保留天然纤维素的化学结构和结晶结构特点.

**关键词:** 纳米原纤化纤维素; 微观形貌; 物化特性

**中图分类号:** TQ352.1      **文献标志码:** A

## Physicochemical properties characterization of nanofibrillated cellulose

ZHANG Mei-yun, LIU Qiang, LI Jin-bao

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

**Abstract:** Nanofibrillated Cellulose (NFC), a new kind of nano-cellulose material exhibits good application prospects in many fields. In the present work, microstructure, specific surface area, water retention value, degree of polymerization, surface charge characteristics, dispersion stability, chemical structure, crystalline structure and thermogravimetric stability of industrialized NFC were characterized. Results showed that NFC exhibited flexible filaments and ribbon shape, the mean diameter of NFC was 10~60 nm, which differ from conventional cellulose fiber. The specific surface area, water retention value, charge quantity, Zeta potential, degree of polymerization and crystallinity of NFC were  $35.79 \text{ m}^2/\text{g}$ , 637.36%,  $31.6 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $-45 \text{ mV}$ , 693 and 59.87%, respectively. NFC has an excellent dispersion stability in aqueous suspension with negatively charged. XRD, FT-IR and TG results indicated that NFC had the same chemical and crystalline structures with respect to conventional cellulose.

**Key words:** nanofibrillated cellulose; microstructure; physicochemical property

\* 收稿日期:2016-09-06

基金项目:教育部高等学校博士学科点(优先发展领域)基金项目(20126125130001); 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201505); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-02)

作者简介:张美云(1957—),女,山西临猗人,教授,博士生导师,研究方向:高性能纸基功能材料

## 0 引言

纳米原纤化纤维素(Nanofibrillated Cellulose, NFC), 也称为微纤化纤维素(Microfibrillated Cellulose, MFC), 是 1983 年由 Turbak<sup>[1]</sup> 和 Herick<sup>[2]</sup> 首先开发出的一种纳米纤维素产品。NFC 是将植物纤维素纤维经过反复高压均质处理形成的直径为 5~60 nm, 长度为几个微米的高度润胀的胶体状纤维素产品。NFC 由于高度微细纤维化后比表面积增大且其表面裸露出大量的游离羟基, 使得 NFC 具有普通纤维素所不具备的许多优异特性, 如较高的保水值、较高的粘结力、增稠性、悬浮性、稳定性、分散性、较大的长径比(100~150)和比表面积( $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[3-6]</sup> 等, 可作为增稠剂、稳定剂、悬浮剂、分散剂、凝胶剂等, 在食品、医药、造纸、化妆品、涂料等<sup>[7-10]</sup> 行业中具有广阔的应用前景; 同时由于 NFC 的模量和抗张强度高达 138 和 7 GPa<sup>[11]</sup>, 可与其他材料共混成型, 在新型材料的制备和应用前景极为广阔<sup>[12,13]</sup>, 受到科学界的普遍关注。

NFC 优异的性能使其具有广阔的应用前景和商业价值, 因此 NFC 的制备已逐步由实验室少量制备发展到工业化批量生产。目前, 国外品牌主要有: 日本大赛璐(Daicel)、芬欧汇川(UPM)、斯道拉恩索(Stora Enso)和鲍利葛(Borregaard)公司等; 国内品牌有: 天津浩加纳米纤维素科技有限责任公司和宁波艾特米克锂电科技有限公司。制备 NFC 最主要的方法是机械处理, 其次是预处理结合机械处理的方法, 不同品牌的 NFC 产品因所选取原料以及制备方法的不同使得 NFC 的微观形貌、物化特性等存在较大差异。作为一种具有潜在高利用价值的功能纤维素材料, 其微观形貌、物化特性等与产品质量密切相关, 直接影响制备材料的性能。因此, NFC 产品的微观形貌及物化特性等表征对研究应用 NFC 和开发高性能复合材料具有重要的意义。

本文主要对国产 NFC 产品的微观形貌、比表面积、保水值、聚合度、表面电荷性能、分散稳定性、化学结构、结晶结构、热稳定性等物化特性进行表征分析, 并与普通针叶木和阔叶木纤维进行对比, 全面了解 NFC 的物化特性, 从而更好地利用 NFC 制备高性能复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

纳米原纤化纤维素(Nanofibrillated Cellulose, NFC), 型号: ATMK Bio+, 购自宁波艾特米克锂电科技有限公司。制备过程: 采用纤维素酶对针叶木纤维进行预处理, 将充分润胀后的纤维分散均匀后倒入高压均质机的进样罐, 高压均质 20 次后制得所需要的 NFC 产品。漂白硫酸盐针叶木浆(马尾松)和漂白硫酸盐阔叶木浆(桉木)均取自国内某造纸企业, 打浆度分别为 38 °SR 和 40 °SR。

### 1.2 分析与表征

#### 1.2.1 微观形貌观察

NFC 样品冷冻干燥后喷金处理, 然后采用日本日立 HITACHI S-4800 场发射电子扫描显微镜进行观察, 加速电压为 3 kV。

#### 1.2.2 比表面积

NFC 试样冷冻干燥后采用 Gemini VII2390 型 BET 比表面积测定仪(美国麦克默瑞提克)进行测试。

#### 1.2.3 保水值(WRV)

准确称取 0.3 g(绝干浆)浆料, 用 400 目尼龙网布包裹并用皮筋扎紧, 放入到 100 mL 塑料离心管内, 并在离心管内底部放置吸水海绵。将离心管放入高速离心机内离心处理 30 min, 转速为 4 000 r/min, 取出浆料至于已知重量的称量瓶中称重。然后在烘箱中烘干 6 h 至恒重。按照计算公式(1)计算保水值。

$$WRV = (W_1 - W_2) / W_2 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:  $W_1$  为离心后湿浆质量, g;  $W_2$  为干燥后绝干浆质量, g; WRV 为保水值。

#### 1.2.4 聚合度

参照 GB/T1548-2004 测定纤维素的聚合度。

#### 1.2.5 分散稳定性

将 NFC、针叶木纤维和阔叶木纤维分别配制成 1 wt% 的水悬浮液 100 mL, 超声分散后, 将悬浮液置于 100 mL 量筒中, 静置 10 天, 观察各试样的分散稳定性。纤维水悬浮液配置过程中加入 0.67 wt% 异丙醇用于杀菌, 防止浆料在静置过程中产生腐浆。

#### 1.2.6 电荷性质

(1) 阳电荷需求量(PCD)

采用 PCD-03 微粒电荷测定仪进行测定, 阳电荷需求量按公式(2)计算。

$$q = V \times C / W_t \quad (2)$$

式(2)中:  $q$  为阳电荷需求量,  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $V$  为

样品消耗标准溶液体积, mL;  $C$  为标准溶液电荷密度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 本实验为  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $W_t$  为绝干样品质量, g.

(2) Zeta 电位

取 2.5 g NFC(绝干)用去离子水稀释至 500 g. 由于 NFC 尺寸较小, 因此测定时在测量室内网栅下垫一层定性滤纸, 使 NFC 悬浮液在 Zeta 电位测试过程中可以保持在测量室内. 采用 Mtitek DFR-05 Zeta 电位测定仪测定 NFC 的 Zeta 电位.

1.2.7 傅里叶红外光谱(FTIR)分析

NFC 冷冻干燥后溴化钾压片处理. 采用德国 BRUKER 公司 V70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析样品的化学结构, 波长范围为  $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

1.2.8 X 射线衍射(XRD)分析

采用日本理学 D/max2200pc 型自动 X 射线衍射仪对试样进行结晶结构分析. 结晶度采用 MDI Jade5.0 软件对衍射峰进行拟合得到.

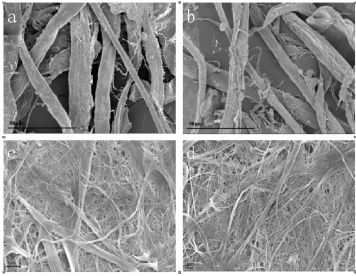
1.2.9 TG 分析

采用同步热分析仪测定 NFC 的热稳定性能. 测定温度由  $30 \text{ }^{\circ}\text{C} \sim 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为  $10 \text{ K/min}$ ,  $\text{N}_2$  氛围, 流速为  $50 \text{ mL/min}$ .

2 结果与讨论

2.1 微观形貌观察

NFC 产品外观为白色凝胶状固体, 其微观形貌如图 1(c)和(d)所示, NFC 受高压均质作用已高度细纤维化, 呈现细丝状和带状共混网络结构, 柔顺性好, 绝大部分细丝或带状物直径约为  $10 \sim 60 \text{ nm}$ , 但其中也存在极少量粗大组份, 与针叶木和阔叶木纤维(如图 1(a)和(b)所示)微观形态区别较大. NFC 为典型一维纳米纤维素材料, 具有较大的长径比, 其微观形态决定 NFC 具有极大的比表面积.



(a)针叶木纤维 (b)阔叶木纤维 (c)NFC (d)NFC

图 1 扫描电镜图

2.2 比表面积

BET 法测定 3 种纤维的比表面积如表 1 所示. 针叶木纤维和阔叶木纤维经过打浆处理后表面产生一定细纤维化现象(如图 1(a)和(b)所示), 比表面积增大, 但 NFC 的比表面积是针叶木纤维的 17.12 倍, 是阔叶木纤维的 16.72 倍. 结合 SEM 图片分析可以发现 NFC 经高压均质后以高度细纤维化, 分丝帚化程度极高, 因此 NFC 比表面积与普通植物纤维有数量级的差距. Siqueira 等<sup>[6]</sup>测得由剑麻制得的 MFC 的比表面为  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 杨国鑫<sup>[14]</sup>采用不同方法测得日本大赛璐工业化 MFC 的比表面积为  $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (BET 法)和  $35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (染色法), 原料和制备方法的不同导致 NFC 细纤维化程度不同, 因此其比表面积存在较大差异. NFC 较大的比表面积可使其在制备纤维素复合材料或纸基功能材料时具有极大的结合界面, 对制备高强度纤维素基复合材料具有积极的意义.

表 1 NFC、针叶木及阔叶木纤维的比表面积

试样种类	NFC	针叶木纤维	阔叶木纤维
比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	35.79	2.09	2.14

2.3 保水值

表 2 为 NFC、针叶木以及阔叶木纤维的保水值. 由表 2 可以看出, NFC 的保水值远高于普通纤维素纤维, 是打浆度  $38 \text{ }^{\circ}\text{SR}$  针叶木纤维的 3.15 倍, 是打浆度  $40 \text{ }^{\circ}\text{SR}$  阔叶木纤维的 3.02 倍. 结合 SEM 和比表面积分析可以发现, NFC 的细纤维化和分丝帚化程度较高, 柔软可塑, 比表面积较大, 表面具有丰富的游离羟基, 因此其保水值较大.

表 2 NFC、针叶木及阔叶木纤维的保水值

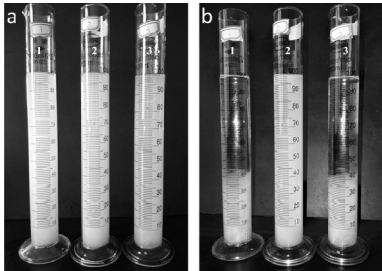
试样种类	NFC	针叶木纤维	阔叶木纤维
保水值/ $\%$	637.36	202.17	210.79

2.4 分散性

为进一步探讨 NFC 在水介质中的分散性, 将 NFC、针叶木纤维和阔叶木纤维配置成 1wt% 的水悬浮液, 超声分散均匀后静置 10 天, 观察 3 种纤维悬浮液的稳定性. 结果发现, 针叶木和阔叶木纤维悬浮液静置 30 min 后即出现明显的沉降分层现象, 而 NFC 悬浮液静置 10 天依然保持均匀的分散状态(如图 2 所示). 说明 NFC 在水中的分散稳定性远优于针叶木纤维和阔叶木纤维, 而且即使 NFC 质量浓度增加到 5%, 依然具有优良的分散稳定性. 这也进一步表明 NFC 在复合材料成型中更易均匀分散, 提高材料结构的均匀性. NFC 之所以表现出优异的分散性, 除了尺寸小、比表面积巨大



等因素外,也与其表面电化学性质有关.



1:针叶木纤维;2:NFC;3:阔叶木纤维  
(a)静置 10 d 前沉降性 (b)静置 10 d 后沉降性  
图 2 静置 10 d 前、后沉降性对比

2.5 电荷性质

天然纤维素含有糖醛酸基和极性游离羟基等化学基团,因此在水介质中针叶木、阔叶木纤维表面均呈负电性<sup>[15]</sup>.PCD 测定 3 种不同纤维的阳电荷需求量如表 3 所示.NFC 在水中也呈现负电性,但是,NFC 的阳电荷需求量远大于针叶木纤维和阔叶木纤维,是针叶木纤维的 27.0 倍,阔叶木纤维的 21.21 倍;NFC 的 Zeta 电位为-45.0 mV,是针叶木纤维的 12.16 倍,阔叶木纤维的 10 倍.NFC 比表面积较大,表面游离羟基含量极其丰富,使得其表面负电荷含量很高,在水介质中纤丝间电荷排斥力很大,难以絮聚,故能表现出优异的分散性和稳定性.此外,极其丰富的游离羟基为 NFC 纤丝间形成巨量氢键结合、与复合材料中基质界面充分结合,以及基于羟基的表面改性等方面都提供了广阔的应用前景.

表 3 NFC、针叶木及阔叶木纤维的电荷性质		
纤维类型	阳电荷需求量 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Zeta 电位 /mV
NFC	31.6	-45.0
针叶木	1.17	-3.7
阔叶木	1.49	-4.5

2.6 聚合度

由表 4 可以看出,NFC 的聚合度低于针叶木纤维和阔叶木纤维,即 NFC 在制备过程中机械和化学处理使 NFC 的聚合度降低.Zimmermann 等<sup>[16]</sup>通过粘度法测定的 MFC 聚合度为 825,高于实验测得的 693,可能的原因是原料选取和其制备过程化学处理程度以及高压均质次数不同导致.

表 4 NFC、针叶木及阔叶木纤维的聚合度			
试样种类	NFC	针叶木纤维	阔叶木纤维
聚合度	693	978	838

2.7 FTIR 分析

图 3 为 NFC 与针叶木纤维、阔叶木纤维的 FTIR 分析图.由图 3 可以看出,三种纤维的红外

特征吸收峰峰形和位置没有明显差异,即表明 NFC 制备过程中化学处理和高压均质并没有引起纤维素化学结构的变化.2 900  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C-H 对称伸缩振动吸收峰,1 647  $\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 的伸缩振动吸收峰,在 1 100  $\text{cm}^{-1}$  处及附近一些较弱的肩峰为纤维素糖基的 C-O 伸缩振动吸收峰<sup>[12]</sup>.但在 3 347  $\text{cm}^{-1}$  处 NFC 的吸收峰强度明显大于相应的针叶木纤维和阔叶木纤维,此处为 -OH 的伸缩振动吸收峰,说明 NFC 羟基含量极高,远高于普通针叶木和阔叶木纤维.结合表 1、表 2 和表 3 可得出结论:高压均质处理使 NFC 表面具有丰富的游离羟基,使其具有较高的保水值和良好的分散稳定性<sup>[17]</sup>.

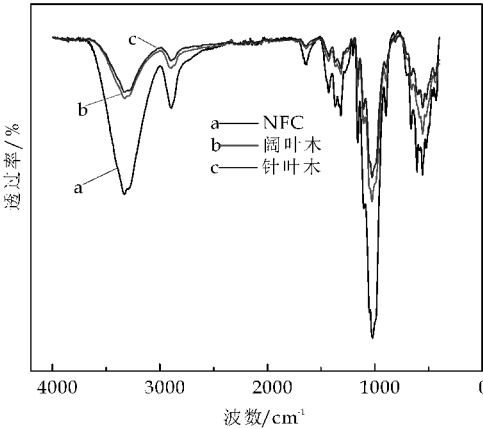


图 3 NFC、针叶木和阔叶木纤维 FTIR 图  
2.8 XRD 分析

针叶木纤维、阔叶木纤维、NFC 样品的 XRD 衍射图如图 4 所示.

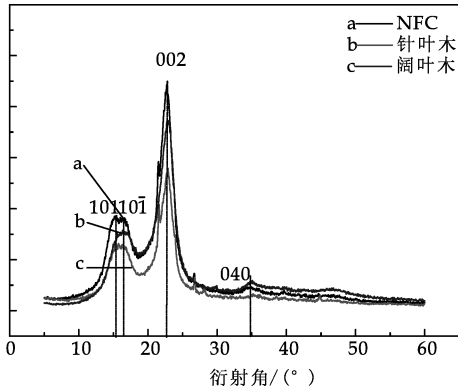


图 4 NFC、针叶木和阔叶木纤维素 XRD 图  
由图 4 可以看出 NFC 与针叶木纤维、阔叶木纤维的衍射峰位置和衍射峰强度保持一致.图 4 中 3 个最强衍射峰分别出现在 15.2°、16.5°和 22.5°处,分别对应纤维素晶体的 101、101̄ 和 002 晶面.由此可认为 NFC 在生产过程中晶型结构未发生改

变,与阔叶木纤维、针叶木纤维的纤维素晶型结构一致,仍为天然纤维素的纤维素 I 单斜晶结构<sup>[15]</sup>.

表 5 为 NFC、针叶木纤维和阔叶木纤维的结晶度. NFC 的结晶度为 59.87%,针叶木纤维次之,阔叶木纤维最低. 根据文献[18-20]可知原料选取、制备过程中化学处理和高压均质处理的程度不同会导致 NFC 结晶度不同.

表 5 NFC、针叶木及阔叶木纤维素的结晶度

原料	NFC	针叶木纤维	阔叶木纤维
结晶度/%	59.87	53.15	46.49

2.9 热稳定性分析

图 5 为 NFC、针叶木和阔叶木纤维热重曲线. 由图 5 可以看出, NFC、针叶木和阔叶木纤维的热分解趋势基本相同. 300 ℃ 以下 NFC 的热稳定性较好,当温度低于 200 ℃ 时其分解速度略快于针叶木和阔叶木纤维,主要原因是 NFC 比表面积较大,表面具有丰富的游离羟基,自身含有较多的结合水,此阶段质量损失主要为水分蒸发. 310 ℃~380 ℃ 为 NFC 热失重剧烈区域,当温度超过 310 ℃ 时热分解逐渐开始,热失重急剧增加,在 354.3 ℃ 时达到最大热失重点,该阶段 NFC 的最大热失重率为 83.90%. 纤维素结构中的糖苷键开环断裂,结晶区受到破坏,聚合度下降,主要裂解产生非可燃性气体(CO<sub>2</sub>)和其他相对分子量低的挥发性化合物等;当温度达到 380 ℃ 以上时,质量损失达 85% 以上, NFC 逐步碳化形成石墨结构,分解速率逐渐降低. 结合表 5 的结晶度可知, NFC 的结晶度高于针叶木和阔叶木纤维,因此当温度达到 380 ℃ 以上时,较高结晶度的 NFC 具有相对较为致密的结构,其质量损失相对减少,热稳定性稍高于结晶度较低的针叶木和阔叶木纤维.

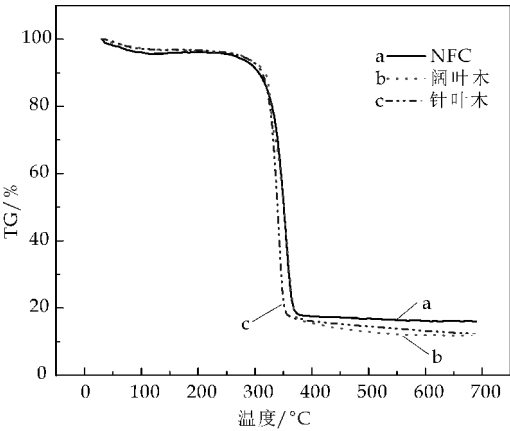


图 5 NFC、针叶木和阔叶木纤维热重曲线

3 结论

NFC 产品微观形貌为细丝状和带状共混网络状结构,柔顺性好,绝大部分细丝或带状物直径约为 10~60 nm,属于典型的一维纳米纤维素纤维功能材料,微观形貌和尺寸与普通纤维素纤维有很大区别. NFC 表面呈负电性,在水介质中分散稳定性极好,电荷量为 31.6  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , Zeta 电位为 -45 mV;比表面积为 35.79  $\text{m}^2/\text{g}$ ;保水值为 637.36%;聚合度为 693,结晶度为 59.87%. 红外光谱、XRD 和热重分析表明 NFC 的化学结构和结晶结构仍保持天然纤维素特点,但结晶度变大,表面游离羟基增多. NFC 自身的比强度和弹性模量较针叶木纤维和阔叶木纤维高,其较大的比表面积、丰富的游离羟基和良好的分散稳定性等优异性能,使其在高性能纤维素基复合材料领域中具有广阔的应用前景.

参考文献

[1] Turbak A F, Snyder F W, Sandberg K R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential[J]. J. Appl. Polym. Sci: Appl. Polym. Symp., 1983, 37: 815-827.

[2] Herrick F W, Casebier R L, Hamilton J K. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility[J]. J. Appl. Polym. Sci: Appl. Polym. Symp., 1983, 37: 797-813.

[3] Andresen M, Stenstad P, Moretro T, et al. Nonleaching antimicrobial films prepared from surface-modified microfibrillated cellulose[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(7): 2 149-2 155.

[4] Lavoine N G, C Tabary, N Desloges, et al. Elaboration of a new antibacterial bio-nano-material for food-packaging by synergistic action of cyclodextrin and microfibrillated cellulose[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2014, 26(12): 330-340.

[5] Rodionova G L, M Eriksen, O Gregersen. Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: Improvement of barrier properties for packaging applications[J]. Cellulose, 2011, 18(1): 127-134.

[6] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate[J]. Langmuir, 2010, 26(1): 402-411.

[7] Nathalie Lavoine, Clara Givord, Nicolas Tabary, et al. Elaboration of a new antibacterial bio-nano-material for food-packaging by synergistic action of cyclodextrin and microfibrillated cellulose[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2014, 26: 330-340.

[8] Martin Andresen, Per Stenstad, Trond Møretro. Nonleaching antimicrobial films prepared from surfacemodified mi-

- crofibrillated cellulose[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 2 149-2 155.
- [9] A López Rubio, J M Lagaron, M Ankerfors. Enhanced film forming and film properties of amylopectin using micro-fibrillated cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68: 718-727.
- [10] Jue Lu, Tao Wang, Lawrence T Drzal. Preparation and properties of microfibrillated cellulose polyvinyl alcohol composite materials[J]. *Composites*, 2008, 39: 738-746.
- [11] 《材料科学技术百科全书》编辑委员会. 材料科学技术百科全书[M]. 北京: 中国大百科全书出版社, 1995.
- [12] 江泽慧, 王汉坤, 余 雁, 等. 植物源微纤化纤维素的制备及性能研究进展[J]. *世界林业研究*, 2012, 25(2): 46-50.
- [13] 赵 娜, 李 倩, Chul B. Park. 超临界  $\text{scCO}_2$  制备微纤化纤维素/聚乙烯醇复合微发泡材料[J]. *化工学报*, 2014, 65(9): 221-225.
- [14] 杨国鑫. 微纤化纤维素造纸增强与助留技术的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [15] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 3 版. 北京: 中国轻工业出版社, 2011.
- [16] Zimmermann T, Bordeanu N, Strub E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 79(4): 1 086-1 093.
- [17] 周素坤, 毛健贞, 许 凤. 微纤化纤维素的制备及应用[J]. *化学进展*, 2014, 26(10): 1 752-1 762.
- [18] Alemdar A, Sain M. Biocomposites form wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, 68(2): 557-565.
- [19] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Luffa cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose and cellulose nanocrystals[J]. *Bioresources*, 2010, 5(2): 727-740.
- [20] Heux L, Dinand E, Vignon M. R. Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1999, 40(2): 115-124.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 6 页)

- [11] 刘俊华, 张美云, 陆赵情. 对位芳纶纸的匀度检测分析方法[J]. *中国造纸*, 2013, 32(11): 27-31.
- [12] 施 祥, 胡开堂. 基于 MATLAB 软件的纸张匀度分析方法[J]. *轻工机械*, 2010, 28(3): 82-85.
- [13] 刘志真, 李宏运, 益小苏. 孔隙率对聚酰亚胺复合材料力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2005(9): 56-58.
- [14] Moura M J, Ferreira P J, Figueiredo M M. Mercury intrusion poro-simetry in pulp and paper technology[J]. *Powder Technol.*, 2005, 160: 61-66.
- [15] 张美云, 江 明, 陆赵情, 等. 纸基材料结构和性能的表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(4): 96-101.
- [16] 赖娘珍, 周洁鹏, 王耀先, 等. 芳纶纤维/AFR 树脂复合材料界面粘结性能的研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2011(4): 3-8.
- [17] 苏求风. 纸浆性质的评价(续)[J]. *中国造纸*, 1986(2): 54-58.
- [18] 胡开堂. 纸页的结构与性质[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.
- [19] 武书彬, 谢来苏, 隆言泉. 打浆浓度对麦草浆纸页初期湿抗张能量吸收指数的影响[J]. *中国造纸*, 1992(2): 26-30.
- [20] 王厚林, 王 宜, 姚运振, 等. 芳纶纸结构性能及其对蜂窝力学性能的影响[J]. *功能材料*, 2013, 44(15): 2 184-2 187, 2 192.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0020-04

# 热压温度对芳纶复合纸性能的影响

张素风, 李鹏辉, 刘媛, 雷丹

(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, 陕西 西安 710021)

**摘要:**针对间位芳纶纸在中低端应用领域性能富裕以及国产间位芳纶纸机械性能不足的问题,采用 POD(聚-1,3,4-噁二唑)短切纤维和间位芳纶沉析纤维混杂制备高性能芳纶复合纸.采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)分析了芳纶复合纸在不同热压温度下界面粘结性能以及结晶度的变化.阐述了热压温度对芳纶复合纸热压过程中短切纤维与沉析纤维之间的相互作用、成纸强度和电气性能的影响机理.并通过热重分析(TGA)表征芳纶复合纸的耐热性能.结果表明:当热压温度为 280 ℃时,纸张抗张指数为 95.9 N·m·g<sup>-1</sup>,耐压强度为 18.6 kV·mm<sup>-1</sup>,结晶度为 36.00%.纤维间界面粘结性能明显改善,纸张具有较优的强度性能和电气性能.芳纶复合纸初始分解温度为 421.6 ℃,780 ℃时其质量损失为 47.9%,芳纶复合纸具有稳定的耐热性能.

**关键词:**POD 短切纤维; 间位沉析纤维; 热压; 抗张强度; 电气性能

**中图分类号:**TS712      **文献标志码:**A

## Effect of hot-pressing temperature on the properties of aramid compound paper

ZHANG Su-feng, LI Peng-hui, LIU Yuan, LEI Dan

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

**Abstract:**Due to the rich properties of meta-aramid paper in low-end application field and lower mechanical performance of the domestic, high performance aramid compound paper was prepared by mixing POD(poly(1,3,4-oxadiazole)) chopped fibers with meta-aramid fibrils. The interfacial bonding properties of aramid compound paper and the varied crystallinity under different temperature were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The effect of hot-pressing temperature on chopped fiber and fibrils interactions, paper strength and electrical properties was clarified. The heat resistance of aramid compound paper was also examined by thermogravimetric (TGA). The results show that;when the paper was hot pressed at 280 ℃(15 MPa,8 min),maximum tensile index of 95.9 N·m·g<sup>-1</sup>,a compressive strength of 18.6 kV·mm<sup>-1</sup>,crystalline of 36.00%. The bonding between chopped fibers and fibrils are significantly improved, and better strength and electrical performance is shown. The aramid compound paper has good heat-resistant performance. The initial decomposition temperature is 421.6 ℃,and the mass

\* 收稿日期:2016-08-20  
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTCQ01-44)  
作者简介:张素风(1972—),女,山西洪洞人,教授,博士,研究方向:纤维基功能材料



loss is 47.9% at 780 °C.

**Key words:** POD chopped fibers; meta-aramid fibrils; hot-pressing; tensile strength; electrical property

## 0 引言

芳香族聚-1,3,4-噁二唑(POD)纤维俗称宝德纶,是芳香杂苯环聚合物中极具发展潜力与应用前景的高分子材料.由于其链段苯环与噁二唑五元杂环交替排列,使得大分子链呈刚性棒状结构<sup>[1-3]</sup>. POD 纤维具有优异的强度、耐热性[热分解温度 520 °C(高于间位芳纶纤维和芳砜纶纤维)]、绝缘性等,在电子通讯领域、航空、国防等领域都有重要的应用<sup>[4-6]</sup>.

传统的全芳香族聚酰胺纸是由间位芳纶纤维与间位芳纶沉析纤维所制备,在中低端应用领域性能优良.混杂纤维法为不同性能芳纶纸制备提供了有效方法.混杂纤维的组成可以采用两种形式,即不同性能的纤维的混杂或相同性能的不同几何尺寸纤维的混杂.混杂纤维可能会产生不同于单一纤维的混杂效应,从而发挥组分纤维的增强与增韧作用<sup>[7-9]</sup>.采用混杂纤维法制备高性能树脂基复合材料,国内外学者已展开大量工作,然而针对混杂纤维制备芳纶复合纸研究较少.由于混杂纤维与芳纶沉析纤维不属于同源结构,因此短切纤维之间会形成一定的界面效应.热压温度是改善芳纶复合纸界面粘结状态与成纸性能的关键.

本文采用 POD 短切纤维与间位沉析纤维混杂制备高性能芳纶复合纸,探讨了热压温度对 POD 纤维芳纶复合纸在热压过程中 POD 短切纤维与沉析纤维之间的相互作用,以及界面粘结状态的影响.为芳纶纸基材料扩大原料选择范围与进一步研究奠定基础.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

POD 短切纤维(3~5 mm),间位芳纶沉析纤维(2~4 mm),由烟台氨纶股份有限公司提供;分散剂:聚氧化乙烯(PEO),白色粉末(聚合度 400 万,产地日本).

### 1.2 实验仪器

德国 ERNSTHAAGE BBS-3 纸页成形器;中国 XLB400×400×2 平板硫化机;日本 JEOLJSM-6400 型扫描电镜(SEM);中国 CS2672D 全数显耐

压测试仪;德国 NETZSCHSTA-409PCA 同步热分析仪;日本理学 D/max2200PC 型自动 X 射线衍射仪(XRD).

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 芳纶复合纸的制备

将 POD 短切纤维与间位芳纶沉析纤维以质量比 4:6 的比例配抄,分散剂 PEO 添加量 0.06% (对绝干纤维质量),纸张定量 100 g/m<sup>2</sup>.芳纶复合纸原纸在平板硫化机上进行热压,热压温度 240 °C~290 °C,热压时间 8 min,热压压力 15 MPa.

#### 1.3.2 芳纶复合纸 SEM 观察

将纸张于 105 °C 下真空干燥 4 h,经喷金处理后,采用 JEOLJSM-6400 型扫描电镜对热压后的芳纶纸进行观察,加速电压为 10 kV,空间分辨率为 0.15 μm/像素,大小为 1 000×804 像素.

#### 1.3.3 芳纶复合纸 XRD 分析

采用日本理学 D/max2200PC 型自动 X 射线衍射仪,管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度 8 °/min.采用图解分峰法,利用 MdiJade 软件对 X 射线衍射曲线进行多重峰分离,通过结晶峰面积之和除以总面积得到结晶度.

#### 1.3.4 芳纶复合纸 TGA 分析

样品经充分干燥处理后,采用德国 NETZSCHSTA-409PCA 同步热分析仪测定其热性能,可同时获得测试样品的 TG 和 DSC 曲线.测试条件为空坩埚基线校正.测量温度从室温升到 800 °C,升温速率 20 °C/min,采用氮气氛围,流速 60 mL/min.

#### 1.3.5 芳纶复合纸物理性能测定

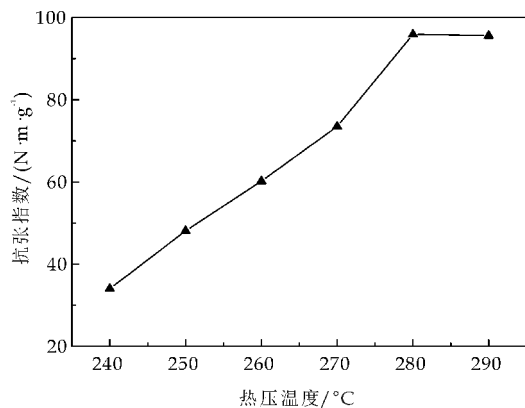
手抄纸经恒温恒湿处理后,按纸张检测的国家标准测定厚度、抗张强度等物理性能;耐压强度根据美国试验与材料协会 ASTM D149 进行测定.

## 2 结果与讨论

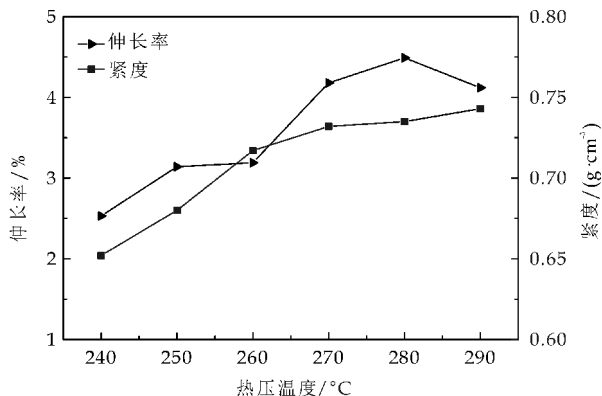
### 2.1 热压温度对芳纶复合纸强度性能的影响

热压温度对芳纶复合纸强度性能的影响如图 1 所示.从图 1(a)可以看出,随着热压温度的上升,纸张抗张指数快速上升后趋于稳定.当热压温度为 280 °C 时,纸张抗张指数达到最大值 95.9 N·m·g<sup>-1</sup>.芳纶复合纸湿法成型过程中,短切纤维与沉析

纤维随机分布形成具有一定厚度的片状型材.短切纤维构成芳纶复合纸的网络骨架,沉析纤维作为粘结物质填充在网络中.芳纶复合纸未热压时,短切纤维与沉析纤维之间不存在粘结作用,纸张松散且力学性能差.随着热压温度的升高,沉析纤维熔融程度不断提高,纤维间隙不断减小,熔融的沉析纤维紧密粘结在短切纤维表面而形成更加密致的纸张网络结构<sup>[10,11]</sup>.保持高强特性的短切纤维作为增强相,沉析纤维作为基体相,当纸张受到拉伸应力时,能够有效的传递应力.因此在 240℃~280℃温度区间内,纸张抗张指数、紧度、伸长率随热压温度的升高表现出不断上升的趋势.另外,纸张抗张指数在 280℃达到最大值可以理解为:间位沉析纤维为半结晶高聚物,存在结晶区与无定型区,当外界温度略高于间位芳纶沉析纤维的玻璃化转变温度( $272\pm2$ ℃)时<sup>[12]</sup>,芳纶分子链段由冻结状态向解冻状态转变,此时体系处于热力学非平衡态,高分子吸收足够的能量发生运动,并在一定的热压压力和时间作用下给其充足的弛豫时间,沉析纤维与短切纤维表面发生相互融合形成良好的界面粘结.但随着热压温度的进一步提升,芳纶复合纸高温脆化,进而对纸张强度性能产生不利影响.



(a)不同热压温度下芳纶复合纸抗张指数

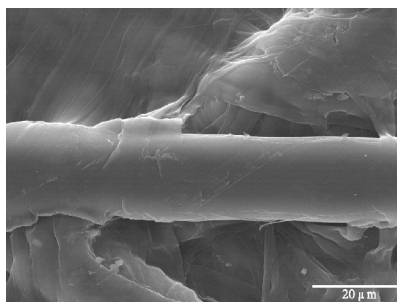


(b)不同热压温度下芳纶复合纸断裂伸长率-紧度

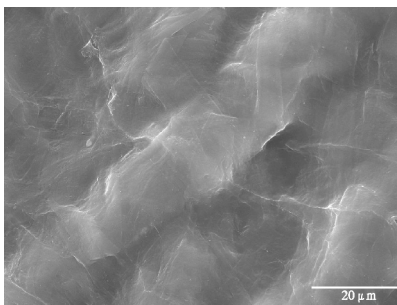
图1 不同热压温度对芳纶复合纸强度性能的影响

## 2.2 芳纶复合纸表面 SEM 观察

芳纶复合纸在不同热压温度下短切纤维与沉析纤维间界面结合状态如图 2 所示.从图 2(a)中可以看到,当热压温度为 240℃时,沉析纤维发生部分熔融,沉析纤维如丝绸般搭接在短切纤维表面,极小部分细小纤维粘附在短切纤维表面,纤维间粘结作用较差.从图 2(b)中可以看到,当热压温度为 280℃时,沉析纤维大部分熔融,如树脂般填充在短切纤维构成的纸张网络间隙并且紧密的包裹在短切纤维表面.纤维间的界面粘结作用明显增强,纸张强度性能大幅度提升.因此采用适当的热压温度对制备良好界面粘结的高性能芳纶复合纸是至关重要的.



(a)240℃热压



(b)280℃热压

图2 不同热压温度下短切纤维与沉析纤维界面结合状态 SEM 图

## 2.3 热压温度对芳纶复合纸电气性能的影响

热压温度对芳纶复合纸电气性能的影响如图 3 所示.从图 3 可以看出,芳纶复合纸电气绝缘性能随热压温度的升高呈先升高后趋于稳定.当热压温度为 280℃时,耐压强度达到最大值  $18.6\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ .耐压强度大小由纸张纤维原料结构和内部孔隙结构共同影响.随着外界电压升高,放电产生的带电粒子不断轰击纸张中的最薄弱的环节,放电首先发生在电场强度最大的孔隙.随着带电粒子不断轰击芳纶复合纸,芳纶纤维逐渐发生熔融形成放电通道,直至带电粒子将芳纶复合纸击穿而形成碳化孔洞<sup>[13,14]</sup>.芳纶复合纸由芳纶纤维和孔隙中的

空气构成纸张绝缘体系.随着热压温度的升高,芳纶复合纸孔隙不断被熔融的沉析纤维填充,纸张孔隙结构变得更加复杂,较大的孔隙结构逐渐减小,孔隙率也随之减小.在芳纶纤维与孔隙中空气形成的绝缘体系中,芳纶纤维的介电性能优于空气的介电性能,因此,芳纶复合纸的耐压强度随着热压温度的升高,孔隙率的减小呈现逐渐上升的趋势.

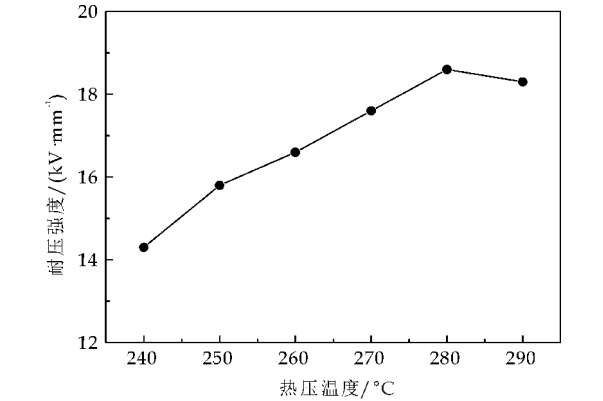


图 3 热压温度对芳纶复合纸电气性能的影响

2.4 不同温度下芳纶复合纸结晶性能分析

芳纶复合纸在不同热压温度下 XRD 谱图如图 4 所示.芳纶复合纸结晶参数如表 1 所示.从图 4 可以看到,在 280 °C 热压温度纸张积峰强度明显高于 240 °C 热压温度下纸张积峰强度.随着热压温度的上升,纸张结晶度由 7.07% 升高至 36.00%,晶粒尺寸基本未发生变化.芳纶复合纸结晶程度明显变大的原因可能是:在高温热压条件下,芳纶高分子链段由冻结状态向解冻状态转变,高分子链段活性提高而发生重排,无序的高分子移动到生长的晶体表面,并且分子链排列变得更加规整,因此整体表现为纸张结晶度有所提高<sup>[15]</sup>.芳纶复合纸结晶度的提高有利于纸张强度性能、绝缘性能的提升,这与实验结果相符.

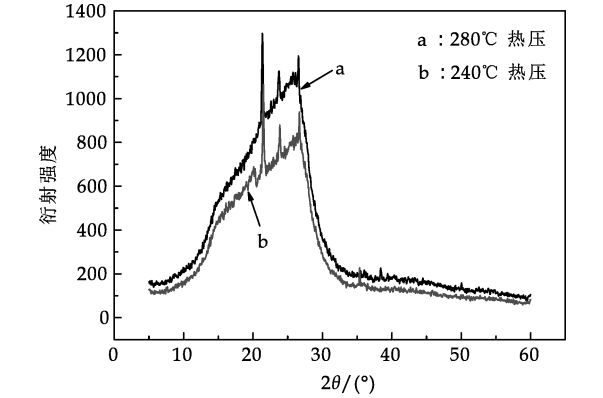


图 4 不同热压温度下芳纶复合纸 XRD 谱图

表 1 芳纶复合纸结晶参数

样品	结晶度/%	2θ/(°)	晶粒尺寸/nm
240 °C 热压芳纶纸	7.07	21.45	4.16
280 °C 热压芳纶纸	36.00	21.38	4.13

2.5 芳纶复合纸热学特性研究

热压温度 280 °C 热压温度下芳纶复合纸 TG 分析结果如表 2 和图 5 所示.

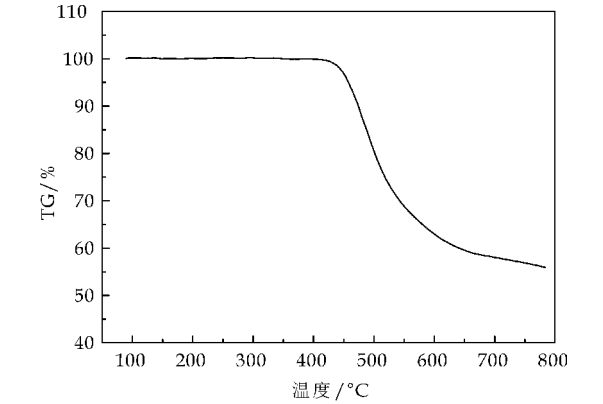


图 5 芳纶复合纸 TG 图

表 2 芳纶复合纸 TG 结果

样品	初始分解温度/°C	TG <sub>10%</sub> /°C	加热到 780 °C 质量损失率/%
芳纶复合纸	421.6	488.9	47.9

芳纶复合纸的耐热性能可通过热重分析(TGA)进行表征.对位芳纶短切纤维与间位沉析纤维均在 400 °C 以上开始失重分解<sup>[16,17]</sup>.从图 5 中可以看出,芳纶复合纸在温度上升到 421.6 °C 之前,其质量随着温度的上升没有出现明显的变化,直至温度上升到 421.6 °C 之后才出现较明显的分解,TG 曲线迅速下降.这主要是由于芳纶复合纸受热分解释放出 CO、CO<sub>2</sub> 和水等产物<sup>[18]</sup>.TG<sub>10%</sub> 为 488.9 °C,当温度上升至 780 °C 时,其质量损失达 47.9%.表明热压后芳纶复合纸仍具有稳定的耐热性能.

3 结论

(1)热压温度对芳纶复合纸的抗张指数、伸长率等影响较大,当热压温度为 280 °C 时,芳纶复合纸抗张指数与伸长率分别为 95.9 N·m·g<sup>-1</sup> 和 4.49%,纸张具有优异的机械性能.

(2)热压温度的变化对芳纶复合纸的电气性能有一定影响,耐压强度随着纸张紧度的增大而上升,当热压温度为 280 °C 时,纸张耐压强度为 18.6 kV·mm<sup>-1</sup>.纸张具有良好的绝缘性能.

(3)热压温度对芳纶复合纸结晶性能影响较大,

(下转第 28 页)

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0024-05

# 造纸污泥回填纸幅工艺的研究

韩 卿, 阮秀娟, 张 拓

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以造纸废水处理过程中产生的终端污泥为辅料,以酶转化淀粉和羧甲基纤维素钠为增强剂,分别对污泥在纸幅表面/层间进行回填的应用性能进行了研究.结果表明:纸幅中添加污泥有助于改善成纸物理强度性能,当污泥回填量为 5.0% 时,成纸的主要物理强度可达到最优值;以 5.0% 用量将污泥回填于纸幅层间时,羧甲基纤维素钠比酶转化淀粉有更好的增强效果,其中羧甲基纤维素钠的最佳用量为 4.0% (对绝干污泥).对纸张表面及 Z 向结构中污泥粒子分布的扫描电镜(SEM)观察分析表明,采用表面/层间回填料法利用污泥的过程中大部分污泥粒子在纸幅表面或层间集中成层.

**关键词:**造纸污泥; 纸幅回填; 物理强度; 资源化利用

**中图分类号:**TS79; X793      **文献标志码:** A

## Study on technology of paper sludge backfilling into paper web

HAN Qing, RUAN Xiu-juan, ZHANG Tuo

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

**Abstract:** The backfilling performance of paper sludge was studied in this paper. In this process, terminal sludge generated in papermaking wastewater treatment process was used as filler and enzymatic conversion starch and sodium carboxymethyl cellulose were used as strengthening agent. The results showed that adding sludge into paper web would be helpful to improve physical strength index of paper and a strong physical strength can be obtained when the addition of the sludge was 5.0%. When the loading of the sludge was 5.0% in interlayer filling process, a better effect can be obtained to use sodium carboxymethyl cellulose than to use enzymatic conversion starch and the appropriate amount of sodium carboxymethyl cellulose should be 4.0% (on oven dry sludge weight). Observing the distribution of the sludge particles in the surface and Z-direction structure of the paper by the SEM showed that most sludge particles were retained on the surface or interlayer of the paper and forming a concentrated layer.

**Key words:** paper sludge; paper web backfill; physical strength; resource utilization

\* 收稿日期:2016-06-27  
基金项目:华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201314)  
作者简介:韩 卿(1965—),男,青海西宁人,教授,博士,研究方向:清洁生产与资源化利用



0 引言

造纸污泥是制浆造纸过程中产生的一类大宗固体废物,具有产量大、含水率高、成分复杂等特点,对其进行合理处置并综合利用已成为当前造纸行业内亟待研究的环保难题。近年来,针对造纸污泥的资源化利用问题,国内已经开展了相关研究工作<sup>[1-3]</sup>。研究认为,造纸污泥主要由纤维有机质(纤维素、半纤维素和木质素等)以及无机填料粒子等组成<sup>[4]</sup>。因此,将造纸污泥作为一种辅料回用于纸张生产过程在理论上具有可行性。Patrick Huber 等<sup>[5]</sup>研究了传统浆内加填法利用造纸污泥的技术问题,认为造纸污泥在纸浆中的添加量不宜超过 1.0%,否则会导致纸张强度性能的严重下降。

本文提出了纸幅回填法利用造纸污泥的技术思路,即将污泥配制成一定浓度的浆液施加于湿纸幅的表面或层间。与浆内加填法相比,采用纸幅回填法利用造纸污泥具有诸多优点,如有利于提高污泥粒子在纸幅中的保留率和降低白水浊度,从而有利于清洁抄纸湿部化学环境;同时,有利于调控污泥粒子在纸幅网络结构中的分布特性,以解决由于污泥粒子在纸幅中均匀分布可能对纤维间结合强度造成的不利影响。本文研究旨在为纸幅回填法利用造纸污泥技术的实现提供必要的实验依据。

1 实验部分

1.1 原料

(1)纤维原料:以旧瓦楞箱纸制备纸浆纤维,控制打浆度为 23 °SR,纤维数均长度:663 μm,重均长度:1 070 μm。

(2)造纸污泥:取之于陕西某造纸企业,为废水处理场产生的终端混合污泥(含生化污泥),外观为褐灰色,含水率为 70.59%,污泥粒子中位径为 27.43 μm。

(3)酶转化淀粉:以用量为 0.04%(对淀粉)的 α-淀粉酶对市售玉米淀粉进行糊化制得,浆液浓度为 1.0%。

(4)羧甲基纤维素钠:市售,粘度为 260~300 mPa·s,使用前预先配制成浓度为 1.0%的浆液。

1.2 实验设备/仪器与测试方法

1.2.1 实验设备/仪器

纸样抄取器,TD10-200;槽式打浆机,ZQS2-23;油压机,TD11-41;环境扫描电子显微镜+能谱仪,FEI Q45+EDAX Octane Prime。

1.2.2 测试方法

纸张抗张强度按 GB/T 453-2002 测定;纸张撕裂强度按 GB/T 455.1-1989 测定;纸张环压强

度按 GB/T 2679.8-1995 测定;纸张内结合强度按 TAPPI UM403 标准测定纸板的 Scott 内结合强度。

1.3 造纸污泥回填纸幅的工艺流程

造纸污泥回填纸幅的工艺流程如图 1 所示。

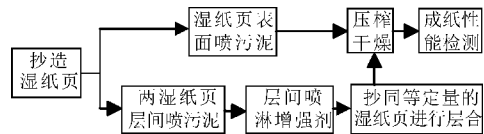


图 1 污泥回填纸幅的工艺流程

2 结果与讨论

2.1 污泥用量对成纸物理强度性能的影响

考虑到本实验所采用的污泥粒子中位径为 27.43 μm,而抄纸成形网孔为 198~246 μm<sup>[6]</sup>,所以污泥粒子在采用常规浆内添加法作为造纸填料时依靠机械截留及吸附作用难以实现污泥粒子较高的留着率。本论文提出了纸幅回填法利用污泥的技术方案,即将污泥配成适当浓度的浆液后将其均匀施加于湿纸幅的表面或层间。以纸幅表面加填法抄造 100 g/m<sup>2</sup> 定量的瓦楞原纸,考察污泥用量对成纸抗张指数、撕裂指数、环压指数的影响情况,结果如表 1 所示。

表 1 污泥用量对瓦楞原纸物理强度的影响

污泥用量/%	0	2.5	5	7.5	10
抗张指数 (N·m/g)	20.87	21.03	21.18	20.37	19.34
增幅/%	—	0.77	1.49	-2.39	-7.33
撕裂指数 (mN·m <sup>2</sup> /g)	5.95	6.00	6.11	5.84	5.76
增幅/%	—	0.84	2.69	-1.85	-3.19
环压指数 (N·m/g)	4.10	4.44	4.65	4.55	4.49
增幅/%	—	8.29	13.41	10.98	9.51

以层间加填法抄造 200 g/m<sup>2</sup> 定量的箱纸板,考察污泥用量对成纸抗张指数、撕裂指数、环压指数及内结合强度性能的影响情况,结果如表 2 所示。

表 2 污泥用量对箱板纸物理强度的影响

污泥用量/%	0	2.5	5	7.5	10
抗张指数 (N·m/g)	25.84	26.14	26.52	25.33	24.91
增幅/%	—	1.16	2.63	-1.97	-3.60
撕裂指数 (mN·m <sup>2</sup> /g)	5.17	5.30	5.50	5.11	5.03
增幅/%	—	2.51	6.38	-1.16	-2.70
环压指数 (N·m/g)	6.70	7.19	7.68	7.41	7.23
增幅/%	—	7.31	14.63	10.60	7.91
内结合强度 (J/m <sup>2</sup> )	52.69	60.77	65.76	59.41	55.09
增幅/%	—	15.33	24.81	12.75	4.55

由表 1 和表 2 中的实验数据可以看出,无论是

纸幅表面还是层间加填,成纸的物理强度随污泥回填量的增加呈现出先增大后减少的变化趋势.当污泥回填量为 5.0% 时,纸张的各项物理强度均可达到最大值.污泥用量对成纸物理强度性能的具体影响如下所述.

### 2.1.1 对抗张强度的影响

成纸抗张强度不仅受纤维平均长度的影响,也受到纤维间结合强度等因素的影响<sup>[7]</sup>.在污泥回填纸幅过程中,一部分污泥粒子会在纸幅表面或层间集中成层,另一部分污泥粒子由于湿纸幅的真空脱水 and 压榨而“渗透迁移”到纸幅纤维网络的孔隙中.集中成层的污泥粒子会对成纸抗张强度产生正面影响,而“渗透迁移”的污泥粒子根据其渗透迁移量不同,对成纸抗张强度会有不同的作用效果.当渗透迁移量少(如污泥用量 $\leq 5.0\%$ )时,污泥中含有的部分氢键官能团可能有助于污泥与纤维间的结合,从而有助于成纸抗张强度的改善;而当渗透迁移量进一步增大(如污泥用量 $> 5.0\%$ )时,污泥中含有的大量矿物填料可能会对纤维间的有效结合产生一定的“阻隔”作用而对成纸抗张强度产生一定的负面影响.

回填有污泥粒子的纸张,其抗张强度不仅反映了克服拉断纤维所需的能量功,也反映了克服纤维与污泥粒子以及污泥粒子间的结合力(摩擦力)所做的功<sup>[8]</sup>.当污泥用量较低(如污泥用量 $\leq 5.0\%$ )时,纸幅中污泥的存在对成纸抗张强度呈正向影响性,具体表现为成纸抗张强度的提高,而当污泥加填量进一步增大时,“渗透迁移”在纸幅纤维网络中的污泥粒子对纤维间有效结合的“阻隔”作用可能会影响成纸抗张强度的形成,具体表现为成纸抗张强度的下降.

### 2.1.2 对环压强度的影响

环压强度是瓦楞原纸和箱纸板重要的应用性能.由表 1 和表 2 可知,无论是表面加填还是层间加填,纸张的环压强度随污泥用量的增加呈现出先增大后减小的趋势,当污泥用量为 5.0% 时达到最大值,较空白纸样的增幅分别为 13.41% 和 14.63%.回填污泥对成纸环压强度的影响可以做如下解释:在适当的污泥用量(如 5.0%)下,纸幅表面或层间回填的污泥粒子大多在纸张表面或 Z 向结构中集中成层,经脱水干燥后会形成具有一定环压强度的干污泥层,对成纸环压强度的提高做出了贡献;但当污泥用量进一步增大(如 $> 5.0\%$ )时,可能是由于污泥粒子在纤维网络中“渗透迁移”量的增大加大了对纤维间结合性的“干扰破坏”,致使回填污泥对成纸环压强度的正向影响性有所减弱.

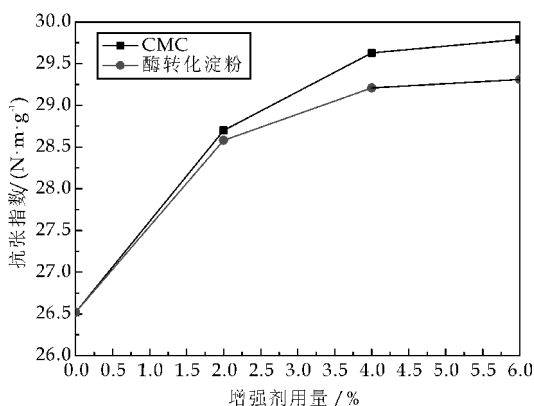
### 2.1.3 对内结合强度的影响

内结合强度是纸板类产品重要的应用性能.由

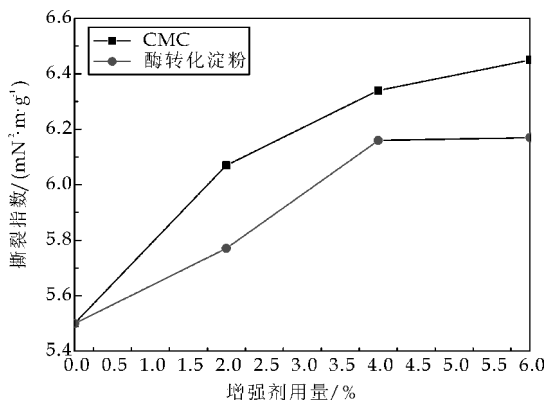
表 2 可知,采用层间加填法利用污泥的过程中,随着污泥用量的增加,成纸内结合强度呈现出先增大后减小的趋势.当污泥用量为 2.5%~10.0% 时,成纸的内结合强度呈现出不同程度的增幅,其中,当污泥用量为 5.0% 时,成纸内结合强度可达到最高值,较空白样的增幅为 24.81%.纸幅中添加污泥对成纸内结合强度的影响可以做如下解释:污泥中含有的纤维质、生物菌体等有机大分子结构上含有的氢键官能团使污泥本身具有一定的水和性和黏结性,经干燥后可以使污泥粒子间、污泥与纤维间产生一定的氢键结合和黏结强度,从而对成纸内结合强度的形成产生了积极的促进作用.但当污泥用量进一步提高时,污泥粒子对成纸内结合强度的正向影响性有所减弱,相关作用机理还有待进一步研究.

### 2.2 增强剂对成纸物理强度性能的协同影响性

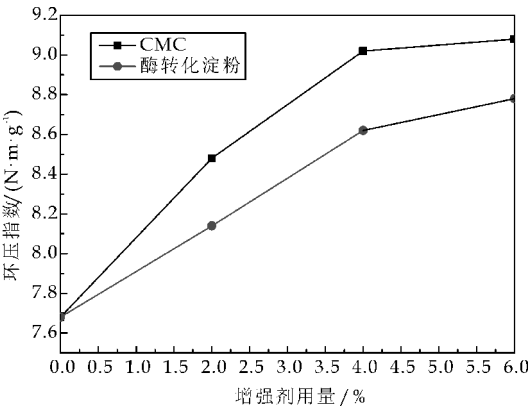
相比于其他增强性助剂,酶转化淀粉和羧甲基纤维素钠均具有浆液粘度较低、成本较低、流动性和对纸张增强效果较好等特点,因而被广泛应用于造纸工业<sup>[9]</sup>.为进一步改善回填污泥纸张的物理强度性能,在以 5.0% 的污泥用量进行纸幅层间回填的过程中,研究了羧甲基纤维素钠和酶转化淀粉作为增强剂对定量为 200 g/m<sup>2</sup> 的箱纸板物理强度的影响性,结果如图 2 所示.由图 2 可知,随着增强剂



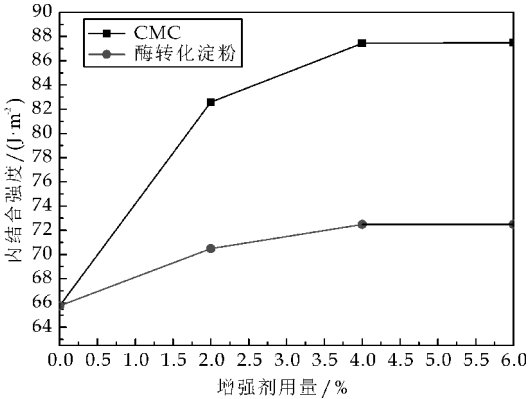
(a) 增强剂用量对成纸抗张指数的影响



(b) 增强剂用量对成纸撕裂指数的影响



(c)增强剂用量对成纸环压指数的影响



(d)增强剂用量对成纸内结合强度的影响

图 2 增强剂用量对成纸物理强度性能的影响

用量的增加,纸张的环压指数、抗张指数、撕裂指数、内结合强度都呈现出逐渐上升的趋势.当增强剂用量为 4.0%(对绝干污泥)时,添加酶转化淀粉纸张的抗张强度、撕裂强度、环压强度、内结合强度较空白样(污泥填加量为 5.0%的纸样,下同)分别提高了 10.14%、12.0%、12.24%和 10.22%;添加羧甲基纤维素钠纸张的抗张强度、撕裂强度、环压强度、内结合强度较空白样分别提高了 11.73%、15.27%、17.45%和 32.95%.由此可见,在相同用量情况下,羧甲基纤维素钠较酶转化淀粉对回填污泥纸幅具有更优的增强效果.同时发现,当增强剂用量由 4.0%增加到 6.0%时,成纸的各项物理强度增幅不大.所以,在以 5.0%的污泥用量抄造箱板纸时,上述两种增强剂的适宜用量可确定为 4.0%.

2.3 回填污泥纸张中污泥粒子分布特性的表征

回填污泥(回填量为 5.0%)在纸张表面及 Z 向结构中的分布情况如图 3 所示.图 3 中,T 表示纸张上表面,B 表示纸张下表面.

2.3.1 表面回填纸张中污泥粒子的分布

与图 3(a)相比较,从图 3(c)上可看到大量污泥粒子存留在纸张表面的纤维上或纤维间,并呈集中成层状态.与图 3(b)相比较,从图 3(d)上可看到少量污泥粒子存在于纸张断面纤维网络结构中,这

说明少量污泥粒子在纸张 Z 向结构中发生了一定程度的“渗透迁移”.

2.3.2 层间回填纸张中污泥粒子的分布

与图 3(a)相比较,从图 3(e)上可看到少量的污泥粒子存在于纸张底面的纤维上,这从侧面反映了少量污泥粒子在纸张 Z 向结构中发生“渗透迁移”并转移到成纸底面.与图 3(b)相比较,图 3(f)上可看到大量污泥粒子在纸张 Z 向结构中呈集中分布的状态.

由此可以推知,在污泥回填纸幅过程中,大量污泥粒子在纸幅表面和层间的集中成层及少量污泥粒子的“渗透迁移”均有助于改善成纸的相关物理强度性能.

2.3.3 加填方式对成纸强度性能影响的讨论

Jesus A. G. Ochoa de Alda<sup>[10]</sup>和曾金枝等<sup>[11]</sup>对传统的浆内加填法利用造纸污泥研究表明,该方法利用造纸污泥时普遍存在污泥用量较低(1.0%~3.0%)的问题.这可能是由于污泥粒子在纸幅 Z 向结构中的均匀分布使纸浆纤维间结合力较差所致.

本文采用纸幅回填法利用造纸污泥,成纸物理强度的改善主要源于以下三个方面:(1)纸幅 Z 向结构中污泥粒子的非均匀分布减少了污泥粒子对纸浆纤维间有效结合面积的不利影响;(2)污泥粒子自身成层而产生的强度对成纸物理强度的改善起到了一定的促进作用;(3)增强剂的添加对成纸物理强度的进一步改善起到了协同补强作用.

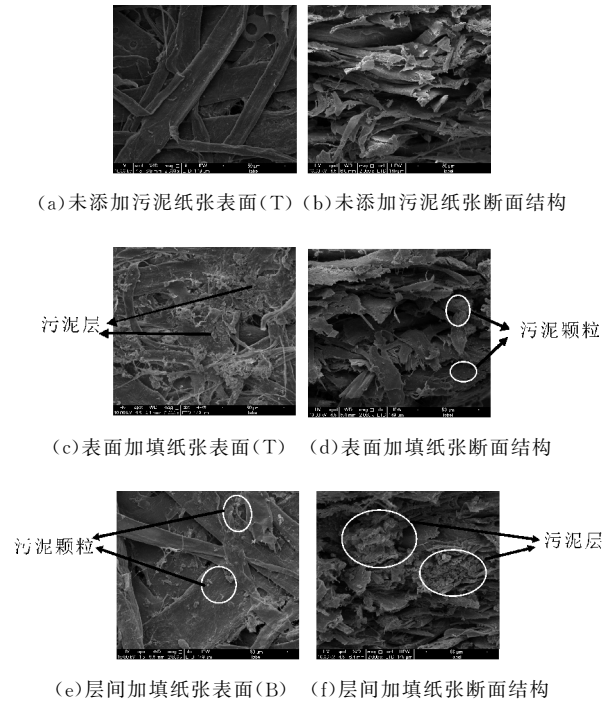


图 3 污泥粒子在纸张表面及断面结构中分布的 SEM 图



### 3 结论

(1)将适当用量的造纸污泥采用纸幅回填法进行利用有助于改善成纸的环压强度、内结合强度等性能指标;当污泥用量为 5.0%时,成纸主要物理强度指标可达到最优值。

(2)层间加填法利用造纸污泥过程中,使用适当用量如 4.0%的酶转化淀粉和羧甲基纤维素钠均有助于进一步改善成纸的物理强度性能,但羧甲基纤维素钠具有更好的协同增强效果。

(3)纸幅回填法利用造纸污泥的过程中绝大多数污泥粒子会在纸幅表面或层间纤维网络中得以留着。

### 参考文献

- [1] 蔡彬,檀笑,彭香琴,等.造纸污泥作为造纸原料资源化利用可行性探索及案例分析[C]//中国环境科学学会学术年会.成都:中国环境科学学会,2014:1-6.
- [2] 伍峰,周少奇,陈杨梅.造纸污泥资源化研究现状与前景[J].中华纸业,2009,30(7):97-100.

- [3] 张安龙,潘美玲.造纸污泥的基础性质及资源化利用[J].纸和造纸,2011,30(1):50-53.
- [4] 王宏亮,赵志峰,葛慎波.污泥综合利用实践[J].纸和造纸,2011,30(9):49-50.
- [5] Patrick Huber, Sylvie Ossard, Benjamin Fabry, et al. Conditions for cost-efficient reuse of biological sludge for paper and board manufacturing[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 66(1): 65-74.
- [6] 韩卿,张茹,崔丽娟,等.层间加填对瓦楞原纸强度性能的影响[J].造纸科学与技术,2013,32(3):13-16.
- [7] 胡开堂.纸页的结构与性能[M].北京:中国轻工业出版社,2006.
- [8] 崔丽娟,韩卿.纸张层间加填工艺的初步研究[J].造纸科学与技术,2011,30(6):32-35.
- [9] 李爱国.羧甲基纤维素钠的性质及其在造纸工业中的应用[J].黑龙江造纸,2008(3):50-52.
- [10] Jesús A. G. Ochoa de Alda. Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2008, 52(7): 965-972.
- [11] 曾金枝,冯桂平,侯俊伟,等.中段水污泥在瓦楞原纸生产上的应用[J].中华纸业,2012,33(12):64-66.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 23 页)

高温热压条件有利于纸张结晶度的改善.280℃热压纸张相较于240℃热压纸张结晶度由7.07%提升至36.00%,增幅明显。

(4)实验室自制芳纶复合纸初始分解温度为421.6℃,TG<sub>10%</sub>为488.9℃,当温度上升至780℃时,纸张质量损失率为47.9%。芳纶复合纸具有稳定的耐热性能。

### 参考文献

- [1] 杨潇,徐建军.聚-1,3,4-噁二唑纤维研究进展[J].化工新型材料,2011,39(9):1-4.
- [2] 姬常青,张再兴,李文涛,等.分散染料对改性聚芳噁二唑纤维光稳定性的影响[J].印染,2014(9):1-4.
- [3] 贾二鹏,杨潇,刘向阳,等.聚(对亚苯基-1,3,4-噁二唑)纤维表面氟化处理研究[J].高分子学报,2012(4):385-390.
- [4] Giovanni Maglio, Rosario Palumbo. Thermostable aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s from multi-ring flexible diacids [J]. Polymer, 1998, 39(25): 6407-6413.
- [5] By Burkhard Schulz, Maria Bruma. Aromatic poly(1,3,4-oxadiazole)s as advanced materials[J]. Advanced Materials, 1997, 25(9): 601-613.
- [6] 贾二鹏,施楣梧,叶光斗,等.耐高温阻燃聚芳噁二唑纤维的结构及其性能[J].纺织学报,2012,33(6):144-150.

- [7] 徐欢欢,古兴瑾,李晨.混杂纤维复合材料抗拉刚度研究[J].复合材料学报,2015,33(2):394-398.
- [8] 梅国栋,李继祥,刘肖凡.混杂纤维混凝土增强机理研究综述[J].建材世界,2009,30(3):10-14.
- [9] 姚远振,黄毅江,王伟峰,等.混合对位芳纶纤维体系对芳纶纸性能的影响[J].中国造纸,2010,29(12):14-18.
- [10] 陆赵情,刘俊华,张美云,等.热塑性黏结纤维增强对位芳纶纸的研究[J].造纸科学与技术,2013,32(3):33-38.
- [11] 江明,张美云,陆赵情,等.对位芳纶沉析纤维性能研究[J].功能材料,2014,45(8):8075-8078.
- [12] 张素凤,孙召霞,豆莞莞,等.间位芳纶纤维及浆粕的热性能分析[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(4):5-8.
- [13] 王曙中.对位芳纶浆粕及其绝缘纸的生产和应用[J].绝缘材料,2005(2):19-22.
- [14] 唐超,廖瑞金,黄飞龙,等.电力变压器绝缘纸热老化的击穿电压特性[J].电工技术学报,2010,25(11):1-8.
- [15] 陆赵情,徐强,王志杰.热压对聚酰亚胺纤维性能的影响[J].中国造纸,2013,32(1):42-45.
- [16] 张美云,杨斌,陆赵情,等.对位芳纶纸性能研究[J].中国造纸,2012,31(8):23-27.
- [17] 张素凤,孙召霞,豆莞莞,等.两种间位芳纶浆粕结晶性能的比较[J].中国造纸,2013,32(10):37-41.
- [18] 梁晶晶,邹新国,邵勤思,等.镀银导电芳纶纤维的制备及其性能研究[J].功能材料,2012,43(20):2757-2762.

【责任编辑:蒋亚儒】





\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0029-04

# 粉煤灰/煤矸石纤维的表面改性 及其对纸张性能的影响

苏秀霞, 郭 雯, 吕檬夷

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

**摘 要:**以淀粉为主要原料,通过双氧水、亚硫酸氢钠引发,与苯乙烯和丙烯酸丁酯接枝共聚合成一种无机纤维增强剂,将其用于粉煤灰/煤矸石纤维表面增强改性,改变粉煤灰/煤矸石纤维刚性、脆性大、易断裂的缺点,研究了增强剂用量、增强改性时间、增强改性温度等对粉煤灰/煤矸石纤维增强改性效果的影响,通过纤维过筛率、纤维配抄纸张的物理性能对纤维增强改性效果进行评估,结果表明,最佳增强改性条件为:改性剂的用量为 15%,改性温度为 90 ℃,改性时间为 1.5 h.通过扫描电镜对增强改性前后纤维的表面形貌进行分析,发现增强剂包覆在纤维表面.

**关键词:**粉煤灰/煤矸石纤维; 淀粉; 表面增强改性

中图分类号:TS722

文献标志码: A

## Fly ash/coal gangue fiber surface modification and its influence on paper properties

SU Xiu-xia, GUO Wen, LV Meng-yi

(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, starch as the main raw material, initiated by hydrogen peroxide, sodium bisulfite, and styrene and butyl acrylate graft copolymer synthesise a kind of inorganic fiber reinforcing agent, for fly ash/coal gangue on the surface of fiber reinforced modified. Changes of fly ash/coal gangue fiber's disadvantages of rigidity, brittleness and easy-breaking. The effect of the amount of reinforcing modifier, strengthening modification time and the modified temperature on the fly ash/coal gangue fiber reinforced modification was studied. Sifting through the fiber rate, physical properties of the fibers with a copy of the paper fiber modified to assess the effect. The results showed that the optimum conditions for the enhancement of modification were as follows: the dosage of modifier was 15%, the modified temperature was 90 ℃, and the modification time was 1.5 h. The surface morphology of the modified fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM).

**Key words:** fly ash/coal gangue fibers; starch; surface enhanced modified

\* 收稿日期:2016-08-03

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2014K-20)

作者简介:苏秀霞(1964—),女,陕西礼泉人,教授,研究方向:无机纤维的增强改性

## 0 引言

粉煤灰/煤矸石纤维是近年来新兴的一种新型无机纤维,该纤维以粉煤灰/煤矸石废弃物为原料,经高温熔化、喷丝、冷却等工序制成无机纤维<sup>[1-4]</sup>。粉煤灰/煤矸石纤维是一种介于植物短纤维与传统填料(碳酸钙、滑石粉)之间的一种新型无机造纸材料,具有电绝缘性、耐热性和阻燃性好,防蛀、防火、防腐耐久、吸湿变形性小等独特的优点<sup>[5]</sup>。无机纤维一般都有交织性差,强度小,比较硬脆,纤维相互之间结合力较弱等缺点,使纸张性能下降,因此无机纤维造纸需要对纤维进行增强改性处理,以满足成纸要求<sup>[6-10]</sup>。

淀粉是一种天然高分子化合物,但天然未改性淀粉溶液容易凝聚,粘度较高,流动性差,冷却后易凝胶<sup>[11]</sup>。因此一般采用降低黏度的降解淀粉<sup>[12]</sup>,用于无机纤维表面的增强。本文以对纤维吸附力强的氧化淀粉为主要原料,将其降解后,用苯乙烯、丙烯酸丁酯进行接枝共聚<sup>[13-16]</sup>,使降解后的淀粉接上一个较长碳链的有机高分子化合物。通过淀粉将该有机高分子化合物吸附到纤维表面,达到对无机纤维增强的效果。

## 1 实验部分

### 1.1 原料及药品

氧化淀粉,食品级,德州汇洋生物科技有限公司;苯乙烯,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;过氧化氢(30%),分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;丙烯酸丁酯,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;亚硫酸氢钠,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;丙烯酸,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;粉煤灰/煤矸石纤维(由河南济源金港特纤科技有限公司提供);去离子水;定性滤纸。

### 1.2 实验仪器

S4800 型扫描电镜,日本 Hitachi 公司;ZQJ1-B-II 型抄取器,陕西科技大学机械厂;Zetasizer NANO-ZS90 纳米粒度表面分析仪,英国 Malvern 公司;DC-KY3000A 型电脑测控压缩试验仪,四川长江造纸仪器厂;ZL-300A 纸与纸板抗张试验仪,四川长江造纸仪器厂;DCP-MI T135A 电脑测控耐折度仪,四川长江造纸仪器厂;DC-HJY03 型电脑测控厚度仪紧度仪,四川长江造纸仪器厂。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 粉煤灰/煤矸石纤维增强剂的制备

将淀粉、水、 $\text{NaHSO}_3$ 、CMC 加入到三口烧瓶

中,边搅拌边升温至  $68\text{ }^\circ\text{C}$ ,然后加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,恒温搅拌 30 min,使淀粉氧化降解后,升温至  $94\text{ }^\circ\text{C}$ ,恒温搅拌 50 min,使淀粉糊化。将上述糊化的淀粉降温至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  左右,滴加单体苯乙烯、丙烯酸丁酯和引发剂双氧水溶液。1.5~2 h 滴加完毕, $80\text{ }^\circ\text{C}$  恒温搅拌反应 90 min,得到乳白色泛蓝光乳液,即粉煤灰/煤矸石纤维增强剂。

#### 1.3.2 粉煤灰/煤矸石纤维的增强改性

量取一定量的水置于烧杯中,向其中加入一定量的增强剂,充分摇匀,再加入一定量的粉煤灰/煤矸石纤维,搅拌使其分散,静置一定时间后,抽滤得到增强改性后的纤维,然后将纤维放入烘箱烘干备用。

#### 1.3.3 抄片实验

将增强改性好的纤维与有机纸浆按 1:2 的比例混合,在纸样抄取器上进行抄片,压榨并干燥 10 min。抄造的纸页经 48 h 吸水平衡后,按国家标准方法测试其物理性能。

## 2 分析与表征

### 2.1 增强剂乳液粒径分析

将增强剂乳液用蒸馏水稀释一定的倍数,用马尔文(Malvern)公司 Zen3690 型粒度及 Zeta 电位分析仪,在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下,测定胶束粒径及其分散系数(PDI),激光散射角为  $90\text{ }^\circ$ 。

### 2.2 粉煤灰/煤矸石纤维 SEM 图分析

将增强改性前后的粉煤灰/煤矸石纤维制成测试样片后喷金,扫描电子显微镜(SEM)(S4800,日本 Hitachi)在加速电压为  $0.5\sim 30\text{ kV}$ , $0.1\text{ kV/步}$ ,放大倍率为  $\times 10\ 000$  的条件下观察粉煤灰/煤矸石纤维的表面形貌。

### 2.3 纤维增强改性效果评价

将纤维烘干至恒重,称取一定量的改性增强纤维于研钵中,研磨 80 次,过筛 60 次,称量过筛后剩余增强纤维的质量,计算其过筛率。

$$\text{过筛率} \% = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100 \%$$

式中: $M_1$ —过筛前纤维的干重; $M_2$ —过筛后剩余纤维的干重。

### 2.4 纸张性能测试

采用 DCP-MI T135A 电脑测控耐折度仪及 ZL-300A 纸与纸板抗张试验仪、DC-KY3000A 型电脑测控压缩试验仪,分别测定纸张的耐折度、抗张强度、环压强度。

## 3 结果与讨论

3.1 增强剂乳液的粒径分析

增强剂乳液粒径分析结果如图 1、表 1 所示。由图 1、表 1 可以看出,增强剂乳液粒径分布窄,平均粒径小,PDI 为 0.002,Z-Average (r. nm) 为 76.28,属于纳米级别。

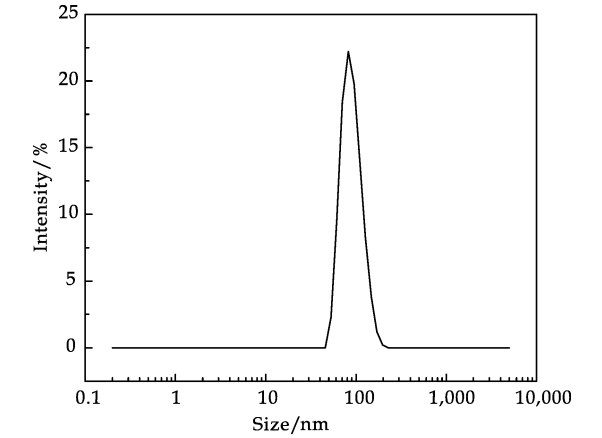


图 1 增强剂乳液粒径分布曲线图

表 1 增强剂乳液粒径分布

平均粒径 (r/nm)	峰值 1 (r/nm)	峰值 2 (r/nm)	峰值 3 (r/nm)	PDI
76.28	78.90	0	0	0.002

3.2 粉煤灰/煤矸石纤维 SEM 图分析

为了便于直观的观察增强剂在粉煤灰/煤矸石纤维表面的吸附情况,利用扫描电子显微镜对增强前后的粉煤灰/煤矸石纤维表面形貌进行观察,结果如图 2 所示。

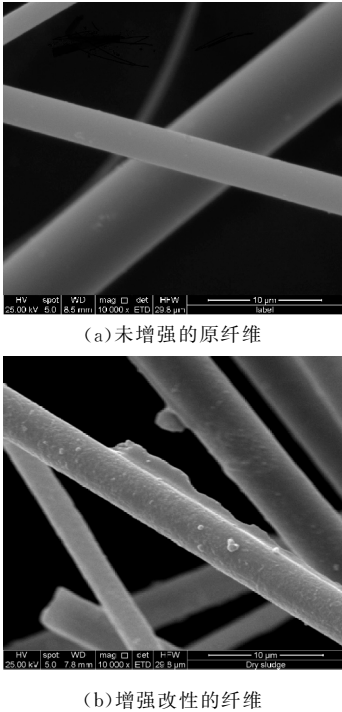


图 2 粉煤灰/煤矸石纤维的 SEM 图

由图 2 可以看出,未增强的原纤维(如图 2(a)所示)在电镜下成竖直的棒状结构,表面光滑;而增强改性的纤维(如图 2(b)所示)表面明显被增强剂所包覆。

因为淀粉对无机纤维有很强的吸附作用,增强剂通过淀粉对纤维的吸附作用被吸附在纤维表面,形成一层膜,将纤维包覆起来。

3.3 粉煤灰/煤矸石纤维增强改性效果评价及其对纸张性能影响

过筛法:由于无机纤维脆性大、刚性强,在研磨过程中很容易发生断裂,所以其过筛率比较高。而经增强改性后的纤维表面包覆一层韧性强的增强剂膜,使得纤维的韧性和强度都有所增加,因此在研磨过程中,过筛率会显著降低。

过筛率大小表征了淀粉改性乳液对纤维的增强程度。过筛率越大,表明纤维的改性效果越差,反之越好。

3.3.1 改性剂用量对纤维增强效果的影响

由表 2 可知,增强剂用量在 0%~25% 时,纤维的过筛率先降低后升高;纸张的抗张强度、抗撕裂强度、伸长率都先增加后降低。产生这种现象的原因是:随着增强剂用量的增加,越来越多的增强剂与粉煤灰/煤矸石纤维通过淀粉的粘结作用结合在一起,使得更多的增强剂包覆于粉煤灰/煤矸石纤维表面,从而提升了纤维的强度和韧性,使得纤维过筛率降低;纸张的抗张强度、抗撕裂强度、伸长率都增加。当增强剂用量达到 15% 时,纤维的过筛率最小、纸张的性能参数达到最优,之后随着增强剂用量的增加,纤维的过筛率增加、纸张的性能参数有所下降。这是由于粉煤灰/煤矸石纤维表面所包覆的增强剂达到了饱和,增强剂浓度的增大使得纤维之间彼此粘连在一起,纤维变粗、脆性增强。综上所述,增强剂的最佳用量为 15%。

表 2 改性剂用量对纤维增强效果的影响

改性剂 用量/%	纤维过 筛率/%	抗张强度 /(N·cm <sup>-1</sup> )	抗撕裂强度 /(kN·m <sup>-1</sup> )	伸长率 /%
0	51.25	12.56	0.08	0.86
5.0	36.20	22.55	0.21	1.03
10.0	23.29	24.75	0.35	1.24
15.0	20.33	28.40	0.41	1.30
20.0	29.56	26.43	0.33	1.25

3.3.2 改性温度对增强纤维效果的影响

由表 3 可知,改性温度从 50℃ 增加到 90℃ 时,纤维的过筛率依次降低,纸张的抗张强度、抗撕裂强度、伸长率依次都有所增加。这是因为随着增强改性温度的升高,分子之间的热运动加快,使更多的增强剂分子扩散在纤维表面,将纤维包覆。增

强改性温度过高时,水分挥发太快,增强剂溶液浓度不好控制.综合考虑,最佳的改性温度为 90 ℃.

表 3 改性温度对纤维增强效果的影响

改性温度/℃	纤维过筛率/%	抗张强度/(N·cm <sup>-1</sup> )	抗撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	伸长率/%
50	28.57	22.73	0.23	1.14
60	25.45	22.77	0.27	1.23
70	23.02	23.37	0.31	1.26
80	18.80	23.90	0.36	1.35
90	14.24	25.17	0.46	1.44

3.3.3 改性时间对增强纤维效果的影响

由表 4 可知,改性时间从 0.5 h 增加到 1.5 h 时,纤维的过筛率依次降低,纸张的抗张强度、抗撕裂强度、伸长率都有所增加.但改性时间从 1.5 h 增加到 2.5 h 时,纤维的过筛率、纸张的抗张强度、抗撕裂强度和伸长率基本不变.产生这种现象的原因在于,随着时间的加长,增强剂开始可以慢慢充分包覆于粉煤灰/煤矸石纤维表面,在改性时间达到 1.5 h 后,粉煤灰/煤矸石纤维表面所包覆的淀粉改性增强剂已基本达到饱和状态,因此纤维的过筛率、纸张的相关性能参数也不再有明显变化.因此,改性最佳时间为 1.5 h.

表 4 改性时间对增强纤维效果的影响

改性时间/h	纤维过筛率/%	抗张度/(N·cm <sup>-1</sup> )	抗撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	伸长率/%
0.5	24.32	20.88	0.24	1.17
1.0	21.37	21.97	0.27	1.23
1.5	15.45	25.03	0.33	1.44
2.0	15.66	25.38	0.31	1.43
2.5	15.53	25.45	0.30	1.43

4 结论

(1)由淀粉、苯乙烯、丙烯酸丁酯,通过接枝共聚合成的增强剂乳液 PDI 为 0.002,Z-Average(r.nm)为 76.28.增强剂乳液粒径分布窄,平均粒径小.

(2)粉煤灰/煤矸石纤维增强改性的最佳条件为:增强剂用量 15%,增强改性温度 90 ℃,增强改性时间 1.5 h.

(3)粉煤灰/煤矸石纤维通过增强改性后,纤维表面包覆了一层增强剂,对纤维有较明显的增强效

果.

参考文献

[1] 郭彦霞,张圆圆,程芳琴.煤矸石综合利用的产业化及其展望[J].化工学报,2014,65(7):2 443-2 453.

[2] 杨金玲,王连科,隋艳霞.粉煤灰纤维应用体会[J].黑龙江造纸,2008(1):27-28.

[3] 范玉敏.粉煤灰和粉煤灰纤维在造纸中的应用研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2012.

[4] 王楠,苏秀霞,郑小鹏,等.白泥纤维的表面改性及其对纸张性能的影响[J].纸和造纸,2014,33(2):28-30.

[5] 毋林林.粉煤灰充填材料的井下安全性研究[D].太原:太原理工大学,2015.

[6] 杜海顺,司传领,陈晓倩,等.粉煤灰纤维在造纸中的应用及研究进展[J].中国造纸,2015,34(8):57-61.

[7] 史振萍,孟俊煊.粉煤灰纤维的生产及应用[J].粉煤灰,2008(2):41-43.

[8] 周梅,朱涵,李志国.大掺量煤矸石-粉煤灰制备树脂混凝土研究[J].应用基础与工程科学学报,2008,16(3):349-356.

[9] 邓琨.固体废弃物综合利用技术的现状分析——对粉煤灰、煤矸石、尾矿、脱硫石膏和秸秆综合利用技术专业化的探析[J].中国资源综合利用,2011,29(1):33-42.

[10] 马迅.粉煤灰纤维改性及其造纸中纸张抗张强度增强的研究[D].上海:华东理工大学,2012.

[11] 李雪雷,陈均志,王帆,等.淀粉基阳离子苯丙无皂乳液的合成与性能研究[J].中国胶粘剂,2010,19(11):23-27.

[12] 刘兴训.淀粉及淀粉基材料的热降解性能研究[D].广州:华南理工大学,2011.

[13] 樊慧明,王硕,刘建安,等.苯丙微皂乳液表面施胶剂与淀粉复配使用效果的研究[J].造纸科学技术,2014,33(6):70-73.

[14] 张光华,李慧,朱军峰,等.阳离子聚丙烯酸酯乳液纸张增强剂的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2007,23(5):206-209.

[15] 燕冲,张心亚,黄洪,等.苯丙乳液最新研究进展[J].粘接,2007,28(5):45-48.

[16] 施建平,张宏伟,唐爱民,等.丙烯酸胺改性阳离子淀粉制备及对纸张增强作用研究[J].造纸科学与技术,2007,26(6):94-97.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0033-05

# 聚氨酯型不浸酸铬鞣助剂的 合成及应用性能

强西怀<sup>1</sup>, 刘爱珍<sup>2</sup>, 许伟<sup>1</sup>, 陈兴幸<sup>1</sup>, 李亚敏<sup>1</sup>

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

**摘要:**以异氰酸酯二异氰酸酯(IPDI), N-甲基二乙醇胺(MDEA)为原料合成聚氨酯预聚体, 再经脂肪醇聚氧乙烯醚(O-10)封端得到一种醇醚封端型阳离子聚氨酯助鞣剂. FT-IR 图谱证明了聚合及封端反应的发生. 将其应用于不浸酸铬鞣过程的中后期发现:当助鞣剂用量为 3% 时, 蓝湿革 Ts 达到最大值 114.1 ℃, 废液中铬含量低至 1.96 g/L; 经硫酸溶液和 NaCl 溶液处理过后蓝湿革 Ts 下降显著, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 处理之后蓝湿革 Ts 轻微上升; 与常规不浸酸铬鞣相比, 助鞣之后的蓝湿革内铬含量增加, 且分布均匀; 扫描电镜观察蓝湿革纤维分散程度与常规差异不大.

**关键词:**不浸酸铬鞣; 铬鞣助剂; 聚氨酯; 脂肪醇聚氧乙烯醚

**中图分类号:**TQ944      **文献标志码:**A

## Synthesis and application performance of polyurethane chrome tanning agent for cutting down pickling

QIANG Xi-huai<sup>1</sup>, LIU Ai-zhen<sup>2</sup>, XU Wei<sup>1</sup>, CHEN Xing-xing<sup>1</sup>, LI Ya-min<sup>1</sup>

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

**Abstract:** The polyurethane tanning agent was synthesized with 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl isocyanate (IPDI) and N-methyl diethanolamine (MDEA), and then blocked by aliphatic alcohol ether (O-10). Polymerization reaction and blocking reaction in this system were confirmed by the FT-IR test. When applied this polyurethane tanning agent into non-pickling chrome tanning of the middle and later process, the results showed that when the consumption of this polyurethane tanning agent was 3%, the Ts of wet-blue leather was up to the 114.1 ℃, chromium content in the waste liquid was low to 1.96 g/L. The Ts of wet-blue leather was decreased significantly after disposing by sulphuric acid and sodium chloride, but slightly increased after disposing by sodium carbonate. Compared with conventional non-pickling chrome tanning, chromium content in the wet-blue leather auxiliary tanned increased, and uniformly distributed, there was no obvious difference in the fiber dispersion degree of wet-blue leather observed by scanning electron microscope.

\* 收稿日期:2016-08-29  
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2012JM6013)  
作者简介:强西怀(1963—),男,陕西眉县人,教授,研究方向:精细化学品

**Key words:**cutting down pickling chrome tanning; chrome tanning agent; polyurethane; aliphatic alcohol ether

## 0 引言

不浸酸铬鞣指的是软化裸皮不用浸酸直接进行铬鞣的鞣制方法<sup>[1]</sup>.不浸酸铬鞣所使用的铬鞣剂不同于常规的 AB 铬粉,属于阴、中性铬络合物,软化裸皮由于表面的负电荷可以与不浸酸铬鞣剂兼容,在高 pH 下渗透,从皮内至皮外进行水解配聚,整个鞣制过程省去了浸酸过程,不仅免去了大量酸、盐的使用,而且缩短生产周期<sup>[2-8]</sup>.鞣制过程中铬的不完全利用是制革铬污染的主要原因,不仅存在铬资源浪费,同时带来了严重的环境污染<sup>[9]</sup>.2013 年底,环保部门发布了《制革及毛皮加工工业水污染排放标准》,限制现有企业车间或生产设施废水排放口的总铬排放限值为 1.5 mg/L,六价铬排放限值为 0.2 mg/L<sup>[10]</sup>.高标准的制革废水排放要求已经严重影响了众多企业的正常生产加工,清洁化生产势在必行<sup>[11,12]</sup>.

为了提高坯革的染色及加脂性能,阳离子型聚氨酯常被用于制革的复鞣<sup>[13]</sup>.本文拟采用异氰脲酮二异氰酸酯(IPDI)和 N-甲基二乙醇胺(MDEA)反应后,再经脂肪醇聚氧乙烯醚(O-10)封端,得到主链嵌入大量季铵盐结构的聚氨酯助鞣剂,将不同用量的助鞣剂应用于经阴离子铬粉(SF-1)鞣制的中后期,通过废液铬含量、皮内铬含量、耐不同介质程度等指标考察其助鞣效果.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

异氰脲酮二异氰酸酯(IPDI),分析纯,阿拉丁试剂;脂肪醇聚氧乙烯醚,O-10(O 系列表示 C16~C18 脂肪醇聚氧乙烯醚,数字 10 代表环氧乙烷

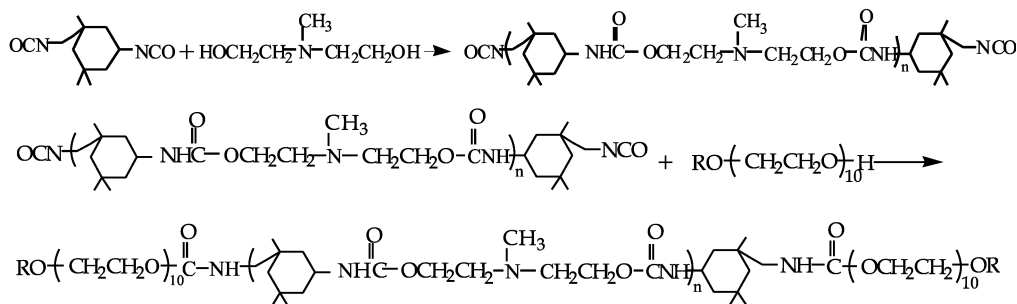
的加合数),工业级,江苏海安石油化工;N-甲基二乙醇胺(MDEA),分析纯,阿拉丁试剂;冰乙酸(HAc),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,阿拉丁试剂;丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司(使用前在 4A 分子筛中干燥 24 h);SF-1 不浸酸铬鞣剂(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量 20.1%),工业级,广东盛方化工有限公司.

### 1.2 实验仪器

GSD400-4 型不锈钢比色试验转鼓,中国无锡新达轻工机械有限公司;MSW-YD4 型数字式皮革收缩温度仪(精确至 0.1℃),陕西科技大学阳光电子研究所;FEI Q45 环境扫描电子显微镜,美国 FEI;ZHWY-110X30 型往复式恒温水浴摇床,常州诺基仪器有限公司;可见分光光度计(波长范围 180~860 nm),上海精密科技仪器有限公司.

### 1.3 阳离子型聚氨酯铬鞣助剂的合成

在氮气保护下向装有回流冷凝管、机械搅拌、温度计和氮气入口的 250 mL 四口烧瓶中加入 19.98 g IPDI 和 5.96 g MDEA,开启搅拌后,滴加有机锡催化剂(反应物总质量的 0.03%)并升温至 80℃,保温搅拌反应直到体系中—NCO 含量接近理论值;将反应温度降至 75℃后用脂肪醇聚氧乙烯醚(O-10)进行封端,在反应过程中加入适量的丙酮降低体系黏度以使反应温和进行,直至体系中的一NCO 反应完全,待体系冷却至室温后,在高速搅拌下(>2 000 r/min)将反应液加入含冰醋酸的去离子水中进行分散乳化 10~15 min,调节固含量至 30%并脱除丙酮,即可得到一种阳离子型聚氨酯铬鞣助剂分散液.具体合成线路如图 1 所示.



注:R 表示 C16~C18 脂肪醇聚氧乙烯醚中的烷基

图 1 铬鞣助剂的合成路线示意图

### 1.4 分析与检测

#### 1.4.1 异氰酸酯基含量测定

参考《聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测

定》(HG/T2409-1992)测定异氰酸酯基(—NCO)含量.

#### 1.4.2 FT-IR 测定

对样品进行 60 ℃ 真空干燥,溴化钾压片,采用 Nexus-870 型 FTIR 傅里叶转换红外光谱仪(美国 Nicolet 仪器公司)进行测试,测试的波数范围 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,采样点数为 32,分辨率为 2<sup>-1</sup>.

1.4.3 鞣制工艺

取绵羊酸皮一张,增重 100%作为以下化料的用量基准,按照常规工艺进行脱灰软化,再进行鞣制,具体鞣制工艺如表 1 所示.

表 1 鞣制工艺

工序	材料	用量 /%	温度 /℃	时间 /min	pH	备注
鞣制	水	100	35			
	SF-1	6		120		
	铬鞣助剂	X <sup>a</sup>		120	3.9	
	+热水	100	40	120		收集废液

注:其中 a 的取值为 1%、2%、3%、4%、5%.

1.4.4 铬鞣废液中铬含量及蓝湿革 Ts 的测定

结合参考文献[14],利用铬酸钠比色法测定废液中铬含量;利用 MSW-YD4 型收缩温度测定仪测定蓝湿革的收缩温度.

1.4.5 蓝湿革中铬含量及其分布测定

将蓝湿革平均切成 3 层(粒面层、中间层、肉面层),结合参考文献[15]测定坯革中的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量,以此评价蓝湿革中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分布情况.

1.4.6 蓝湿革耐酸、碱、盐和水介质稳定性

将鞣后的革分割为 10 mm×30 mm 的样块,分别放入各盛有 100 mL 蒸馏水、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液(pH2.5)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液(pH9.5)、NaCl 溶液(10%)的锥形瓶中,在 ZHWY-110X30 型往复式恒温水浴摇床振荡 10 h 后测定坯革样块的 Ts.

1.4.7 将鞣制之后的坯革放置 24 h 之后,在对称位置进行取样

将试样冷冻干燥,对纵切面进行切片、喷金处理,采用 FEI Q45 型环境扫描电子显微镜观察蓝皮的纵切面的纤维分散状态.

1.4.8 成革物理机械性能测定

按照常规工艺对蓝湿革进行中和、复鞣、加脂.将加脂之后的皮挂晾干燥,沿着背脊线进行取样,按照 QB/2710-2005 和 QB/2711-2005 分别测定成革的抗张强度,断裂伸长率,撕裂强度.

2 结果与讨论

2.1 铬鞣助剂的红外光谱分析

实验原料及产物的 FTIR 对比谱图如图 2 所示.由图 2 可知,1 724  $\text{cm}^{-1}$  处为氨基甲酸酯键中 C=O 伸缩振动吸收峰;IPDI 在 2 273  $\text{cm}^{-1}$  处的 -N=C=O 基团的振动吸收峰以及 MDEA 在 3 450~3 590  $\text{cm}^{-1}$  处 O-H 基团的伸缩振动峰在

铬鞣助剂谱图中均消失,说明 -N=C=O 基团和 O-H 基团反应完全;3 569  $\text{cm}^{-1}$  是铬鞣助剂中 N-H 伸缩振动吸收峰,2 800~3 000  $\text{cm}^{-1}$  是铬鞣助剂和 IPDI 中 -CH<sub>3</sub> 和 -CH<sub>2</sub>- 的对称与不对称伸缩振动,1 097~1 382  $\text{cm}^{-1}$  处是烷基 -CH<sub>2</sub> 的弯曲振动峰,铬鞣助剂在 650  $\text{cm}^{-1}$  处出现长烷基(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(n>4)的摇摆振动峰.由此说明合成的目标产物与预期设计的结构一致.

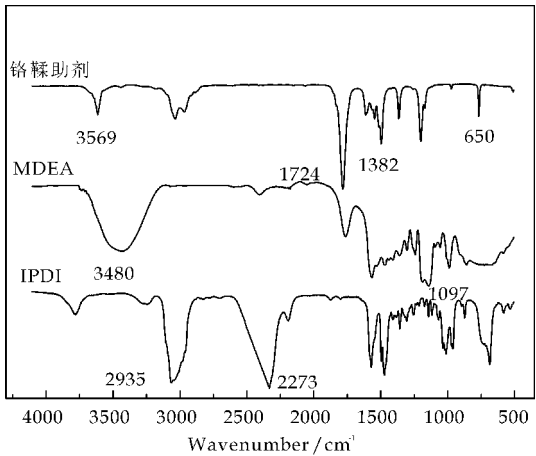
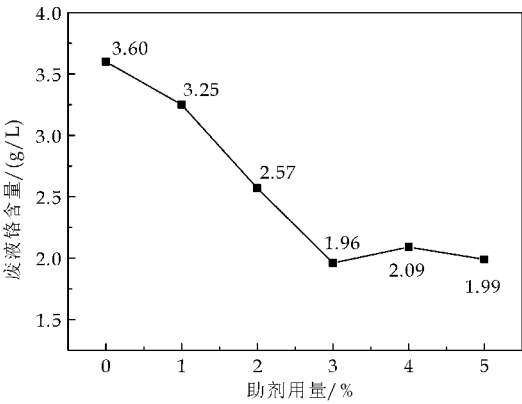


图 2 铬鞣助剂的红外光谱图

2.2 助剂用量对废液中铬含量的影响

在不浸酸铬鞣过程中,分别控制助剂用量为 0%、1%、2%、3%、4%、5%,废液中铬含量的变化规律如图 3 所示.从图 3 可以明显看出:随着助剂用量的增加,废液中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量先降低后趋于平稳.与未加助剂的鞣制废液铬含量相比(3.6 g/L),当添加 1% 的铬鞣助剂,铬鞣废液的铬含量为 3.25 g/L,降低率为 9.72%,当加入量为 3% 时,铬鞣废液中的铬含量降低至 1.96 g/L,降低率为 45.56%,继续增加助剂用量时废液铬含量变化不大.

SF-1 铬粉鞣剂属于阴、中性铬络合物,在 pH7.5 的环境中渗透,鞣制后期 pH 大概为 4 左右.当鞣制时间持续到 2 h 时,整个鞣制过程已处于中后期,此时 SF-1 中绝大多数铬核已转变为阳、中性结构,仅有少部分阴、中性络合物的存在,此时将助剂加入鞣制溶液中,由于鞣剂已经大量渗透入皮内,溶液中游离的铬鞣剂量较少,且鞣制溶液的 pH 也达到 4 左右,此时阳离子聚氨酯助鞣剂可以很好地溶于鞣制溶液,不会出现絮凝、沉淀等现象.将助剂加入铬鞣溶液中,助剂通过渗透作用进入皮内,然后与皮内还未完全转变为阳铬络合物的铬核进行电价结合,同时助剂含有季铵盐结构,丰富的阳电性基团会与皮内较多阴电性结构的铬粉进行结合,起到固铬的作用.



注:助剂用量是基于酸皮增重 100%的用量基准

图 3 铬鞣助剂用量对铬鞣废液中铬含量的影响

2.3 蓝湿革中铬含量分布变化

以 3% 用量的聚氨酯助鞣剂为例,铬鞣坯革中铬含量及其分布情况如图 4 所示.由图 4 可知:与常规不浸酸铬鞣相比,添加 3% 助鞣剂的蓝湿革样块各层中铬含量均提高.一方面是由于带有阳电荷的聚氨酯链段会与带有阴电荷的铬鞣剂进行电价结合;另一方面,该聚氨酯利用含有十个环氧乙烷结构的脂肪醇聚氧乙烯醚对聚氨酯预聚体进行了封端,使得聚氨酯分子链的两端都存在着一一定数量的环氧乙烷结构,分子链末端的环氧乙烷结构会与皮胶原内部的氨基、羧基、酰胺键等形成氢键,丰富的氢键使得铬的迁移变得困难,从而起到固铬的作用.

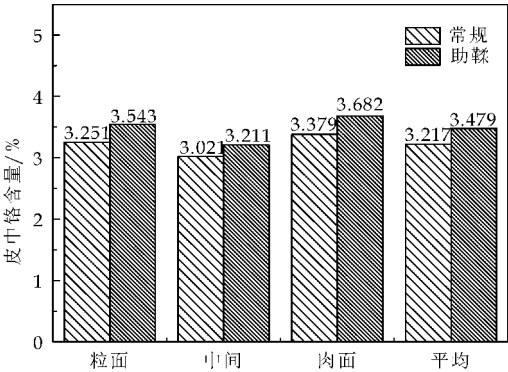


图 4 蓝湿革中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  含量及其分布

2.4 助剂用量对蓝湿革  $T_s$  影响

图 5 所反应的是助剂用量对 SF-1 鞣制蓝湿革  $T_s$  的影响.由图 5 可以看出:当助剂用量小于 3% 时,蓝湿革  $T_s$  逐渐升高;当助剂用量大于 3% 时,蓝湿革  $T_s$  稳定于 114 °C 左右.与不加助剂相比,铬鞣助剂可以使得蓝湿革  $T_s$  上升至 114.7 °C,上升率高达 12.56%.这一方面是因为聚合物链中季铵盐结构与阴铬络合物形成电价键作用,从而形成助剂-阴离子铬鞣剂-胶原之间的多点交联结合作

用.另一方面,聚氨酯链段中大量的环氧乙烷结构单元与胶原肽键、聚氨酯的氨基甲酸酯键等之间形成多点氢键结合,对皮胶原的湿热稳定性有积极作用.

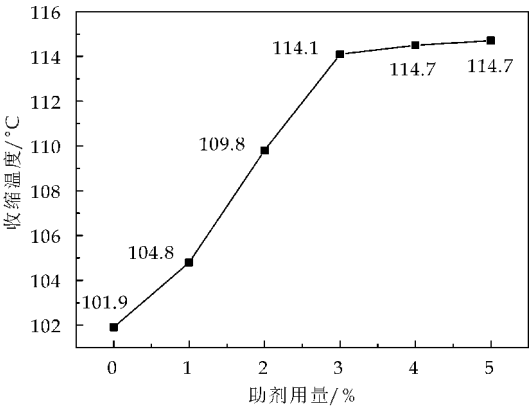


图 5 铬鞣助剂用量对蓝湿革收缩温度的影响

2.5 蓝湿革经不同介质处理后  $T_s$  的变化

经不同介质处理后蓝湿革  $T_s$  的变化情况如表 2 所示.由表 2 可知,不同介质对蓝湿革处理后  $T_s$  变化情况存在差异.与未经处理的蓝湿革相比,经过蒸馏水处理后  $T_s$  变化不大.其中用 NaCl 溶液和硫酸溶液处理后,  $T_s$  呈下降趋势,这主要是因为 SF-1 是经过有机酸重度蒙圈后的产物,外显电荷为阴、中性,NaCl 对有机酸根与铬核之间的配位键具有一定的破坏作用,另外大分子链中季铵盐与阴铬络合物形成的离子键也会被一定程度的破坏;SF-1 鞣制结束后蓝湿革中铬鞣剂的存在状态已大部分转化为阳铬络合物,经硫酸溶液处理后,使得铬核的水解过程被抑制,铬鞣剂分子变小,一些单点结合的铬鞣剂容易从皮内洗脱出来,部分多点结合被破坏,交联程度降低,从而表现为  $T_s$  显著降低.

表 2 蓝湿革经不同介质处理后  $T_s$  的变化(°C)

助剂用量 /%	介质				
	不处理	蒸馏水	NaCl 溶液	硫酸溶液	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液
0	101.9	103.2	94.2	79.4	119.8
1	103.1	102.7	96.5	71.5	106.5
2	105.2	105.9	96.8	72.2	108.6
3	106.9	108.7	96.3	73.1	112.8
4	109.8	106.9	98.7	73.8	114.1
5	112.1	110.8	99.9	74.3	115.2

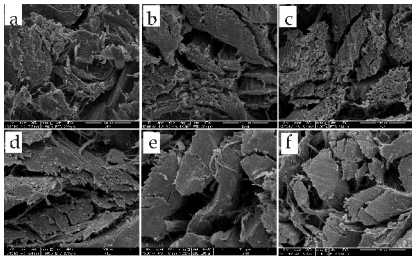
经  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液处理过后,蓝湿革  $T_s$  存在一定程度的升高,这主要是因为在高 pH 条件下,助剂中季铵盐的离子性被封闭,有利于其在皮内进行堆积,有利于固铬作用.另外,蓝湿革处于 pH 较高的环境中会促使皮内游离或者结合不牢的小分子络合物水解配聚,皮块表面交联程度会剧烈增加,  $T_s$  会在一定程度增加,但这种高 pH 的鞣制环境



在鞣革过程中是不可取的,会造成蓝湿革粗面、生心等缺陷。

2.6 蓝湿革纤维分散状态

经不同用量助鞣剂处理过后的蓝湿革断面纤维分散如图 6 所示。由图 6 可以看出:与不加助鞣剂的蓝湿革相比,不同用量的蓝湿革断面纤维分散状态类似。这主要与不浸酸铬鞣剂的鞣制特点有关系。不浸酸铬鞣剂属于阴、中性铬粉鞣剂,在高 pH 下进行渗透,结合顺序为从皮内至皮外,很好地避免了铬粉鞣剂渗透不均匀,粗面等缺陷。鞣制 2 h 时,鞣剂大致已渗透至皮块内部,且大多数阴中性铬粉鞣剂已水解成阳中性,加入助剂之后,助剂渗透到皮内与仍未转变为阳中性铬粉鞣剂进行电价结合,起到固铬的作用。



(a)0 (b)1% (c)2% (d)3% (e)4% (f)5%  
图 6 助鞣剂用量对蓝湿革纵切面纤维分散状态的影响

2.7 成革物理力学性能

不同用量的聚氨酯铬鞣助剂的相应成革的物理力学性能如表 3 所示。由表 3 可知:与常规不浸酸铬鞣制成革相比,经聚氨酯铬鞣助剂处理后的抗张强度和撕裂强度明显提高。其一是由于阳离子型聚氨酯铬鞣助剂能有效提高蓝湿革中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的含量,并能增强铬络合物与皮胶原的结合程度;其二是由于聚氨酯铬鞣助剂分子链的末端是以脂肪醇聚氧乙烯醚作为软段,脂肪醇聚氧乙烯醚中的环氧乙烷结构在皮胶原之间形成多点氢键,起到固铬作用,尤其是对于单点结合或者结合不牢固的铬起到固定作用。

表 3 成革物理机械性能

助剂用量/%	抗张强度 /MPa	撕裂强度 /(N·mm <sup>-1</sup> )	断裂伸长率 /%
0	26.5	88.6	72.5
1	30.2	96.5	68.9
2	36.5	103.2	67.3
3	37.6	107.5	58.9
4	40.5	124.5	50.6
5	45.7	122.3	45.6

3 结论

(1)以异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、N-甲基二

乙醇胺(MDEA)等为主要原料合成了主链中含有大量季铵盐结构及环氧乙烷链段的聚合物。该聚合物可用于不浸酸铬鞣过程中,起到高吸收铬鞣助剂的作用。

(2)不同用量的铬鞣助剂对不浸酸铬鞣蓝湿革 Ts 影响较大,当其用量为 3% 时,蓝湿革 Ts 达到最大,为 114.1℃。铬鞣废液中铬含量最低(1.96 g/L),皮内铬含量升高,且分布均匀,扫描电镜观察纵截面纤维分散状态与常规不浸酸铬鞣差别不大。

(3)不同介质处理鞣后蓝湿革发现,用硫酸及 NaCl 对蓝湿革处理后 Ts 降低显著,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 处理后上升,蒸馏水无影响。

参考文献

[1] 陈武勇,李国英.鞣制化学[M].北京:中国轻工业出版社,2011:91-93.

[2] 廖隆理.制革化学与工艺学[M].北京:科学出版社,2005:265-266.

[3] Zhang C, Lin J, Jia X, et al. A salt-free and chromium discharge minimizing tanning technology: The novel cleaner integrated chrome tanning process[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 1 055-1 063.

[4] 石 碧,王学川.皮革清洁生产技术与原理[M].北京:化学工业出版社,2010:93-96.

[5] 王应红.不浸酸铬鞣机理及其相关问题研究[D].成都:四川大学,2005.

[6] 陈占光,陈武勇.不浸酸铬鞣剂的研制及性能表征[J].中国皮革,2001,30(23):6-10.

[7] 陈占光,陈武勇.不浸酸铬鞣机理的探讨[J].中国皮革,2002,31(11):19-22.

[8] 陈武勇,叶述文,陈占光,等.不浸酸铬鞣剂 C-2000 的应用研究[J].皮革化工,2000(6):5-10,19.

[9] 徐佳丽,邹明师,吴求生,等.一种山羊白湿革的少铬鞣制技术的研究[J].皮革科学与工程,2016,26(1):38-42,49.

[10] 陈占光,张正洁.《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》解读[J].中国皮革,2014,43(9):38-42.

[11] Chowdhury M, Mostafa G, Biswas T K, et al. Characterization of the effluents from leather processing industries [J]. Environmental Process, 2015, 2(1):173-187.

[12] 刘鹏杰,邵立军.环保成本,制革企业难以承受之重[J].中国皮革,2010,39(23):47-54.

[13] 孙红杰,章于川,沈金平,等.聚氨酯树脂鞣剂及其与皮胶原作用机理的研究进展[J].宿州学院学报,2005,20(6):98-100.

[14] 俞从正,王坤余.皮革生产过程分析[M].北京:中国轻工业出版社,2006:157-159.

[15] 俞从正,丁绍兰,孙根行.皮革分析检测技术[M].北京:化学工业出版社,2006.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0038-04

## 几种磺酸抑制酸皮膨胀性能研究

陈兴幸, 张 辉, 强西怀, 许 伟, 王亚辉, 同晨博

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**利用 5-磺基水杨酸、对甲基苯磺酸、牛磺酸、十二烷基磺酸、氨基磺酸、苯胺-2,5-双磺酸分别单独用作少盐浸酸助剂. 研究发现:在磺酸用量为灰皮重 3% 的情况下,5-磺基水杨酸与苯胺-2,5-双磺酸的抑制膨胀性能较为显著,膨胀度分别为 3.1% 和 6.5%;当 5-磺基水杨酸与苯胺-2,5-双磺酸用量为 3.5% 左右时,皮块膨胀均可以被完全抑制. 当 2% 苯胺-2,5-双磺酸与 2.5% 合成鞣剂复配用于浸酸,发现皮块不膨胀. 与常规浸酸铬鞣相比,单纯利用 3.5% 苯胺-2,5-双磺酸或 2% 苯胺-2,5-双磺酸与 2.5% 合成鞣剂复配进行浸酸鞣制完全免去了食盐的使用,蓝湿革断面纤维分散状态及成革力学性能变化不大.

**关键词:**浸酸; 无盐浸酸; 清洁化铬鞣; 铬鞣; 酸膨胀

**中图分类号:**TS52

**文献标志码:**A

## Study on restraining pickling pelts swelling used by several sulfoacid

CHEN Xing-xing, ZHANG Hui, QIANG Xi-huai, XU Wei,  
WANG Ya-hui, TONG Chen-bo

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

**Abstract:** 5-sulfosalicylic acid, methyl benzene sulfonic acid, taurine, dodecyl sulfonic acid, amino sulfonic acid, aniline-2,5-double sulfonic acid were used as low-salt pickling agent respectively. Results showed that: restraining swelling performance of 5-sulfosalicylic acid and aniline-2,5-double sulfonic acid is significant on the dosage of sulfonic acid is 3% based on limed weight and the swelling degree were 3.1% and 6.5%, respectively; swelling of pickling pelts can be completely restrained on the both dosage of 5-sulfosalicylic acid and aniline-2,5-double sulfonic acid is 3.5. When 2% aniline-2,5-double sulfonic acid was compound with 2.5% synthetic tanning agent used for pickling process, the pelts was not swelling. Compared with the conventional pickle-chrome tanning, only 3.5% aniline-2,5-double sulfonic acid or 2% aniline-2,5-double sulfonic acid compound with 2.5% synthetic tanning agent were used to pickling tanning process, this process completely removes the use of salt, fiber dispersion state of wet-blue leather cross-section and mechanical properties of had little changed.

**Key words:** pickling; pickling without salt; cleaner chrome tanning; tanning; acid swelling

\* 收稿日期:2016-09-19

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2012JM6013)

作者简介:陈兴幸(1992—),男,陕西咸阳人,在读硕士研究生,研究方向:轻化工助剂

0 引言

近年来,随着环境保护要求越来越严格,制革行业承受着史无前例的负担<sup>[1]</sup>.制革厂污水难处理,废水中氯离子、BOD、COD 等不能达标的企业面临着环保机构的制约,发展难以为继<sup>[2]</sup>.为了防止软化裸皮在浸酸过程中的过度膨胀,6%~8%的 NaCl 常被用于抑制酸皮的膨胀,大量食盐的使用无疑使得废水中 Cl<sup>-</sup> 含量显著增加<sup>[3,4]</sup>.虽然国内外已有相关处理废水中 Cl<sup>-</sup> 的方法<sup>[5-12]</sup>,但是并没有从根本上解决浸酸用盐的问题.

在低 pH 条件下,胶原氨基带正电荷,带正电荷的氨基相互排斥导致皮块充水膨胀,过度的膨胀会导致皮质受损,进而影响成革物理性能<sup>[13]</sup>.本文拟先采用 6 种不同的小分子磺酸进行浸酸,经过优化之后,再考察其与酚醛合成鞣剂复配辅助浸酸,通过皮块浸酸前后增重率评价其抑制酸皮膨胀效果,从而实现少/无盐浸酸.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

绵羊酸皮,陕西礼泉顺吉皮业有限公司;黄牛灰皮,四川成都;5-磺基水杨酸,AR,上海山浦化工有限公司;对甲基苯磺酸,广州市江顺化工科技有限公司;牛磺酸,AR,阿拉丁公司;十二烷基磺酸,工业级,济南鑫旺化工有限公司;氨基磺酸,吴江市今日化工有限公司;苯胺-2,5-双磺酸,浙江省邦化集团;酚醛合成鞣剂,陕西科技大学轻化工助剂研究室自制.

1.2 实验仪器

GSD400-4 型不锈钢比色试验转鼓,中国无锡新达轻工机械有限公司;MSW-YD4 型数字式皮革收缩温度仪(精确至 0.1 ℃),陕西科技大学阳光电子研究所;FEI Q45 型环境扫描电子显微镜,美国 FEI;722N 型可见分光光度计(波长范围 180~860 nm),上海精密科技仪器有限公司;TDL-40B 型低速台式离心机,上海安亭科学仪器厂.

1.3 小分子磺酸抑制酸皮膨胀性能

分别采用磺基水杨酸、对甲基磺酸、牛磺酸、十二烷基磺酸、氨基磺酸、苯胺-2,5-双磺酸 6 种小分子磺酸进行辅助浸酸.具体浸酸过程为:沿黄牛灰皮背脊对称部位剪取 10 cm×10 cm 的皮块 6 块,随机进行编号,然后对所有的皮块统一进行常规的脱灰,软化,水洗.将皮块利用 TDL-40B 型低速离

心机在 1 500 r/min 离心去除浮水 5 min,并称重记为 *a*.控制浸酸条件为:液比 100%,磺酸 3%,并用 0.1 mol/L 的硫酸溶液调节体系 pH 至 2.5,在 ZHWY-110X30 往复式恒温水浴摇床中振荡 4 h,温度 25 ℃,振荡速率为 150 r/min.振荡结束后将皮块再次去除浮水后称重记为 *b*.膨胀度用浸酸处理前后皮块的增重率来表征.

增重率 =  $\frac{b-a}{a} \times 100\%$

其中:*b*—浸酸后皮样的质量,g;*a*—浸酸前皮样的质量,g;

1.4 磺酸用量的优化

对 1.3 所优化后的磺酸进行用量的优化.控制磺酸用量分别为 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%.按照 1.3 方法考察其抑制酸皮膨胀性能.

1.5 磺酸复配合成鞣剂抑制膨胀性能

在 1.3 和 1.4 优化的基础上,控制合成鞣剂用量为 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%,按照 1.3 方法考察其综合抑制酸皮膨胀性能.

1.6 鞣制实验

取绵羊酸皮一张,沿着背脊线平均分割四块,分别标记称重,经去酸、水洗后,用于以下鞣制实验,鞣制过程中化料用量均以酸皮增重 100%计.具体鞣制参数如表 1 所示.

表 1 不同浸酸鞣制过程材料用量参数

化料	A(磺酸) /%	B(磺酸+合成鞣剂) /%	C(常规) /%
水	100	100	100
硫酸	—	—	0.5
甲酸	0.5	0.5	1
磺酸	<i>a</i>	<i>b</i>	—
合成鞣剂	—	<i>c</i>	—
NaCl	—	—	6
AB 铬粉	6	6	6

注:*a*、*b*、*c* 的值根据优化实验得到.

1.7 扫描电镜观察

对鞣制之后的蓝湿革进行冷冻干燥,纵切面切片、喷金处理,采用 FEI Q45 型扫描电子显微镜观察革样纵切面的纤维分散状态.

1.8 废液离子含量及成革物理力学性能测定

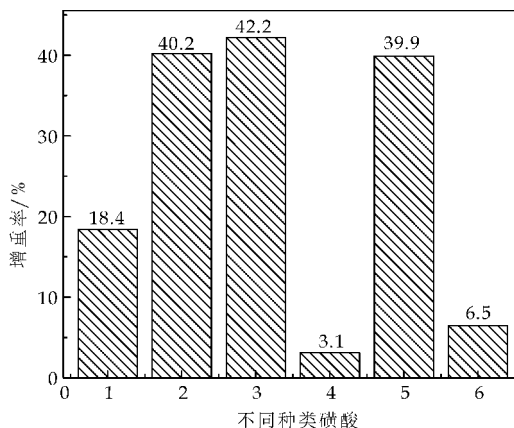
采用国标法测定废液中 Cl<sup>-</sup> 含量<sup>[14]</sup>;采用铬酸钠比色法测定废液中铬含量<sup>[15]</sup>;利用 MSW-YD4 型收缩温度测定仪测定皮样的 *T<sub>s</sub>*,将鞣制之后的蓝湿革统一进行常规的复鞣、中和、染色、加脂.将加脂之后的皮干燥后测定成革的物理力学性

能.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同小分子磺酸抑制酸皮膨胀性能

十二烷基磺酸、对甲基苯磺酸、氨基磺酸等 6 种磺酸抑制膨胀性能见图 1. 由图 1 可知:当磺酸用量为 3%时,5-磺基水杨酸与苯胺-2,5-双磺酸抑制酸皮膨胀的能力最为显著,膨胀度分别为 3.1%和 6.5%.5-磺基水杨酸可以显著地抑制酸膨胀能力主要得益于其结构中存在一个磺酸根和两个弱酸根(酚羟基和羧基),磺酸根可以与胶原氨基在低 pH 条件下进行电价结合,屏蔽胶原氨基的部分正电荷,起到一定程度的抑制膨胀作用,同时两个弱酸根具有非膨胀性,也能弱化膨胀.苯胺-2,5-双磺酸由于自身结构中两个磺酸的存在,对被质子化后的氨基封闭作用较强,所以其抑制酸膨胀的能力也较为显著.



1~6 分别指代十二烷基磺酸、对甲基苯磺酸、氨基磺酸、5-磺基水杨酸、牛磺酸、苯胺-2,5-双磺酸

图 1 不同种类磺酸抑制膨胀性能

### 2.2 磺酸用量的优化

分别对 5-磺基水杨酸和苯胺-2,5-双磺酸的用量细化后浸酸发现(见图 2 及图 3):当磺基水杨酸用量 $<2\%$ 时,皮块膨胀明显,尤其是当磺基水杨酸用量为 0.5%时,膨胀度最大为 52.3%,当磺基水杨酸用量 $>2\%$ 时,膨胀度快速下降,当磺基水杨酸用量为 3.5%左右处恰好不膨胀,用量 $>3.5\%$ 时,皮块处于脱水状态.这主要是因为:当磺基水杨酸用量较低时,体系中磺酸基数目太少,磺基水杨酸主要起到酸的作用,对胶原氨基的封闭作用较弱,而当用量增加至 2%时抑制作用逐渐显著.与磺基水杨酸抑制膨胀趋势不同的是,当苯胺-2,5-双磺酸用量 $<2\%$ ,膨胀度降低的较为迅速,当其用量 $>2\%$ 时,抑制程度逐渐缓慢,当用量为 3.5%左右时

皮块也恰好不膨胀,当用量 $>3.5\%$ ,皮块处于脱水状态.综上,与磺基水杨酸的膨胀规律相比,苯胺-2,5-双磺酸抑制酸皮膨胀的效果更佳.

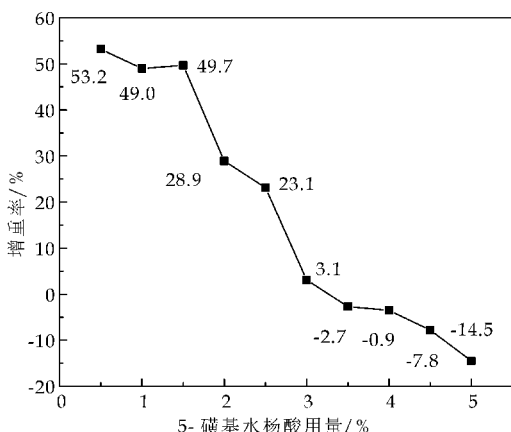


图 2 磺基水杨酸用量对膨胀率的影响

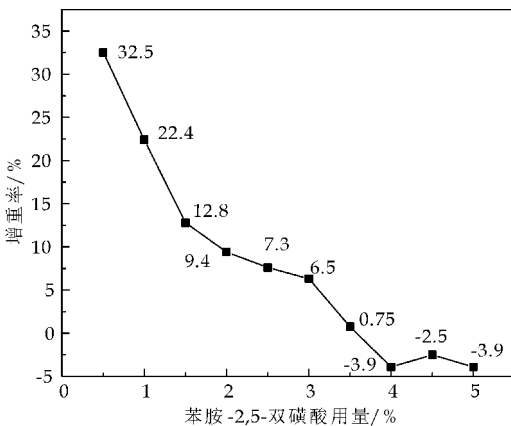


图 3 苯胺-2,5-双磺酸用量对膨胀率的影响

### 2.3 合成鞣剂用量的优化

在苯胺-2,5-双磺酸用量为 2%基础上,复配不同用量的合成鞣剂进行辅助浸酸,皮块膨胀度变化趋势见图 4. 由图 4 可以明显看出,随着合成鞣剂用量的增加,皮块增重率随之下降.这主要是因为,合成鞣剂中酚羟基与皮块中氨基、羧基等基团可以形成氢键,对相邻胶原纤维的相对运动可以起到约束作用,在一定程度上可以抑制皮块膨胀.

### 2.4 扫描电镜观察

分别利用 3.5%苯胺-2,5-双磺酸(a)、2%苯胺-2,5-双磺酸复配 2.5%合成鞣剂浸酸铬鞣(b)与常规浸酸铬鞣(c)进行对比.在放大倍数为 5 000 倍的镜头下,铬鞣后蓝湿革断面胶原纤维分散状态见图 5. 由图 5 可看出:三种浸酸铬鞣过程对蓝湿革纵切面纤维分散状态差异不大,分散程度类似.所以,图 5(a)、(b)所显示的两种无盐浸酸铬鞣对蓝湿革纤维分散影响不大.



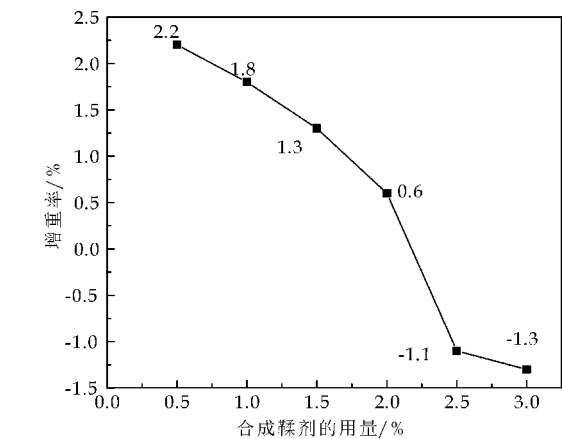
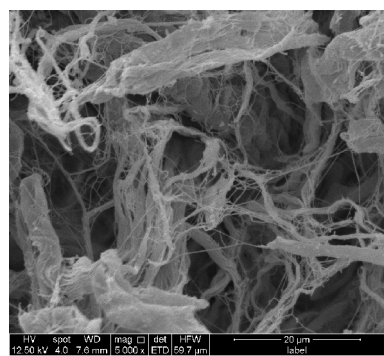
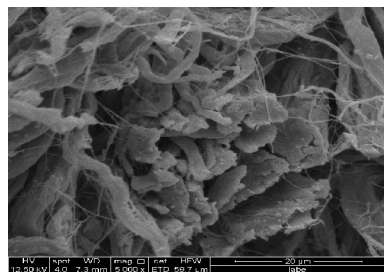


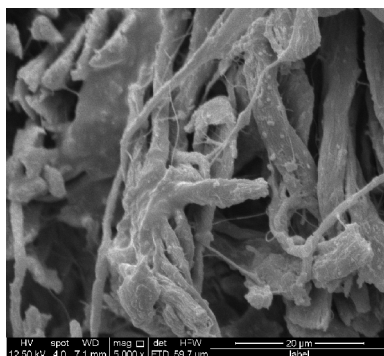
图 4 合成鞣剂用量对膨胀率的影响



(a)3.5%苯胺-2,5-双磺酸浸酸



(b)2%苯胺-2,5-双磺酸复配 2.5%合成鞣剂浸酸



(c)常规浸酸

图 5 不同浸酸铬鞣蓝湿革断面纤维分散状态

2.5 废液离子含量及成革物理力学性能

废液离子含量及成革物理力学性能如表 2 所示。由表 2 可知,与常规浸酸铬鞣相比,分别按两种

无盐浸酸铬鞣工艺鞣制后废液中铬含量均低于常规铬鞣且废液中不含  $\text{Cl}^-$ ,蓝湿革 Ts 与成革物理力学性能相当。在常规浸酸铬鞣过程中,为了防止酸膨胀,使用了 6% NaCl,中性盐会对铬盐的内部结构造成一定影响,促使铬盐向不带电或阴铬配合物状态转化,铬盐与皮胶原的结合效率降低。无盐浸酸铬鞣工艺彻底免去了 NaCl 的使用,防止了食盐对铬鞣效果的影响,所以和常规浸酸鞣制相比铬吸收率会有一定程度提高。

表 2 废液离子含量及成革物理力学性能

工艺方法	废液中 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量 / ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	废液中 $\text{Cl}^-$ 含量 / ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Ts / $^{\circ}\text{C}$	抗张强度 /MPa	断裂伸长率 /%	撕裂强度 / ( $\text{N/mm}$ )
a (1)	1.926	0	108.3	26.5	48.6	86.1
b (1)	2.014	0	107.9	27.8	50.2	87.5
c (1)	3.945	352.06	102.8	25.9	45.2	89.1

注:(1)表示分别利用 3.5%苯胺-2,5-双磺酸(a)、2%苯胺-2,5-双磺酸复配 2.5%合成鞣剂无盐浸酸铬鞣(b)、常规浸酸铬鞣(c)

3 结论

(1)利用灰皮重 3%的 5-磺基水杨酸、对甲基苯磺酸、牛磺酸、十二烷基磺酸、氨基磺酸、苯胺-2,5-双磺酸分别用于辅助浸酸,5-磺基水杨酸与苯胺-2,5-双磺酸抑制膨胀能力较为显著,膨胀度分别为 3.1%和 6.5%。

(2)当 5-磺基水杨酸与苯胺-2,5-双磺酸用量为 3.5%左右时,皮块膨胀均可以被完全抑制。当 2%苯胺-2,5-双磺酸与 2.5%合成鞣剂复配用于浸酸,皮块不膨胀。

(3)与常规浸酸铬鞣相比,单纯利用 3.5%苯胺-2,5-双磺酸或 2%苯胺-2,5-双磺酸与 2.5%合成鞣剂复配进行浸酸的鞣制过程完全免去了食盐的使用,蓝湿革断面纤维分散状态及成革力学性能变化不大。

参考文献

[1] 刘鹏杰,邵立军. 环保成本,制革企业难以承受之重[J]. 中国皮革,2010,39(23):47-54.  
[2] 闫 哲,薛 丹,崔海妹,等. 制革工艺废水的产生过程[J]. 西部皮革,2016,38(2):2,5.  
[3] 廖隆理. 制革化学与工艺学[M]. 北京:科学出版社,2005:265-266.  
[4] 王瑞瑞. 胶原的膨胀机理及清洁化应用[J]. 西部皮革,2013,35(2):20-23.  
[5] Religa P, Kowalik A, Gierycz P. Application of nanofiltration for chromium concentration in the tannery wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,186(1):288-292.

(下转第 58 页)

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0042-05

# 镁铝尖晶石催化剂载体的制备及表征

张超武, 张利娜, 张楠, 王夏云, 王芬

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以偏铝酸钠和氢氧化镁为原料,采用共沉淀-水热法合成镁铝尖晶石载体.利用 XRD、SEM、TG-DSC 和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等测试手段对样品的结构和性能进行了表征,并研究了水热时间、烧结温度等条件对镁铝尖晶石载体的结构和性能影响.所得结果表明,水热反应后得到的前驱物主要是镁铝羟基化合物,水热时间 24 h 能够形成镁铝尖晶石良好的片状骨架结构.在实验范围内镁铝尖晶石有良好的介孔结构,600 ℃ 烧结就得到了完整晶态骨架结构,随着温度的提高,样品的 XRD 衍射峰强度不断增加,骨架结构更完整,温度高于 900 ℃,镁铝尖晶石骨架结构塌陷,因此镁铝尖晶石催化剂载体的最佳烧结温度为 800 ℃.

**关键词:**镁铝尖晶石; 催化剂载体; 水热法

**中图分类号:**O64      **文献标志码:**A

## Preparation and characterization of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel as catalyst support

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

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

**Abstract:** The magnesium aluminate spinel catalyst carrier were synthesized by a coprecipitation and hydrothermal method, using sodium aluminate and magnesium hydroxide as the raw materials. The samples were characterized by XRD, SEM, TG-DSC, and N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms to study the effect of hydrothermal and sintering temperatures on the structures and properties of magnesium aluminate spinel. The results showed that the precursor is mainly magnesium aluminum hydroxyl compounds after coprecipitation and hydrothermal procedures. The good flake skeletal structure is formed by hydrothermal time of 24 h. The final magnesium aluminate spinel has well-crystalline mesoporous structure. Within experimental range, the promoted crystalline skeleton structure was formed at 600 ℃. And with the increment of calcination temperature, the XRD diffraction peak intensity of samples increased gradually and the flake skeletal structure was improved. When the sintering temperature was above 900 ℃, the skeleton structure of magnesium aluminate spinel collapses. So the best sintering temperature is 800 ℃ for magnesium aluminate spinel catalyst carrier.

**Key words:** magnesium aluminate spinel; catalyst support; hydrothermal method

\* 收稿日期:2016-07-29  
基金项目:国家自然科学基金项目(51171096); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6233)  
作者简介:张超武(1958—),男,陕西兴平人,教授,博士,研究方向:功能材料、环境材料

## 0 引言

随着全球能源危机的加剧和全球变暖的日益严峻,环境问题越来越受到关注<sup>[1]</sup>. 甲烷二氧化碳重整反应制取合成气  $\text{CO}/\text{H}_2$ , 再以合成气为原料气制取甲醇、二甲醚等液体燃料, 代替石油能源, 以缓解我国液体燃料的短缺, 如能实现工业化将会产生巨大的经济效益、社会效益和环境效益<sup>[2]</sup>. 该反应工业化的一个关键问题是开发具有高活性、高稳定性的催化剂<sup>[3]</sup>.

目前, 大量的研究集中于负载型非贵金属镍、钴催化剂<sup>[4]</sup>. 而载体的结构与性质、以及由此引起的催化剂组成、颗粒大小、金属分散度的变化等都会影响催化剂的催化性能<sup>[5]</sup>. 镁铝尖晶石是二元系统  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  中唯一的化合物<sup>[6]</sup>. 它是一种复合氧化物, 本身具有催化活性<sup>[7]</sup>. 镁铝尖晶石被广泛地用作负载型金属催化剂的载体材料, 它不仅兼备两种氧化物优点, 并且具备两种氧化物未具备的新优点. 饱和结构使其具有更好的热稳定性, 晶相结构可以在很高温度下保持不变. 由于晶格密度很大, 水分子难以进入尖晶石内部, 只能在表面上与其结合, 直接提高了载体的抗水合性能<sup>[8]</sup>. 同时具有酸性和碱性两种活性中心, 性质稳定, 不易烧结, 它的催化作用及其作为催化剂载体的重要作用已逐渐受到人们的广泛关注<sup>[9]</sup>.

目前制备镁铝尖晶石粉体的方法有固相法<sup>[10]</sup>、共沉淀法<sup>[11]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[12]</sup>、水热合成法<sup>[9]</sup>、燃烧合成法<sup>[13]</sup>、超临界法<sup>[14]</sup>. 本文采用共沉淀-水热法制备镁铝尖晶石载体. 水热法制备粉体可实现形貌可控, 粉体分散性较好, 无团聚, 水为反应介质, 原料易得, 降低了制备成本<sup>[15]</sup>, 还可加快反应速度, 获得纯度高、粒径小的纳米级粒子. 本文还研究了烧结温度、水热时间等条件对镁铝尖晶石载体的结构和性能影响.

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

偏铝酸钠 ( $\text{NaAlO}_2$ , CP,  $\geq 98.0\%$ ), 天津市光复精细化工研究所; 氢氧化镁 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , AR,  $\geq 98.0\%$ ), 广东省汕头市红卫化工厂; 实验中所用水均为去离子水.

### 1.2 镁铝尖晶石的制备

以  $\text{NaAlO}_2$  为铝源, 以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  为镁源, 按照摩尔比  $n(\text{Mg})/n(\text{Al})=1/2$  的比例分别称取原料, 加入到适量去离子水中配成溶液, 磁力搅拌 30

min 后将混合溶液转移到有聚四氟乙烯内胆的不锈钢高压釜内. 在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  下水热处理  $16\sim 24\text{ h}$ , 制得镁铝尖晶石前驱体, 将前驱体过滤、洗涤、干燥后, 在  $500\text{ }^\circ\text{C}\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  电热炉中结晶化烧结  $5\text{ h}$ , 最终制得纯度高、结晶状况好的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  重整催化剂载体.

### 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:  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,  $\lambda=0.154\text{ }18\text{ nm}$ , 管压  $40\text{ kV}$ , 管流  $40\text{ mA}$ , 狭缝 DS, RS 和 SS 分别为  $1^\circ$ ,  $0.3\text{ mm}$  和  $1^\circ$ . 采用 S-4800 日立扫描电子显微镜 (Scanning Electronic Microscopy & Hiroba EDX electron microscopy) 对所制备的样品的形貌进行表征; 采用德国耐驰 STA449C 型差热分析对前驱物的热处理过程进行了分析; 采用美国麦克仪器生产的 ASAP2460 型比表面仪对样品进行  $\text{N}_2$  吸附脱附测试分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 焙烧温度对镁铝尖晶石结构的影响

为了分析镁铝尖晶石前驱物的化学组成和结构, 确定镁铝尖晶石催化剂载体的合适焙烧温度, 采用 TG-DSC 法研究了前驱物在加热过程中的性质和状态的变化. 图 1 为水热法制备  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  粉体的 TG-DSC 曲线. 从 TG 曲线可以看出, 样品在  $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$  有严重的失重现象. 在这一区间上有三个明显的失重区. 对应 DSC 曲线上的三个吸热峰. 第一次失重在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 这是由于样品脱除大量自由水. 第二次失重发生在  $210\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 这可能是由于片层结构间的结晶水脱除有关系, 第三次失重发生在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 可能是前驱物镁铝羟基复合物脱羟基, 发生了物相变化, 会有部分放热, 所以吸热峰较小, 开始生成铝酸镁. DSC 曲线显示在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  开始曲线缓慢上升, 可能由于铝酸镁形成晶态并释放结晶热, 这表明铝酸镁慢慢转化为镁铝尖晶石晶相. 镁铝尖晶石前驱体物质在该过程中质量损失为  $42.94\%$ . 结果表明镁铝尖晶石的最佳合成温度范围在  $800\text{ }^\circ\text{C}\sim 1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$  之间.

焙烧对前驱物制备镁铝尖晶石的形成与生长有重要的影响. 图 2 为镁铝尖晶石粉体焙烧前后的 XRD 图谱. 图 2 中 a 曲线是  $180\text{ }^\circ\text{C}$  水热反应  $24\text{ h}$  得到的前驱物 XRD 图谱. 在  $2\theta=11.7^\circ$ 、 $24.0^\circ$ 、 $35.0^\circ$ 、 $39.5^\circ$ 、 $46.6^\circ$ 、 $61.8^\circ$ 、 $62.5^\circ$  处的衍射峰为镁铝羟基化合物的特征峰.  $2\theta=14.5^\circ$ 、 $28.0^\circ$ 、

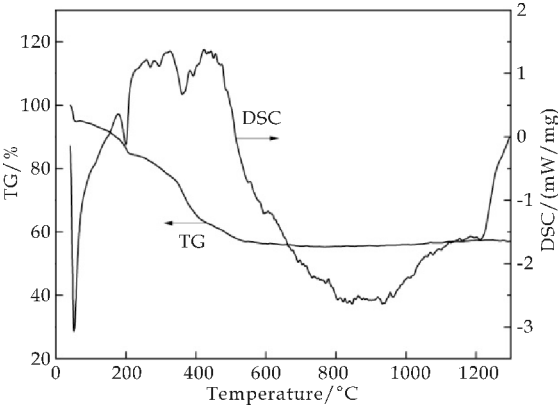


图 1 镁铝尖晶石粉体的 TG-DSC 曲线

49.5°处的衍射峰为  $\text{AlO}(\text{OH})$  的特征峰.  $2\theta = 19.5^\circ, 38.0^\circ, 51.2^\circ, 58.8^\circ$  处的衍射峰  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的特征峰. 说明原料经水热反应后主要生成了镁铝羟基化合物和薄水铝石, 还有部分  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  没有反应, 没有生成具有明显特征峰的镁铝尖晶石相. 图 2 中 b 曲线是 180 °C 水热反应 24 h 得到的前驱物经过 800 °C 焙烧后所得的 XRD 图谱. 由图 2 可以看出焙烧后的样品已经没有镁铝羟基化合物、薄水铝石和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的特征峰, 说明在 800 °C 焙烧后, 镁铝羟基化合物、薄水铝石和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  已经分解完全, 在  $2\theta = 18.8^\circ, 32.5^\circ, 38.0^\circ, 44.8^\circ, 65.0^\circ$  处出现了镁铝尖晶石的特征衍射峰, 对应(111)、(220)、(311)、(400)、(440)晶面, 对应的 JCPDS 卡片号为 21-1152. 表明经 800 °C 焙烧, 镁铝尖晶石前驱物可形成镁铝尖晶石结构.

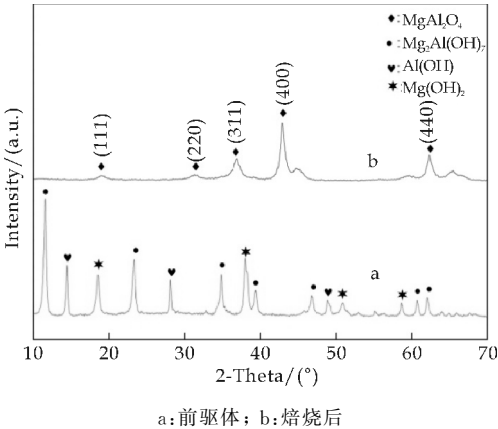


图 2 样品的 XRD 图谱

烧结温度与样品的物相组成、晶体类型和微观结构有着密切的联系, 为了考察烧结温度的影响, 实验分别在 600 °C、700 °C、800 °C、900 °C 条件下对烧结的样品进行测试. 图 3 为不同焙烧温度合成的镁铝尖晶石粉体的 XRD 图谱. 从图 3 可知, 合成的镁铝尖晶石前驱体经过 600 °C 和 700 °C 焙烧后,

在  $2\theta = 38^\circ, 44.8^\circ, 65^\circ$  处出现的衍射峰分别对应  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的(311)、(400)、(440)晶面, 衍射峰峰形很宽且峰强较弱, 其他表征镁铝尖晶石的特征峰, 如(111)、(220)晶面的特征峰没出现. 随着焙烧温度的增加, 衍射峰强度不断提高, 在 800 °C 焙烧后, 镁铝尖晶石的特征峰全部出现, 表明此时生成完整的镁铝尖晶石相. 而且衍射峰尖锐, 有较好的结晶度. 说明随着焙烧温度的提高, 晶粒长大, 试样的结晶度增强. 这与图 1 分析结果相吻合.

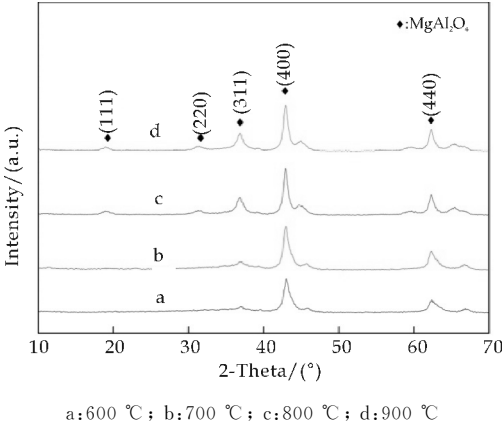


图 3 不同焙烧温度合成的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  粉体的 XRD 图谱

图 4 为不同焙烧温度合成的镁铝尖晶石粉体的 SEM 图. 图 4(a) 是 180 °C 水热反应 24 h, 600 °C 焙烧得到的试样, 颗粒表面是由片状结构组成, 大小形状不均匀, 骨架结构不明显. 图 4(b) 是 180 °C 水热反应 24 h, 700 °C 焙烧得到的试样, 颗粒表面是由片状结构组成, 或平行生长或交叉生长, 排列规则, 大小较均匀. 图 4(c) 是 180 °C 水热反应 24 h, 800 °C 焙烧得到的试样, 颗粒表面片状结构略有长大, 大小均匀, 得到了完整的片状骨架结构. 图 4(d) 是 180 °C 水热反应 24 h, 900 °C 焙烧得到的试样, 颗粒表面片状结构略有长大, 但塌陷严重.

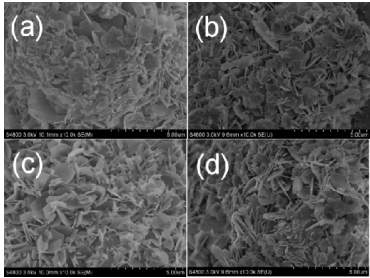


图 4 不同焙烧温度合成的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  粉体的 SEM 图

结果表明, 随着焙烧温度的增加, 镁铝尖晶石晶粒生长, 骨架结构趋于完整. 但温度过高, 会破坏



镁铝尖晶石骨架结构, 因此焙烧温度 800 ℃ 有利于镁铝尖晶石片状结构的完整生成。

图 5 为不同温度下烧结的样品的 N<sub>2</sub> 吸附脱附平衡等温线。从等温线可以看出吸附脱附有迟滞现象, 等温线类型均为 IV 型等温线, 表现为多层吸附后紧接着吸附量急剧增加的毛细管凝结。这是典型的介孔材料等温线。多孔材料的吸附过程中有由吸附曲线与脱附曲线组成的滞后环, 滞后环的出现是由于毛细管凝聚作用使 N<sub>2</sub> 分子在低于常压下冷凝填充了介孔孔道。滞后环的特征对应于特定的孔结构信息。观察图 5 中 N<sub>2</sub> 吸附脱附平衡等温的滞后环形状可以看出, 高压区吸附量大。据 IUPAC 分类, 为 H<sub>3</sub> 型滞后环。这类滞后环是片状结构的聚集体产生狭缝的介孔或大孔材料。这些孔网都是由大孔组成, 并且它们没有被孔凝聚物完全填充。

图 6 是不同温度下烧结样品的孔径分布曲线。由图 6 可以看出, 样品孔径分布范围较广, 为 0~90 nm。600 ℃、700 ℃ 和 900 ℃ 焙烧的样品孔类型较多, 800 ℃ 焙烧的样品介孔分布最多。由表 1 可知, 600 ℃、700 ℃、800 ℃、900 ℃ 焙烧的样品比表面积分别为为 39.84 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>、47.84 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>、82.98 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>、39.95 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup>。介孔结构可以提供更多的内表面积和孔体积, 有利于提高载体的活性位点的数量。因为 800 ℃ 焙烧的样品介孔分布最集中, 所以比表面积最大。

结合图 4 可知, 镁铝尖晶石在 600 ℃ 焙烧时开始形成骨架结构, 但是骨架结构不明显, 700 ℃ 焙烧后晶粒略有生长, 但骨架结构不完整, 因此在 600 ℃ 和 700 ℃ 焙烧时孔类型较多, 且介孔分布较少, 比表面积较小。在 800 ℃ 焙烧后, 镁铝尖晶石完整的片状骨架结构形成, 介孔结构分布较多, 孔径较小, 比表面积较大。样品在 900 ℃ 焙烧后骨架结构塌陷, 温度过高使片状结构堆积形成大孔, 使得比表面积降低。

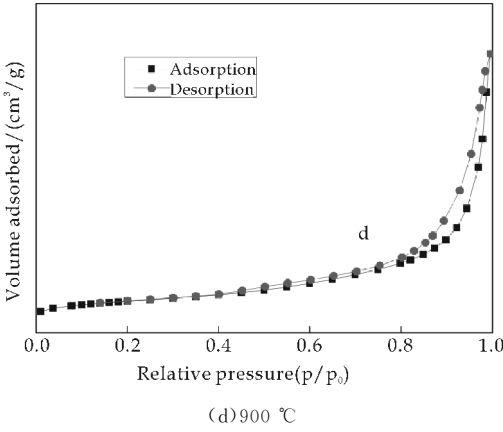
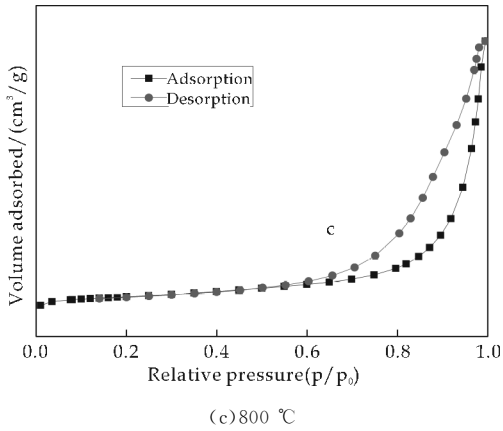
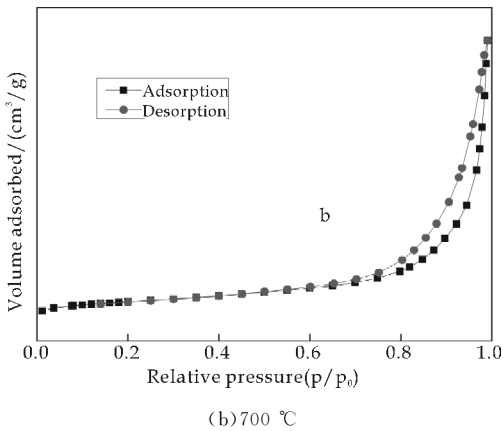
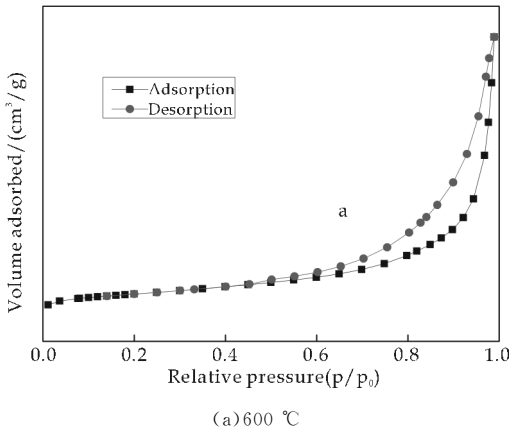
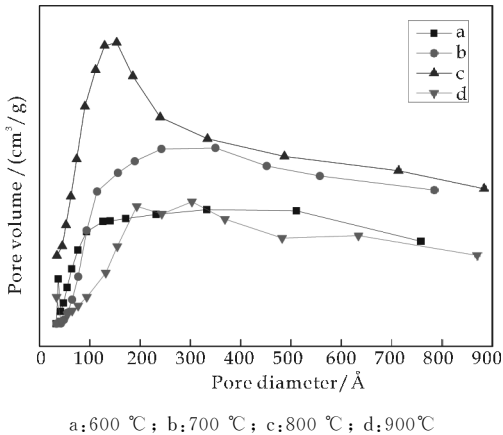


图 5 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附平衡等温线



a: 600 ℃; b: 700 ℃; c: 800 ℃; d: 900 ℃

图 6 样品的孔径分布

表 1 不同焙烧温度下样品的比表面积

不同焙烧温度/℃	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
600	39.84
700	47.84
800	82.98
900	39.95

2.2 水热时间对镁铝尖晶石结构的影响

图 7 为在 180 ℃下不同水热时间合成的镁铝尖晶石粉体的 XRD 图谱.从图 7 可知,合成的镁铝尖晶石前驱体经过焙烧后,在  $2\theta=38^{\circ}$ 、 $44.8^{\circ}$ 、 $65^{\circ}$  处出现的衍射峰分别对应镁铝尖晶石的(311)、(400)、(440)晶面,对应的 JCPDS 卡片号为 21-1152.其衍射峰强度高,峰宽较窄说明样品有良好的结晶度.随着水热反应时间的增加,表征镁铝尖晶石的几个弥散峰的变化明显,(111)、(220)晶面的特征峰出现,表明此时生成完整的镁铝尖晶石相.所以从 X 射线衍射图谱看,水热时间 24 h 可生成完整镁铝尖晶石相.

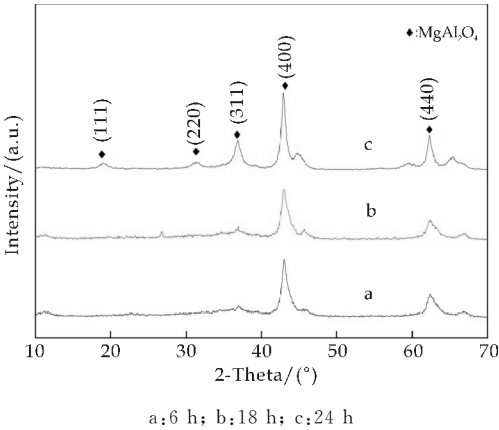
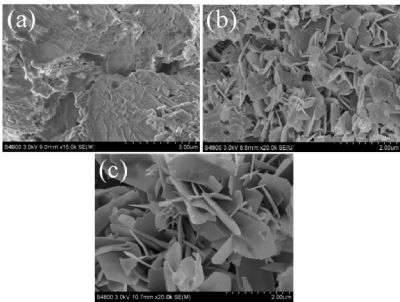


图 7 不同水热时间合成的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  粉体的 XRD 谱

图 8 为不同水热时间合成的镁铝尖晶石粉体的 SEM 图.图 8(a)是 180 ℃水热反应 6 h, 800 ℃焙烧得到的试样,颗粒表面晶粒紧密堆积,严重粘结,没有特殊的形貌,这可能是因为反应时间过短,还不足以形成完整的有序的骨架结构.图 8(b)是 180 ℃水热反应 18 h, 800 ℃焙烧得到的试样,颗粒表面是由片状结构组成,或平行生长或交叉生长,排列规则,大小较均匀,说明水热反应 18 h,颗粒在水热驱动力作用下晶粒生长按照一定的生长习性,生成了完整的结构.图 8(c)是 180 ℃水热反应 24 h, 800 ℃焙烧得到的试样,颗粒表面片状结构长大明显.

结果表明,随着水热时间的增加,系统提供足够的时间让晶粒聚集生长,片状结构长大.因此水热反应 24 h 有利于镁铝尖晶石片状结构的完整生

成.



(a)6 h (b)18 h (c)24 h

图 8 不同水热时间合成的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  粉体的 SEM 图

3 结论

采用共沉淀-水热合成法制备了镁铝尖晶石催化剂载体.所得结果表明,水热反应后得到的前驱物主要是镁铝羟基化合物,180 ℃水热 24 h 能够形成镁铝尖晶石良好的片状骨架结构.在实验范围内镁铝尖晶石有良好的介孔结构,试样经过 600 ℃焙烧得到了镁铝尖晶石片状结构,随着温度的提高,样品的衍射峰强度不断增加,晶粒生长,骨架结构更完整,但焙烧温度为 900 ℃时,镁铝尖晶石骨架结构塌陷,比表面积下降,表明镁铝尖晶石最佳焙烧温度为 800 ℃.高比表面积的镁铝尖晶石提供了更多的活性位点,提高活性组分在尖晶石表面的分散度,这为镁铝尖晶石作为催化剂的载体提供了更大的优势.

参考文献

[1] 徐占林,毕颖丽,甄开吉,等.甲烷催化二氧化碳重整制合成气反应研究进展[J].化学进展,2000,12(2):121-129.  
[2] 艾 军. $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整中Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 催化剂的研究[D].太原:太原理工大学,2009.  
[3] 郭建军.复合氧化物负载的镍基催化剂上甲烷二氧化碳重整反应及其机理的研究[D].杭州:浙江大学,2005.  
[4] Bradford M C,Uannice M A. $\text{CO}_2$  reforming of  $\text{CH}_4$  over supported PT catalysts[J].Journal of Catalysis,1998,173(1):157-171.  
[5] Ferreira A P,Guerrero R A,Rodriguez R I,et al. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts[J].Applied Catalysis A:General,1998,170(1):177-187.  
[6] 姜茂发,孙丽枫,于景坤,等.镁铝尖晶石耐火材料的开发与应用[J].工业加热,2005(2):56-69.  
[7] 李春虎,赵九生,王大祥,等.纳米  $\text{MgO}$  和  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石的制备与表征[J].无机材料学报,1996,11(3):557-560.



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0047-06

# 镓对 Al-Mg-Sn-Ga 合金可溶解性能的影响

朱建锋<sup>1</sup>, 杨 波<sup>1</sup>, 冉云飞<sup>2</sup>, 见飞龙<sup>2</sup>, 侯小江<sup>1</sup>, 苟永妮<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 长庆油田分公司 机械制造总厂, 陕西 西安 710201)

**摘 要:**采用高温熔融法制备了一系列镓含量不同的可溶解铝合金材料,并详细研究了不同 Ga 含量对该合金微观结构及溶解性能的影响.借助 XRD、BSE 及 EDS 等手段表征研究了该材料的相组成和微观结构,探讨了溶解温度和溶解速率之间的关系.分析了不同阶段反应产物的相组成,研究了该可溶铝合金材料的溶解机理.研究表明:该可溶解铝合金的基体相为 Al(Ga)固溶体,第二相为  $Mg_2Sn$  化合物;随着镓含量的不断增加,溶解反应启动温度降低.当镓含量为 1 wt% 时,铝合金在 90 °C 下也无法溶解.铝合金的溶解动力学过程服从阿伦尼乌斯方程,即  $\ln k$  与  $1/T$  呈线性关系,铝合金和水反应的最终产物为  $Al(OH)_3$ ,中间产物为  $AlOOH$ ;该反应机理为局部微小原电池反应机理,其中 Al(Ga)固溶体为原电池的负极,第二相  $Mg_2Sn$  为原电池的正极.

**关键词:**可溶解铝合金;微观组织;溶解机理

**中图分类号:**TG113.12

**文献标志码:**A

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

ZHU Jian-feng<sup>1</sup>, YANG Bo<sup>1</sup>, RAN Yun-fei<sup>2</sup>,  
JIAN Fei-long<sup>2</sup>, HOU Xiao-jiang<sup>1</sup>, GOU Yong-ni<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Machinery Manufacture Plant, Changqing Oilfield Company, Xi'an 710201, China)

**Abstract:** A series of Al-Mg-Sn-Ga dissolved alloys with different contents of Ga have been prepared by high temperature melting method and the effect of Ga on the microstructure and dissolving properties are investigated detailed. The phase compositions and microstructures of the prepared samples were characterized by the means of XRD (X-ray diffraction), BSE (Back scattered Electron Imaging) and EDS (Energy dispersive X-Ray spectroscopy). The relationship between the solution temperature and the dissolution rate is discussed and the phase compositions of reaction products during different stages are analyzed. The dissolve mechanism of the soluble aluminum alloy is explored. The related results show that the matrix phase and the second phase for dissolved aluminum alloy are Al(Ga) solid solution and  $Mg_2Sn$  metallic compounds, respectively. With the increasing of Ga content, the dissolution reaction temperature is reduced. When the content of Ga is less than 1 wt%, the aluminum alloy cannot dissolve at 90 °C. The dissolution kinetics of aluminum alloys obey the Arrhe-

\* 收稿日期:2016-09-12

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

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

nius equation, namely the  $\ln k$  is linear with  $1/T$ . The main final and intermediate products of the reaction for aluminum and water are  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and  $\text{AlOOH}$ , respectively. The mechanism of the dissolution reaction is small galvanic cell in local area and wherein the  $\text{Al}(\text{Ga})$  solid solution is taken as the anode and the second phase of the original  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  is regarded as and cathode of the cells.

**Key words:** soluble aluminum alloy; microstructure; soluble mechanism

## 0 引言

可溶解合金因其在水或有机溶剂中具有高强度、可溶解、容易加工及优良的电导率等性能,已被广泛应用于航空、石油、医疗、机械等领域<sup>[1,2]</sup>. 目前可溶解合金有可溶解镁合金和可溶解铝合金,其中可溶解镁合金因具有无毒性、优异的生物相容性且其力学性能与人体骨骼相近被应用于血管支架和骨骼修复<sup>[3,4]</sup>.

由于镁合金降解速率较低,而且对降解介质有较高的要求,因此,难以在其他领域得到广泛的应用. 铝基可溶解材料近年来得到快速的发展,然而铝合金表面存在的致密氧化薄膜往往阻碍其溶解过程. 目前的主要研究工作围绕有效破坏铝表面致密的氧化膜而展开,多种工艺手段被尝试,如机械球磨<sup>[5-7]</sup>、改变溶解液<sup>[8,9]</sup>、加入表面活性剂<sup>[10-12]</sup>等. 但上述方法不能从根本上破坏铝表面的氧化膜,然而注重材料本身特性的合金化方法,通过在铝中加入一些低熔点的合金元素如 Ga、In、Sn、Bi、Hg<sup>[13-17]</sup>等,可以使铝与水快速反应,且无需后续热处理,具有溶解速度快、适用温度范围广、可加工等优点.

M·玛利亚等<sup>[18]</sup>采用高温融化法和粉末冶金法制备了适用于油田开采用的可降解铝合金材料;美国新罕布什尔 TAFA Inc. 公司公布了一种铝合金材料,适用于水警探测器及柴油发动机内燃料发送系统的传感器. 由贝克休斯公司研究的可降解纳米复合材料(DNC)采用粉末冶金工艺固化活性金属,并在表面涂覆陶瓷或金属增强相. 该材料基质为铍、镁、铝、铁、镍等,增强部分为陶瓷、氧化物、氮化物等.

金属元素镓对铝合金的物理性能和化学性能有着重要影响<sup>[15,19-21]</sup>. 镓是一种活化铝水反应的添加剂,能够形成低温液相,类似汞齐作用,从而覆盖在铝合金表面,破坏铝的钝性,使得电位发生负移. 因此可溶解合金中加入镓元素已经受到越来越多的关注. 本文采用高温熔融法合成了 Al-Mg-Sn-Ga 四元合金可降解材料,通过添加不同量的 Ga 元素

来调整组成,并测试所制备合金在淡水中不同温度下的降解速率,分析其相组成和微观结构,探讨了 Al-Mg-Sn-Ga 可溶解合金的溶解机理.

## 1 实验部分

### 1.1 可降解铝合金制备

本文所使用的原材料均为纯铝、纯镁、纯镓、纯锡(纯度均 $>99.9\%$ ). 每个合金中 Mg 和 Sn 元素的含量均为 5 wt%. 首先按要求称量好所需的 Al、Mg、Ga、Sn 金属单质,其中 Ga 为液态合金,应用一次性纸质容器称量. 将纯铝放如石墨坩埚内,在设定温度下( $710\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 730\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),在 HYLZ-铝甑低温干馏炉中使铝熔融为液态,然后将称量好的镁块压入铝液,待其融化后,加入 Ga、Sn 金属,保温 30 min,搅拌后将合金熔体浇铸在预先预热的钢模具内. 其中不同样品的 Ga 含量不同, Ga 的质量百分含量分别为 0 wt%、1 wt%、2 wt%、3 wt%、4 wt%、5 wt%.

### 1.2 表征与测试

利用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(辐射源为  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 60 Ma,  $\lambda=0.154\text{ }06$ )分析样品和反应产物的物相组成.

利用 JSM-6390A 型扫描电子显微镜背散射像(BSE)进行腐蚀前后的微观组织形貌观察,结合能谱分析仪 EDS 分析其具体的相组成.

### 1.3 溶解性能测试

将浇铸的铝合金棒材加工成 100 mm 的铝合金球,将其放在装有 2 000 mL 的烧杯内,在 GSY-电热恒温水浴锅中进行溶解. 每隔一小时测铝合金球的最大直径值. 溶解性能测试的试验温度分别控制在  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 每种条件下测试重复三次后求平均值.

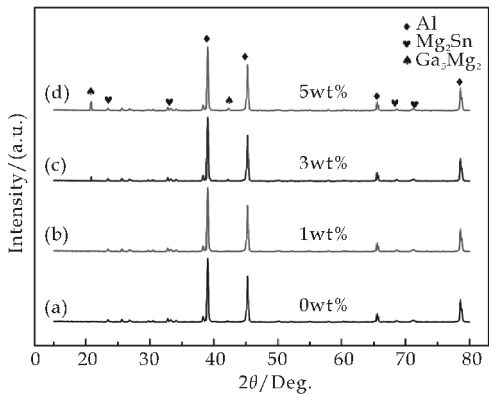
## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

XRD 是一种专业的物相测试分析技术,可以表征出材料的组成相种类及每种相的晶体结构. 图



1 为不同镓含量的铝合金的相组成衍射图谱,可以看出该合金主要由主相金属 Al 构成,其次还有少量  $Mg_2Sn$  和  $Ga_5Mg_2$  第二相.从 Al-Ga 二元相图可知,镓在铝合金中最大的固溶度为 20 wt%,然而当镓含量增加到 3 wt%后,镓和镁形成一种新的金属间化合物  $Ga_5Mg_2$ ,随着镓含量的不断增加, $Ga_5Mg_2$  相相对含量不断增加,而第二相  $Mg_2Sn$  由于 Mg 相对含量降低逐渐减少,这与该合金的显微结构相一致.因此,随着镓含量增加, $Ga_5Mg_2$  会逐渐取代  $Mg_2Sn$  相,而根据反应  $2Mg + Sn \rightarrow Mg_2Sn$  可知,这部分锡将会以 Sn 单质相存在于合金中.

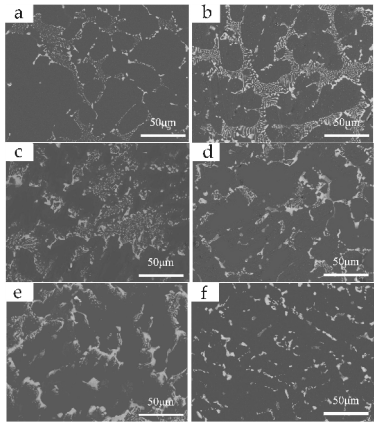


a: 0 wt%(Ga); b: 1 wt%(Ga); c: 3 wt%(Ga); d: 5 wt%(Ga)

图 1 不同 Ga 含量合金 Al-Mg-Sn-Ga 的 XRD 图谱

2.2 微观结构分析

图 2 为不同镓含量的 Al-Mg-Sn-Ga 合金样品抛光表面的 BSE 图.从图 2(a)中可以看出,当未添加合金元素 Ga 时,合金表面仅有岛屿状或线状的白色第二相.



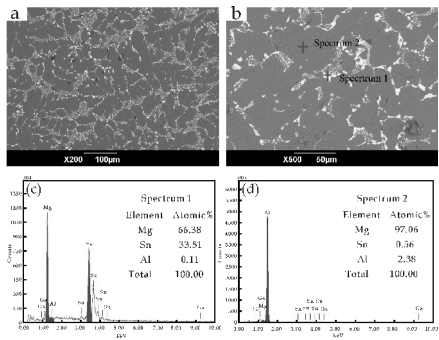
(a) 0 wt% (b) 1 wt% (c) 2 wt% (d) 3 wt% (e) 4 wt% (f) 5 wt%

图 2 不同 Ga 含量合金的 BSE 组织形貌

从 EDX 和 XRD 分析可知,图中的第二相由  $Mg_2Sn$  和  $Ga_5Mg_2$  相组成,其中亮白色相为

$Mg_2Sn$  相,而颜色较为暗淡围绕在亮白色相周围的主要是  $Ga_5Mg_2$  相,它们主要集中分布在铝合金基体中铝相晶界处.由图 2 可以看出,随着镓含量的增加, $Mg_2Sn$  相逐渐发生细化从而聚集.图 2(b)中可以看出此时对应第二相为树枝状,图 2(c)中第二相面积相对减少,图 2(d)中亮色的第二相即  $Mg_2Sn$  相转变为河流状,图 2(e)中显示有较多的暗灰色相即  $Ga_5Mg_2$  相,最后在图 2(f)中  $Mg_2Sn$  相转变为孤岛状.随着镓含量的不断增加,Ga 夺取了  $Mg_2Sn$  中的 Mg,而新生成另外一种新相  $Ga_5Mg_2$  相.

图 3 是镓含量为 3 wt%的合金样品 BSE 图和 EDX 图谱.从图 3 可以看出,暗色相为铝相,第二相分布在铝相周围为白色的  $Mg_2Sn$  相.



(a) 3 wt%(Ga) BSE 图 (b) 高倍 BSE 图 (c) Spectrum 1 点 EDX (d) Spectrum 2 点 EDX

图 3 合金抛光表面的 BSE 和 EDX

从 Al-Ga 相图可以得知,随着镓含量增加,基体相也就是铝相凝固点降低,而  $Ga_5Mg_2$  的熔点低于  $Mg_2Sn$ ,因此在凝固时,先是  $Mg_2Sn$  发生凝固析晶,而  $Ga_5Mg_2$  随后析晶分布在  $Mg_2Sn$  周围,在图中相对颜色较暗.并可以看出,随着镓含量的增加, $Ga_5Mg_2$  的量逐渐增加,由此可以推断出,有一部分 Sn 原子从  $Mg_2Sn$  转变为 Sn 单质.

2.3 溶解性能分析

图 4 为直径 100 mm 的不同镓含量的铝合金可溶球在 70 °C 下水浴中的溶解过程中直径变化规律.由图 4 可以看出,当镓含量为零时,溶解几乎不能发生,这是因为溶解温度比较低,且没有  $Al(Ga)$  这种固溶状态存在时,溶解刚刚反应,铝就被氧化成氧化铝,而氧化铝是一种半导体,几乎不能替到传递电子的作用,所以与表面的第二相  $Mg_2Sn$  也不能产生原电池的反应.

在 70 °C 的水浴环境中,当镓的含量为 1 wt% 时,溶解就开始发生,但溶解速率较低,仅为 0.630 39 mm/h,而镓含量从 2 wt% 增加到 3 wt%

时,溶解速率变化最快,从 2.12 mm/h 增加到 4.07 mm/h. 当镓的质量分数再增加时,溶解速率变化相对较为缓慢. 考虑到镓含量的提高会降低该材料的强度,所以该可溶解铝合金材料中最佳的 Ga 含量应取为 4 wt%. 在实验中发现,水浴温度为 50 ℃时,只有当镓含量增加到 4 wt%时,溶解反应才能发生,由此可以看出温度对该反应至关重要.

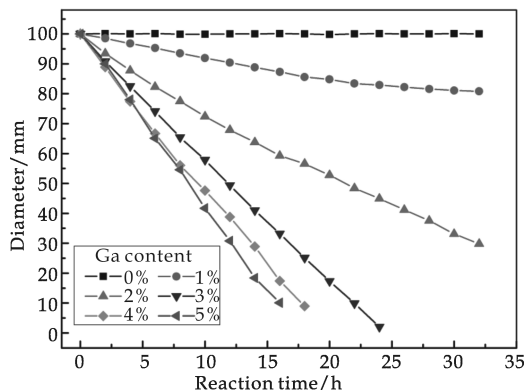


图 4 70 ℃不同 Ga 含量合金溶解直径随时间变化曲线

通过 A-Ga 的二元相图表明,当镓的含量增加到 20 wt%后,反应速率不再增加,也就是说镓元素最大的加入量为 20 wt%. 但是,在试验中发现,在室温条件下,当 Ga 的质量分数从 5 wt%增加到 10 wt%时,其对溶解速率的贡献值相当微弱.

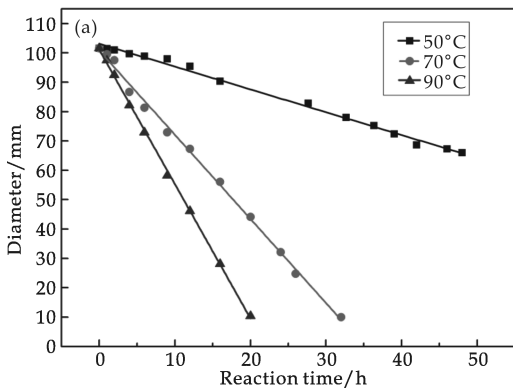
图 5(a)为直径 55 mm 的镓含量为 4wt%的铝合金可溶球分别在 50 ℃、70 ℃、90 ℃下水溶液中溶解时直径随时间的变化曲线,图 5(b)为可溶解铝合金球质量的变化规律. 可以看出可溶解铝合金球直径随时间呈线性变化,而且随着温度的升高,其溶解速率变化较为明显. 而对应可溶解铝合金球质量随时间为三次曲线变化规律,符合直径与质量之间的关系. 温度从 50 ℃提高到 90 ℃时,直径的变化率也就是工程反应速率提高了 2.3 倍.

图 5 中可以看出随着温度的不断增加,反应速率呈倍数增加,而且本反应属于等温、非均相反应动力学范畴,可采用 Arrhenius 方程来描述其反应动力学过程:

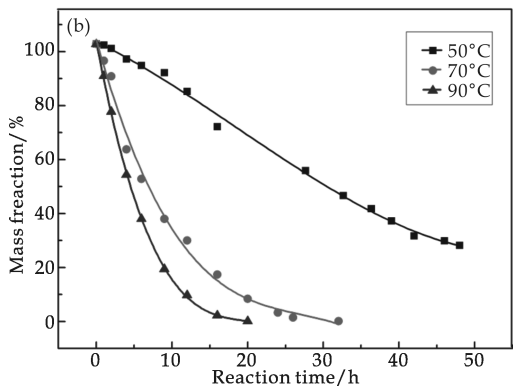
$$k = k_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (1)$$

式(1)中: $k_0$  为频率因子( $s^{-1}$ ); $Q$  为表现反应激活能( $kJ/mol$ ); $R$  为气体常数[ $R=8.314J/(mol \cdot K)$ ].

从图 5(a)中可以看出,每小时的直径变化为恒定值,设其为  $\Delta$ ,因此可以转化为速率和绝对温度的线形关系,如图 6 所示. 其中相关因子  $R=0.9964$ ,如下式:



(a) 直径随时间变化曲线



(b) 质量随时间变化曲线

图 5 不同温度下可溶合金球直径和质量随时间变化曲线

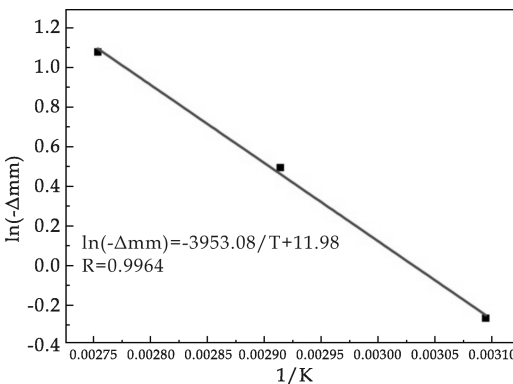


图 6 可溶合金球反应速度和温度之间的关系图

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \quad (2)$$

$$k = -\Delta, \ln k_0 = b, \frac{Q}{R} = a \quad (3)$$

$$\ln(-\Delta) = b - a \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

## 2.4 溶解机理分析

图 7 为反应时铝合金试样反应后 10 s 和 30 s 的反应产物 XRD 图谱,结合图 8 铝合金试样反应 30 s 后的 SEM 图,可以看出反应是从第二相开始

进行,主要是第二相和基体相的交界处,图中明显可以看出有一部分隆起的物质,该物质应该是反应产物。

在室温到 280 ℃时,铝和水反应后的产物为稳定的三羟铝石( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ),280 ℃到 480 ℃时,最稳定的相为勃姆石( $\text{AlO}(\text{OH})$ ),而反应温度大于 600 ℃时,则产物主要以稳定的伽马氧化铝( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )为主。明显的是,本反应温度主要是室温下到 90 ℃,所以主要产物应当为三羟铝石。

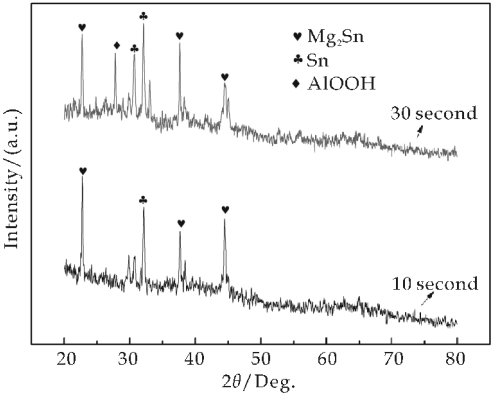
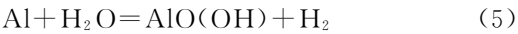


图 7 合金溶解产物的 XRD

从图 7 中可以看出,可溶解铝合金球溶解反应 10 s 中时产物为勃姆石,而反应继续进行勃姆石继续和水反应,从而生成更为稳定的氢氧化铝,这个反应在 30 s 左右就可以进行完全。铝和水的反应步骤如下:



从图 8 可以看出,无论是水刚开始接触的基体和第二相,都没有明显变化,唯有在铝基体和亮白色的界面之间,发生了强烈的反应。这是因为第二相  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相比于铝基体更加稳定,铝合金和水反应中的微观图可以看做无数个微小原电池发生反应,其中  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相作为正极, $\text{Al}(\text{Ga})$ 作为负极,反应方程式如下:

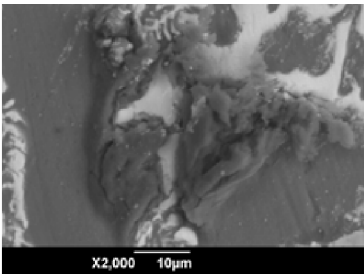


图 8 合金浸入水中 30 s 后的 SEM 图

随着反应的继续进行,隆起的反应产物不断增加,而第二相  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  也逐渐相对增加,而且反应产物不断增加的  $\text{OH}^-$ ,使得该溶解反应在碱性溶液中进行。铝与碱可以在常温下发生反应,使得反应速率显著加快。而且合金中原电池的反应电解质由水渐渐转变为碱性溶液,电子传递速率也增加,所以反应加快。

在铝水反应中,镓作为一种液体相,反应过程中不断溢出,从而保护铝合金表面,防止形成氧化膜。随着反应的不持续,从铝中溢出的镓越来越多,从而反应速度越来越快。随着反应温度的不断增加,其中可溶解铝合金中镓液体相或 Ga-Sn 中间合金相形成的液体不断增加,从而铝合金表面被包裹的区域也逐渐增加,反应逐渐加快,因此反应对温度是相当的敏感。镓含量为 4 wt% 或者更多时,形成了  $\text{Ga}_5\text{Mg}_2$  相,这种新形成的相也比较稳定,此时这些第二相同样和铝基体形成原电池,加快溶解反应。

以上分析表明,可以通过铝中添加 Ga 元素改变该合金的微观结构及相组成,从而提高铝水反应活性,但考虑到镓含量增加会引起该合金强度的下降,所以最适宜加入镓的量为 4 wt%。

3 结论

本文制备了不同 Ga 含量的可溶解铝合金,并通过 XRD 和 BSE 等测试手段分析了合金的相组成和显微结构,发现可溶解铝合金的溶解性能与添加 Ga 元素密切相关。

通过显微结构可以看出随着镓含量的不断增加,第二相  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相逐渐由树枝状转变为线条状,最后为孤岛状。这是因为合金中 Mg 的相对含量不变,而新形成的第二相  $\text{Ga}_5\text{Mg}_2$  相抢夺了  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  中的 Mg。这两种产物都可以引起微电池腐蚀反应,通过点腐蚀的方式来加速腐蚀消耗铝基体。Ga 含量对于合金溶解性能的影响主要受温度制约。低温时,镓含量达到 4 wt% 时,溶解反应才能够进行,而反应温度提高时,镓含量即使很小溶解反应也能进行。此外对于同一镓含量的铝合金,溶解反应动力学符合阿伦尼乌斯公式。实验发现,Al-Mg-Sn-Ga 合金室温下最稳定的反应产物为三羟铝石。

基于可溶解铝合金微观组织形貌及相组成分析,结合溶解性能测试,提出了铝水反应溶解机理属于微小原电池溶解。铝基体表面的第二相  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Ga}_5\text{Mg}_2$ ,不断引发原电池反应,从而加速了合金基体溶解。此外反应中镓所形成的液体

相,不断保护新产生的铝,防止表面进一步氧化,使得反应继续进行.

## 参考文献

- [1] Estrin Y, Nene S S, Kashyap B P, et al. New hot rolled  $\text{Mg}^{-4}\text{Li}^{-1}\text{Ca}$  alloy: A potential candidate for automotive and biodegradable implant applications[J]. *Materials Letters*, 2016, 173: 252-256.
- [2] Rossig C, Angrisani N, Helmecke P, et al. In vivo evaluation of a magnesium-based degradable intramedullary nailing system in a sheep model[J]. *Acta Biomater*, 2015, 25: 369-383.
- [3] Chaya A, Yoshizawa S, Verdelis K, et al. In vivo study of magnesium plate and screw degradation and bone fracture healing[J]. *Acta Biomater*, 2015, 18: 262-269.
- [4] Mostaed E, Sikora Jasinska M, Mostaed A, et al. Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications: Design, development and in vitro degradation[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, 60: 581-602.
- [5] Fan M, Xu F, Sun L. Studies on hydrogen generation characteristics of hydrolysis of the ball milling Al-based materials in pure water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(14): 2 809-2 815.
- [6] Fan M Q, Xu F, Sun L X, et al. Hydrolysis of ball milling Al-Bi-hydride and Al-Bi-salt mixture for hydrogen generation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460(1-2): 125-129.
- [7] Chen X, Zhao Z, Liu X, et al. Hydrogen generation by the hydrolysis reaction of ball-milled aluminium-lithium alloys [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 254: 345-352.
- [8] Ho C Y, Huang C H. Enhancement of hydrogen generation using waste aluminum cans hydrolysis in low alkaline de-ionized water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(6): 3 741-3 747.
- [9] Teng H T, Lee T Y, Chen Y K, et al. Effect of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  on the hydrogen generation of aluminum-water system [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 219: 16-21.
- [10] Gai W Z, Liu W H, Deng Z Y, et al. Reaction of Al powder with water for hydrogen generation under ambient condition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 13 132-13 140.
- [11] Wang C C, Chou Y C, Yen C Y. Hydrogen generation from aluminum and aluminum alloys powder[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 36: 105-113.
- [12] Wang H W, Chung H W, Teng H T, et al. Generation of hydrogen from aluminum and water-effect of metal oxide nanocrystals and water quality[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(23): 15 136-15 144.
- [13] Wang F Q, Wang H H, Wang J, et al. Effects of low melting point metals (Ga, In, Sn) on hydrolysis properties of aluminum alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(1): 152-159.
- [14] Wang W, Chen W, Zhao X M, et al. Effect of composition on the reactivity of Al-rich alloys with water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(24): 18 672-18 678.
- [15] Wang W, Zhao X M, Chen D M, et al. Insight into the reactivity of Al-Ga-In-Sn alloy with water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(3): 2 187-2 194.
- [16] Ziebarth J T, Woodall J M, Kramer R A, et al. Liquid phase-enabled reaction of Al-Ga and Al-Ga-In-Sn alloys with water[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(9): 5 271-5 279.
- [17] Yoo J H, Yun K S, Kalubarme R S, et al. Hydrogen generation using the corrosion of Al-Sn and Al-Si alloys in an alkaline solution[J]. *Metals and Materials International*, 2014, 20(4): 619-627.
- [18] M • 玛利亚. 生产油田可降解合金以及相关产品的的方法 [P]. US: 200910130736. X, 2009-03-04.
- [19] Kravchenko O V, Semenenko K N, Bulychev B M, et al. Activation of aluminum metal and its reaction with water [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 397(1-2): 58-62.
- [20] Flamini D O, Saidman S B. Electrochemical behaviour of Al-Zn-Ga and Al-In-Ga alloys in chloride media[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 136(1): 103-111.
- [21] Zhang J P, Wang R C, Feng Y, et al. Effects of Hg and Ga on microstructures and electrochemical corrosion behaviors of Mg anode alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(12): 3 039-3 045.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0053-06

# Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 共激活 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 基荧光粉的发光特性研究

宁青菊, 刘 波, 乔畅君, 曹舒尧, 伍媛婷, 史永胜

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用微波辅助溶胶-燃烧法合成 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xCe<sup>3+</sup>, yTb<sup>3+</sup> 荧光粉. 通过综合热分析、X 射线衍射(XRD)和光谱分析等方法对试样进行表征. 结果表明:微波辅助溶胶-燃烧法在 500 ℃~700 ℃下合成了单斜的 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xCe<sup>3+</sup>, yTb<sup>3+</sup>, 合成温度比固相法低约 700 ℃; 在 365 nm 紫外光的激发下, 由于 Ce<sup>3+</sup> 和 Tb<sup>3+</sup> 发生能量传递, Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xCe<sup>3+</sup>, yTb<sup>3+</sup> 荧光粉出现多峰发射, 其中主峰位于 380 nm 和 545 nm 处, 发光强度分别随 x 或 y 的改变而改变, 色坐标在从(0.163 9, 0.059 1)到(0.323 0, 0.461 1), 发光颜色可以从蓝光到黄绿光进行调制, 由此可以对白光的色温进行调节, 制备不同色温的白色荧光粉.

**关键词:**溶胶-燃烧法; Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 共激活; 荧光粉

**中图分类号:**TQ171      **文献标志码:**A

## Study on the mechanism modulation of Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> base phosphor activated by Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>

NING Qing-ju, LIU Bo, QIAO Chang-jun, CAO Shu-yao,  
WU Yuan-ting, SHI Yong-sheng

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

**Abstract:** Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xCe<sup>3+</sup>, yTb<sup>3+</sup> phosphor was separately synthesized by microwave-assisted gel-combustion method. The structure and spectrum properties were characterized by thermogravimetric differential scanning calorimeter (TG-DSC), X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence and photoluminescence excitation (PL-PLE) spectrum, respectively. The results reveal that, by using microwave-assisted gel-combustion method, Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xCe<sup>3+</sup>, yTb<sup>3+</sup> phosphor can be synthesized under lower 700 ℃ when compared with the traditional solid-state method. Under 365nm ultraviolet excitation, because energy transfer occurs between Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions, Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xCe<sup>3+</sup>, yTb<sup>3+</sup> phosphor exhibits a series of emission peaks. The maximum peak locate in the vicinity of 380 nm and 545 nm. By properly tuning the relative composition of Ce<sup>3+</sup> /Tb<sup>3+</sup> (x/y) through the principle of energy transfer,

\* 收稿日期:2016-06-14  
基金项目:国家自然科学基金项目(51302161); 陕西省科技厅科技攻关计划项目(2015GY173); 西安市产学研协同创新计划项目(CXY1513-5)  
作者简介:宁青菊(1963—),女,山西稷山人,教授,研究方向:发光材料

the varied emitted colors from blue through cyan (greenish-blue) and the color coordinates from (0.163 9, 0.059 1) to (0.323 0, 0.461 1). These results suggest that our developed  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:x\text{Ce}^{3+},y\text{Tb}^{3+}$  phosphors have potential applications as color-tunable phosphor-converted materials for ultraviolet light-emitting diodes.

**Key words:** gel-combustion method;  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ; co-activated; phosphor

## 0 引言

以镧系元素 Ce 和 Tb 为激活剂的发光材料已在照明和显示领域得到了广泛应用. 由于  $\text{Ce}^{3+}$  离子和  $\text{Tb}^{3+}$  离子对基质材料的能带分布要求较高, 限制了其在防伪技术、生物标签和高精密测试领域的应用<sup>[1]</sup>. 迄今, 调制其发光性能的研究仍然是研究人员面临的难点. 目前, 在多种基质中都发现了  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Tb}^{3+}$  共掺时存在能量传递效应: Hong Yu 等<sup>[2]</sup>研究了  $\text{Ce}^{3+}$  离子和  $\text{Tb}^{3+}$  离子共掺杂的  $\text{CaY-Al}_3\text{O}_7$  荧光粉; Wang 等<sup>[3]</sup>研究了  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  的发光特性; Hong Yu 等<sup>[2]</sup>和 Kojima 等<sup>[4]</sup>研究了  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  离子共掺的硅酸盐荧光粉, 不同基质中通过  $\text{Ce}^{3+}$  离子和  $\text{Tb}^{3+}$  离子共掺杂的荧光粉, 不仅被 300~400 nm 紫外光有效激发, 而且由于  $\text{Ce}^{3+}$  离子到  $\text{Tb}^{3+}$  离子的能量传递, 有效增强了  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光性能. 此外还有硼酸盐、氮氧化物、钼酸盐等基质荧光粉的相关研究<sup>[5-16]</sup>.

本文采用微波辅助溶胶-燃烧法制备  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  系列荧光粉样品, 并对其发光性能进行研究.

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

采用微波辅助溶胶-燃烧法制备  $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  共激活的  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  基荧光粉, 以制备 2 g 目标产物为基准, 按照  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  的化学计量比称量  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 及量取 TOES, 用 10 mL 去离子水溶解上述固相原料后加入约 1 g 柠檬酸, 形成含有  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  离子的溶液, 此溶液记为溶液 I; 将 1.7 mL TOES 溶于 2.6 mL 的无水乙醇中形成含有 Si 的溶液, 记为溶液 II. 将溶液 I 和溶液 II 均匀混合, 并将燃烧剂 1.5 g  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  和 0.1 g 助熔剂  $\text{H}_3\text{BO}_3$  一并加入, 充分搅拌. 滴加少量氨水调节上述混合溶液的 pH 值为 6, 在室温下搅拌均匀, 得到前驱体溶液, 记为溶液 III. 将混合好的前驱溶液

置于微波炉中, 在 500 W, 250 GHZ 微波下, 形成溶胶. 将制备好的溶胶放入真空干燥箱干燥后得到干凝胶. 将干凝胶置于已升温至 500 °C~700 °C 的马弗炉中, 在高温的诱发下, 干凝胶 20 s 左右开始再燃, 2~3 min 后燃烧殆尽, 收集所得白色粉体在 500 °C 保温 3 h, 最终得到  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  荧光粉.

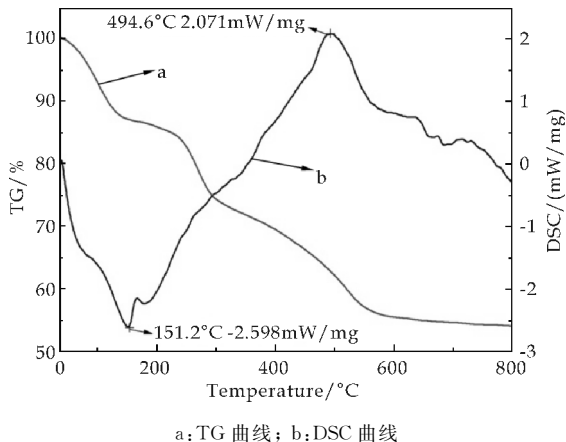
### 1.2 表征及性能测试

采用德国耐茨 STA-409PCA 型综合热分析仪对凝胶前驱体进行热分析, 采用日本理学 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪对荧光粉样品的物相组成进行表征, 条件为: Cu 靶  $K\alpha$  射线, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速率为 1°/min 的连续扫描方式; 采用日本岛津 RF-540 型荧光分光光度计测量样品的激发光谱和发射光谱. 杭州远方光电信息有限公司 PMS-50(增强型)紫外-可见-近红外光谱分析系统测定样品的色纯度及色坐标. 所有测试均在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 综合热分析

采用微波辅助法合成干凝胶的 TG-DSC 曲线如图 1 所示. 图 1 中显示, 150 °C 左右时, 有一个很强的吸热峰, 分析主要是柠檬酸和尿素的分解, 同时伴随质量的缓慢降低, 在 500 °C 有一个强烈的放



a: TG 曲线; b: DSC 曲线

图 1 微波辅助合成  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  干凝胶的 TG/DSC 曲线

热峰,此温度下,硝酸盐快速分解,同时伴随有新相生成.由于生成新相放出的量远远强于硝酸盐分解吸收的能量,所以此处表现为放热峰,整个过程中质量减小 54% 左右.所以干凝胶的点火温度为 500℃~700℃ 即可,与高温固相法相比,合成温度明显降低,大大节约了能源.

2.2 点火温度对样品结构的影响

图 2 是采用微波辅助溶胶-燃烧法在不同点火温度下合成 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的 XRD 图谱.

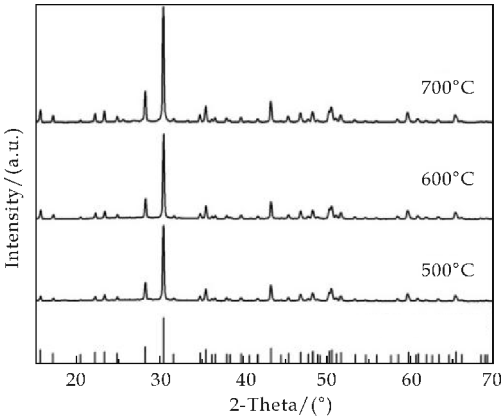


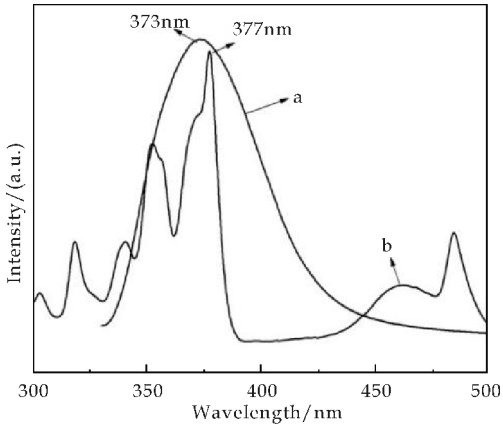
图 2 不同点火温度下合成 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的 XRD 图谱

图 2 中指出,采用微波辅助溶胶-燃烧法合成 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的 XRD 的衍射峰与 PDF 标准卡片 75-1736 完全吻合,且没有杂峰出现,说明采用微波辅助溶胶-燃烧法合成 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 样品结晶性能良好,少量的激活剂掺杂对晶体结构几乎没有影响.500℃ 点火时,所得样品的结晶性能已是很好,随着点火温度的升高,样品的衍射峰位置基本没有变动,但相对强度发生了变化,随着点火温度的升高,其衍射峰强度值逐渐升高.用 jade5.0 软件对不同点火温度反应所得样品的 XRD 图谱进行晶粒尺寸计算,以(211)晶面对应的主衍射峰计算.随着点火温度的提高,荧光粉的平均晶粒尺寸从 32.5(4) nm 减小到 9.7(6) nm,说明点火温度的提高能在一定程度上改善其结晶性能.

2.3 Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> 在 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中的能量传递机理

图 3 为 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:x Ce<sup>3+</sup>, y Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的激发光谱.当 x=0.03, y=0 时,在 545 nm 的监测波长下,产生的 Ce<sup>3+</sup> 离子的发射光谱(a)与 x=0, y=0.05 时 Tb<sup>3+</sup> 离子的激发光谱(b)在紫外光区域(330~450 nm)有一定的交叠,Ce<sup>3+</sup> 离子发射光

谱的峰值(位于 373 nm)与 Tb<sup>3+</sup> 离子的激发光谱的峰值(位于 377 nm)相距很近.这正是激活剂离子间发生能量传递的必要条件.



a:发射光谱; b:激发光谱

图 3 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.03Ce<sup>3+</sup> 的发射光谱和 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.05Tb<sup>3+</sup> 的激发光谱

图 4 是在监测波长为 365 nm 的紫外光的激发下,Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.03Ce<sup>3+</sup>, 0.05Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的发射光谱.由图 4 可见,在可见光(380~700nm)范围内,Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.03Ce<sup>3+</sup>, 0.05Tb<sup>3+</sup> 荧光粉在蓝光、绿光和红光区域均出现发射峰,其中主峰位于 380 nm、545 nm 处,分别对应于 Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d<sup>0</sup>4f<sup>1</sup>→5d<sup>1</sup>4f<sup>0</sup> 跃迁和 Tb<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁,由图 4 可知,红光区域发射峰较弱,总体表现绿光发射.这是由于 Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d→4f 是电偶极矩允许的跃迁,紫外光促进了 Ce<sup>3+</sup> 离子中电子从基态到激发态的跃迁,同时 Ce<sup>3+</sup> 离子对 Tb<sup>3+</sup> 离子起到敏化作用,把能量传递给 Tb<sup>3+</sup> 离子.

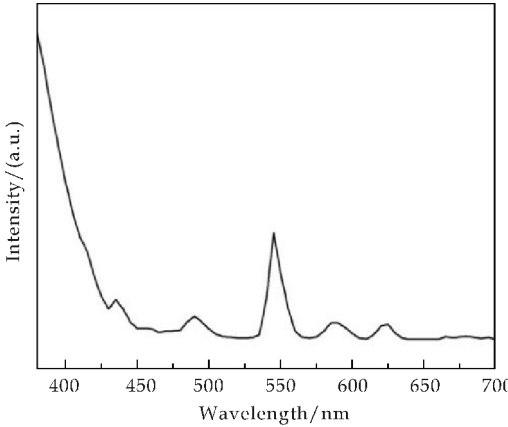


图 4 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.03Ce<sup>3+</sup>, 0.05Tb<sup>3+</sup> 的发射光谱

这可通过图 5 所示的 Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 离子的能级结构示意图进行说明.当 Ce<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子掺入同一种基质时,Ce<sup>3+</sup> 离子受到紫外光激发后,由

于受到晶体场的影响,<sup>2</sup>F<sub>J</sub> 能级劈裂成<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>和<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>,在发生<sup>2</sup>F<sub>J</sub>→5d 的能级跃迁过程中,出现了交叉弛豫过程;与此同时,Tb<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>D<sub>3</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 的能级与 Ce<sup>3+</sup> 离子的 5d 能级比较接近,一部分激发能会通过交叉弛豫过程以无辐射共振的方式传递给 Tb<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>D<sub>3</sub> 和<sup>5</sup>D<sub>4</sub> 的能级,从而出现 Ce<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子特征发射峰同时出现的现象.另外,与未掺杂 Tb<sup>3+</sup> 离子相比,由于 Ce<sup>3+</sup> 离子的能量传递,Tb<sup>3+</sup> 离子的特征发射峰强度得到明显提高.能量传递的概率可以用公式(1)来表示.

$$P=\left(\frac{2\pi}{h}\right)\left|\left\langle\text{Ce}^*,\text{Tb}\parallel H_{\text{Ce}^*-\text{Tb}}\parallel H_{\text{Ce}^*},\text{Tb}^*\right\rangle\right|^2\times f_{\text{Ce}}(E)f_{\text{Tb}}(E)dE$$
 (1)

式(1)中: \* 表示离子处于激发态, $H_{\text{Ce}^*-\text{Tb}}$  是 Ce<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子静电作用哈密特符,积分是 Ce<sup>3+</sup> 离子发射和 Ce<sup>3+</sup> 离子吸收交叠的函数.

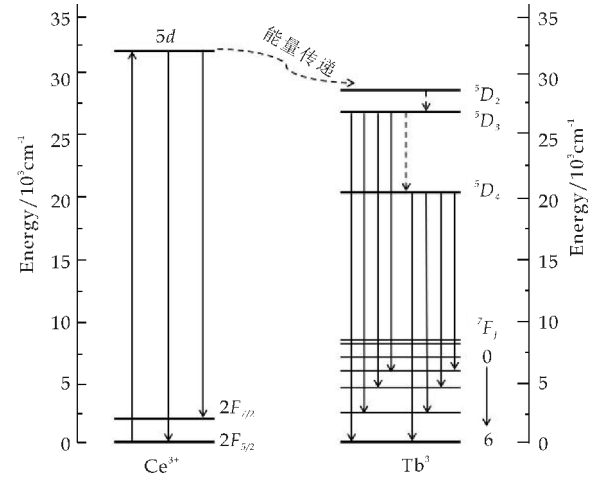


图 5 Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 能级结构及能量传递过程示意图

2.4 不同激活剂浓度 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:*x*Ce<sup>3+</sup>,*y*Tb<sup>3+</sup> 发射强度的影响

选择 Tb<sup>3+</sup> 离子的掺杂量不变(取 *y*=0.05),改变 Ce<sup>3+</sup> 离子的掺杂量制备 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:*x*Ce<sup>3+</sup>,0.05Tb<sup>3+</sup> 系列样品(其中 *x*=0,0.01,0.03,0.05,0.07),如图 6 所示是在 360 nm 监测波长下测定样品的发射光谱.从图 6 中可以看出,Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂对 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup> 的发光性能的影响很大,Ce<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子的特征发射峰的强度随着 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂量的增大而增大,当 *x*=0.05 时,Ce<sup>3+</sup> 离子的敏化作用达到最佳效果,发射光谱强度最大.当 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂量大于 0.05 时,Tb<sup>3+</sup> 离子的特征发射峰强度下降,但仍然高于无 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂的强度,说明 Ce<sup>3+</sup> 离子和 Tb<sup>3+</sup> 离子的能量传递开始下降.分析原因可能是 Ce<sup>3+</sup> 离子

和 Tb<sup>3+</sup> 离子的非辐射跃迁使部分能量损失所致,也有可能由于激活剂离子过高,多个激活剂离子同在一个晶胞内,致使可跃迁的电子数量减少,造成发射强度的下降.最终确定 *x*=0.03 为 Ce<sup>3+</sup> 离子最佳掺杂浓度.

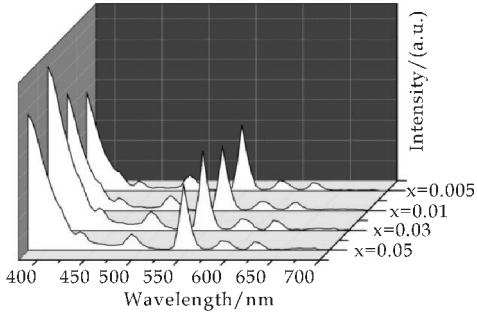


图 6 不同 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂量下 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:*x*Ce<sup>3+</sup>,0.05Tb<sup>3+</sup> 的发射光谱

选择 Ce<sup>3+</sup> 离子的掺杂量不变(取 *x*=0.03),改变 Tb<sup>3+</sup> 离子的掺杂量制备 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:*x*Ce<sup>3+</sup>,0.05Tb<sup>3+</sup> 系列样品(其中 *x*=0.01,0.03,0.05,0.07).图 7 给出的是在 360 nm 紫外光的检测下所得荧光粉样品的发射光谱图.图 7 中显示,随着 Tb<sup>3+</sup> 离子掺杂量的增加,发射光谱强度逐渐增大,当 Tb<sup>3+</sup> 离子的掺杂量为 0.05 时,发射光谱强度值最大,由于 Tb<sup>3+</sup> 离子<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> 是由电偶极-电偶极的相互作用产生的,所以,当 Tb<sup>3+</sup> 离子的掺杂量大于 0.05 时,发生浓度猝灭现象.最终确定 *y*=0.05 为 Tb<sup>3+</sup> 离子最佳掺杂浓度.

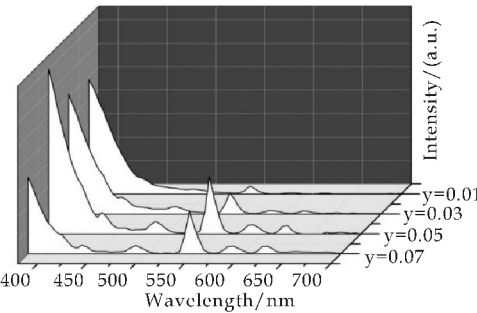


图 7 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.03Ce<sup>3+</sup>,*y*Tb<sup>3+</sup> 荧光粉的发射光谱

2.5 不同激活剂浓度 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> 的色坐标

表 1 所示为不同激活剂掺杂量下 Sr<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:*x*Ce<sup>3+</sup>,*y*Tb<sup>3+</sup> 荧光粉样品的色坐标和色温.用 CIE 色坐标标出其位置如图 8 所示.图 8 显示,随着稀土离子浓度的不断变化,样品的色坐标都在绿光范围内不断变化.随着 Ce<sup>3+</sup> 离子掺杂量的不断增加,荧光粉样品发光从绿光区不断蓝移,红光成分不断较少,随着 Tb<sup>3+</sup> 离子掺杂量的不





[13] Jiashi Sun, Linlin Shi, Shuwei Li, et al. Quadratic general rotary unitized design for doping concentrations and up-conversion luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$  phosphors[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 80: 102-106.

[14] Qin Dan, Tang Wanjun. Efficient energy transfer and tunable emission in  $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)(\text{WO}_4): \text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  phosphors[J]. Ceramics International, 2016, 42 (1): 1 538-1 544.

[15] Xinyue Li, Mingbin Dong, Fangfang Hu, et al. Efficient sensitization of  $\text{Tb}^{3+}$  emission by  $\text{Dy}^{3+}$  in  $\text{CaMoO}_4$  phosphors: Energy transfer, tunable emission and optical thermometry[J]. Ceramics International, 2016, 42 (5): 6 094-6 099.

[16] Chang Sung Lim. Highly modulated structure and up-conversion photoluminescence properties of  $\text{PbGd}_2(\text{MoO}_4)_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  phosphors[J]. Materials Research Bulletin, 2016, 75: 211-216.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 41 页)

[6] Scholz W, Lucas M. Techno-economic evaluation of membrane filtration for the recovery and reuse of tanning chemicals[J]. Water Research, 2003, 37(8): 1 859-1 867.

[7] Religa P, Kowalik A, Gierycz P. A new approach to chromium concentration from salt mixture solution using nanofiltration[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 82: 114-120.

[8] 单志华, 王群智, 刘 旭. 制革中无盐浸酸助剂的应用[J]. 皮革化工, 2000, 17(5): 36-39.

[9] 单志华, 王群智. 无盐浸酸及助剂的研究[J]. 中国皮革, 1998, 27(10): 5-7.

[10] Bacardit A, Morera J M, Ollé L, et al. High chrome exhaustion in a non-float tanning process using a sulphonic aromatic acid[J]. Chemosphere, 2008, 73(5): 820-824.

[11] Pelckmans J T, Püntener A. Reduction of the salt freight in tannery effluent[J]. China Leather, 2005, 34(1): 12.

[12] Covington A D. Studies in chrome utilisation in UK tanneries Pt. 1: The construction of chrome balances[J]. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 1981, 65: 1-4.

[13] 李志强. 生皮化学与组织学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 85-86.

[14] GB/T 11896-1989, 水质氯化物的测定-硝酸银滴定法[S].

[15] 俞从正, 王坤余. 皮革生产过程分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006: 157-159.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 46 页)

[8] 姜瑞霞, 谢在库, 张成芳, 等. 镁铝尖晶石的制备及在催化反应中的应用[J]. 工业催化, 2003, 11(1): 47-49.

[9] 李 军, 周晓奇, 宋志安, 等. 水热法制备镁铝尖晶石载体[J]. 工业催化, 2003, 10(11): 44-45.

[10] Sonia A. Bocanegra, Adriana D. Ballarini, Osvaldo A. Scelza, et al. The influence of the synthesis routes of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  on its properties and behavioral support of dehydrogenation catalysts [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 111(2): 534-541.

[11] 闻 芳, 杜洪兵, 雷牧云, 等. 镁铝尖晶石超细粉末的制备[J]. 现代技术陶瓷, 2003(3): 3-4.

[12] 张 显, 曾庆丰, 郝富锁, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米镁铝尖晶石纳米粉[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(S1): 130-133.

[13] 吴义全, 张玉峰. 镁铝尖晶石超微粉的制备方法[J]. 材料导报, 2000, 14(4): 41-43.

[14] C. Pommier, K. Chhor, J. F. Bocquet, et al. Reactions in supercritical fluids, a new route for oxide ceramic powder elaboration, synthesis of the spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [J]. Materials Research Bulletin, 1990, 25(2): 213-221.

[15] 曹丽云, 李 雯, 孔新刚, 等. 水热时间对  $\text{K}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  纳米材料光催化性能的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(2): 50-53.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0059-05

# 硅灰石型微晶玻璃的制备及其力学性能研究

殷海荣, 杨 晨, 郭宏伟, 宋建波, 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:**采用水晶玻璃废料为主要原料,添加 CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO 和着色剂等,经过熔融、晶化制备了硅灰石型微晶玻璃。通过差示扫描量热法(DSC)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等技术,研究了晶化温度、CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对微晶玻璃性能和结构的影响。结果表明,水晶玻璃废料添加量可达 62 wt%,微晶玻璃最佳晶化温度为 905 ℃,主晶相为硅灰石(CaSiO<sub>3</sub>),抗弯强度达 65 MPa;随着 CaO 含量的增大,微晶玻璃体积密度和抗弯强度增大,CaO 含量为 21 wt%时达到最大值;随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增大,微晶玻璃体积密度和抗弯强度减小,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 7 wt%时为最佳点。

**关键词:**微晶玻璃; 硅灰石; 晶化; 力学性能

**中图分类号:**TU524      **文献标志码:** A

## Preparation and mechanical properties of wollastonite glass-ceramics

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

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

**Abstract:** Wollastonite glass-ceramics were prepared with waste crystal glass as main raw materials, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO and colorants added as auxiliary materials by melting crystallization method. Influence of the crystallization temperature, CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the structure and properties were characterized by DSC, XRD and SEM. The results showed that waste crystal glass is added to 62 wt%, the optimal crystallization temperature is 905 ℃, main phase of glass-ceramics is wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>) and flexural strength is 65 MPa. With the increased of CaO, glass-ceramic bulk density and flexural strength increased, we got the maximum value when CaO is added to 21 wt%; With Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content increased, bulk density and flexural strength of glass-ceramic decreased, the optimal point we could get when Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is added to 7 wt%.

**Key words:** glass-ceramics; wollastonite; crystallization; mechanical property

### 0 引言

微晶玻璃又称玻璃陶瓷,是把加有晶核剂或不加晶核剂的特定组成的玻璃,在有控条件下进行晶

化热处理,使原来单一的玻璃相形成了有微晶相和玻璃相均匀分布的复合材料<sup>[1]</sup>。微晶玻璃的结构和性能与陶瓷、玻璃均不同,其性质是由晶相的矿物组成与玻璃相的化学组成以及它们的相对含量决

\* 收稿日期:2016-09-13  
基金项目:国家自然科学基金项目(51472151); 陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2015JM5162)  
作者简介:殷海荣(1962—),男,陕西合阳人,教授,博士,研究方向:功能玻璃

定的,因而集中了陶瓷和玻璃的特点,是一类新型结构的多晶材料<sup>[2-4]</sup>.将微晶玻璃制备技术引入到固体废弃物资源化领域,是当前微晶玻璃的研究热点之一<sup>[5-6]</sup>.水晶玻璃废料作为一种常见的固体废弃物,来源于水晶玻璃切割、抛光过程中产生的边角料和废屑,其含有较高的 Si<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 等成分,但是常混有少量塑料、松香、铝丝等杂质,且不燃烧、不腐烂、不能降解,所以被当作固体垃圾随意堆放.以浙江浦江为例,每年生产水晶玻璃 600 万吨,排放水晶玻璃废料约 50 万吨,而其利用率却不到 8%<sup>[7]</sup>.水晶玻璃废料的大量堆积,占据大面积的土地,浪费资源,而且还会对环境造成影响,带来一系列污染问题.

本文用浙江浦江水晶玻璃废料作为主要原料,经过收集、分选、球磨、过筛,以 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 微晶玻璃配方为系统,添加一定量的辅助原料,制备硅灰石型微晶玻璃,研究了晶化温度, CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对微晶玻璃结构和性能的影响,为实现水晶玻璃废料的高效回收利用提供实验基础和理论指导.

1 实验部分

1.1 样品制备

本文以水晶玻璃废料作为主要原料合成硅灰石型微晶玻璃,所用浦江水晶玻璃主要组成如表 1 所示.

表 1 浦江水晶玻璃组成 (wt%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	其他
73.8	0.2	8.5	6.9	9.1	1.5

参考 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系微晶玻璃配方(主要化学组成为 SiO<sub>2</sub> 45%~60%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%~20%; CaO 15%~25%)<sup>[1]</sup>,根据“缺啥补啥”的原理,加入一定量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、ZnO 等成分,以 TiO<sub>2</sub> 作为成核剂,以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO<sub>2</sub> 作为着色剂,得到基础玻璃配方如表 2 所示.

表 2 基础玻璃组成 (wt%)

水晶玻璃废料	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>
62.0	10.0	18.0	4.0	2.5	1.5	1.5	0.5

根据表 2 的组成,准确称取原料并进行研磨混合,过 80 目筛,在 1 450 ℃下将混合好的配合料加入氧化铝坩埚中,保温 3 h 后,把融化好的玻璃液浇入 500 ℃的模具中,随后在 600 ℃下进行退火,退火完成后得到基础玻璃.对基础玻璃进行热膨胀分析,通过差热分析确定析晶温度范围.在马弗炉中,以 5 ℃/min 的升温速度将基础玻璃加热到核化温度,保温 2 h,以相同的升温速度加热到晶化

温度进行晶化处理,保温 2 h 后缓慢冷却至室温,得到微晶玻璃.

为了研究晶化温度对微晶玻璃结构和性能的影响,分别在 855 ℃、905 ℃、955 ℃下对基础玻璃进行晶化处理,分析微晶玻璃的物相组成和微观形貌;为了研究 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对微晶玻璃结构和性能的影响,保持其他成分相对含量不变,分别改变 CaO(16 wt%~22 wt%)和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(6 wt%~12 wt%)的加入量,分析 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对微晶玻璃密度和抗弯强度的影响.

1.2 测试与表征

采用德国 NETZSCH DIL 402PC 型热膨胀仪,进行热膨胀分析,温度范围为 50 ℃~700 ℃,升温速度 3 ℃/min;采用德国 NETZSCH STA449 F3 型热分析仪,进行差示扫描热分析,温度范围为 30 ℃~1 200 ℃,升温速度 5 ℃/min;采用 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪分析微晶玻璃的晶相结构,使用 Cu K<sub>α</sub> 特征 X 射线,2θ 范围为 10°~70°;采用 HITACH FE-SEM S4800 型扫描电镜观察样品的断口微观结构;密度和吸水率的测量采用排水法进行;抗弯强度的测量采用湘潭仪器有限公司生产的 SGW 工程材料强度综合试验仪进行测量.

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图 1 为未晶化处理的基础玻璃的 TG-DSC 曲线图.从图 1 的 TG 曲线可以看出,100 ℃~1 200 ℃之间样品无明显的失重现象,而 DSC 曲线上有明显的吸热峰和放热峰.50 ℃附近出现微小的吸热峰,这是由于玻璃中的自由水和吸附水蒸发造成的;玻璃的转变温度在 610 ℃附近,核化温度范围是在转变温度以上 50 ℃及软化温度以下 10 ℃的

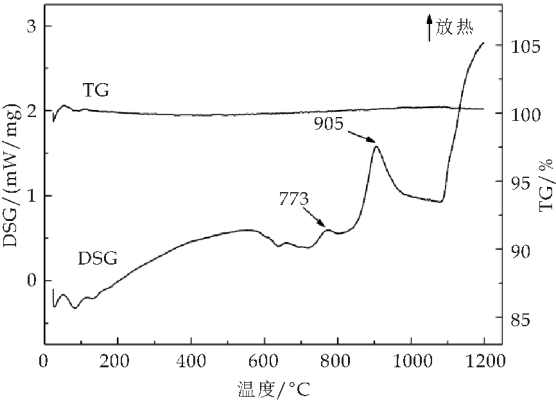


图 1 基础玻璃的 TG-DSC 曲线图



区间,初步可以确定核化温度为 650 ℃<sup>[8]</sup>. 773 ℃ 和 905 ℃ 处有两个明显的放热峰. 将样品在 773 ℃ 下保温处理,经过 XRD 分析,并无晶体析出,所以 773 ℃ 的放热峰是由于玻璃分相过程产生的放热造成的. 905 ℃ 出现的强烈吸热峰,结合基础玻璃的组成和硅灰石的形成温度,该吸热峰是由于硅灰石晶体的析出. 从 850℃开始系统的析晶趋势逐渐增大,晶体生长从 905 ℃ 开始. 所以该基础玻璃的成核温度为 650 ℃ 附近,晶体开始生长温度为 850 ℃,系统析晶峰温度为 905 ℃.

2.2 膨胀曲线分析

图 2 为基础玻璃析晶前后热膨胀分析测试结果. 从图 2 可以看出,在 50 ℃~600 ℃ 之间,晶化前玻璃的热膨胀系数  $\alpha=84\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,晶化后玻璃的热膨胀系数  $\alpha=76\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,相比之前减小了 9.5%. 晶化前玻璃的转变点  $T_g$  为 610.8 ℃,软化点  $T_f$  为 657.8℃,而晶化后转变点为 614.5 ℃,软化点为 661.7 ℃,均比未晶化处理的温度高. 这是由于晶化处理使该组成玻璃中析出硅灰石晶体(50 ℃~600 ℃ 时热膨胀系数  $\alpha=65\times10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[9]</sup>),硅灰石晶体与基础玻璃相比,其质点排列更加紧密,膨胀系数更小. 所以晶化后玻璃的膨胀系数处于基础玻璃和硅灰石晶体之间,且玻璃转变点和软化点增大,热力学稳定性变好.

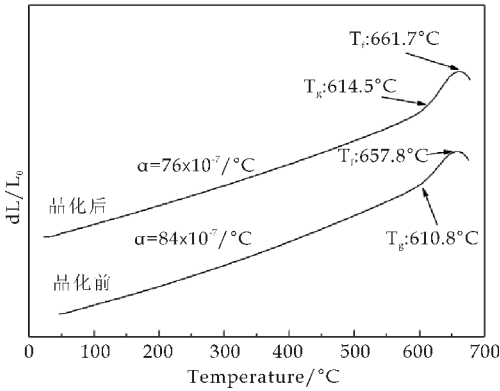


图 2 微晶玻璃晶化前后的热膨胀曲线

2.3 晶化温度对微晶玻璃结构和性能影响

图 3 为基础玻璃在 650 ℃核化处理 2 h,再分别在 855 ℃、905 ℃、955 ℃ 下晶化处理 2 h 后微晶玻璃的 XRD 图谱. 从图 3 可以看出,在 855 ℃、905 ℃、955 ℃ 三个晶化温度下,2θ 在 15 °~55 °之间均出现明显的衍射峰,对比 JCDPS 卡片,确定析出晶体为硅灰石晶体. 且随着温度的升高,衍射峰的强度在增大. 硅灰石晶体为预期想得到的晶体,具有良好的力

学性能和抗腐蚀性,最佳晶化温度为 905 ℃.

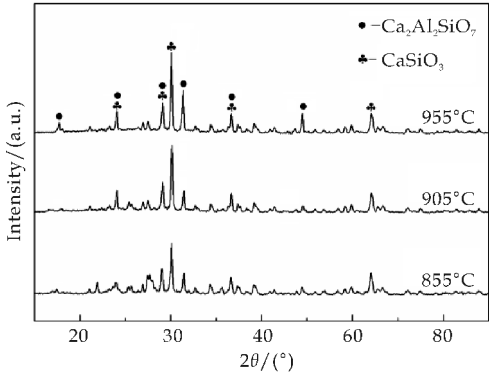


图 3 不同晶化温度下微晶玻璃 XRD 图谱

图 4 为基础玻璃在 750 ℃核化处理 2 h 后,并分别在 855 ℃、905 ℃、955 ℃ 下晶化处理 2 h 后微晶玻璃的 SEM 图.

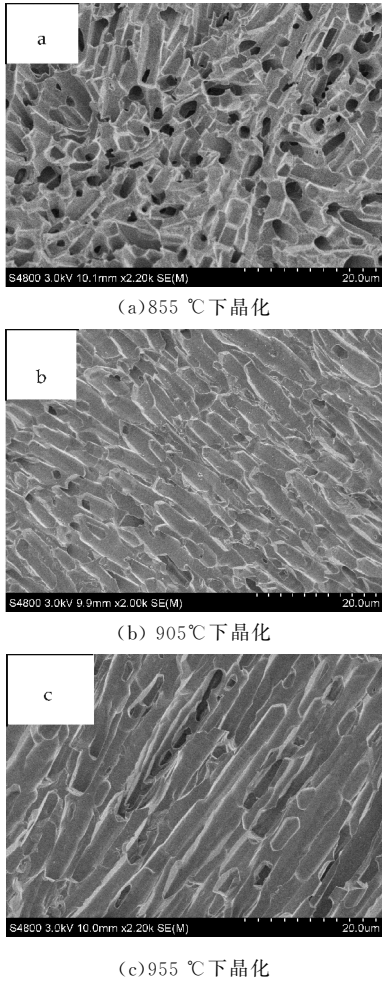


图 4 不同晶化温度下微晶玻璃的扫描照片

从图 4 可以看出,在 855 ℃、905 ℃、955 ℃ 下晶化时,均出现大量针状晶体,结合 XRD 图可知,该晶体为硅灰石. 当晶化温度为 855 ℃ 时,晶体分布散乱,呈短柱状. 当晶化温度升高到 905 ℃,如图

4(b)所示,晶体的宽度没有明显大的变化,长度从 2 μm 增长到大约 10 μm,并按一定取向排列. 从图 4(c)可以看出,在 955 ℃下晶化时微晶玻璃中针状硅灰石晶体宽度也无明显变化,而晶体的长度增长很大,大约达到 20 μm,有的甚至达到 30 μm. 这说明了晶化温度对 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统微晶玻璃的尺寸有很大影响,温度升高,晶体尺寸增大,晶体发育更加完全. 而晶体尺寸的增大主要表现为一维方向上长度的增加.

由脆性材料的 Griffith 理论,断裂强度可以表示为:

$$\sigma = (2E\gamma/\pi c)^{1/2} \tag{1}$$

式(1)中:σ—断裂强度;E—杨氏模量;γ—表面能;c—裂纹长度的一半.

由公式(1)可知,断裂强度与裂纹尺寸成反比,裂纹长度越长,强度越低<sup>[10-12]</sup>. 而三个晶化温度下均生成了硅灰石晶体,且随着晶化温度升高,晶体尺寸增大,也必然伴随着一些微裂纹的萌生和增长,使微晶玻璃的强度降低. 通过 SEM 图可以得出最佳晶化温度为 905 ℃,该结果与 X 射线衍射分析的结果一致.

根据中国建材行业标准 JC/T 872-2000,将 905 ℃下晶化处理 2 h 后所得到的微晶玻璃进行理化性能测试,其中耐酸性和耐碱性的测定是将试样分别在 1% 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和 1% 的 NaOH 溶液中浸泡 24 h 后,在 105 ℃下烘干与原重比较得出损失率. 将所得结果与天然石材进行对比,如表 3 所示. 从表 3 可以看出,以水晶玻璃废料为主要原料制备的硅灰石型微晶玻璃的密度略高于天然石材,抗弯强度和莫氏硬度远大于天然石材,吸水率几乎为零,且耐酸碱腐蚀性极好,完全可用作建筑装饰材料.

表 3 硅灰石型微晶玻璃理化性能

性能	硅灰石型微晶玻璃	花岗岩	大理石
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	2.84	2.6~2.8	2.7~2.8
抗弯强度/MPa	65	15	17
莫氏硬度	6	5.5	3~5
吸水率/%	0.003	0.35	0.3
耐酸性/%	0.011	0.1	10.2
耐碱性/%	0.182	1	0.3

2.4 CaO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对微晶玻璃密度和抗弯强度影响

保持其他成分相对含量不变,在 16 wt%~22 wt% 范围内改变氧化钙含量,研究 CaO 含量的改变对微晶玻璃抗弯强度和体积密度的影响,结果如图 5 所示.

从图 5 可以看出,随着 CaO 含量的增大,微晶玻璃的密度和抗弯强度均增大,在 CaO 含量为 21 wt% 时达到最大值,之后呈减小趋势. 这是由于 CaO 在玻璃中作为网络外体,随着 CaO 取代 SiO<sub>2</sub> 含量的增加,增加了网络外体量,使玻璃网络连接强度下降,有利于质点的移动,更易析出晶体,所以微晶玻璃体积密度和抗弯强度都随着 CaO 含量的增加而增大<sup>[13,14]</sup>. 当 CaO 含量大于 21 wt% 时,超出 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃析晶区,无晶体析出,所以密度和抗弯强度减小.

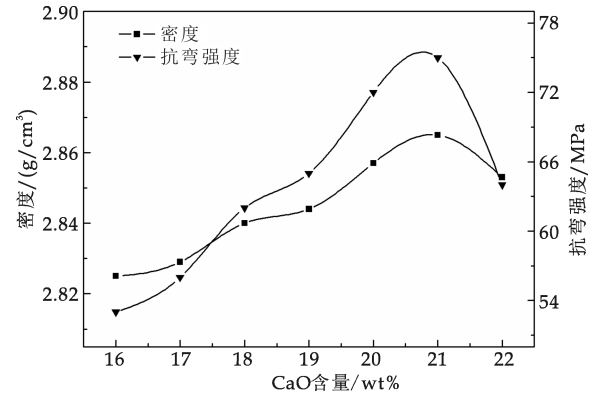


图 5 微晶玻璃密度和抗弯强度与 CaO 含量的关系

同样保持其他成分相对含量不变,研究 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量在 6 wt%~12 wt% 范围内改变时对微晶玻璃体积密度和抗弯强度的影响,结果如图 6 所示.

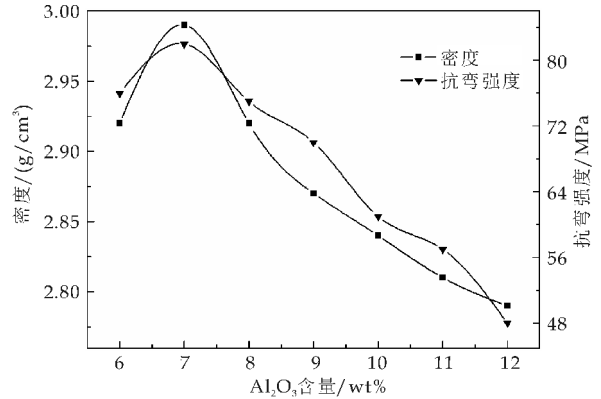


图 6 微晶玻璃密度和抗弯强度与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的关系

从图 6 可以看出,当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量小于 7 wt% 时,微晶玻璃的体积密度和抗弯强度开始减小,这是由于此时组成超出 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃析晶区,无晶体析出. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 7 wt% 时,微晶玻璃达到性能最佳点,之后随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加,微晶玻璃的体积密度和抗弯强度在减小. 这是因为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 取代 SiO<sub>2</sub> 对玻璃的晶体析出有一定的抑制作用. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量增加,玻璃中的游离氧

不足,  $[AlO_4]$  向  $[AlO_6]$  转化.  $[AlO_4]$  处于玻璃网络结构中, 而  $[AlO_6]$  处于网络结构外.  $[AlO_6]$  体积小, 场强大, 有较强的聚集作用, 从而阻碍质点的迁移, 起到抑制析晶的作用, 使体积密度和抗弯强度减小<sup>[15]</sup>.

3 结论

(1) 以水晶玻璃废料为主要原料, 参考  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系微晶玻璃组成, 采用熔融晶化法制备了硅灰石型微晶玻璃, 水晶玻璃废料的加入量可以达到 62 wt%, 所得微晶玻璃密度为 2.84 g/cm<sup>3</sup>, 抗弯强度为 65 MPa, 具有优异的力学性能, 且耐酸碱腐蚀性能极好, 吸水率几乎为零, 可用做建筑装饰材料.

(2) 微晶玻璃的最佳晶化温度为 905 °C, 在 855 °C、905 °C、955 °C 三个晶化温度下均有针状硅灰石晶体生成, 且随着晶化温度的升高, 晶体尺寸增大, 主要表现为一维方向上长度的增加; 晶化后玻璃的热膨胀系数小于晶化前, 晶化处理使玻璃热力学性能变好.

(3) 晶化后微晶玻璃的密度和抗弯强度在一定范围内随着  $CaO$  含量的增大而增大, 当  $CaO$  含量为 21 wt% 时达到最大值;  $Al_2O_3$  含量为 7 wt% 时为性能最佳点, 之后随着  $Al_2O_3$  含量的增加微晶玻璃的密度和抗弯强度均减小.

参考文献

[1] 程金树, 李 宏, 汤李缨, 等. 微晶玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.

[2] Hoeland W, Beall G H. Glass-Ceramic Technology[M]. New York: The American Ceramic Society, 2002.

[3] 殷海荣, 吕承珍, 李 阳, 等. 零膨胀锂铝硅透明微晶玻璃的研究与应用现状[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(3): 537-540.

[4] Guo X Z, Cai X B, Song J, et al. Crystallization and microstructure of  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  glass-ceramics containing complex nucleation agents[J]. Journal of Non-Crys-

tal Solids, 2014, 405: 63-67.

[5] Molla A R, Kesavulu C R, Chakradhar R P S, et al. Microstructure mechanical thermal EPR and optical properties of  $MgAl_2O_4: Cr^{3+}$  spinel glass-ceramic nanocomposites[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 583(15): 498-509.

[6] He F, Fang Yu, Xie J L, et al. Fabrication and characterization of glass-ceramics materials developed from steel slag waste[J]. Materials and Design, 2012, 42: 198-203.

[7] 徐 玲, 蔡 娟, 李欲如, 等. 水晶玻璃行业污染问题分析与综合整治对策——以浙江省浦江县为例[J]. 环境与发展, 2014, 26(7): 31-35.

[8] 田英良, 孙诗兵. 新编玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 443.

[9] Yoon S D, Lee J U, Lee J H, et al. Characterization of wollastonite glass-ceramics made from waste glass and coal fly ash[J]. Journal of Material Science Technology, 2013, 29(2): 149-153.

[10] Khater G A. Influence of  $Cr_2O_3$ ,  $LiF$ ,  $CaF_2$  and  $TiO_2$  nucleates on the crystallization behavior and microstructure of glass-ceramics based on blast furnace-slag[J]. Ceram International, 2011, 37(7): 2 193-2 199.

[11] Karamanov A, Pelino M, Salvo M, et al. The influence of the particle size and heat-treatment on the properties[J]. Journal of European Ceramic Society, 2003, 23(10): 1 609-1 615.

[12] 赵永红, 李光新, 马新沛.  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  系高强度微晶玻璃的晶化行为与力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(4): 413-416.

[13] Rishna G M, Gandhi Y, Venkatramaiah N, et al. Features of the local structural disorder in  $Li_2O-CaF_2-P_2O_5$  glass-ceramics with  $Cr_2O_3$  as nucleating agent[J]. Physical B, 2008, 403(4): 702-710.

[14] 邵 辉, 周洪庆, 朱海奎, 等. 不同  $Ca/Si$  比对钙硼硅三元微晶玻璃的性能影响[J]. 功能材料, 2011, 42(12): 2 153-2 156.

[15] Li B W, Deng L B, Zhang X F, et al. Structure and performance of glass-ceramics obtained by bayan obotailing and fly ash[J]. Journal of Non-Crystal Solids, 2013, 380: 103-108.

【责任编辑: 蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0064-07

# SiO<sub>2</sub> 负载 Ag-TiO<sub>2</sub> 光降解催化剂 的制备及性能研究

樊国栋, 张国贤, 冯昕钰

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

**摘要:**以钛酸丁酯为钛源、正硅酸乙酯为硅源、硝酸银为 Ag 源,采用溶胶-凝胶法制备 Ag 掺杂 TiO<sub>2</sub> 负载型催化剂 x%Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (x=0.5~3.0),通过 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见-近红外光谱等对样品进行了表征,以罗丹明 B(Rh B)为模拟污染物,在可见光照射下研究了 Ag 掺杂量对催化剂光催化性能的影响.研究表明,适量 Ag 的掺杂能在 Ag-TiO<sub>2</sub> 界面处形成肖特基势垒,起到捕获电子的作用,使得在 TiO<sub>2</sub> 中形成的电子空穴对有效的分离,从而提高催化剂的光催化能力. SiO<sub>2</sub> 的引入有利于 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒更好的分散,有效的抑制了颗粒之间的团聚,从而增强了光催化剂的吸附能力.而且当 SiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的质量比为 1:10 一定时,Ag 掺杂量为 1.0%时,催化性能达到最佳,此时以 Rh B 为模拟污染物进行降解,经过 105 min 可见光照射,降解率达到 99.5%.

**关键词:**Ag 掺杂 TiO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>; 溶胶-凝胶法; 光催化降解

**中图分类号:**O643.36<sup>+1</sup>

**文献标志码:**A

## Study on the photodegradation properties and preparation of silica supported Ag-TiO<sub>2</sub>

FAN Guo-dong, ZHANG Guo-xian, FENG Xin-yu

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

**Abstract:**Silica supported silver doped titanium dioxide particles were synthesized by sol-gel method using titanium tetra isopropoxide as the titanium source. Ag doping TiO<sub>2</sub> using Ag-NO<sub>3</sub> as the Ag source. The structure and physical properties of Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> particles are characterized by field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM),fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectra (XPS), Cary series UV-Vis -NIR Spectrophotometer. Photocatalytic properties of the different amount of the Ag doped has been investigated for the degradation of rhodamine B (Rh B). The result show when the quality of titanium and silicon was constant, Ag doping significantly enhanced the photodegradation activity under visible light irradiation result from the schottky barrier formed at the Ag-TiO<sub>2</sub> interface,

\* 收稿日期:2016-10-19

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

**作者简介:**樊国栋(1964—),男,山西永济人,教授,博士,研究方向:光降解催化材料



which serve as the electron trap, facilitating the separation of electrons and holes. Compared with TiO<sub>2</sub>, introduction of SiO<sub>2</sub> effectively inhibit the aggregation of particles thus enhance the adsorption capacity of the photocatalyst. And the best catalytic performance obtained through the mass ratio of silicon and titanium was 10%, and the doping mass of Ag is 1.0%. After 105 min visible light irradiation, the degradation rate of Rh b reached 99.5%.

**Key words:** silver doped titania; silica dioxide; sol-gel method; photocatalytic degradation

## 0 引言

随着工业、农业的大力发展,环境问题日益严重,尤其是有机物对水和空气的污染影响着整个地球的安全.这些问题引起了广大学者的高度重视,因此制备一种能够处理水和空气中污染物的材料尤为重要.

半导体能够降解有机污染物而倍受关注,在众多的半导体中 TiO<sub>2</sub> 以其物理化学性质稳定、廉价易得、无毒、不产生二次污染、相对高的光催化效率等优良特点<sup>[1]</sup>已经应用到很多科学领域如光催化、太阳能电池、激光,传感器等,受到了广大科学工作者的青睐.但是较宽的带隙(锐钛矿 3.2 eV,金红石 3.0 eV)和高的电子空穴复合率严重的降低了它对太阳能的利用率<sup>[2]</sup>.

为了进一步减少颗粒之间的团聚和电子空穴的复合,增强光催化性能,通常采用的改性方法有掺杂贵金属如 Au、Ag、Pt、Pd 等<sup>[3-6]</sup>,过渡金属如 Fe、Co、Ni、Mn、Cu 等<sup>[7-9]</sup>,非金属如 C、N、S、F 等<sup>[10-13]</sup>以及与半导体复合<sup>[14,15]</sup>,金属氧化物的复合<sup>[16,17]</sup>,稀土元素的掺杂等<sup>[18]</sup>,这些在增强光催化性能方面取得了一定的效果.以上方法改性掺杂后的 TiO<sub>2</sub> 颗粒通常还是纳米级别,在废水处理后很难回收, SiO<sub>2</sub> 既有大的体积又有大的比表面积,用它作为载体可以解决 TiO<sub>2</sub> 使用后难回收的问题,同时 TiO<sub>2</sub> 在 SiO<sub>2</sub> 表面能更好的分散,从而减少了催化剂颗粒之间的团聚.与纯 TiO<sub>2</sub> 相比,负载型 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 对污染物的降解能力有很大的提高.

金属 Ag 以其表面等离子共振效应能增加对光的吸收能力<sup>[19]</sup>,在一定含量下可以有效的抑制电子空穴对的复合,延长电子空穴的寿命,增加催化剂对光的利用率,有效的提高其光催化效率<sup>[20]</sup>. Mahesh 等<sup>[21]</sup>通过在紫外光照射下将不同量的 Ag 颗粒沉积到 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 颗粒上,结果表明这种催化剂具有高的光催化效率和好的重复使用性. Pinho 等<sup>[22]</sup>通过浸渍法制备了 Ag-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料,研究表明这种材料对移除建筑物表面污染

物有很好的效果. Wei Zhao 等<sup>[23]</sup>以聚丙烯为模板通过水热法制备出 Ag 改性的孔状 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>,光催化剂结果表明,掺杂 Ag 后催化剂在可见光照射下对罗丹明 B 的光催化降解率有很大的提高. Xiaoyun Ye 等<sup>[24]</sup>用 TiO<sub>2</sub> 修饰 SiO<sub>2</sub> 微球表面,然后将 Ag 沉积在其表面逐渐生长成面心立方的壳层, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 核壳结构在界面处强的化学作用和贵金属 Ag 的高反射性能两者有效的促进了 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ag 多层微球颗粒的光学活性.

本文采用溶胶-凝胶法,以 SiO<sub>2</sub> 为载体, Ag 掺杂 TiO<sub>2</sub> 负载到 SiO<sub>2</sub> 表面,通过固定 SiO<sub>2</sub> 的质量含量为 TiO<sub>2</sub> 的 10% 时,改变 Ag 掺杂量,研究 Ag 含量对光催化性能的影响.采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和红外光谱(FT-IR)对其晶型、结构和表面形貌等进行分析表征, X 射线光电子能谱对 Ag 的化学价态进行鉴定,紫外-可见-近红外光谱研究了样品的最大吸收边带.以罗丹明 B 为模拟污染物,考察了在可见光照射下的光催化性能,并确定了最佳 Ag 掺杂量.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

(1)主要试剂:钛酸丁酯(Ti(Obu)<sub>4</sub>),天津福晨化学试剂厂,化学纯;无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH),天津市河东区红岩试剂厂;冰乙酸(CH<sub>3</sub>COOH),天津市天力化学试剂有限公司;正硅酸乙酯(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>),国药集团化学试剂有限公司;硝酸银(AgNO<sub>3</sub>),天津市河东区红岩试剂厂,以上试剂均为分析纯.

(2)主要仪器: Rigalcu D/Max-3c 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司; S-4800 场发射扫描电子显微镜(SE-SEM),日本日立公司; Tecnai G2 F20 型透射电镜(TEM),美国 FIT 公司; X 射线光电子能谱(XPS),英国 Kratos 公司; Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国布鲁克公司; Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计,美国安捷伦; DR-5000 型紫外可见分光光度计(UV-

vis),美国哈希公司;GHX - II 型光化学反应仪,上海嘉鹏科技有限公司。

### 1.2 制备方法

用钛酸丁酯作为钛源,将 18 mL 钛酸丁酯和 6 mL 冰醋酸在磁力搅拌下先后逐滴加入到 16 mL 无水乙醇中,形成溶液 A。取 1.6 mol/L 的硝酸溶液 6 mL 加到 8 mL 无水乙醇中,然后按照不同 Ag 含量要求分别加入相应质量的  $\text{AgNO}_3$  (其含量以  $\text{TiO}_2$  总质量计算),磁力搅拌 30 min 形成溶液 B。将 B 液逐滴加入 A 液中搅拌 30 min,然后将 1.5 mL 的正硅酸乙酯加到上述混合溶液中,磁力搅拌直到形成透明凝胶为止,所得凝胶在室温下陈化 24 h, 80 °C 条件下干燥 4 天后进行研磨,然后在箱式炉中 600 °C 煅烧 4 h 后冷却至室温。

### 1.3 测试与表征

采用 XRD 测试样品的晶型并计算晶粒尺寸,以 Cu 靶  $K\alpha$  射线为 X 射线源,  $\lambda=1.5148 \text{ \AA}$ ,电压 40 kV,测量角度  $2\theta$  为  $20^\circ \sim 80^\circ$ ; FT-IR 采用 KBr 压片,室温条件测试,波数范围  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; SEM 和 TEM 观察样品的形貌、颗粒大小和晶格间距,SEM 测试时样品经超声波分散处理,测试条件为加速电压 3.0 kV,电流  $10 \mu\text{A}$ ; TEM 测试加速电压 200 kV; X 射线光电子能谱(XPS)测试使用单色  $\text{AlK}\alpha$  靶,功率 120 W (15 kV \* 8 mA),掠射角为  $90^\circ$ ,所有谱线用单质碳的标准结合能 284.6 eV 进行校正; UV-Vis-NIR Spectrophotometer 测量范围  $200 \sim 800 \text{ nm}$ 。

### 1.4 催化剂光降解性能的测试

取浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B(Rh B) 30 mL 于石英反应器中,加入 30 mg 的催化剂,在黑暗条件下搅拌 30 min 以达到吸附脱附平衡,溶液经离心分离,测定上层清液的吸光度记为 ( $A_0$ ),然后打开光源进行光催化降解,光源为 500 W 的汞灯,用黑紫色滤光片滤掉波长为 420 nm 以下的光,每隔 15 min 取样一次,经过离心使催化剂沉降,取上层清液测定其吸光度值记为 ( $A_t$ ),降解率  $\eta$  用下式计算:

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:  $A_0$  为吸附平衡时的吸光度,  $A_t$  为反应  $t$  时的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂晶型和晶粒尺寸分析

图 1 中给出了溶胶-凝胶法制备的  $\text{TiO}_2$ 、

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、以及不同量的 Ag 掺杂  $\text{TiO}_2$  负载到  $\text{SiO}_2$  上的系列催化剂  $x\% \text{ Ag-TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $x=0.5 \sim 3.0$ ) 的 XRD 图。标记 A 和 R 分别为锐钛和金红石矿型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰。如图 1 所示,  $25.4^\circ$ 、 $48.01^\circ$ 、 $37.7^\circ$ 、 $48.1^\circ$ 、 $75.04^\circ$  是锐钛矿型的特征衍射峰,  $27.41^\circ$ 、 $36.07^\circ$ 、 $39.25^\circ$ 、 $41.8^\circ$ 、 $44.1^\circ$ 、 $54.4^\circ$ 、 $56.65^\circ$ 、 $62.8^\circ$ 、 $64.4^\circ$ 、 $69.1^\circ$ 、 $69.9^\circ$  是金红石型的特征衍射峰。

在 600 °C 煅烧后纯  $\text{TiO}_2$  出现很强的金红石衍射峰,因为当煅烧温度超过 500 °C 时,  $\text{TiO}_2$  由锐钛矿向金红石型转变。样品  $\text{Ag-TiO}_2/\text{SiO}_2$  经过 600 °C 煅烧后金红石的衍射峰明显减弱,锐钛矿的峰显著增强,表明  $\text{SiO}_2$  和 Ag 的加入有效的抑制了  $\text{TiO}_2$  在高温煅烧时由锐钛矿向金红石的转变,提高了催化剂的热稳定性。

图 1 中没有  $\text{SiO}_2$  和 Ag 明显的衍射峰,因为  $\text{SiO}_2$  以非晶态形式存在, Ag 的含量太少衍射峰强太弱,出峰的位置又与锐钛矿的位置接近容易被强峰掩盖。图 1 中可以清楚的看到,当  $\text{SiO}_2$  加入后,最强衍射峰的半高宽增大,说明晶粒尺寸变小。晶粒尺寸通过 Scherrer 公式  $D_{hkl} = K\lambda / (B_{hkl} \cdot \cos\theta)$  [25] 计算,式中  $D$  是晶粒的直径,  $K$  为谢乐常数,  $B$  为最强衍射峰的半高宽,  $\theta$  为布拉格衍射角。计算结果表明,未加入  $\text{SiO}_2$  和 Ag 改性前  $\text{TiO}_2$  的晶粒直径为 47 nm,加入  $\text{SiO}_2$  改性后晶粒直径变为 10.8 nm,可见  $\text{SiO}_2$  的加入能够阻止  $\text{TiO}_2$  晶粒的长大。Ag 的掺杂对晶粒尺寸没有明显的影响。

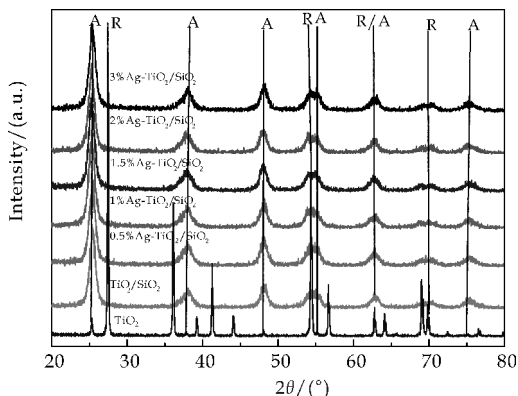


图 1  $w\% \text{ Ag-TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $w=0.5 \sim 3.0$ ) 的 XRD

### 2.2 红外吸收光谱分析

图 2 是  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  和  $x\% \text{ Ag-TiO}_2/\text{SiO}_2$  的 FT-IR 光谱图。  $952 \text{ cm}^{-1}$  左右处是 Si-O-Ti 的伸缩振动峰 [26], 从图 2 中可以看出当有  $\text{SiO}_2$  加入时出现此峰, 并且当 Ag 含量为 1% 时峰 的强度最高, 这说明适量掺杂 Ag 提高了活性组分

TiO<sub>2</sub> 和载体 SiO<sub>2</sub> 强相互作用. 1 630 cm<sup>-1</sup> 处的峰是样品表面吸附水所产生的<sup>[27]</sup>, 改性后样品峰的强度明显高于 TiO<sub>2</sub>, 这样有利于生成更多的 ·HO, 提高反应活性. 1 064 cm<sup>-1</sup> 附近是 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰<sup>[28]</sup>. 这是因为少量 Ag 的加入促使 TiO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 强相互作用, 形成了更多的 Si—O—Ti 键, 但是当银含量超过 1% 时, 过量的 Ag 与 Ti 和 Si 之间的作用增强, 导致 Si—O—Ti 和 Si—O—Si 峰强有所减弱.

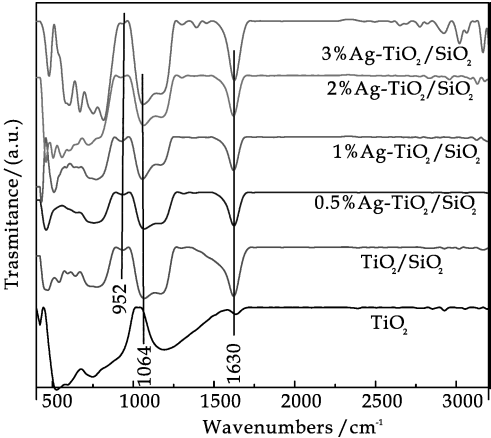
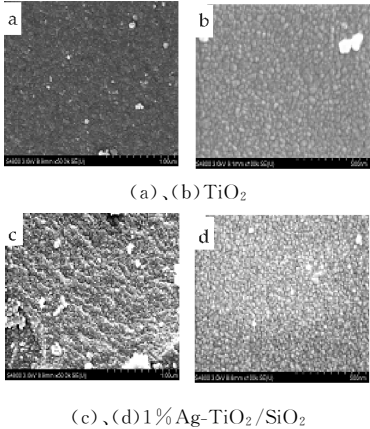


图 2 w% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (w=0.5~3.0) 的红外光谱图

2.3 表面形貌和结构分析

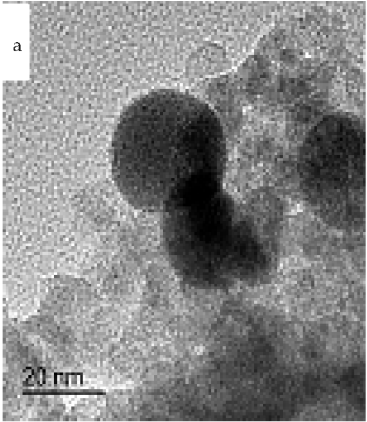
图 3(a)、(b)和图 3(c)、(d)分别是经 600 °C 煅烧 4 h 后纯 TiO<sub>2</sub> 和 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 不同放大倍数的 SEM 图. 从图 3 中可以看出, 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 表面颗粒尺寸明显小于纯 TiO<sub>2</sub>, 这是因为 SiO<sub>2</sub> 的加入使得颗粒更好的分散, 有效的抑制了颗粒之间的团聚. 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的图片上可以看到局部有发亮的小颗粒存在, 说明掺杂的银富集到催化剂的表面.



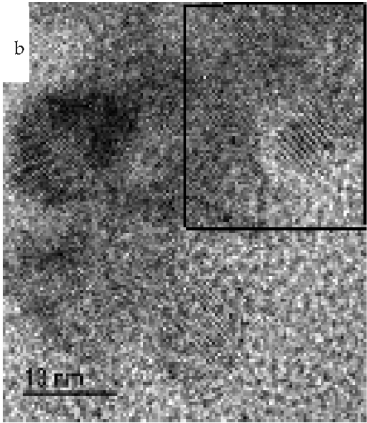
(c)、(d) 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

图 3 TiO<sub>2</sub> 和 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 不同放大倍数的 SEM 照片

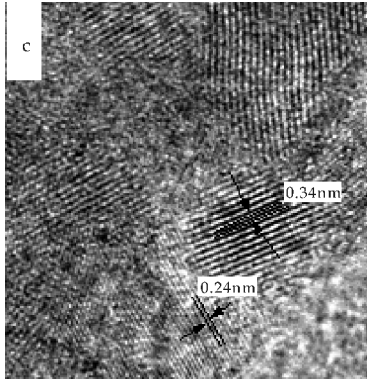
图 4 是不同放大倍数 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 TEM 图. 图 4(a) 中颜色较深部分为结晶态的 TiO<sub>2</sub> 和 Ag, 图 4(c) 是图 4(b) 的局部放大图, 从中可以看到晶格条纹的间距有 0.34 nm 和 0.24 nm 两种, 它们分别对应于 TiO<sub>2</sub> 的 (101) 晶面和 Ag 的 (111) 晶面. 因为 SiO<sub>2</sub> 为非晶态, 所以图片中没有出现晶格条纹, 图中有多处 0.34 nm 和 0.24 nm 的晶格条纹, 表明 Ag-TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀的分散在 SiO<sub>2</sub> 表面.



(a) 低倍 TEM 照片



(b) HRTEM 照片



(c) 局部 HRTEM 照片

图 4 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 不同放大倍数的 TEM 图



2.4 元素价态的分析

图 5 是 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 XPS 全谱扫描图和 Ag 3d 的窄谱扫描图,Ag 3d 窄谱图中 373.7 eV 和 367.7 eV 两峰分别归属于 Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 中 Ag<sup>0</sup> 3d<sub>3/2</sub> 和 Ag<sup>0</sup> 3d<sub>5/2</sub> 轨道的电子结合能<sup>[29]</sup>,说明催化剂中银是以零价的单质 Ag 形式存在的,这也进一步佐证了在 HTEM 图中晶格间距 0.24 nm 对应的应该是 Ag 的(111)晶面。

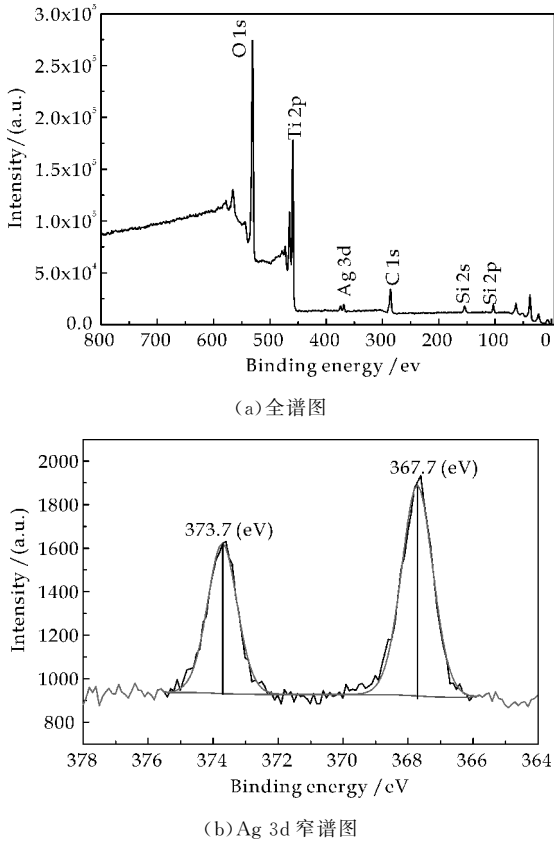


图 5 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 XPS 谱图

2.5 光催化性能的评价

图 6 为 TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 x% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (x=0.5~3.0) 样品对 Rh B 降解率的曲线图,所用光源为波长大于 420 nm 的可见光.从降解率曲线可以看出,经过 105 min 的光催化反应后,TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 对 Rh B 的降解率远大于 TiO<sub>2</sub> 的降解率,这是因为纯 TiO<sub>2</sub> 的主要晶相为金红石,而 SiO<sub>2</sub> 的加入抑制了在高温煅烧过程中锐钛矿相向金红石相的转变,使得 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 样品中金红石含量较少,其主晶相为高活性的锐钛矿,同时少量金红石和锐钛矿相的复合能够抑制光生电子和空穴的复合<sup>[30]</sup>,因此 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 对 Rh B 的降解率显著提高。

将不同量 Ag 掺杂于 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 中,催化剂对 Rh B 的降解率会有不同程度的提高,由图 6 可知,

Ag 含量为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 的 x% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 对罗丹明 B(Rh B)的降解率分别为 97.6%、99.5%、98%、97%、85.6%,催化剂 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的降解率分别是 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的 11.8 倍和 1.1 倍.1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 样品降解速率在前 45 min 明显高于其它 Ag 含量的催化剂,60 min 后与含 Ag 量为 0.5%、1.5%、2.0% 的 x% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 样品的降解率趋于相同,而 Ag 含量为 3% 的样品降解率反而比 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 低,这是因为适量的加入 Ag, Ag-TiO<sub>2</sub> 之间形成的肖特基势垒能够捕获光生电子,有效的抑制了电子空穴的复合,因此光催化效率有较大幅度的提高.但是当银含量超过 1.0% 时,样品的可见光降解效率开始下降.原因是样品表面银含量过高时,大量电子集中在样品表面,会导致对空穴的吸引力增大,反而促进了电子空穴的复合,因此降低了光催化的效率。

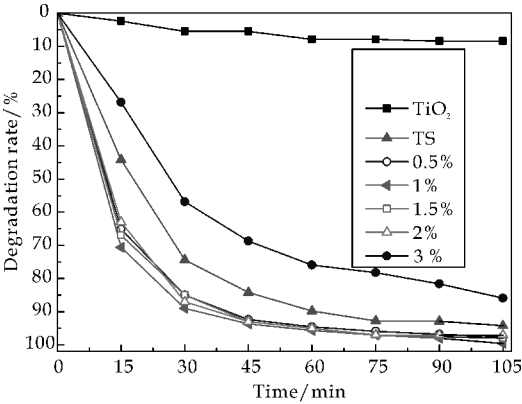
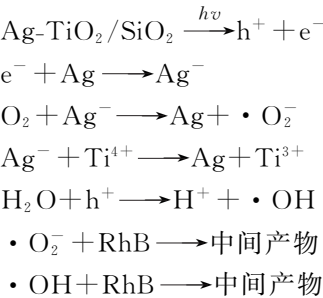


图 6 w% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (w=0.5~3.0) 对 Rh B 降解率曲线

以下是 Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的光催化机理:



催化剂在可见光照射下获得能量产生电子空穴对,由于 Ag 的费米能级比较低,容易接收所产生的电子形成 Ag<sup>-</sup>,生成的 Ag<sup>-</sup>与吸附在催化剂表面的 O<sub>2</sub> 和 Ti<sup>4+</sup> 反应形成超氧自由基 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 Ti<sup>3+</sup>,空穴 h<sup>+</sup> 与 H<sub>2</sub>O 作用生成自由基 ·HO,这样 Ag 的加入能快速捕获电子,在一定程度上阻止了电子和空穴的复合,而且产生的 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 ·HO



有很高的活性,从而使催化效果得到很大的提高。但是当 Ag 含量较高时,Ag 颗粒之间团聚形成大的粒子,此时反而成为电子空穴的复合中心导致光催化性能降低。

## 2.6 催化剂响应波长范围的研究

图 7 是样品的紫外-可见-近红外吸收光谱,从图 7 中可以看出,制备的干凝胶在 600 °C 煅烧后,TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 样品的吸收边带分别是 436 nm、447 nm、464 nm,由此可见在 TiO<sub>2</sub> 加入 SiO<sub>2</sub> 和 Ag 均能提高催化剂对可见光的利用率。1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 样品的吸收边带波长最长,主要原因是 Ag 能够吸收可见光,所以发生红移程度最大,SiO<sub>2</sub> 的加入能够增加 TiO<sub>2</sub> 的热稳定性抑制由锐钛矿向金红石的转变,提高体系中高活性锐钛矿的含量。1% Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 中既有高含量的锐钛矿二氧化钛又有大的吸收边带,而且少量金红石的存在能够促进光生电子和空穴的分离,所以在可见光下的催化性能有显著的提升<sup>[31]</sup>。

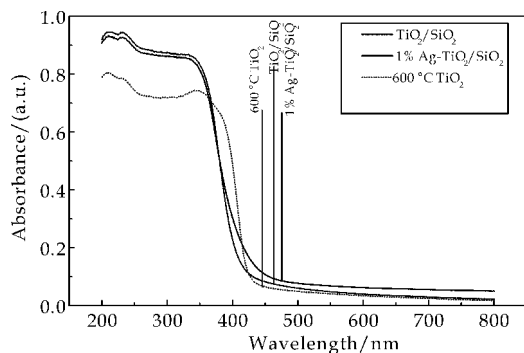


图 7 样品的紫外-可见近红外吸收光谱

## 3 结论

以钛酸丁酯为钛源,正硅酸乙酯为硅源,通过溶胶-凝胶法制备了不同 Ag 含量的 Ag-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 光降解催化剂。结果表明,当 SiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 的质量比为 1 : 10 时,适当 Ag 掺杂能够有效的提高催化剂在可见光下对 Rh B 的降解率和降解速度。Ag 掺杂的 TiO<sub>2</sub> 颗粒均匀的分布在 SiO<sub>2</sub> 表面,当 Ag 含量为 1.0 % 时,催化剂中 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒分散更加均匀,有利于和污染物更好的接触,从而加快反应速度提高降解效率,在可见光下照射反应 105 min 后对 Rh B 的降解率达到 99.5 %。该催化剂对有机物降解率高,在废水处理方面具有潜在的应用价值。

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology, 2000(1): 1-21.
- [2] Á. Veres, Rica T, Janovák L, et al. Silver and gold modified plasmonic TiO<sub>2</sub> hybrid films for photocatalytic decomposition of ethanol under visible light[J]. Catalysis Today, 2012, 181(1): 156-162.
- [3] Zhang D. Heterogeneous photocatalytic removal and reaction kinetics of Rhodamine-B dye with Au loaded TiO<sub>2</sub> nanohybrid catalysts[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2012, 14(2): 42-48.
- [4] Jovic V, Al Azri Z H N, Chen W T, et al. Photocatalytic H<sub>2</sub> production from ethanol-water mixtures over Pt/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: A comparative study[J]. Topics in Catalysis, 2013, 56(12): 1 139-1 151.
- [5] Chen Q, Xin Y, Zhu X. Au-Pd nanoparticles-decorated TiO<sub>2</sub> nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution[J]. Electrochimica Acta, 2015, 186: 34-42.
- [6] Alaoui O T, Herissan A, Quoc C L, et al. Elaboration, charge-carrier lifetimes and activity of Pd-TiO<sub>2</sub> photocatalysts obtained by gamma radiolysis[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2012, 242(31): 34-43.
- [7] Özge Kerkez Kuyumcu, Kibar E, Dayioğlu K, et al. A comparative study for removal of different dyes over M/TiO<sub>2</sub> (M = Cu, Ni, CO, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2015, 311: 176-185.
- [8] Liu J, Chen F. Plasmon enhanced photoelectrochemical activity of Ag-Cu nanoparticles on TiO<sub>2</sub>/Ti substrates[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7: 9 560-9 572.
- [9] Crişan M, Drăgan N, Crişan D, et al. The effects of Fe, Co and Ni dopants on TiO<sub>2</sub> structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study[J]. Ceramics International, 2015, 42 (2): 3 088-3 095.
- [10] Wu D, Wang L. Low-temperature synthesis of anatase C-N-TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity[J]. Applied Surface Science, 2013, 271: 357-361.
- [11] Mohamed M A, Salleh W N W, Jaafar J, et al. Incorporation of N-doped TiO<sub>2</sub> nanorods in regenerated cellulose thin films fabricated from recycled newspaper as a green portable photocatalyst[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 133: 429-437.
- [12] Emy Marlina Samsudin, Sharifah Bee Abd Hamid, Joon Ching Juan, et al. Synergetic effects in novel hydrogenated F-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts[J]. Applied Surface Science, 2016, 370: 380-393.
- [13] Dong Li, Jialin Jia, Tong Zheng, et al. Construction and characterization of visible light active Pd nanocrystallite

- decorated and C-N-S-co-doped  $\text{TiO}_2$  nanosheet array photoelectrode for enhanced photocatalytic degradation of acetylsalicylic acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 188: 259-271.
- [14] Guo N, Liang Y, Shi L, et al. Uniform  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  hollow nanospheres: Synthesis, characterization and enhanced adsorption-photodegradation of azo dyes and phenol[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305(12): 562-574.
- [15] Wu L, Zhou Y, Nie W, et al. Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core-shell  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  nanoparticles and their photocatalytic activities[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351: 320-326.
- [16] Li Z D, Wang H L, Wei X N, et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$  core-shell microspheres supported by silica aerogels from industrial fly ash[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 659: 240-247.
- [17] Ismail A A, Abdelfattah I, Atitar M F, et al. Photocatalytic degradation of imazapyr using mesoporous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  nanocomposites[J]. *Separation & Purification Technology*, 2015, 145: 147-153.
- [18] 樊国栋, 王丽娜. 热处理温度对 Ce 掺杂  $\text{TiO}_2$  光催化剂结构与性能的影响[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(5): 46-49.
- [19] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M, et al. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on  $\text{TiO}_2$  catalyst[J]. *Water Research*, 2004, 38(13): 3 001-3 008.
- [20] Jakob M, Levanon H, Kamat P V. Charge distribution between UV-Irradiated  $\text{TiO}_2$  and gold nanoparticles: Determination of shift in the fermi level[J]. *Nano Letters*, 2003, 3(3): 353-358.
- [21] Mahesh K P O, Kuo D H, Huang B R. Facile synthesis of heterostructured Ag-deposited  $\text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2$  composite spheres with enhanced catalytic activity towards the photodegradation of AB 1 dye[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 396: 290-296.
- [22] Pinho L, Rojas M, Mosquera M J. Ag- $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 178: 144-154.
- [23] Wei Z, Feng L, Rong Y, et al. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Ag modified hollow  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  hybrid microspheres[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2011, 103(1-2): 181-189.
- [24] Ye X, Cai S, Zheng C, et al.  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ag}$  multilayered microspheres: Preparation, characterization, and enhanced infrared radiation property[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 345: 279-285.
- [25] Xie C, Xu Z, Yang Q, et al. Enhanced photocatalytic activity of titania-silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2004, 112(1): 34-41.
- [26] Ren C, Qiu W, Chen Y, et al. Physicochemical properties and photocatalytic activity of the  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  prepared by precipitation method[J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 107(4): 264-272.
- [27] Zhai J, Tao X, Pu Y, et al. Core/shell structured  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$  nanoparticles: Preparation, characterization and photocatalytic property[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(2): 393-397.
- [28] Fidalgo A, Ciriminna R, Ilharco L M, et al. Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(26): 6 686-6 694.
- [29] Zhao J X, Zhang B P, Li Y, et al. Optical and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2/\text{Ag-SiO}_2$  nanocomposite thin films[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2012, 535(9): 21-26.
- [30] Li H, Shen X, Liu Y, et al. Facile phase control for hydrothermal synthesis of anatase-rutile  $\text{TiO}_2$  with enhanced photocatalytic activity[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 646: 380-386.
- [31] Liu J, McCarthy D L, Cowan M J, et al. Photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  polycrystalline sub-micron fibers with variable rutile fraction[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 187: 154-162.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0071-05

# 多孔 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米纤维的合成 及电化学性能研究

李翠艳, 弓琴琴, 王 兴, 张志成, 刘 起, 王 帅

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**采用微波水热法合成碱式碳酸钴纳米纤维,低温煅烧后得到多孔结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维.利用 XRD、SEM 和 TEM 对热处理前后产物的物相和微观结构进行了研究;使用 BET 对煅烧前后样品的孔径分布及孔隙率进行了测试.结果表明:所制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维为立方相,其直径为 40~70 nm、长度为 2~4  $\mu\text{m}$ .纳米纤维由尺寸为 20 nm 左右的颗粒聚集而形成多孔结构.多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维的比表面积为  $61.89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维具有较高的比容量,在电流密度为 100、200、500、800、1 000、2 000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,其可逆容量分别为 856、763、695、598、502、382  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .当电流返回 100  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,容量可再次达到 850  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右,表明多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维具有较高的倍率容量和良好的循环可逆性.

**关键词:**四氧化三钴;微波水热;多孔纳米纤维;比容量

中图分类号:O646

文献标志码:A

## Synthesis and properties of porous $\text{Co}_3\text{O}_4$ nanofiber

LI Cui-yan, GONG Qin-qin, WANG Xing, ZHANG Zhi-cheng, LIU Qi, WANG Shuai

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

**Abstract:** Porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofibers were synthesized by a microwave hydrothermal combining thermal treatment. The phase and microstructure of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofibers were analyzed by XRD, SEM and TEM. The specific surface area and pore size distribution of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofibers were obtained from BET nitrogen adsorption isotherm measurement. Results show that the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofibers were 40~70 nm in diameter and 2~4  $\mu\text{m}$  in length, which were constructed by nano particles with a size of 20 nm. The specific surface area of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofibers was about  $61.89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofibers exhibit high specific capacity. The reversible capacity present 856, 763, 695, 598, 502, 382  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  when the charge current density is 100, 200, 500, 800, 1 000, 2 000  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively. When current density decrease to 100  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , the reversible capacity is about 850  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . It is indicated that  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanofibers has high rate capacity and good cyclic reversibility.

**Key words:** Cobalt oxide; microwave hydrothermal; porous nanofiber; specific capacity

\* 收稿日期:2016-08-28

**基金项目:**国家自然科学基金项目(51302160);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-15);大学生创新创业训练计划项目(201510708149).

**作者简介:**李翠艳(1979—),女,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:纳米材料及复合材料

## 0 引言

目前,动力锂离子电池是制约新能源汽车发展的瓶颈。开发比容量高、稳定性好、使用寿命长、环境适应性强的新型锂离子电池迫在眉睫。当前工业应用的负极材料,如石墨比容量偏低(理论比容量仅为  $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[1-4]</sup>,不容易快速充放电,且耐过充放电能力差,难以满足要求,亟待开发新型锂离子电池负极材料。目前国际上制备锂离子电池采用的负极材料主要为  $\text{LiCoO}_2$ 。世界上生产  $\text{LiCoO}_2$  粉末普遍采用的钴源主要有  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoCO}_3$ 、 $\text{CoC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  等,其中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为钴原料由于生产工序简单、产品性能稳定、过程容易控制而被  $\text{LiCoO}_2$  生产厂家普遍采用。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  其理论比容量为  $890 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,是石墨的 2.5 倍,且密度为石墨的 3 倍,即体积比容量为石墨的 7.5 倍,可大大缩小大型锂离子电池的体积。其化学性质稳定,为理想的动力锂离子电池负极材料之一<sup>[5-7]</sup>。

不同的制备方法得到不同形貌和结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,并对其物理化学性能有显著的影响。Wang 等<sup>[8]</sup>研究表明单晶结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米棒、纳米线、纳米薄片比传统立方结构和八面体结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  表现出更高的电容性能和电容率。因此,制备具有高性能、形貌可控  $\text{Co}_3\text{O}_4$  就显得极为重要。Yan 等<sup>[9]</sup>利用 Kirkendall 效应合成了  $45.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  大比表面积的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  空心纳米球作为锂离子电池材料,具有高达  $1025 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的容量。由于热分解过程中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的前驱体  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  和空气中的氧气扩散速率不同,从而形成了空心结构。

Xia 等<sup>[10]</sup>利用 Seed-mediated 法在泡沫镍集流体上成功自生长了中空结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线阵列。利用螺旋位错和柯肯达尔效应合成的中空纳米线由于孔结构的引入表现出了优越的电容器性能和重复利用性能,在电流密度为  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  条件下,其比电容为  $599 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,具有非常高的实用价值。Qing 等<sup>[11]</sup>直接在集流体泡沫镍上制备了花状的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,这是首次在基底上自生长三维结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。制备的产物与泡沫镍紧密结合,省去了后续制备电极的繁琐过程,而且“ $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米花”在恒电流密度为  $0.2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  下,其比电容高达  $1936 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在  $3 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  的大电流密度下,1000 次充放电循环后纳米花的容量仍保持 78.2%,具有很高的应用前景。Lu 等<sup>[12]</sup>采用微波法合成了类似的多孔六方片状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (直径约  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ,厚度约为  $50 \text{ nm}$ ),在 1C 倍率条件下,其首次放电容量为  $811$

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,30 次循环后容量保持率约为 75%,即材料容量不高,但倍率性能尚可。Shim 等<sup>[13]</sup>采用模板法合成了中空  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米线(长度约为  $2 \sim 5 \mu\text{m}$ ,直径约为  $500 \text{ nm}$ ),在  $240 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  条件下,其首次放电容量约为  $1500 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,20 次循环后保持  $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。张利锋等<sup>[14]</sup>采用循环伏安法及恒流充放电法研究了碳纳米管在离子液体/有机溶剂混合电解液中的电容性能。当离子液体的浓度为  $2 \text{ mol/L}$  时,其比容量最大,为  $30.7 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ,且循环 1000 次之后比容量仍保持 87.9%。

本文采用微波水热法并结合热处理制备了多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维,研究了其晶相结构及微观结构,并对其电化学性能进行了分析表征。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

首先称取  $2.5 \text{ g}$  的硝酸钴  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ ,加入  $43 \text{ mL}$  的蒸馏水中,均匀搅拌后为红色透明液体;然后再称取  $0.52 \text{ g}$  的尿素  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ ,加入  $43 \text{ mL}$  的蒸馏水中,搅拌均匀后为无色透明液体,最后将两者混合均匀后呈红色液体。将得到的前驱溶液加入到微波消解罐中,然后按照设定温度  $160^\circ\text{C}$ ,在保温时间为  $30 \text{ min}$  的条件下进行微波水热反应,反应结束后水热仪自然冷却到室温。水热产物经抽滤后在  $80^\circ\text{C}$  烘干得到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  前驱物,并在  $300^\circ\text{C}$  的温度条件下进行煅烧,保温  $2 \text{ h}$ ,然后自然冷却得到产物。

### 1.2 样品的表征

使用同步综合热分析仪(STA409PC)测试材料的热失重(TG)分析,空气氛围,气流速率为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,升温速率为  $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,测试范围  $45^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 。采用 X 射线衍射仪(D/max2200pc)对热处理前后产物的物相进行测定分析,实验条件为 Cu 靶  $K\alpha$  线,X 射线波长  $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ,管电压  $40 \text{ kV}$ ,管电流  $40 \text{ mA}$ , $2\theta$  扫描范围度  $15^\circ \sim 75^\circ$ ,步宽  $0.02^\circ$ 。采用扫描电镜 SEM(S4800)和透射电镜 TEM(Tecnai G2 F20)观察热处理前后产物的微观结构。最后采用 BET(ASAP2460)对热处理后  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纤维的比表面积和孔径分布进行测试,并将热处理后的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  组装成纽扣式锂离子电池,对其电化学性能进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱式碳酸钴纳米纤维热分析

图 1 是碱式碳酸钴纳米纤维在高纯 Ar 气氛



中的 TG 曲线图. 由 TG 图可知,前驱体的失重由三部分组成. 样品在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  之前失重比例约为  $4\%$ ,可能是其表面水分的脱去; $175\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$  约有  $9.5\%$  的质量失重,应为碱式碳酸钴的失水过程;在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  再次有明显的质量缺失产生,失重率达  $15\%$ ,是由于碱式碳酸钴失去  $\text{CO}_2$  生成  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .  $400\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  样品基本无失重,表明产物  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在此温度区间很稳定. 根据 TG 分析结果,本实验选定前驱体热处理温度为  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

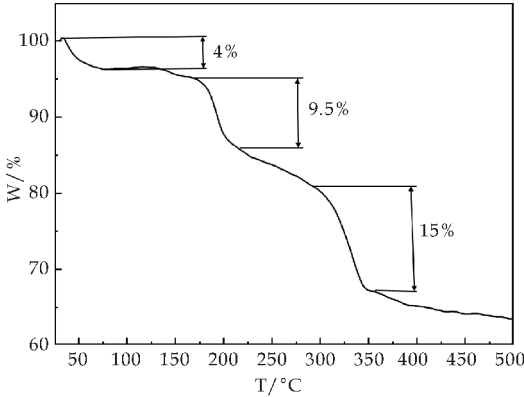


图 1 碱式碳酸钴纳米纤维的 TG 图

2.2 微观结构分析

图 2 为碱式碳酸钴纳米纤维煅烧前后产物的 XRD 图谱. 由图 2 可知,煅烧前产物以  $\text{Co}_2(\text{OH})\text{CO}_3$  为主,只含有微量的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理后, $\text{Co}_2(\text{OH})\text{CO}_3$  通过脱水 and 脱二氧化碳分解为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,煅烧后产物中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的纯度很高. 从图 2 中可知, $\text{Co}_3\text{O}_4$  的衍射峰与立方相的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  标准谱(JCPDS No. 42-1467)一致,其在  $19.0^{\circ}$ 、 $31.3^{\circ}$ 、 $36.9^{\circ}$ 、 $44.8^{\circ}$ 、 $59.3^{\circ}$ 、 $65.2^{\circ}$  处的衍射峰分别对应  $(111)$ 、 $(220)$ 、 $(311)$ 、 $(400)$ 、 $(511)$ 、 $(440)$  晶面,衍射峰尖锐,结晶完整. 综上可知,  $\text{Co}_2(\text{OH})\text{CO}_3$  经  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  煅烧后已转变为立方相  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [15].

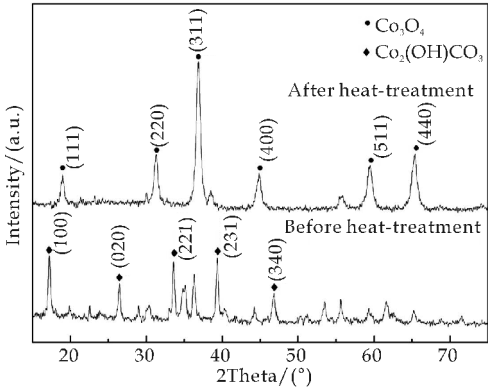
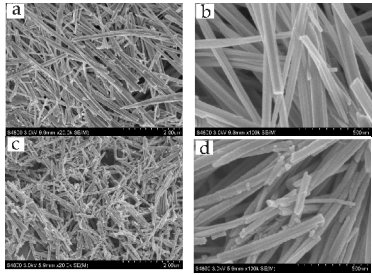


图 2 煅烧前后产物的 XRD 图

图 3 为碱式碳酸钴纳米纤维煅烧前后产物的 SEM 图谱. 图 3(a)、(b)为微波水热条件下所得前

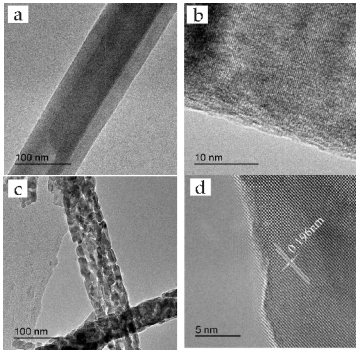
驱体 SEM 图,从图 3(a)中可以看出前驱体呈现纤维状,纤维相互穿插,其长度为  $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ . 由高倍率下的图 3(b)可知纤维表面光滑,直径在  $40\sim 70\text{ nm}$ . 图 3(c)、(d)是将前驱体热处理后  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纤维的 SEM 图,由图 3(c)可知,经过  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  煅烧后的产物形貌遗传了前驱体的纤维状结构,但纤维长度缩短且不均匀,整体上呈现杂乱无规则的团簇结构. 通过较高倍率下的图 3(d)看出,热处理后  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纤维表面粗糙,其直径与前驱体接近.



(a)微波水热制得碱式碳酸钴纳米纤维能性 (b)为(a)的放大图 (c)煅烧后所得  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维 (d)为(c)的放大图

图 3 煅烧前后产物的 SEM 图

图 4 为碱式碳酸钴纳米纤维煅烧前后产物的 TEM 图. 图 4(a)、(b)为前驱体的 TEM 图,由图 4(a)看出,前驱体纳米纤维表面光滑,直径约为  $110\text{ nm}$ . 由高倍率下的图 4(b)可以看出,前驱体产物晶格条纹清晰,呈现典型的晶体结构. 图 4(c)、(d)为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  前驱体在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  煅烧后的 TEM 图,由图 4(c)可看出,经过高温热处理后产物原本较为光滑的表面遭到破坏,纳米棒由光滑的整体结构变为由许多纳米颗粒聚集而成、内部有贯穿孔洞的粗糙纳米棒状结构. 由样品高倍下的图 4(d)可以看出,热处理后的产物晶格条纹清晰,为典型的晶体结构,其晶面间距为  $0.196\text{ nm}$ ,对应于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的  $(311)$  晶面. 高分辨 TEM 的分析表明:所制备的样品为立方相  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,这与 XRD 分析结果相一致.

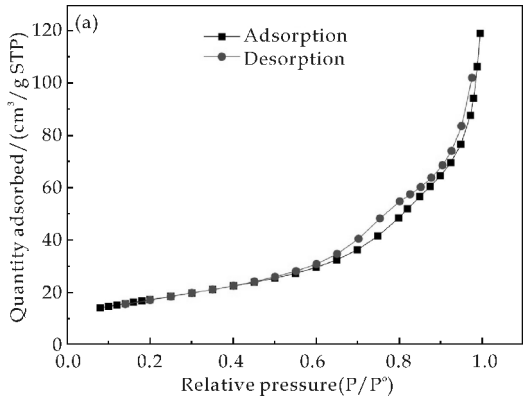


(a)微波水热制得碱式碳酸钴纳米纤维 (b)为(a)的放大图 (c)煅烧后所得  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维 (d)为(c)的放大图

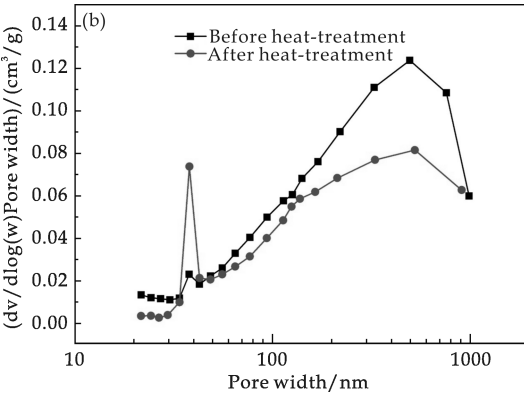
图 4 煅烧前后产物的 TEM 图

2.3 等温吸附-脱附与孔径分布

图 5 为等温吸附-脱附与孔径分布曲线. 图 5 (a)为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  前驱物经  $300\text{ }^\circ\text{C}$  热处理后产物的吸附-脱附曲线,图 5 (b)为热处理前后孔径分布曲线. 前驱体的 BET 分析测试表明, $\text{Co}_3\text{O}_4$  比表面积为  $61.89\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,孔体积达到了  $0.18\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . 前驱体的等温吸附-脱附曲线(a)中出现了一个明显的滞后环,该曲线在相对压强  $0.6\sim 0.9$  的范围内出现了明显的差别. 吸附-脱附曲线在相对较低的压力范围内( $0.6<P/P_0<0.9$ )为纳米纤维经热处理后其内部的颗粒聚集形成的细小孔洞,而在相对较高的压力范围( $0.9<P/P_0<1$ )中为纳米纤维之间相互堆叠形成的孔洞. 由图 5(b)可看出热处理前后孔径分布的变化,在微孔尺寸直径大约在  $3\sim 5\text{ nm}$ ,热处理后的数目明显多于热处理前;在介孔尺寸直径为  $20\sim 100\text{ nm}$ ,热处理前的数目较多. 上述结果表明:所制备的多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维具有高的比表面积和多级的孔结构. 该结构便于锂离子的嵌入与脱出,有利于缩短锂离子的扩散距离,同时多孔结构便于电解液的浸润,增加电解液与活性物质的接触面积,增大反应活性点,提高活性物质的利用率,有利于其电化学性能的提高.



(a)煅烧后  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纤维的吸附-脱附

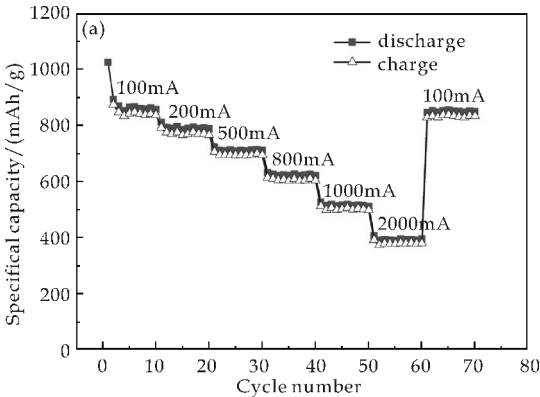


(b)煅烧前后孔径分布曲线

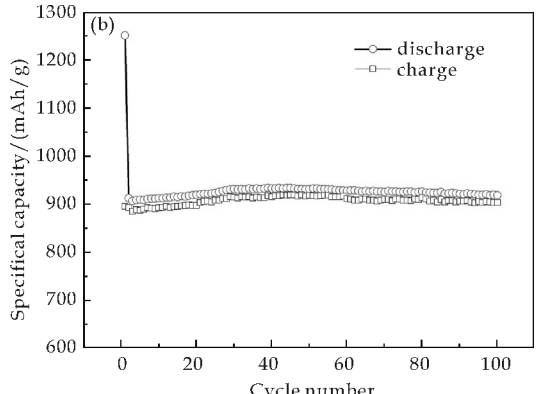
图 5 等温吸附-脱附与孔径分布曲线

2.4 电池性能曲线

图 6(a)、(b)为煅烧后的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为电池负极材料的倍率性能图与循环性能图. 图 6(a)中,电流密度在  $100, 200, 500, 800, 1\ 000, 2\ 000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其可逆容量分别为  $856, 763, 695, 598, 502, 382\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [16]. 随着电流密度的增加,容量成稳定的下降趋势. 当电流返回  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,容量可再次达到  $850\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,体现了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维较高的倍率容量和良好的循环可逆性. 图 6 (b)为热处理后的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  电池负极材料在  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的循环性能,其在 100 次循环后容量基本保持在  $900\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,库伦效率接近  $100\%$ . 并且在循环初期,随着充放电的进行,其比容量值有所上升,这可能是由于极片中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  逐渐被激活导致的. 该  $\text{Co}_3\text{O}_4$  容量高且具有较好的循环性能,主要由其自身结构特点决定:首先纳米纤维状结构使得材料具有高的比表面积,便于锂离子的嵌入与脱出,缩短了锂离子的扩散距离,其次多孔结构便于电解液的浸润,增加了电解液与活性物质的接触面积,提高活性物质的利用率. 因此多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维呈现较高的倍率容量和良好的循环可逆性.



(a)倍率性能图



(b)循环性能图

图 6 电池倍率性能图与循环性能图

### 3 结论

采用微波水热法合成  $\text{Co}_3\text{O}_4$  前驱体,随后在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  下对其热处理得到立方晶型的多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维. 多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维直径为  $40\sim70\text{ nm}$ 、长度为  $3\sim4\text{ }\mu\text{m}$ , 结晶完整且无杂相,比表面积为  $61.89\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,孔体积达到了  $0.18\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ . 通过对其电化学性能的测试得知,电流密度在  $100,200,500,800,1\,000,2\,000\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ,其可逆容量分别为  $856,763,695,598,502,382\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 当电流返回  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  时,容量可再次达到  $850\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  左右. 表明了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维具有较高的倍率容量和良好的循环可逆性. 从充放电曲线知,此电池的库伦效率接近  $100\%$ ,表明所制备的多孔  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米纤维作为锂离子电池负极材料具有潜在的应用前景.

### 参考文献

- [1] B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928-935.
- [2] J. J. Chen. Recent progress in advanced material for lithium ion batteries[J]. Materials, 2013, 6: 156-183.
- [3] 黄国勇, 徐盛明, 王俊莲, 等. 锂离子电池负极材料用  $\text{Co}_3\text{O}_4$  及其复合材料研究进展[J]. 化学学报, 2013, 71(12): 1 589-1 597.
- [4] M. F. L. D. Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, et al. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications[J]. Science, 2013, 339(1): 535-539.
- [5] F. Wang, C. C. Lu, Y. F. Qin, et al. Solid state coalescence growth and electrochemical performance of plate-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mesocrystals as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 235(1): 67-73.
- [6] J. Y. Wang, N. L. Yang, H. J. Tang, et al. Accurate control of multi-shelled  $\text{Co}_3\text{O}_4$  hollow microspheres for high-performance anode materials in lithium ion batteries[J].

Angewandte Chemie, 2013, 52(25): 6 417-6 420.

- [7] 高立波, 张 强, 李俊漾, 等. 不同形貌四氧化三钴可控合成进展研究[J]. 化学新型材料, 2014, 42(1): 169-171.
- [8] Y. Wang, Z. Y. Zhang, Y. Chen, et al. Controllable synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  from nanosize to microsize with large-scale exposure of active crystal planes and their excellent rate capability in super capacitors based on the crystal plane effect[J]. Nano Research, 2011, 4(7): 695-704.
- [9] N. Yan, L. Hu, Y. Li, et al.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocages for high-performance anode material in lithiumion batteries[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(12): 7 227-7 235.
- [10] X. Xia, J. Tu, Y. Mai, et al. Three-dimensional porous nano-Ni/ $\text{Co}(\text{OH})_2$  nanoflake composite film: A pseudocapacitive material with superior performance[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(45): 22 662-22 668.
- [11] X. Qing, S. Liu, K. Huang, et al. Facile synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoflowers grown on Ni foam with superior electrochemical performance[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 56(14): 4 985-4 991.
- [12] Y. Lu, Y. Wang, Y. Q. Zou. Macroporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  platelets with excellent rate capability as anodes for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communication, 2010, 12: 101-105.
- [13] H. W. Shim, Y. H. Jim, S. D. Seo, et al. Highly reversible lithium storage in bacillus subtilis directed porous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures[J]. ACS Nano, 2011, 5(1): 443-449.
- [14] 张利锋, 杜素青, 宋巧兰, 等. 碳纳米管在离子液体/有机溶剂混合电解液中的电化学性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(1): 67-71.
- [15] F. Wang, C. C. Lu, Y. F. Qin, et al. Solid state coalescence growth and electrochemical performance of plate-like  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mesocrystals as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 235: 67-73.
- [16] Y. Lu, Y. Wang, Y. Zou, et al. Macroporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$  platelets with excellent rate capability as anodes for lithium ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12: 101-105.

【责任编辑: 陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0076-05

# 功能性有机硅蜡的合成及应用性能研究

安秋凤, 李 聪

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

**摘 要:**以侧链含氢硅油(PHMS)、1-十二碳烯(DOD)和烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚(AAP)为原料,通过硅氢化加成反应,合成长链烷基聚醚硅油(PDA).将 PDA 与氨基硅油进行复配,再用非离子表面活性剂将其乳化制得白色半透明 ASO-PDA 乳液,通过红外光谱、扫描电镜、纳米粒度仪、Zeta 电位分析仪对 PDA 及 ASO-PDA 乳液进行了表征和纤维表面的成膜性分析,并探讨了 DOD 与 PDA 的摩尔比,氨基硅油的氨值,黏度,氨基硅油与 PDA 的质量比对所整理织物应用性能的影响.结果表明,ASO-PDA 乳液平均粒径为 21.5 nm,且在织物纤维表面具有良好的成膜性.当  $n(\text{DOD}):n(\text{AAP})=5.5:4.5$ ,氨基硅油的氨值为 0.3 mmol/g,黏度为 7 000 mPa·s, $m(\text{ASO-1-0.3}):m(\text{PDA})=7:3$  时,经 ASO-PDA 整理的织物柔软性提高且具有一定的亲水性.

**关键词:**长链烷基;聚醚基;硅氢加成;氨基硅油;织物整理

**中图分类号:**TQ610.4<sup>+</sup>8 **文献标志码:**A

## Study on synthesis and application of functional organic silicone wax

AN Qiu-feng, LI Cong

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

**Abstract:**A kind of long-chain alkyl polyether modified silicone oil (PDA) was synthesized from hydrogen silicone oil (PHMS), 1-dodecene (DOD) and allyl alcohol polyoxyethylene poly propylene ether oxygen (AAP). PDA with amino silicone oil distribution, and then emulsion was prepared with nonionic surfactant emulsion white translucent ASO-PDA. The chemical structure of PDA, amino silicone oil emulsion, and its membrane configuration on the fiber surface were characterized by means of infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and nanoparticle size analyzer. The effects of the molar ratio of DOD to AAP, ammonia value, viscosity and the quality ratio of ASO-1-0.3 to PDA on the application performance for the cotton fabric were also discussed. The results show that the average particle size of the ASO-PDA emulsion was 21.5 nm, And it had a good film-forming ability on fabric surface. When the molar ratio of DOD to AAP was 5.5:4.5, ammonia value was 0.3 mmol/g, viscosity was 7 000 mPa·s, and the quality rate of ASO-1-0.3 to PDA was 7:3, The softness and hydrophilia of fabric increased.

\* 收稿日期:2016-07-24  
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTCL01-14)  
作者简介:安秋凤(1965—),女,陕西西安人,教授,研究方向:功能性有机硅材料的合成、应用及其成膜机理



**Key words:** long chain alkyl; polyether base; silicon hydrogen addition; amino silicone oil; fabric finishing

## 0 引言

有机硅蜡是一种长链烷基( $C_8$ 以上)改性聚硅氧烷,具有优良的滑爽性、憎水性、防污性、耐磨耗性以及有机材料的亲和性,使其广泛应用于纺织、涂料、化妆品等领域<sup>[1-7]</sup>.而长链烷基改性聚硅氧烷只是对硅油单一的改性,功能比较单一.长链烷基聚醚硅油是在聚硅氧烷链上同时引入长链烷基、聚醚基的一种改性硅油,既有长链烷基提供的蜡感,又具有聚醚改性硅油提供的亲水吸湿性,但是经长链烷基聚醚硅油整理的织物柔软性较差<sup>[8-10]</sup>.

然而氨基改性聚硅氧烷,由于具有极性基团能够与织物纤维发生反应,与织物纤维结合的牢固性较强,非常有效的改善了聚硅氧烷在织物纤维表面上的定向排布,所以经其整理的织物在柔软性、弹性、耐洗性等方面具有优异的性能,但经氨基硅油整理后的织物在亲水性方面较差.所以将氨基硅油与长链烷基聚醚硅油进行复配<sup>[11-14]</sup>,通过它们之间的相互协同作用,制备出具有多功能聚硅氧烷产品成为目前有机硅行业的研究热点<sup>[15,16]</sup>.

鉴于此,本文以活化氢质量分数为 0.4% 侧链含氢硅油、1-十二碳烯、烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚为原料,通过硅氢化加成反应,合成长链烷基聚醚硅油(PDA),并对其结构进行了红外表征,将 PDA 与氨基硅油进行复配制得的 ASO-PDA 乳液,利用纳米粒度仪、扫描电镜对其粒子形态及成膜性进行了观察。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

(1) 主要试剂: 含氢硅油(PHMS), 活化氢质量分数 0.4%, 自制; 1-十二碳烯(DOD), 工业级, 东方化工有限公司; 烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯聚醚(AAP), 分子量约为 1 600 g/mol, 工业级, 扬州晨化化工有限公司; 氨基硅油, 氨值 0.3%, 粘度为 7 000 mPa·s, 自制; 氯铂酸, 分析纯, 山东希瓦化工有限公司; 异构十三醇醚, 常州陶氏化工有限公司; 异丙醇、醋酸, 分析纯, 西安化学试剂厂; 100%斜纹厚纯棉布, 陕西迈乐迪工贸有限公司。

(2)主要仪器: VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司;S-570 型扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;2WAJ 型阿贝折射仪,成都特思特仪器有限公司;NDJ-79 型旋转变黏度计,上海天平仪器厂;Zetasizer Nano 系列纳米粒度和 Zeta 电位仪,英国马尔文仪器有限公司;YG(B)541E 智能式织物折皱弹性仪,温州市大荣纺织仪器有限公司;DC-RRY1000 型电脑测控柔软度仪,四川长江造纸仪器厂;YQ-Z-28B 型荧光白度仪,温州仪器仪表有限公司。

### 1.2 长链烷基聚醚硅油(PDA)的制备

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中依次加入含氢硅油、十二烯烃、烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚和异丙醇,在恒温油浴中缓慢升温至 80℃,再滴加氯铂酸恒温反应 2~3 h,得到无色透明的油状液体即长链烷基聚醚硅油(PDA)其合成路线如图 1 所示。

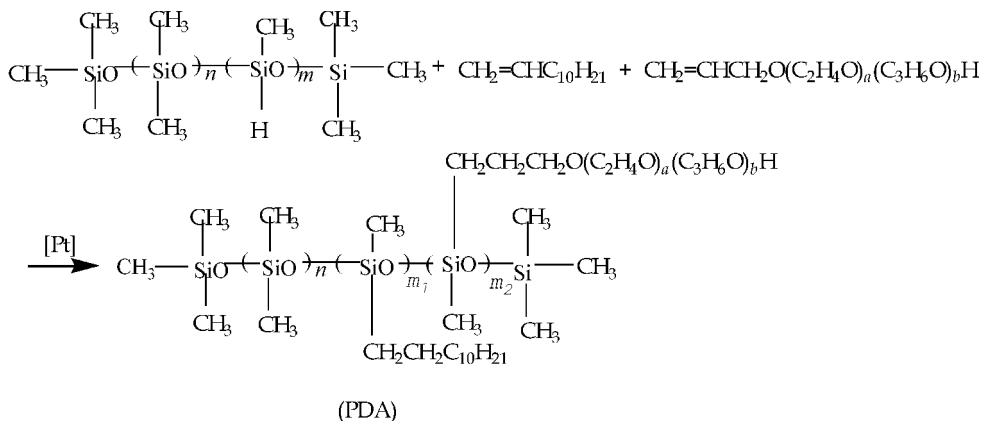


图 1 合成路线图

1.3 硅油的物化性能及表征

黏度:用 NDJ-7 型旋转黏度计测定;折光率(25 ℃):用阿贝折光仪测定;密度:密度天平.

样品预处理:将合成的长链烷基聚醚硅油在恒温干燥箱中烘 1 h,除去异丙醇溶剂和低沸物.

红外:将 KBr 粉末在恒温干燥箱中烘 2 h,除去水分,压片成膜,将所合成的 PDA 样品均匀涂于 KBr 膜表面,用红外光谱仪进行测试.

1.4 功能性有机硅蜡(ASO-PDA)乳液的制备

在烧杯中依次加入 PDA、氨基硅油、适量的异构十三醇醚(AEO3、AEO9) [ $m(\text{AEO3}):m(\text{AEO9})=1:1$ ],用去离子水将其乳化成固含量为 30% 的白色至无色透明液体,记作 ASO-PDA 乳液.

1.5 ASO-PDA 乳液物化性能测试

外观:用肉眼直接观察;pH:由精密酸度仪测定;离心稳定性:将 ASO-PDA 乳液在离心机中,以 3 000 r/min 转速离心 0.5 h,然后观察乳液是否有漂油、分层现象出现;乳液平均粒径及 Zeta 电位的测定:纳米粒度及 Zeta 电位仪测定;含固量的测定:用分析天平准确称取约 1 g 硅油乳液样品,将其放入 105 ℃ 恒温鼓风烘箱烘 4 h,取出放入干燥器中冷却至室温,称量,然后复烘至恒重.按下式计算含固量 C:

$$C=\frac{m_2}{m_1}\times 100\%$$

式中: $m_1$  为样品烘前的质量; $m_2$  为样品烘后的质量.

1.6 ASO-PDA 的应用性能测试

1.6.1 应用工艺

称取固含量为 30% 的 ASO-PDA 乳液 1.5 g 于烧杯中,加入 100 g 去离子水稀释,配成工作溶液,然后将提前剪好的一定大小的纤维棉布样放入工作溶液中,在实验室小型压轧机上“一浸一轧”,最后将布样在 160 ℃ 下烘焙 3 min.

1.6.2 应用性能测试

弯曲刚度:用 DC-RRY1000 型柔软度仪测定;折皱回复角:用 YG(B)541E 智能式织物折皱弹性仪按 GB/T 3819-1997 测定;白度:用 YQ-Z-48B 型白度仪测定;静态吸水时间:在待测织物正上方高 4~5 cm 处,采用 25 滴/mL 的滴管垂直滴下一滴水,记录在静态情况下织物吸收完一滴水所用的时间,每个布样测试 3 次,取其平均值;成膜形貌:用 S-570 型扫描电镜测定.

2 结果与讨论

2.1 PDA 的结构表征

图 2 为产物 PDA 的红外光谱图.由图 2 可知:3 491  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{OH}$  的伸缩振动吸收峰;2 967~2 837  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_3$  与  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动峰;1 462  $\text{cm}^{-1}$ 、1 452  $\text{cm}^{-1}$  分别为  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_3$  的弯曲震动峰;1 272  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{CH}_3$  上  $\text{Si}-\text{C}$  键的弯曲振动峰;1 228  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-(\text{CH}_2)_x\text{CH}_3$  上  $\text{Si}-\text{C}$  键的弯曲震动峰;1 163~1 010  $\text{cm}^{-1}$  处的宽峰为 PDA 分子侧链中  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  醚键与聚硅氧烷  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键吸收峰重叠的结果;2 280~2 080  $\text{cm}^{-1}$  处归属  $\text{Si}-\text{H}$  键的特征吸收峰几乎消失,说明硅氢反应基本完全,目标产物 PDA 已经合成.

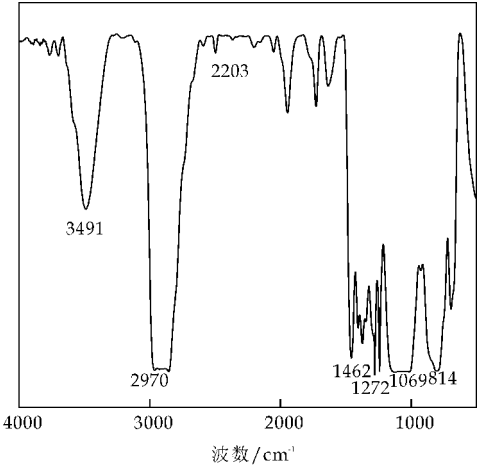


图 2 产物 PDA 的红外光谱图

2.2 PDA 的物化性能测试

PDA 的物化性能测试结果如表 1 所示.

表 1 PDA 的物化性能

测试样品	外观	黏度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	折光率	密度 (25 ℃, $\text{g/mL}$ )
PDA	无色透明液体	2 300	1.428	0.898

2.3 ASO-PDA 乳液的物化性能

2.3.1 ASO-PDA 乳液粒径

粒径是反映乳粒大小的重要指标,乳液粒径越小,乳液稳定性越高,渗透性越强,易扩散至纤维内部均匀吸附成膜.图 3 为 ASO-PDA 乳液粒径图.由图 3 可知,ASO-PDA 乳液的平均粒径为 21.5 nm.

2.3.2 ASO-PDA 乳液的物化性能

ASO-PDA 乳液的物化性能如表 2 所示.

表 2 ASO-PDA 乳液的物理化学性能

ASO-PDA 乳液	
外观	带蓝光透明液体
pH	6~7
含固量/%	30
离心稳定性	无漂油及分层现象
粒径/nm	21.5
$\zeta$ 电位/mv	+36.3

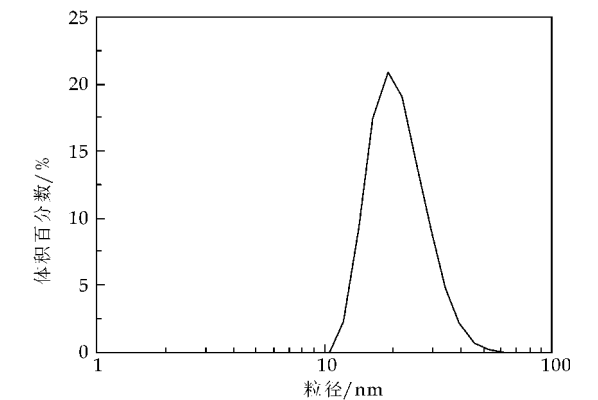


图 3 ASO-PDA 乳液的粒径分布

2.4 ASO-PDA 的应用性能测试

2.4.1 DOD 与 AAP 的摩尔比对 ASO-PDA 应用性能的影响

1-十二碳烯与烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的摩尔比将决定最终引入 PDA 侧链的长链烷基、聚醚基的数量,从而导致 ASO-PDA 在织物整理中的应用性能不同,保持其他条件不变,研究 DOD 与 AAP 的摩尔比对 ASO-PDA 应用性的影响。

表 3 为 1-十二碳烯与烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的摩尔比对 ASO-PDA 应用性的影响,由表 3 可以看出,与空白布样相比,经 ASO-PDA 处理后的棉织物的综合性能得到明显改善。随着摩尔比值的减小,在 ASO-PDA 侧链上引入的亲水性聚醚基的增多,整理后织物的弯曲刚度减小、折皱回复角增大,静态吸水时间减小,而白度基本不变,由此说明整理后织物不仅柔软度、亲水性增强且具有一定的抗黄变性。综合考虑, $n(\text{DOD}):n(\text{AAP})$  的最佳配比为 5.5:4.5。

表 3 1-十二碳烯与烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的摩尔比对 ASO-PDA 应用性能的影响

$n(\text{DOD}):n(\text{AAP})$	弯曲刚度/mN		折皱回复角/(°) w+f	静态吸水时间/s	白度/wb
	W	F			
7:3	358	567	202.17	5.63	82.71
6.5:3.5	342	496	227.47	5.61	82.72
6:4	323	475	238.23	5.58	82.72
5.5:4.5	332	453	239.43	5.50	82.72
空白布样	385	837	164.07	1.05	82.72

2.4.2 氨值对 ASO-PDA 应用性能的影响

氨基硅油的黏度对其在织物纤维表面的成膜性有一定的影响,一般氨值越高,整理织物手感越柔软、平滑,这是因为随着氨基官能团的增加,使其对织物的亲和力大大增加,形成更规整的分子排列,从而赋予织物柔软平滑的手感。控制氨基硅油的分子量一定,研究氨值对 ASO-PDA 应用性能

的影响。

表 4 为氨值对 ASO-PDA 应用性能的影响,由表 4 可知,与空白布样对比经 ASO-PDA 整理的织物的综合性能得到明显改善。随着氨值的增大,经 ASO-PDA 所整理的纯棉织物的柔软性、弹性及亲水性逐渐增强,但随着氨值的增大,织物的白度略有降低。综合考虑,当氨值为 0.3 mmol/g 时,经 ASO-PDA 所整理织物的效果最佳。

表 4 氨值对 ASO-PDA 整理织物性能的影响

氨值/(mmol/g)	弯曲刚度/mN		折皱回复角/(°) (w+f)	静态吸水时间/s	白度/wb
	W	F			
0.1	336	549	198	10.63	82.70
0.3	293	527	216	8.31	82.68
0.6	274	490	248	7.32	82.50
空白	385	837	164.07	1.05	82.72

2.4.3 氨基硅油黏度对 ASO-PDA 应用性能的影响

一般而言,黏度越大,氨基硅油的分子量越大,在织物表面的成膜性越好,手感越柔软,平滑性越好,但其渗透性会变差,影响织物性能,且黏度过大还会使乳液稳定性变差。控制氨基硅油的氨值为 0.3 mmol/g,研究黏度对 ASO-PDA 应用性能的影响。

表 5 为氨基硅油黏度对 ASO-PDA 应用性能的影响,由表 5 可知,与空白布样对比经 ASO-PDA 整理的织物的综合性能得到明显改善。随着氨基硅油黏度的增大,经 ASO-PDA 整理后织物柔软性及弹性增强,静态吸水时间逐渐增加,说明亲水性逐渐降低。综合考虑,氨基硅油的黏度控制在 7 000 mPa·s,整理效果最佳。

表 5 黏度对 ASO-PDA 整理织物性能的影响

黏度/(mPa·s)	弯曲刚度/mN		折皱回复角/(°) (w+f)	静态吸水时间/s	白度/wb
	W	F			
5 000	369	517	217	5.33	82.72
6 300	357	524	228	6.03	82.69
7 000	336	516	235	6.55	82.71
7 800	314	504	239	6.96	82.65
空白	385	837	164.07	1.05	82.72

2.4.4 氨基硅油与长链烷基聚醚硅油配比选择

长链烷基硅油(PDA)处理的织物虽然能赋予织物光滑感,但柔软性较差,而氨基硅油却能很好地改善这一缺点。将两者进行复配时,加入的比例将会是影响织物性能的主要因素。保持其他条件不变,研究氨基硅油与长链烷基聚醚硅油的质量比对织物性能的影响。

表 6 为 ASO-1-0.3 与 PDA 的配比对织物性

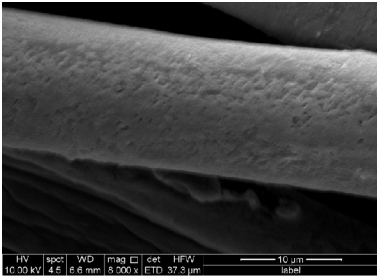
能的影响。由表 6 可知,随着质量比的增大弯曲刚度减小,折皱回复角增大,白度逐渐降低,说明经 ASO-PDA 整理后织物的柔软度、弹性增强,但亲水性在降低。综合考虑  $m(\text{ASO}):m(\text{PDA})=7:3$  时综合性能最好。

表 6 ASO-1-0.3 与 PDA 的配比  
对织物性能的影响

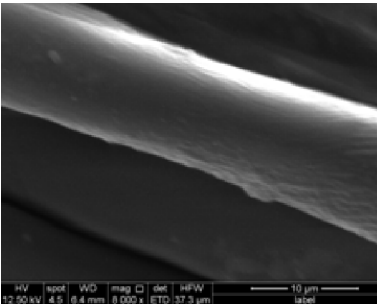
$m(\text{ASO}):$ $m(\text{PDA})$	弯曲刚度/mN		折皱回复 角/(°) (w+f)	静态吸水 时间/s	白度 /wb
	W	F			
5:5	357	532	182.04	6.20	82.70
6:4	336	504	216.65	6.58	82.68
7:3	314	497	228.07	6.76	82.65
8:2	298	485	237.02	6.92	82.60
空白布样	385	837	164.07	1.05	82.72

2.5 ASO-PDA 在织物表面的成膜形貌

图 4 为 ASO-PDA 整理前后的纤维棉布的扫描电镜图。由图 4 可知,整理前的纤维棉布表面比较粗糙,而经 ASO-PDA 整理后的纤维棉布表面变得平滑,从微观上证实了经 ASO-PDA 整理后赋予织物表面的光滑感。



(a)空白布样



(b)ASO-PDA 处理后

图 4 ASO-PDA 处理前后棉纤维的 SEM 图

3 结论

(1)以活化氢含量为 0.4% 的侧链含氢硅油、1-十二碳烯和烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚为原料,通过硅氢化加成反,合成一种长链烷基聚醚硅油(PDA)。

(2)将 PDA 与氨基硅油进行复配,用非离子表面活性剂将其乳化制得白色半透明 ASO-PDA

乳液。通过红外光谱、扫描电镜、纳米粒度仪对 PDA 及 ASO-PDA 乳液进行了表征和纤维表面的成膜性分析。结果表明,ASO-PDA 乳液平均粒径 21.5 nm,且在织物纤维表面具有良好的成膜性。当  $n(\text{DOD}):n(\text{AAP})=5.5:4.5$ 、氮值为 0.3 mmol/g、黏度为 7 000 mPa·s、 $m(\text{ASO-1-0.3}):m(\text{PDA})=7:3$  时,经 ASO-PDA 整理的织物柔软性、滑感、亲水性最佳。

参考文献

[1] 张建雨,王文强,唐芳珍,等. 硅氢反应合成有机硅蜡[J]. 华东理工大学学报,2008,34(4):487-490.

[2] 徐运欢,高鹏东,孙东明. 化妆品用新型有机硅蜡的性能研究[J]. 有机硅材料,2015,29(3):220-225.

[3] 康晓丽. 有机硅蜡的研究[D]. 上海:华东理工大学,2011.

[4] Maciejewski H, Wawrzynczak A, Dutkiewicz M, et al. Siliccone waxes-synthesis via hydrosilylation in homo and heterogeneous system[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006,257(1-2):141-148.

[5] 伊能博臣. 硅酮改性蜡、含有该硅酮改性蜡的组合物、化妆品及硅酮改性蜡的制造方法[P]. 中国专利:103145995A, 2013-06-12.

[6] Huggins J, Kropfgans M, Hoffmueller G, et al. Process for the manufacture of polyorganosiloxanes comprising alkylmethylsiloxo groups and dimethylsiloxo groups [P]. US: 20100178266A1, 2010-07-15.

[7] 孙文银,张晓镭,俞从正. 新型硅蜡乳液的制备[J]. 皮革化工,2002,19(3):19-21.

[8] 王春炎. 功能性硅蜡基聚硅氧烷的分子设计、合成及性能研究[D]. 西安:陕西科技大学,2014.

[9] 余 琼. 聚醚改性聚硅氧烷结构控制及其构效关系研究[D]. 杭州:浙江大学,2006.

[10] 王春炎,安秋风,高同洛. 长链烷基酯/环氧基(聚)醚改性硅油的合成及表征[J]. 精细化工,2014,31(1):132-136.

[11] 安秋风,魏元博,赵 洁,等. 水可分散型烷基/聚醚氨基硅树脂的制备方法[P]. 中国专利:103937001A, 2014-03-28.

[12] 毕继辉. 聚醚/氨基硅油的制备应用研究[J]. 石化技术, 2015(11):86-88.

[13] 张立传,周学山,全凤玉,等. 氨基硅油柔软剂的研究进展[J]. 合成纤维,2010(5):16-20.

[14] 陈荣圻. 氨基硅油存在问题及解决办法[J]. 印染助剂, 2002,19(2):1-5.

[15] 习 娟,安秋风,杨 帆,等. 线型聚醚氨基硅的合成及应用性能[J]. 精细化工,2011,28(8):803-806.

[16] Hou Aiqin, Shi Yaqi. Polymerization and surface active properties of water-soluble amphiphilic polysiloxane copolymers modified with quaternary ammonium salts and long-carbon chain groups[J]. Materials Science and Engineering B, 2004,163(2):99-104.

【责任编辑:蒋亚儒】





\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0081-06

# 丙烯酸酯/有机硅接枝改性水性 环氧树脂的合成研究

沈一丁, 吕 鑫, 费贵强, 王海花

(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:**通过环氧树脂与丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟丙酯和有机硅氧烷单体乙烯基三乙氧基硅烷接枝共聚反应,在环氧树脂分子上引入亲水性羧基和有机硅氧烷单元,生成丙烯酸酯/有机硅改性水性环氧树脂.采用红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)表征了接枝产物的结构;并用原子力显微镜(AFM)、示差扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)分析了涂膜表面形貌,玻璃化转变温度和热稳定性.探讨了不同质量分数的有机硅单体对水性环氧树脂乳液固化涂膜微观结构与宏观性能的影响.结果表明,当有机硅单体为环氧树脂质量分数的 3% 时,乳液粒径为 140 nm,固化涂膜吸水率为 7.9%,铅笔硬度为 4 H,附着力为 0 级,玻璃化转变温度为 81.4 °C,结构均一致密,耐热性增强.

**关键词:**水性环氧树脂; 丙烯酸酯; 有机硅; 接枝共聚

**中图分类号:**TQ316.343

**文献标志码:**A

## Study on synthesis of acrylic ester/organosilicon modified waterborne epoxy resin

SHEN Yi-ding, LV Xin, FEI Gui-qiang, WANG Hai-hua

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

**Abstract:** Modified epoxy resin was prepared through graft copolymerization between epoxy resin and mixture monomers such as Acrylic acid (AA), Methyl methacrylate (MMA), Butyl acrylate (BA), Hydroxypropyl acrylate (HPA) and organosilicon monomer triethoxyvinylsilane (A-151). As a result, hydrophilic carboxyl and organosilicone unit were incorporated into epoxy molecules and then acrylate/organosilicone modified waterborne epoxy resin was produced. The structure of modified epoxy was characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (NMR). The surface morphology, glass-transition temperature and thermal stability of epoxy coating with different organosilicone contents were determined by atomic force microscope (AFM), differential scanning calorimetry (DSC) and

\* 收稿日期:2016-06-18

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21204046,51373091);教育部留学回国人员科研基金项目(2012(1707));陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(14JS014,2011JS057)

**作者简介:**沈一丁(1957—),男,甘肃酒泉人,教授,博士生导师,研究方向:精细高分子助剂及高分子表面活性剂的制备与应用

thermal gravimetric analyzer (TGA) respectively. Effects of organosilicone content on the microstructure and properties of epoxy coatings were discussed. The results showed that the particle size of emulsion was 140 nm when the organosilicone content was 3% (based on the weight of epoxy resin), water absorption of cured film decreased to 7.9%, pencil hardness reached 4 H, adhesive force was 0 level, and glass-transition temperature was 81.4 °C. In addition, the coating displayed as uniform and compact structure and endowed with remarkable heat resistance.

**Key words:** waterborne epoxy resin; acrylate; organosilicon; grafted copolymerization

## 0 引言

目前,化学改性法制得的自乳化型水性环氧树脂乳液,水分散性好,粒子尺寸小,储存稳定,还可以用不同改性剂使环氧树脂获得不同性能以达到不同目的<sup>[1]</sup>.通过在环氧基上引入亲水基叔胺的方法可制备稳定的阳离子型环氧水分散体<sup>[2,3]</sup>,但由于通过开环反应来引入胺类阳离子的过程会破坏环氧基,固化涂膜交联密度降低.而阴离子环氧树脂可避免上述缺陷,其中环氧-丙烯酸接枝产物应用较为广泛,它兼有环氧树脂的高强度、高模量、耐化学品性、优良的防腐性与丙烯酸树脂良好的光泽、丰满度、耐候性好等特点,具备优良的应用性能<sup>[4,5]</sup>.但亲水性基团的引入,使得涂膜在耐水性、热稳定性上有不同程度的降低.若将热稳定性、耐水性、耐候性、柔韧性优异的有机硅链段引入环氧树脂中,则可克服上述缺点<sup>[6]</sup>,所以,研究有机硅氧烷及用量对接枝改性环氧树脂性能<sup>[7-9]</sup>的影响机制对改性树脂技术及理论指导有着重要的意义.

本文通过原位接枝共聚的方法,以丙烯酸酯类单体为接枝单体,乙烯基三乙氧基硅烷为功能单体,合成了一系列有机硅改性自乳化水性环氧树脂分散体,对产物结构进行表征,并考察了有机硅用量对乳液水分散性及固化涂膜性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

(1)主要试剂:环氧树脂 E-44,工业级,南通星辰合成材料有限公司;丙烯酸(AA),甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;丙烯酸羟丙酯(HPA),化学纯,天津市化学试剂六厂;乙烯基三乙氧基硅烷(A-151),分析纯,淮安和元化工有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,上海山浦化工有限公司;丙

二醇甲醚,分析纯,青岛优索化学科技有限公司;N,N-二甲基乙醇胺,分析纯,天津市光复精细化工研究所.

(2)主要仪器:傅里叶变换红外光谱分析仪,VECTOR-22 型,德国 Bruker 公司;400 MHz 核磁共振波谱仪,ADVANCEIII 型,德国 Bruker 公司;纳米粒度表面电位分析仪,Zetasizer NANO-ZS90,英国 Malvern 公司;透射电子显微镜,Tecnaï G2 F20 S-TWIN,美国 FEI 公司;台式高速离心机,H1850,湖南湘仪公司;原子力显微镜,AFM5100,美国 Agilent 公司;示差扫描量热仪(DSC),Q2000,美国 TA 公司;热失重分析仪(TG),Q500,美国 TA 公司.

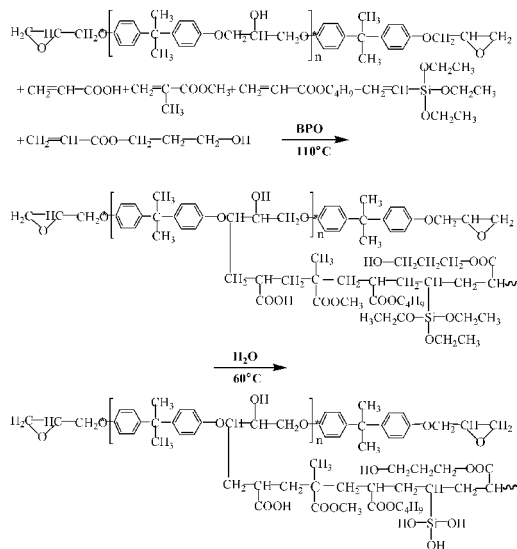
### 1.2 实验原理

该接枝反应原理为自由基机理,实验中采用自由基引发剂过氧化二苯甲酰(BPO)引发反应,在高温下(110 °C~115 °C),引发剂 BPO 使环氧树脂骨架上与氧原子相连的亚甲基—CH<sub>2</sub>—中的 C 成为活性点而引发含有乙烯基单体的聚合,接枝率低于 100%,最终产物为未接枝的环氧树脂、接枝的环氧树脂和各种单体自聚与共聚的混合物.

### 1.3 乳液合成

将 1.9 g A-151 共混于 4.54 g 环氧树脂 E-44 中得到共混物 b;丙烯酸酯接枝改性环氧树脂乳液与丙烯酸酯/A-151 接枝改性环氧树脂乳液的制备过程:在装有恒压滴液漏斗,搅拌器,温度计,冷凝管的 250 mL 四口圆底烧瓶中加入用 20 g 丙二醇甲醚溶解的 20 g 环氧树脂 E-44.在 N<sub>2</sub> 的保护下升温至 110 °C.将 0.56 g 的过氧化苯甲酰溶解在 20 g 的丙二醇甲醚中,超声搅拌使之溶解,分别称取 3.17 g 丙烯酸,3.58 g 甲基丙烯酸甲酯,4.59 g 丙烯酸丁酯,4.66 g 丙烯酸羟丙酯,混合搅拌均匀得到单体混合液,将 BPO 溶液与单体混合液分别滴加到圆底烧瓶中,滴加时间为 5 h,然后体系降温至 60 °C,加入 6.56 g 的 N,N-二甲基乙醇胺中

和,使 pH 值为 7~8,并在高速搅拌下加入去离子水,在 60 °C 保温反应 0.5 h,即得丙烯酸酯/A-151 改性环氧树脂乳液 c;分别将不同质量分数的有机硅单体 A-151 加入上述单体混合液中,按照相同工艺制得丙烯酸酯/A-151 接枝改性环氧树脂乳液 d. 其反应方程式如下所示:



#### 1.4 乳液稳定性测定

机械稳定性:采用高速离心机,3 000 r/min 离心 30 min. 稀释稳定性:在 10 mL 量筒中分别加入 2 mL 乳液及 8 mL 去离子水,密封摇匀后静置 48 h,观察有无分层出现. 储存稳定性:乳液制成后在室温下静置 3 个月,观察其分层情况以判断乳液的储存稳定性.

### 1.5 涂膜固化

将丙烯酸酯/A-151 改性水性环氧树脂乳液均匀涂布在经过打磨和表面处理的马口铁板上,室温下放置 2 h,然后放入烘箱中,160 °C 固化 30 min.

### 1.6 涂膜性能测试

吸水率:将乳液涂覆在聚四氟乙烯板上,放入低温烘箱中烘干,剥下,称取干膜质量  $m_1$ ,然后完全浸入去离子水中,24 h 后取出,用滤纸吸干表面的水,称取质量为  $m_2$ ,则涂膜的吸水率为  $W = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$ ;耐水性:参照 GB/T1733-93 测定;抗冲击强度:参照 GB/T1732-93 测定;铅笔硬度:参照国家标准 GB/T9286-1998 测定;附着力:参照国家标准 GB/T1720-1979 测定;柔韧性:参照国家标准 GB/T1731-1979 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析丙烯酸酯/有机硅氧烷接枝改

### 性水性环氧树脂的结构

图 1 为原料及改性产物的红外谱图<sup>[10]</sup>。谱图 a 曲线中  $829\text{ cm}^{-1}$  为苯环对位取代吸收峰,  $913\text{ cm}^{-1}$  为环氧基的特征吸收峰,  $1\,183\text{ cm}^{-1}$  出现的是叔羟基吸收峰(因空间位阻的影响导致吸收频率增加),  $1\,033\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,241\text{ cm}^{-1}$  处为苯醚  $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$  的特征峰,  $1\,458\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,508\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,606\text{ cm}^{-1}$  和  $3\,054\text{ cm}^{-1}$  处为苯环骨架振动吸收峰,  $2\,967\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,873\text{ cm}^{-1}$  处是甲基  $\text{C}-\text{H}$  特征峰,  $3\,460\text{ cm}^{-1}$  为羟基  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰。与谱图 a 曲线相比, 谱图 b 曲线在  $1\,080\text{ cm}^{-1}$  处出现有  $\text{Si}-\text{O}$  键的特征峰。谱图 c 曲线和 d 曲线在  $1\,730\text{ cm}^{-1}$  附近出现明显的  $\text{C}=\text{O}$  吸收峰, 证明丙烯酸酯类单体已经成功接枝到环氧树脂上。谱图 d 曲线与 c 曲线相比, 由于 A-151 的加入, 在  $1\,080\text{ cm}^{-1}$  附近出现  $\text{Si}-\text{O}$  键特征峰, 证明 A-151 接枝到环氧树脂骨架上, 谱图 d 曲线在  $913\text{ cm}^{-1}$  附近亦存在环氧基的特征峰, 说明丙烯酸/A-151 在接枝 E-44 过程中, 成功引入了  $\text{Si}-\text{O}$  键的同时, 使环氧基团得到有效保留。

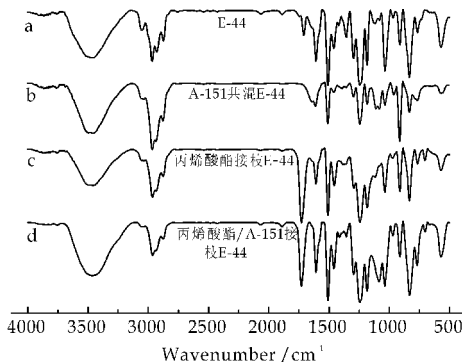


图 1 原料及改性产物的红外谱图

## 2.2 核磁共振分析丙烯酸酯/有机硅氧烷接枝改性水性环氧树脂的结构

图 2 为环氧树脂 E-44 的核磁氢谱,  $\delta=7.26$  为溶剂  $\text{CDCl}_3$  谱峰,  $\delta=7.15$  和  $\delta=6.86$  两个相互耦合的峰分别为苯环上 d、e 处的氢峰, 1.63 处为甲基氢 f 的峰, 由环氧集团的结构可知, 两个氢 a 与氢 b 及两个氢 c 与氢 b 分别形成两个弱耦合的 AMX 自旋系统, 氢 a 与氢 c 裂分为四重峰, 氢 b 裂分为 8 重峰, 氢 c 受到相邻氧的诱导而移向低场. 因此  $\delta=2.77$ 、 $2.92$  为氢 a 的化学位移,  $\delta=3.98$ 、 $4.22$  为氢 c 的化学位移,  $3.36$  为氢 b 的化学位移.

图 3 为接枝产物的核磁谱图,图中除了有环氧树脂的特征峰外,在  $\delta=1.44$  处为与季碳相连的 MMA 中甲基氢 g 的峰, $\delta=3.75$  为 MMA 中甲酯

氢 j,  $\delta=1.27$  为与羰基相连的, 受 C=O 去屏蔽效应影响的而移向低场的次甲基氢 i,  $\delta=0.88$  为受相邻次甲基上氢裂分成多重峰的叔碳氢 h. 由氢 g, h, i, j 的化学位移证明丙烯酸酯单体接枝到环氧树脂骨架上.

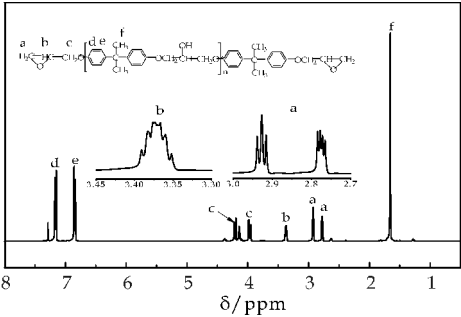


图 2 环氧树脂 E-44 的分子式及核磁共振图

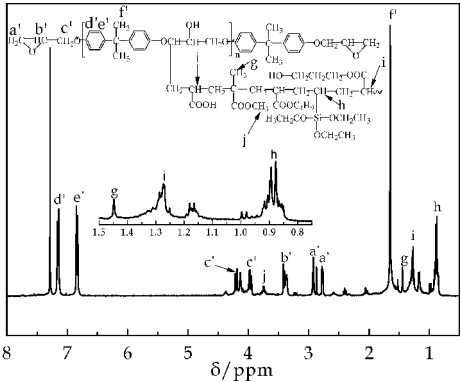


图 3 丙烯酸酯接枝环氧树脂  
分子式及核磁共振图

2.3 有机硅氧烷改性环氧树脂的水分散性及稳定性

2.3.1 改性环氧树脂乳液粒径及分布

图 4 为不同质量分数 A-151 改性环氧树脂乳液的粒径及分布图<sup>[11]</sup>. 由图 4 可见, 随着 A-151 质量分数的增加, 乳液粒径呈现出先减小后增大的趋势, 在  $w(A-151)$  为 3% 时, 乳液粒径达到最小的 140.7 nm. 原因在于少量 A-151 接枝后发生水解生成硅醇, 使接枝产物亲水性增强, 形成胶束量多且稳定, 乳胶粒数增多, 粒径减小. 而当 A-151 用量继续增加, 将导致水解后产生的硅醇过多, 其易脱水交联形成较大分子网络, 导致胶束减少而体积增加, 乳胶粒粒径增大.

2.3.2 改性环氧树脂乳液稳定性分析

表 1 为不同质量分数 A-151 接枝改性环氧树脂乳液稳定性测试结果. 从表 1 中可发现, 乳液稳定性随着 A-151 质量分数的增加有所提高, 但 A-151 质量分数过大时, 稳定性反而急剧下降. 这是

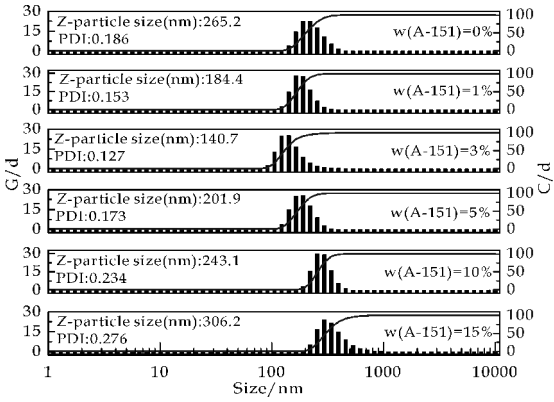


图 4 不同质量分数 A-151 改性环氧树脂的粒径及分布图

因为少量的 A-151 能有效地接枝到环氧树脂上, 在水解后生成的羟基与水分子形成大量的氢键, 使乳胶粒周围水化层变厚, 胶粒间的静电斥力增加, 有效阻碍了乳胶粒发生聚结, 乳胶粒稳定性增强. 而当 A-151 过量时, 部分 A-151 难以接枝到环氧树脂上, 呈现游离状态, A-151 上硅氧烷键易发生水解交联, 使接枝产物发生团聚, 破坏亲水亲油平衡, 水化层变薄, 乳胶粒易聚结成较大胶团而失稳.

表 1 不同质量分数 A-151 接枝改性环氧树脂乳液的稳定性

$w(A-151)/\%$	储存稳定性	离心稳定性	稀释稳定性
0	1 个月	分层	分层
1	2 个月	轻微分层	轻微分层
3	4 个月	不分层	不分层
5	2 个月	轻微分层	不分层
10	20 天	分层	分层

2.4 固化涂膜性能分析

2.4.1 固化涂膜基本性能

表 2 列出不同质量分数 A-151 改性水性环氧树脂固化涂膜性能测试结果<sup>[12]</sup>. 由表 2 可看出, 随着 A-151 用量的增加, 改性环氧树脂固化涂膜在各种性能方面发生明显变化. 在吸水率上, 随着 A-151 质量分数的增加, 涂膜交联密度提高, 可有效阻碍水分子向涂膜内部扩散与渗透, 吸水率降低明显, 当 A-151 增加到 10%、15% 时, 吸水率分别降至 12.8% 和 13.4%. 随着 A-151 质量分数的继续增加, 涂膜吸水率呈现增加趋势, 甚至高于未改性树脂, 是因为当 A-151 过量时本身容易发生团聚, 使复合材料出现明显的相分离, 涂膜致密性下降, 导致吸水率变差. 涂膜在耐水性, 柔韧性方面也呈现出相似的变化规律. 引入 A-151 后, 由于交联密度的提高, 涂膜固化相对充分, 硬度有所提高, 但随着 A-151 质量分数的增加硬度基本保持不变.

综合以上测试结果分析得出, 在环氧树脂中加



入适量 A-151 可以有效改善涂膜的耐水性、柔韧性、附着力、冲击强度等性能. 但当加入量过多, 非但起不到改性效果, 反而会降低原有性能.

表 2 不同质量分数 A-151 接枝改性环氧树脂乳液固化涂膜的性能测试

w(A-151)/%	0	1	3	5	10
吸水率/%	12.5	11.2	7.9	9.5	12.8
冲击强度/(kg·cm)	50	60	100	80	60
铅笔硬度/H	3	4	4	4	4
附着力/级	1	1	0	0	0
柔韧性/mm	5	2.5	1	1.5	5

2.4.2 AFM 分析固化涂膜表面微观形态

图 5 与图 6 分别为改性环氧树脂固化涂膜的 AFM 高度图与相图<sup>[13]</sup>. 比较图 3(a)、(b)、(c)、(d) 可以发现, 高度图中粒子形态均已完全消失, 说明改性环氧树脂在高温下固化良好. 在高度图中, 未用 A-151 改性的树脂表面存在明显突起, w(A-151) 为 3% 时, 涂膜较为均一齐整, 表面光滑平直, 凹陷突出较少, w(A-151) 为 5%、10% 时, 表面存在明显的褶皱与起伏, 凹陷和突起大量增加; 如表 3 所示, 当 w(A-151) 为 0、1%、3%、5%、10% 时所制涂膜平均面粗糙度(Ra)分别为 10.36 nm、8.636 nm、5.867 nm、7.362 nm、7.608 nm, 最大高低差(P-V)分别为 105 nm、68.56 nm、49.54 nm、64.91 nm、152.7 nm, 均方根粗糙度(RMS)分别为 14.68 nm、11.4 nm、7.73 nm、9.603 nm、10.64 nm, 说明加入少量 A-151 改性的环氧树脂固化形成致密完整连续的涂膜, 当 A-151 过量时, 涂膜变得粗糙不平. 这是因为加入少量 A-151, 丙烯酸酯与 A-151 可以充分接枝到环氧树脂上, 得到结构均匀相似的接枝产物, 水解交联可提高固化交联密度, 形成完整致密, 均匀平直的涂膜, 增强涂膜各项性能. 而加入 A-151 过量时, A-151 并没有完全接枝到环氧树脂上, 与树脂基体发生相分离, 体系成分不均匀, 导致树脂固化存在时间差异, 限制了涂膜固化交联结构整体性的完成, 导致涂膜表面凹陷与突起增多, 严重影响涂膜性能.

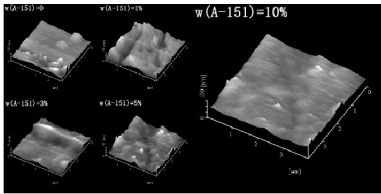


图 5 不同质量分数 A-151 改性环氧树脂的 AFM 高度图

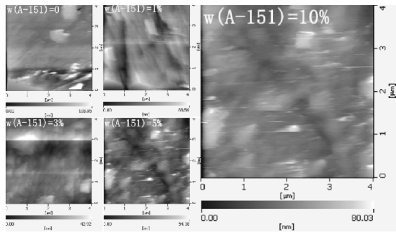


图 6 不同质量分数 A-151 改性环氧树脂的 AFM 相图

表 3 不同质量分数 A-151 改性环氧树脂固化涂膜的 AFM 粗糙度

w(A-151)/%	Ra/nm	P-V/nm	RMS/nm	Rz/nm
0	10.36	105.0	14.68	73.35
1	8.636	68.56	11.4	41.28
3	5.867	49.54	7.73	22.89
5	7.362	64.91	9.603	56.83
10	7.608	152.7	10.64	88.84

2.4.3 DSC 分析改性环氧树脂的玻璃化转变温度

图 7 为 DSC 对不同含量 A-151 接枝改性水性环氧树脂的玻璃化转变温度进行分析<sup>[14]</sup>, 从图 7 可以看出, 在环氧树脂体系中引入有机硅氧烷的柔性基团<sup>[15]</sup>, 有利于链段运动, 降低了改性树脂的  $T_g$ , 并且随 A-151 质量分数的增加,  $T_g$  有降低趋势, 如表 4 所示, 当 w(A-151) 达到 3% 时,  $T_g$  降低至 81.4 °C, 说明接枝单体与环氧树脂结合相容良好, A-151 链段均匀分布于改性树脂体系中, 交联点密度增加, 使改性树脂形成均相. 继续增大 A-151 质量分数,  $T_g$  又升高, 这是由于 A-151 大量接枝于环氧树脂网络中, 自由体积减少, 分子链活动受到的约束增强, 相邻交联点间平均链长减小, 致使  $T_g$  有回升. 当 A-151 质量分数达到 10% 时, 出现两个  $T_g$ , 说明该状态下, A-151 与环氧树脂相容性降低, 发生部分相分离, 未能形成交联良好的均相结构.

表 4 不同质量分数 A-151 接枝改性环氧树脂的  $T_g$

w(A-151)/%	0	1	3	5	10
$T_g/^\circ\text{C}$	86.8	83.2	81.4	84.4	85.9 99.2

2.4.4 TGA 分析固化涂膜的热稳定性

图 8 与图 9 分别为不同质量分数 A-151 接枝改性环氧树脂 TG 与 DTG 的结果. 从图中可以发现, 不同质量分数 A-151 改性树脂有相似的热分解过程. 如表 5 所示, 当 w(A-151) 为 0、1%、3%、5%、10% 时, 树脂骨架结构开始分解温度  $T_{\text{onset}}$  分

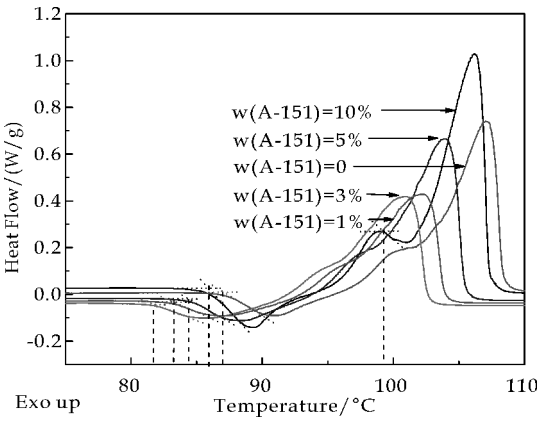


图 7 不同质量分数 A-151 接枝改性环氧树脂的 DSC 图

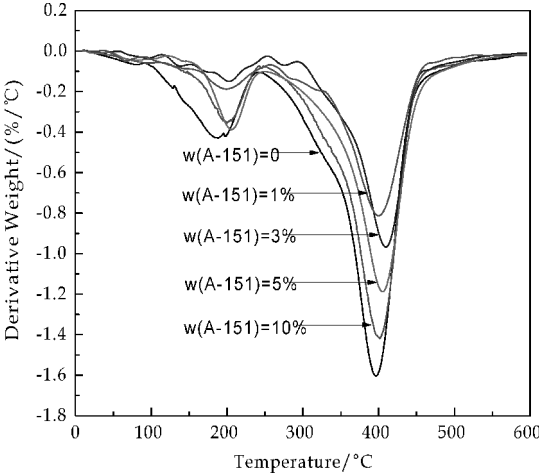


图 9 不同质量分数 A-151 接枝改性环氧树脂的 DTG 图

别为 241 ℃、256 ℃、293 ℃、250 ℃、248 ℃；质量损失率达 50% 时，热失重分解温度  $T_{-50\%}$  分别为 381 ℃、390 ℃、397 ℃、393 ℃、384 ℃。最大失重速率的分解温度  $T_{\max}$  及失重速率分别为 396 ℃、400 ℃、409 ℃、404 ℃、401 ℃及  $-1.61\%/^{\circ}\text{C}$ 、 $-0.82\%/^{\circ}\text{C}$ 、 $-0.97\%/^{\circ}\text{C}$ 、 $-1.18\%/^{\circ}\text{C}$ 、 $-1.43\%/^{\circ}\text{C}$ 。当加入 A-151 后，改性环氧树脂热分解温度有一定程度的提高，并没有随着 A-151 质量分数的增加而继续升高，这是因为接枝在环氧树脂上的 A-151 水解生成的硅羟基，与环氧基反应发生紧密交联，形成一定数量的 Si—O—C 键，而 Si—O 键键能<sup>[16]</sup> (372.6 kJ/mol) 远大于 C—C 键能 (243.8 kJ/mol)，硅氧键强化固化交联程度<sup>[17]</sup>，增加有效交联网络密度，破坏 Si—O 键会消耗更多能量，热稳定性增强，而当 A-151 过多，由于部分 A-151 未能完全接枝在环氧树脂上，而是紊乱无序地分散在改性树脂之间，对改性树脂分子整体固化过程促进作用有限，导致涂膜热稳定性没能显著提高。

表 5 不同质量分数 A-151 改性环氧树脂的热分解温度

w(A-151) /%	$T_{\text{onset}}$ /°C	$T_{-50\%}$ /°C	$T_{\max}$ /°C	Weight Lost rate at $T_{\max}/(^\circ\text{C}/^\circ\text{C})$
0	241	381	396	-1.61
1	256	390	400	-0.82
3	293	397	409	-0.97
5	250	393	404	-1.18
10	248	384	401	-1.43

3 结论

(1)采用自由基接枝共聚法成功合成了性能良好的丙烯酸酯/A-151 接枝改性水性环氧树脂乳液，A-151 占环氧树脂质量分数的 3% 时乳液粒径为 140 nm，稳定性最好。

(2)w(A-151)为 3% 时，环氧树脂固化涂膜的铅笔硬度为 4 H，柔韧性为 1 mm，玻璃化转变温度为 81.3 ℃，AFM 平均面粗糙度为 5.867 nm，最大分解速率温度为 409 ℃。

(3)加入适量 A-151 改性环氧树脂，固化涂膜的耐水性、柔韧性、抗冲击强度、耐热性等性能有所提高，如果加入量过多，反而会降低涂膜性能。

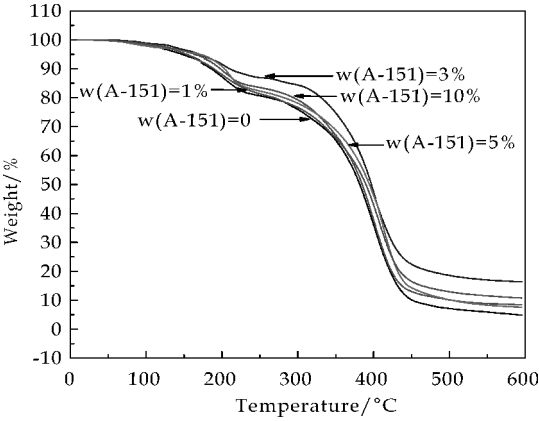


图 8 不同质量分数 A-151 接枝改性环氧树脂的 TG 图

参考文献

[1] 牛凯辉,宋伟强,谢宝粘,等. 水性环氧树脂涂料研究与应用进展[J]. 广州化工,2015,43(13):20-23.  
[2] 杨花娟,吕菲菲,王芳,等. 阴离子型水性环氧树脂合成新途径的研究[J]. 涂料工业,2010,40(10):57-60.  
[3] 张磊,刘慧君,李路娟,等. 新型改性水性聚苯胺-环氧树脂涂料的制备[J]. 南华大学学报(自然科学版),2010,24(4):91-94,98.

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0087-06

# 水性转锈防腐涂料的设计合成与性能研究

张光华, 徐 凤

(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:**采用没食子酸为原料合成具有转锈功能的烯基单体,  $P_2O_5$  作为磷酸化试剂合成磷酸酯功能单体, 之后采用种子乳液聚合方法, 将其与丙烯酸酯进行共聚, 制备了一种高分子水性带锈转锈涂料. 通过扫描电镜、能谱仪、盐水浸泡法和 Tafel 极化曲线考察其成膜性能以及对钢铁的防腐性能. 结果表明, 该水性涂料将钢铁表面的铁锈转化为成膜物覆盖在钢铁表面, 30 min 膜层变黑, 涂膜附着力为 1 级, 在 3.5% NaCl 水溶液中浸泡 72 h 后涂膜几乎没有改变; 在不同 pH 3.5% NaCl 溶液中, 涂膜的腐蚀电位高于裸电极, 相同频率下阻值密度小于裸电极, 具有良好的耐腐蚀性能; 乳液粒径为 86 nm, 分布指数小, 乳液粒径分布均一, 具有良好的附着性; 转锈后锈层表面平整、结构紧密, 可以有效阻止锈蚀, 而且涂层成膜性能良好.

**关键词:**水性涂料; 转锈剂; 没食子酸; 磷酸酯

**中图分类号:**TQ630.7      **文献标志码:**A

## Synthesis and performance research of waterborne anti-corrosive coatings

ZHANG Guang-hua, XU Feng

(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:** With  $P_2O_5$  as phosphorylation agent to synthesize phosphate ester monomers, and adding rust conversion agent, which was synthesized by using gallic acid. And copolymerization with acrylate, the seed emulsion polymerization method was prepared a polymer aqueous rusty rust coating. The film performance and the anti-corrosion properties of the steel rust was detected by scanning electron microscope, energy spectrometer, salt water immersion method and Tafel polarization curve. The results show that the coating film rust on the surface of the steel can be converted in a film to cover on the steel surface, 30 min blackening film layer, and adhesion for level 1, soaking in 3.5%, NaCl aqueous solution at after 72 h coating is almost did not change. In different pH of 3.5% NaCl solution, emulsion coating corrosion potential of the emulsion film is higher than transfer coating, rust agent were significantly higher than the bare electrode corrosion potential, with good corrosion resistance. The size of emulsion particle is 86 nm, distribution index is small, the emulsion particle size

\* 收稿日期:2016-08-08  
基金项目:国家自然科学基金项目(21176148); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS020)  
作者简介:张光华(1962—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:水溶性高分子助剂

distribution is uniform, with good adhesion. Rust layer surface level off and structure compact after rust, which can effectively prevent corrosion and coating film performance is good.

**Key words:** water-borne coating; turn rust agent; gallic acid; phosphate

## 0 引言

水性转化型防腐涂料是一种可直接涂刷于有残余锈迹的钢铁表面的新型涂料,其中含有一种能和铁锈反应的转化剂,转锈剂使活泼的铁锈转变成对基材具有一定保护作用的络合物,以达到防锈和保护的双重作用<sup>[1,2]</sup>. 目前磷酸-单宁酸铁锈转化剂应用较为广泛,但磷酸和单宁酸单独使用或混合类转锈液受单宁酸种类和浓度、磷酸浓度等的影响,与钢铁的腐蚀程度也存在关系<sup>[3,4]</sup>. 磷酸型转化剂存在耐水性能差,涂膜遇水容易泛白、粉化且稳定性差的问题<sup>[5]</sup>. 本研究以多元酚化合物替代磷酸与单宁酸转化体系,克服传统转锈剂存在的过腐蚀或涂膜不均、溶剂污染等问题,首先利用没食子酸为原料合成一种具有转锈功能的烯基单体,没食子酸树脂中的酚羟基能够与铁离子配位产生稳定的配体,从而作为转锈剂的有效成分进行利用,以  $P_2O_5$  作为磷酸化试剂合成具有抗闪蚀作用的磷酸酯功能单体,之后通过种子乳液聚合方法与丙烯酸酯进行共聚,合成转化型水性带锈防锈乳液,可以作为水性带锈防锈涂料用于大型钢架结构、建筑、桥梁及文物防腐蚀工程和修复工作<sup>[6]</sup>,具有广泛的应用前景.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

没食子酸、甲基丙烯酸  $\beta$ -羟乙酯、甲基丙烯酸,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;丙酮、氨水、碳酸氢钠、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;十二烷基硫酸钠、OP-10,化学纯,上海市化学试剂站中心化工厂;对苯二酚、过硫酸铵,分析纯,天津市福晨化学试剂厂.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 没食子酸功能单体(转锈剂)的制备

在装有搅拌器,温度计的四口烧瓶中加入一定量没食子酸,甲基丙烯酸缩水甘油酯,三苯基磷,充分搅拌,逐步升温至  $110^\circ\text{C}$  进行酯化反应约 5 h,反应结束后降温出料即可<sup>[6]</sup>,反应方程式如图 1 所示.

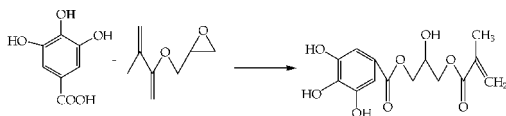


图 1 转锈剂的制备

#### 1.2.2 磷酸酯功能单体的合成

在装有搅拌器,温度计的四口烧瓶中加入甲基丙烯酸  $\beta$ -羟乙酯、去离子水和对苯二酚,充分搅拌下将定量五氧化二磷分次投入,温度  $\leq 40^\circ\text{C}$ ,全部加完后开始逐步升温,进行酯化反应 3.5 h,反应结束加入适量去离子水进行水解反应 1.5 h,降温出料<sup>[7]</sup>,反应方程式如图 2 所示.

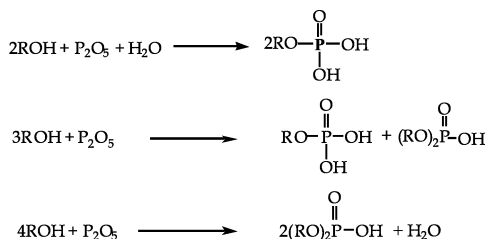


图 2 磷酸酯功能单体的合成

#### 1.2.3 乳液聚合

在四口烧瓶中加入水、OP-10 和 DBS 的混合乳化剂以及功能性单体,  $45^\circ\text{C}$  条件下高速搅拌,将 90% 的混合单体在 45 min 内滴加完毕,得到稳定的白色预乳液,备用. 将适量 OP-10 和 DBS 混合乳化剂、pH 值调节剂和水放入四口烧瓶中,水浴加热充分搅拌,先将适量的 APS 溶液滴加到四口烧瓶中,之后滴加 10% 的混合单体,在一定时间内反应完毕,得到泛蓝光的种子乳液<sup>[8]</sup>. 随后将剩余的 APS 溶液和预乳液在 4 h 内滴加完毕,升温至  $90^\circ\text{C}$ ,保温回流 1 h,室温冷却,用氨水调节 pH 至 8~9,过滤,即得水性转锈乳液.

#### 1.2.4 交流阻抗的测定

采用 PARSTATMC 电化学工作站测试试样的交流阻抗谱,用的是三电极体系.

工作电极涂敷的钢片,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极是铂电极.

#### 1.2.5 极化曲线测定

测定带锈及涂覆了转锈剂的 A3 钢在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线,在测试极化曲线之前进行测试交流阻抗谱,对工作电极的处理与极化曲线测试时条件一样.



1.2.6 涂膜化学和机械性能的测试

涂膜的硬度测试参照 GB/T 6739-2006;干燥时间参照 GB/T 1728-1979;涂膜附着力测试参照 GB/T 9286-1998;耐盐水测试按照标准 GB/T 10834-2008 进行<sup>[9,10]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 乳液性能测定

将已打磨的 A3 钢依次用自来水、乙醇和去离子水洗涤,晾干生锈备用.将水性转锈涂料涂覆于已处理的 A3 钢片上,对涂膜进行测试<sup>[11]</sup>,结果见表 1 所示.

表 1 涂膜性能检测结果	
检测项目	检测结果
乳液外观	略带蓝色荧光的乳黄色乳液
钙离子稳定性	通过(无分层,无破乳)
机械稳定性	通过(离心 4 500 r/min, 90 min 无破乳)
稀释稳定性	通过(无分层)
粘度/mPa·s	40
表干时间/min	30
实干时间/h	24
吸水率	无明显变化
附着力/级	1
转锈性能	锈层转化为黑色化合物,底材无锈蚀残余
耐盐水性	72 h 不起泡,不脱皮,无返锈; 120 h 少量泡,划痕处少量锈迹

2.2 红外图谱分析

采用德国 BRUKER 公司 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪,溴化钾压片法对铁锈、转锈剂及铁锈与转锈剂反应产物结构进行表征,结构如图 3 所示.

图 3 中曲线 a 1 047 cm<sup>-1</sup>处主要是纤铁矿的特征吸收峰;曲线 b 与 c 对比,3 420 cm<sup>-1</sup>处的一 OH 特征吸收峰变窄减弱,说明转锈剂中的多酚结构与铁锈发生了化学反应,使羟基减少;在 1 000~1 500 cm<sup>-1</sup>之间出现新吸收峰,以及在 2 000~2 500 cm<sup>-1</sup>之间吸收峰消失,说明是生成的螯合物的吸收峰.

2.3 分子量及分子量分布分析

采用凝胶渗透色谱仪对得到的反应产物进行 GPC 测试,其分子量及其分布情况如表 2 所示.

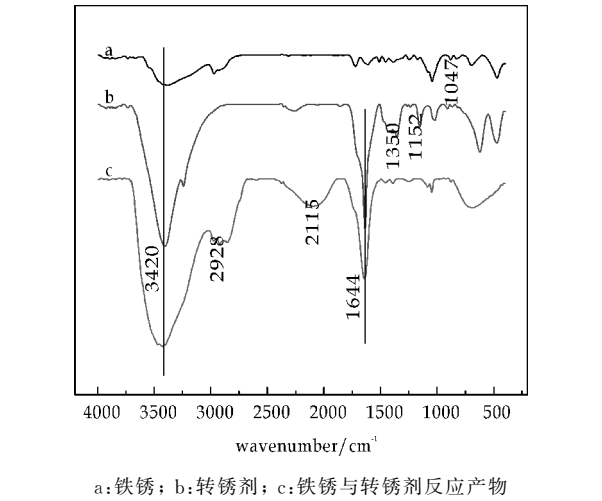


图 3 FTIR 谱图

表 2 产物分子量及分布系数分布			
产物	Mw	Mn	D(Mw/Mn)
转锈剂	478	474	1.008 43
乳液	134 300	121 000	1.109 92

聚合物的分子量大<sup>[12]</sup>且分子量的分散程度比较小,聚合物的性能稳定.

2.4 粒径分布分析

采用英国 Malvern 公司 Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度表面电位分析仪直接测出乳胶粒径及其分布,测试结果如图 4 所示.

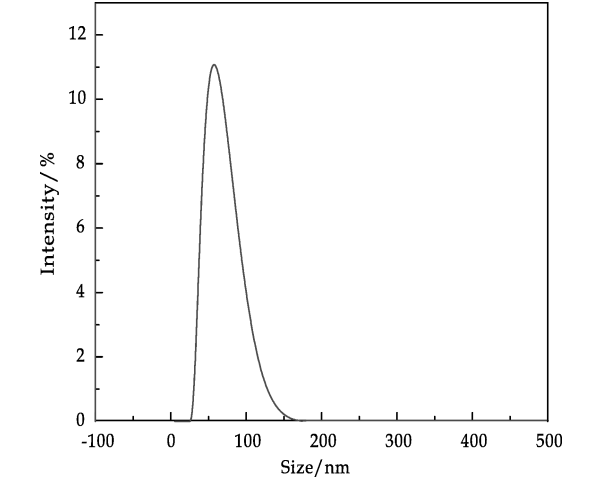


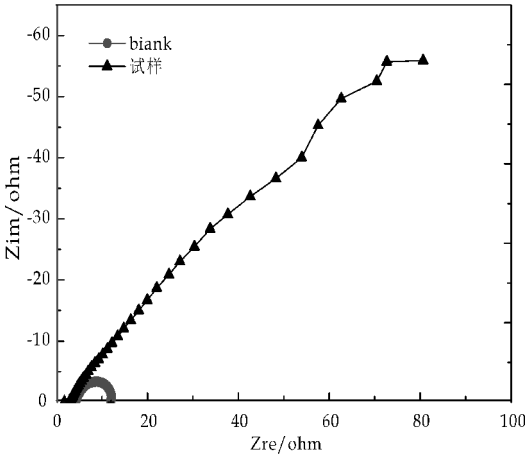
图 4 粒径图谱

实验制得的水性转锈乳液平均粒径为 86 nm.粒径分布指数(PDI)为 0.19,粒径分布窄且比较集中,始终呈现出单峰分布<sup>[13]</sup>,说明乳液的粒径比较均一,小的粒径利于乳液更好的渗入基材微孔,具有良好的附着力和高光泽度.

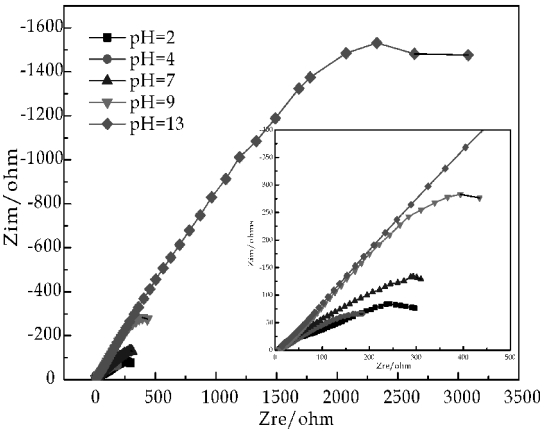
2.5 交流阻抗分析

用 PARSTATMC 电化学工作站考察了涂膜试样及裸铁的交流阻抗谱,对涂膜防腐性能进行评价.所获曲线是在稳定开路电位下 3.5% NaCl

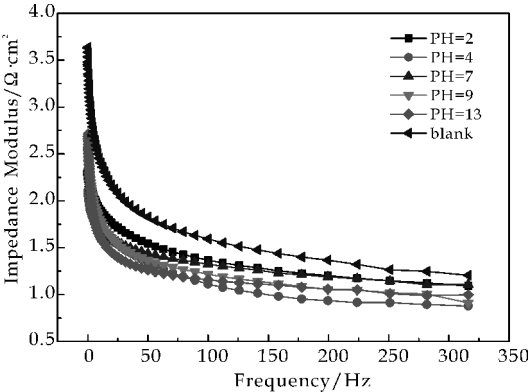
溶液中测得,交流阻抗谱如图 5 所示。



(a) A3 钢涂覆转锈剂前后 Nyquist 图



(b) 不同 pH 条件下涂膜的 Nyquist 图



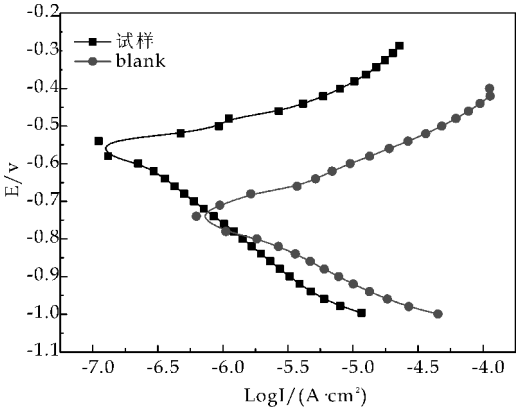
(c) 同频率不同 pH 下的阻值密度变化图

图 5 Nyquist 谱图

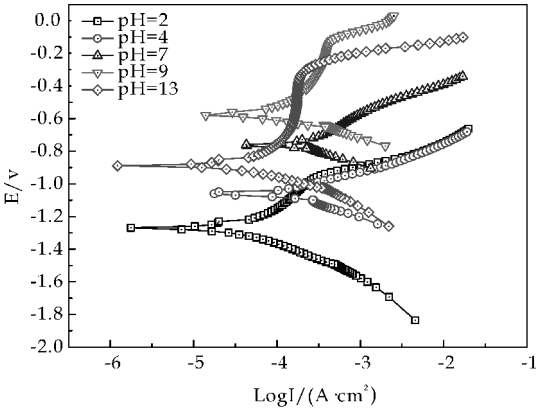
从图 5(a)、(b)可以看出,不同 pH 条件形成的转化膜在整个测试过程都表现出单容抗弧,随 pH 增大容抗弧半径逐渐增大,防腐蚀能力也逐渐增强;同一频率不同 pH 条件下<sup>[14]</sup>,阻值密度相比于裸电极都有减小,由此转化膜具有良好的防腐蚀性,在测试过程中腐蚀介质不能到达转化膜/金属界面,说明基底铁并没有发生腐蚀。

2.6 塔菲曲线分析

采用 PARSTATMC 电化学工作站测试试样的交流阻抗谱,用的是三电极体系.在测试极化曲线之前进行测试交流阻抗谱,对工作电极的预处理方法与极化曲线测试时条件一样,极化曲线如图 6 所示。



(a) A3 钢涂覆转锈剂前后 Tafel 曲线图



(b) 不同 pH 下涂膜的 Tafel 曲线图

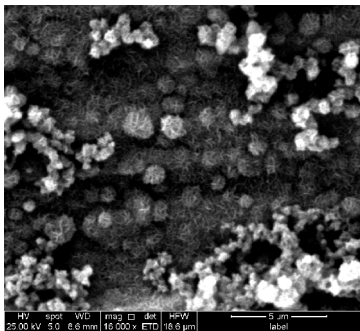
图 6 Tafel 曲线图

从图 6(a)可以得出, A3 钢的腐蚀电位是  $-0.742\text{ V}$ , 腐蚀电流密度为  $6\sim 4.5\text{ A/cm}^2$ , 以不同 pH3.5% NaCl 溶液做腐蚀介质<sup>[15]</sup>, 与裸电极相比, 转锈剂涂覆后腐蚀电位向正方向移动了两个数量级, 腐蚀电流密度降低了一个数量级; 图 6(b)不同 pH 条件转化膜的塔菲曲线曲线走势一致, 在强酸碱条件下腐蚀电位和腐蚀电流都略有下降, 涂覆后中性条件下腐蚀速度较慢, 耐腐蚀能力较强, 转化膜层对电极起到了保护作用。

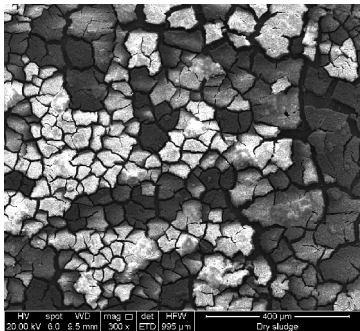
2.7 扫描电镜(SEM)分析

将准备好的带铁锈的铁板和用转锈剂处理过的带锈铁板以及涂覆乳液涂膜的铁板, 用扫描电镜 (SEM) 分析, 其微观形貌如图 7 所示。

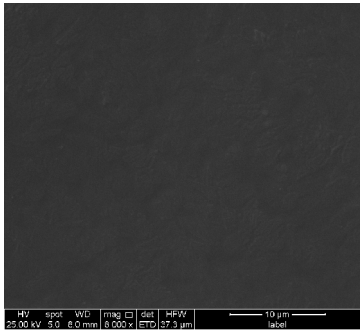
从图 7(a)可以看到, 铁锈的微观形貌是形状大小不一的粒状结构、微球状和针状结构, 表明钢



(a) 铁锈 SEM 图



(b) 转锈剂涂覆之后的涂膜 SEM 图



(c) 乳液涂膜 SEM 图

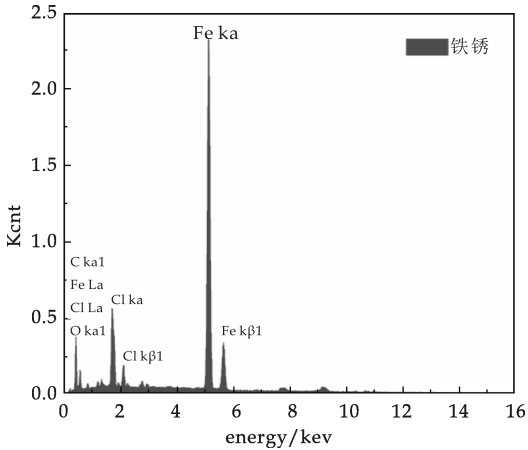
图 7 SEM 谱图

片表面的锈蚀中含有纤铁矿和针铁矿及磁铁矿;图 7(b)由于转锈剂本身不能成膜,所以转锈剂处理过的锈层会有大裂痕,形成片状结构的晶体.转化膜主要分为明暗两个区,这个现象产生的原因可能是钢板表面锈蚀不均匀,其中暗区是铁板上无锈蚀部位或锈蚀极少的部位,亮区则是锈蚀较多的部分<sup>[16]</sup>.图 7(c)是经过转锈乳液处理的锈蚀钢片的表面形貌图,乳液本身可成膜,结构紧密且较平整,形成光滑的膜表面,紧密的附着在铁片表面,可有效的阻止外界的腐蚀介质到达铁板表面产生腐蚀.

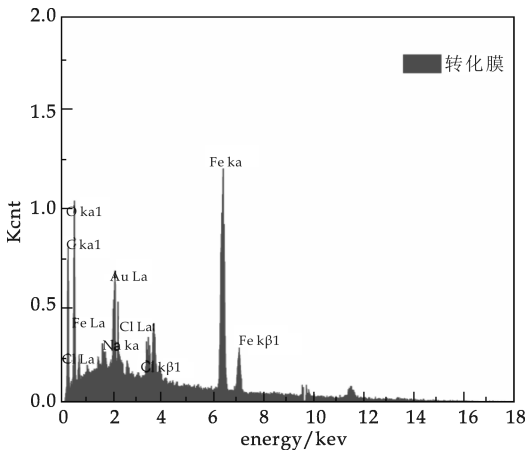
2.8 能谱(EDX)分析

采用美国制造的环境扫描电子显微镜和能谱仪对带铁锈的钢板和用转锈剂处理过的带锈钢板进行能谱分析,测试如图 8 所示.

图 8(a)、(b)是与图 7(a)、(b)相对应的 EDX 谱图,对粒状结构进行元素分析发现,其主要元素为 C,O,Cl 和 Fe,说明钢板表面上的颗粒状结构



(a) 铁锈 EDX 图



(b) 转锈剂涂覆之后的涂膜 EDX 图

图 8 EDX 谱图

可能是未完全清除的污物有机物或者是无机物盐类.通过转锈前后两谱图对比,经转锈剂处理的锈蚀与未经转锈剂处理的锈蚀主要元素没有发生大的变化,主要都含有 C,O,Fe.但是经转锈剂处理后,C 的含量明显增大,Fe 的含量明显减小.图 7 和图 8 表明,本实验合成的转锈剂可有效的转变锈蚀,且不含对环境有害的物质.

3 结论

(1)本研究合成的没食子酸酯具有良好的转化锈蚀性能,涂覆于锈蚀钢板 30 min 锈层可转化为黑色,24 h 涂层完全变干;粒径大小为 86 nm,乳液分布均一,具有高的光泽度和良好的吸附性.

(2)通过电化学方法测试了转锈剂对钢铁的防腐性能,结果表明转化膜的腐蚀电位相比于裸电极的腐蚀电位明显变大,膜层的腐蚀速度变慢,耐腐蚀能力强.

(3)通过 SEM 照片分析转锈前后锈层的表面形貌,发现转锈后锈层表面结构紧密,可以有效阻

止锈蚀.

参考文献

[1] 彭 欣. 低表面处理防腐涂料研究现状及发展趋势[J]. 山东化工, 2015, 44(11): 49-51.

[2] 吴 凝, 陆奇宇. 水性带锈防腐涂料的应用研究[J]. 科技风, 2013(17): 80-81.

[3] Ocampo L M, Margarit I C P, Mattos O R, et al. Performance of rust converter based in phosphoric and tannic acids [J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1 515-1 525.

[4] 钟黎明, 高义斌, 董勇军, 等. 带锈环境中单宁酸体系螯合膜对碳钢表面防护作用研究[J]. 广东化工, 2014, 41(19): 64-65.

[5] 赵建龙, 衣守志, 丁 涛, 等. 环保型铁锈转化剂的制备及其性能[J]. 材料保护, 2013, 46(1): 25-27.

[6] 岳华东. 新型转锈剂及水性带锈防锈涂料的制备[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.

[7] 吕惠萍. 功能单体磷酸酯的制备及其在水性涂料中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.

[8] 刘文杰. 水性带锈防锈涂料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.

[9] 刘方圆. 水性防腐蚀涂料的制备研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.

[10] 宋 强. 水性涂料的制备与表征[D]. 长春: 吉林大学, 2008.

[11] 王云普, 岳 斌, 高敬民, 等. 新型水性带锈转锈乳液的合成及环保型防锈涂料的制备研究[J]. 现代涂料与涂装, 2006(7): 16-19.

[12] 钱进明. 高固含量聚丙烯酸酯微乳液的合成与性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2014.

[13] 余 倩, 姚 煌, 余 林, 等. 羟基磷酸酯共聚苯丙乳液的合成及其防腐性能[J]. 精细化工, 2011, 28(8): 822-825.

[14] Collazo A, Nóvoa X R, Pérez C, et al. EIS study of the rust converter effectiveness under different conditions [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(25): 7 565-7 574.

[15] Collazo A, Nóvoa X R, Pérez C, et al. The corrosion protection mechanism of rust converters: An electrochemical impedance spectroscopy study[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(21): 6 156-6 162.

[16] 任娜娜. 环境友好型水性涂料的制备与研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 86 页)

[4] 胡登华, 官仕龙, 董桂芳, 等. 自乳化水性环氧树脂的合成[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(8): 45-48.

[5] 孙 鹏, 张爱黎. 硅烷改性环氧丙烯酸酯乳液的合成及性能研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2012, 31(6): 13-16.

[6] 熊联明, 向顺成, 舒宽金. 有机硅耐磨涂料改性的研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(9): 22-23.

[7] 王邦清, 王 峰. 单组分自乳化水性环氧树脂的合成及其涂膜性能研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(1): 24-27.

[8] 李玉亭, 张尼尼, 蔡弘华, 等. 有机硅改性环氧树脂的合成及其性能[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(1): 58-61.

[9] 毛晶晶, 张良均, 童身毅. 有机硅改性水性环氧树脂的合成研究[J]. 广东化工, 2009, 36(1): 10-12.

[10] Gao Jungang, Lv Hongqiu, Zhang Xuefang, et al. Synthesis and properties of waterborne epoxy acrylate nanocomposite coating modified by MAP-POSS[J]. Progress in Organic Coating, 2012, 76: 1 477-1 483.

[11] Wu Guomin, Kong Zhenwu, Chen Jian, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77: 315-

321.

[12] 杨晓武, 沈一丁, 李培枝. 水性环氧树脂改性丙烯酸共聚物的耐水性和力学性能[J]. 石油化工, 2009, 38(7): 745-749.

[13] Zhang Shengwen, Yu Aixia, Song Xiaoqing, et al. Synthesis and characterization of waterborne UV-curable polyurethane nanocomposites based on the macromonomer surface modification of colloidal silica[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76: 1 032-1 039.

[14] 刘昕昕, 王 丁, 季清荣, 等. 改性环氧树脂三元聚合物的合成研究[J]. 江西科学, 2011, 29(1): 19-22.

[15] 陈志强, 黄承亚. 有机硅接枝共聚改性环氧树脂[J]. 热固性树脂, 2008, 23(1): 39-44.

[16] 朱志刚, 李美丽, 胡超进. 有机硅改性环氧树脂的制备及其性能[J]. 精细化工, 2012, 29(9): 850-854.

[17] 谭 军, 王华金, 沙宝祥, 等. 氯甲基笼型倍半硅氧烷改性双酚 A 环氧树脂性能[J]. 化工学报, 2013, 64(11): 4 269-4 273.

【责任编辑: 蒋亚儒】





\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0093-05

## 埃洛石纳米管的表面改性及对水性 聚氨酯增强性能的研究

杨 军<sup>1</sup>, 于凯烁<sup>1</sup>, 王海花<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**采用硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)对埃洛石纳米管(HNTs)进行改性, 得到改性埃洛石纳米管(m-HNTs), 并通过超声与机械搅拌的方法, 制备出 HNTs/水性聚氨酯复合材料及 m-HNTs/水性聚氨酯复合材料. 通过扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、热重分析仪(TGA)等对 HNTs 及 m-HNTs 的形貌、结构及特性进行了相应的分析表征, 结果表明, HNTs 为规整的纳米管状结构, KH550 已成功接枝到 HNTs 上, 且 mHNTs 较 HNTs 相比, 具有更好的热稳定性. 最后, 对比研究了添加 HNTs 及 m-HNTs 对水性聚氨酯性能的增强作用, 结果表明, m-HNTs 的添加可显著提高水性聚氨酯乳胶膜的热稳定性; 改善其耐水性, 吸水率由 9.9% 降低到 6.2%; 增强硬度, 硬度可增加到 2 H; 提高附着力、柔韧性等涂膜性能.

**关键词:**埃洛石纳米管; 硅烷偶联剂; 改性; 水性; 聚氨酯

**中图分类号:**TQ323

**文献标志码:**A

## The surface modification of halloysite nanotubes and performance enhancement of waterborne polyurethane

YANG Jun<sup>1</sup>, YU Kai-shuo<sup>1</sup>, WANG Hai-hua<sup>2</sup>

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

**Abstract:** Halloysite nanotubes (HNTs) material was modified by silane coupling agent of 3-aminopropyltriethoxysilane (KH550). And then we prepared the modified HNTs (m-HNTs), HNTs/waterborne polyurethane composite material and m-HNTs/waterborne polyurethane composite material. The composite material was prepared through ultrasonic dispersion and mechanical blending. The morphology of HNTs and m-HNTs were characterized by scanning electron microscopy(SEM); The structure and thermal stability were characterized by fourier transform infrared spectrometer(FTIR) and thermogravimetric analyzer (TGA);

\* 收稿日期:2016-09-19

**基金项目:**国家自然科学基金项目(21544011,51373091); 教育部留学回国人员科研启动基金项目(2012[1707]); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS057)

**作者简介:**杨 军(1964—),男,陕西耀县人,教授,研究方向:材料表面工程

It was found that HNTs displayed as nanotubes with hollow structure, KH550 have been successfully grafted onto the HNTs. As well as, compared with HNTs, It was found that m-HNTs has better thermal stability. Finally, effects of HNTs and m-HNTs content on the thermal stability and film performance of waterborne polyurethane system were systematically investigated. The results showed that the thermal stability of composites was enhanced with the HNTs and m-HNTs addition, especially with the m-HNTs. In addition, since the adding of m-HNTs the water resistance of composite was enhanced dramatically, as well as the hardness and flexibility of film.

**Key words:** halloysite nanotubes; silane coupling agent; modifying; waterborne; polyurethane

## 0 引言

随着全球对环保政策的要求,及人们对身体健康的需求,水性环保标志成为涂料市场上最有力的“通行证”,且得以飞速发展.水性聚氨酯(Waterborne Polyurethane, WPU)涂料是将高分子聚合物分散于水中或者以乳液的形式存储的环境友好型涂料,可以大大降低 VOC 的排放量,广泛用于家电、木器、建筑等领域<sup>[1]</sup>.但与传统的涂料相比,在实际应用中,会存在力学性能不好、热稳定性差等缺点,因此为改善此类问题,通常对其进行有机硅改性、环氧树脂改性或丙烯酸树脂改性等方法,以提高或改善其性能.但对于埃洛石纳米管改性水性聚氨酯鲜有报道<sup>[2,3]</sup>.

埃洛石纳米管(Halloysite Nanotubes, HNTs)是一种天然形成的硅铝酸盐类粘土矿物质,是风化作用下的产物,与高岭石十分类似.因其具有纳米尺寸效应和独特的结构性能,近年来,广泛受到国内外研究人员的关注<sup>[4-7]</sup>.HNTs 因其大长径比、高热稳定性及优良的化学性能等优点,在复合材料、吸附材料等领域得到广泛应用<sup>[8,9]</sup>.HNTs 自身的表面效应和尺寸效应成为易团聚的主要因素<sup>[10]</sup>.为了使 HNTs 在聚合物基体中良好的分散,通常对其进行表面改性. HNTs 的改性方法有偶联剂改性、插层改性以及表面包覆改性等.

本文首先采用硅烷偶联剂 KH550 对 HNTs 进行改性,制得 m-HNTs,探究了改性效果;然后将其作为填料,采用超声与机械搅拌结合方法,制备出 m-HNTs/水性聚氨酯复合材料,研究了 m-HNTs 对水性聚氨酯的热稳定性、耐水性等性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与实验仪器

(1)原料:埃洛石纳米管(河北灵寿南煜矿产品

加工厂);无水乙醇(天津市河东区,红岩试剂厂);3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550,河南宏佳化工产品有限公司);成膜助剂(二乙二醇丁醚,天津市驰盛商贸有限公司)

(2)仪器设备:扫描电镜(日立 S-4800);热重分析仪(美国 TA 公司 Q500);傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker, TENSOR27 型).

### 1.2 HNTs 的提纯

称取 5 g 的埃洛石纳米管,缓慢加入盛有 50 mL 去离子水的烧杯中,在 30 °C 下搅拌 5 h.然后在离心机中以 2 000 r/min 的转速分离三次,并反复进行抽滤、蒸馏水洗涤,50 °C 真空箱中干燥 24 h,干燥后进行研磨即可得到纯度为 80%~85%的埃洛石纳米管.

### 1.3 HNTs 的改性

称取 2 g 提纯后的 HNTs 超声分散于 30 mL 的去离子水中,混合 30 mL 的无水乙醇于三口烧瓶中,升温至 60 °C,搅拌使其充分混合,再称取 0.5 g 的 KH550 加入三口烧瓶中,搅拌反应 10~10.5 h,然后进行洗涤、抽滤、干燥、研磨后,即可得到 KH550 改性后的 HNTs,记为 m-HNTs.

### 1.4 HNTs/水性聚氨酯复合材料及 m-HNTs/水性聚氨酯复合材料的制备

称取 30 g 水性聚氨酯乳液置于 100 mL 的烧杯中,分别称取一定量的 HNTs 和 m-HNTs 加入该烧杯中,磁力搅拌 10 min 后,将其置于超声分散设备中分散 20 min 获得复合乳液.取一定量的水性聚氨酯乳液及其复合乳液,缓慢滴加 10%(质量分数)的成膜助剂,将其高速磁力搅拌 5 min,使其充分混合均匀.然后取 20 g 水性聚氨酯乳液及其复合乳液,缓慢倒入聚四氟乙烯板中,使其自然流平,充分干燥,即可得到水性聚氨酯乳胶膜及其复合乳胶膜,记为, HNTs/WPU 及 m-HNTs/WPU,

用以检测其热稳定性、吸水率等性能;并通过刷涂法<sup>[11]</sup>,采用涂膜制备器将乳液及复合乳液平整均匀地涂于马口铁板上,待其充分干燥后,获得均匀的水性聚氨酯涂膜及其复合涂膜,用以检测其硬度、柔韧性等涂膜性能。

1.5 表征与测试

1.5.1 表征

采用扫描电镜(SEM)表征 HNTs 与 m-HNTs 的形貌结构;采用红外光谱仪(FTIR)检测改性结果,用溴化钾压片法,测量范围为:4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ;采用热重分析仪(TG)检测纳米材料及其复合材料的热稳定性,测试过程选用氮气氛围,斜坡模式,升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,温度范围:0  $^{\circ}\text{C}$ ~600  $^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.2 涂膜性能测试

参照国标《GB/T6739-96 涂膜铅笔硬度测定方法》,采用 QHQ-A 型便携式铅笔划痕测试仪对涂膜进行硬度检测;参照国标《GB/T9286-98 漆膜的划格试验》,采用 QFH 型漆膜划格仪对涂膜进行附着力检测及评定等级;参照国标《GB/T1731-93 漆膜柔韧性测定方法》,采用 QTX 型漆膜弹性试验器对所制备的漆膜进行柔韧性测定,测试过程:将涂于马口铁板的漆膜,绕漆膜弹性试验器的轴棒弯曲 180  $^{\circ}$ ,并保持时间 2~3 s。评定标准以试板样在 2~3 s 内绕轴棒弯曲 180  $^{\circ}$ 后不引起漆膜开裂的最小轴棒直径表示;参考文献<sup>[11]</sup>对乳胶膜的吸水率进行测定,本实验测试样品尺寸为 35 mm  $\times$  35 mm。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为 HNTs 与 m-HNTs 的红外光谱图。由图 1 可知,HNTs 在高频区 3 695  $\text{cm}^{-1}$  和 3 625  $\text{cm}^{-1}$  左右均出现伸缩振动峰,此峰为 HNTs 的羟基(—OH)伸缩振动峰。在中频区,波数为 1 100  $\text{cm}^{-1}$  和 1 035  $\text{cm}^{-1}$  处也出现伸缩振动峰,此处为 HNTs 的硅氧键(Si—O)的伸缩振动峰。波数为 910  $\text{cm}^{-1}$  左右出现的弯曲峰为羟基(—OH)的弯曲振动峰。而在低频区,610~690  $\text{cm}^{-1}$  处也出现了羟基(—OH)的弯曲振动峰以及 438~540  $\text{cm}^{-1}$  的硅氧键(Si—O)的弯曲振动峰。

另外,可以看出改性后的 HNTs,在高频波数 3 449  $\text{cm}^{-1}$  处出现了伸缩振动峰,该峰为 N—H 的伸缩振动峰。并且在波数 2 933  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一

C—H 的伸缩振动峰。两处均为 KH550 的特征峰,表明偶联剂 KH550 已成功接枝到 HNTs 表面,偶联于 HNTs。

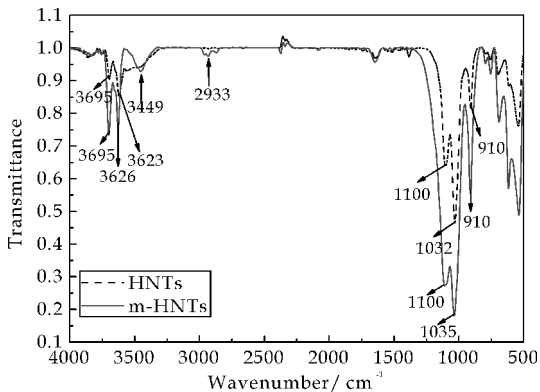
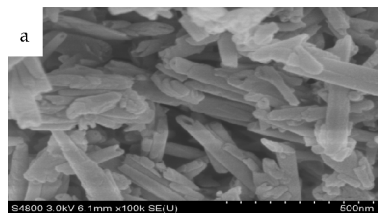


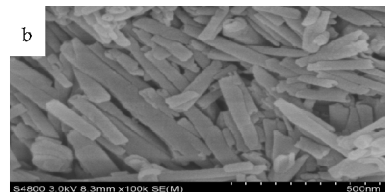
图 1 HNTs 与 m-HNTs 的红外光谱图

2.2 扫描电镜图

图 2 为 HNTs 与 m-HNTs 的扫描电镜对比图。其中图 2(a)、(b)分别为 HNTs 与 m-HNTs 的 SEM 图,可以看出,HNTs 实为中空棒状纳米结构,表面光滑,具有较大的长径比结构。m-HNTs 亦为中空棒状结构,管长约 200~500 nm,管径约 40~50 nm,分布较为规整,表面平整。说明采用 KH550 对 HNTs 进行表面修饰后,没有改变原 HNTs 的表面形貌。



(a)HNTs 的 SEM 图



(b)m-HNTs 的 SEM 图

图 2 HNTs 与 m-HNTs 的 SEM 图

2.3 HNTs/水性聚氨酯复合材料及 m-HNTs/水性聚氨酯复合材料的吸水率

图 3 为不同 HNTs 及 m-HNTs 添加量的水性聚氨酯及其复合乳胶膜的吸水率曲线图。由图 3 可以看出,HNTs 的添加,可以使乳胶膜的吸水率降低,当添加量为 3%时,吸水率达到最低 7.72%;这表明 HNTs 的添加,可以使水性聚氨酯乳胶膜的耐水性得到提高。这是由于软链段占据聚氨酯的

大部分,在聚氨酯的软链段区会形成大量的无定形区,由于分子间的热运动,使得分子链间形成空隙,而空隙会被水分子填满,从而发生吸水溶胀现象<sup>[12,13]</sup>,使得聚氨酯的耐水性变差.而当添加 HNTs 后,由于 HNTs 在基体中均匀分散,且其外层结构主要由 Si—O 键组成的硅氧四面体, Si—O 键的键能较大,不易被其它能量破坏,起到疏水耐候的作用,从而有效提高材料的耐水性.而与 HNTs 相比,相同添加量的 m-HNTs 可进一步降低水性聚氨酯乳胶膜的吸水率,当含量为 3% 时,最低可达 6.2%;此可归因于经 KH550 改性后的 HNTs 具有疏水性,并可更好地均匀分散于聚氨酯基体中,与水性聚氨酯基团发生交联作用,分子链间的空隙减小,因此,适量添加 m-HNTs,可进一步降低乳胶膜的吸水率,提高耐水性.

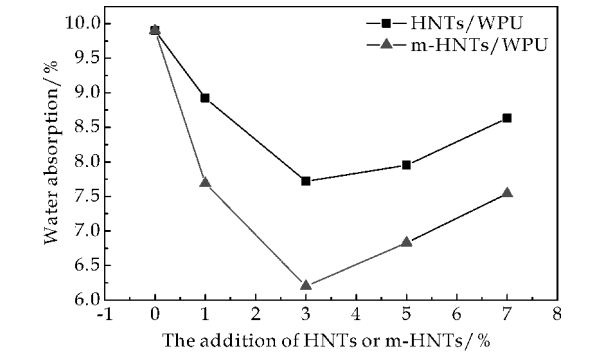


图 3 HNTs/水性聚氨酯复合材料及 m-HNTs/水性聚氨酯复合材料的吸水率图

2.4 HNTs/水性聚氨酯复合材料及 m-HNTs/水性聚氨酯复合材料的涂膜性能

表 1 为不同 HNTs 添加量的 HNTs/水性聚氨酯复合涂膜的性能测试结果.由表 1 可知,当 HNTs 的添加量为 3% 时,涂膜硬度达到 HB;柔韧性由原本的 1 mm 提高至 0.5 mm;附着力等级由 1 提高到 0;当 HNTs 的添加量为 5% 时,涂膜性能亦可达到最佳;因此综合性能测试结果表明, HNTs 的最佳添加范围为 3%~5%.综合分析可知,适量 HNTs 的添加,可在基体中良好的分散,在保证涂膜具有良好附着力的同时,提高涂膜的硬度、附着力以及柔韧性.

表 2 为不同 m-HNTs 添加量的 m-HNTs/水性聚氨酯复合涂膜的性能测试结果.由表 2 可知,对于涂膜硬度、附着力及柔韧性性能指标, m-HNTs 的最佳添加范围亦为 3%~5%,此时涂膜性能均可达到最佳.当添加量为 7% 时,由于纳米材料团聚的影响,破坏基体结构,使得附着力下降.经综合分析,适量 m-HNTs 的添加可进一步提高

涂膜的硬度及柔韧性.由此说明,经 KH550 改性后,可以使其在水性聚氨酯基体中,更好地分散,并且 KH550 可在水性体系中发生水解,水解后的一 OH 会与水性聚氨酯表面基团发生交联反应,使得基体间的粘结强度增加,具有优良的交联作用<sup>[13]</sup>,从而可以综合提高涂膜的硬度、附着力以及柔韧性,达到增强增韧效果.若综合上述吸水率等性能,可确定最佳添加量为 3%.

表 1 不同 HNTs 添加量的 HNTs/水性聚氨酯复合涂膜的涂膜性能

HNTs 含量 / %	涂膜性能		
	涂膜铅笔硬度	涂膜附着力	涂膜柔韧性 / mm
0	B	1	1
1	B	1	1
3	HB	0	0.5
5	HB	0	0.5
7	HB	1	0.5

表 2 不同 m-HNTs 添加量的 m-HNTs/水性聚氨酯复合涂膜的涂膜性能

m-HNTs 含量 / %	涂膜性能		
	涂膜铅笔硬度	涂膜附着力	涂膜柔韧性 / mm
1	HB	0	1
3	2H	0	0.5
5	2H	0	0.5
7	2H	1	0.5

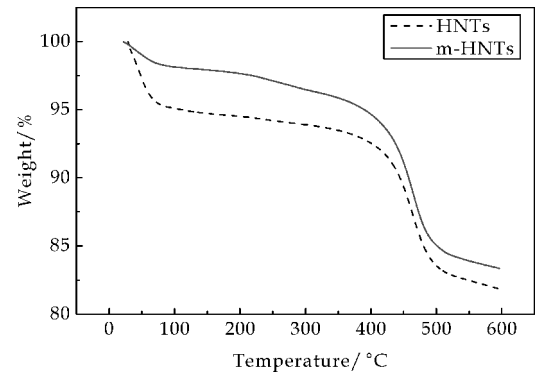
2.5 热重

图 4 为 HNTs 与 m-HNTs 的 TG 和 DTG 对比图.由图 4(a)可以看出, HNTs 在 100 ℃ 之前,有约 5% 左右的失重,为 HNTs 易蒸发的游离水.而 100 ℃~500 ℃ 之间,有约 11% 左右的失重,为 HNTs 自身分解的结合水<sup>[14]</sup>.而 m-HNTs 在 100 ℃ 之前,有极少的失重,在 100 ℃~500 ℃ 之间,有约 9.5% 的失重,较 HNTs 提高了约 1.5%,并且较 HNTs 的热分解温度亦有所提高.由图 4(b)亦可以看出, HNTs 出现两个失重峰,分别为游离水失重峰和结合水失重峰.而 m-HNTs 只有一个失重峰,并且较 HNTs 相比,最大热分解速率所对应的温度向高温偏移,由 461 ℃ 增加到 466 ℃,与 TG 对比图相符.由此说明 m-HNTs 具有一定的疏水性,不易吸水,有极少的游离水;并且,热分解温度的提高,可归因于 KH550 成功接枝到 HNTs 后,与 HNTs 之间具有强的结合作用,因此结合水的热分解温度有所提高.

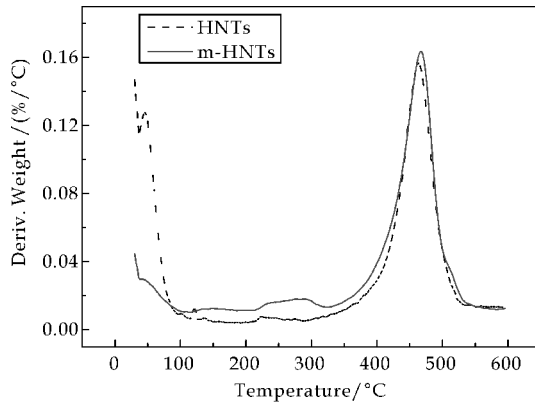
2.6 水性聚氨酯及其复合材料的热稳定性

图 5 为水性聚氨酯材料、HNTs/水性聚氨酯复合材料及 m-HNTs 与水性聚氨酯复合材料的 TG 对比图.由图 5 可以看出, HNTs 的添加可提





(a)HNTs 与 m-HNTs 的 TG 对比图



(b)HNTs 与 m-HNTs 的 DTG 对比图

图 4 HNTs 与 m-HNTs 的 TG 与 DTG 对比图

高乳胶膜的热分解温度,由此可归因于两方面:其一,HNTs 为硅铝酸盐,自身具有较强的热稳定性;其二,HNTs 在基体中均匀分散,其与水性聚氨酯基体间具有物理的范德华力作用,及氢键结合等作用,从而形成良好的界面结合作用,提高材料的热分解温度。

与 HNTs 相比,适量 m-HNTs 的添加,可进一步提高复合材料的热分解温度.原因是一方面由于部分经过 KH550 改性后的 HNTs 表面有一定量的硅氧烷基团和少量的羟基,在水性聚氨酯体系中发生交联反应;加之 HNTs 表面自身具有一定的一OH,通过分子链缠绕及吸附作用使得 m-HNTs 能够均匀地分散在聚氨酯的软、硬段上,从而限制了聚氨酯分子链的运动,阻碍了热量及挥发性分解物的扩散;另一方面基于 m-HNTs 的纳米效应,其与基体间的界面结合面积较大,从而有效增加复合材料之间的相互作用和界面效应,提高复合材料的热稳定性<sup>[14,15]</sup>。

3 结论

采用 KH550 对 HNTs 进行了表面修饰改性,系统地研究了 HNTs 及 m-HNTs 对水性聚氨酯

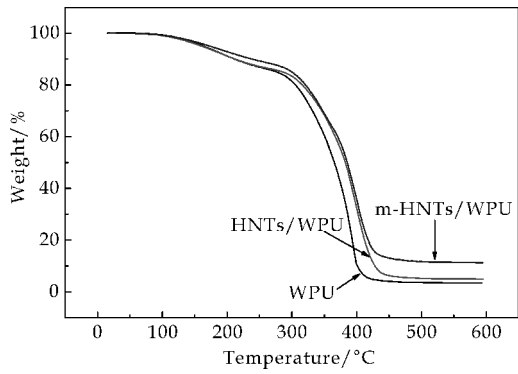


图 5 WPU 及其复合材料 TG 对比图

材料性能的影响。

(1)经 KH550 改性后的 m-HNTs 较 HNTs 相比,其表面形貌没有改变,具有更好的热稳定性,并且具有一定的疏水性能。

(2)适量 HNTs 的添加,可以提高水性聚氨酯材料的热稳定性及涂膜性能。

(3)适量 m-HNTs 的添加,可进一步更好地改善水性聚氨酯材料的耐水性能,吸水率由 9.9% 提高到 6.2%;增强涂膜的硬度、附着力及柔韧性。

(4)适量 m-HNTs 的添加,可进一步提高水性聚氨酯材料的热稳定性。

参考文献

[1] 刘 伟,洪 鹏,崔艳艳,等.有机硅改性水性聚氨酯的合成及其光固化动力学研究[J]. 功能材料,2015,46(15): 64-65.

[2] 杨 昆,刘洪丽,李洪彦,等.埃洛石表面改性增强纳米聚氨酯复合材料[J]. 天津城建大学学报,2015,21(5):369-372.

[3] Du M L,Guo B C,Jia D M. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review [J]. Polymer International,2010,59(5):574-582.

[4] Pasbakhsh P,Ismail H,Fauzi M N A,et al. EPDM/modified halloysite nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2010(48):405-413.

[5] Tang Y H,Deng S Q,Ye L,et al. Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite epoxy nanocomposites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,2011,42(4):344-353.

[6] Frost R L,Shurvell H F. Raman microprobe spectroscopy of halloysite[J]. Clays and Clay Minerals,1997,45(1):68-72.

[7] Ozimina D,Madej M,Kaldonki T. The wear resistance of HVOF sprayed composite coatings[J]. Tribology Letters, 2011,41(1):103-111.

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0098-06

# N 末端 B 型脑尿肽前体检测用免疫层析检测系统的构建及应用

杨 冬<sup>1</sup>, 高露莎<sup>1</sup>, 郝玉涛<sup>2</sup>, 吴梦昕<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国舰船研究设计中心, 湖北 武汉 430064)

**摘 要:** N 末端 B 型脑尿肽前体(NT-proBNP)是临床上用以判断心衰的良好心脏标志物, 其高阴性预测值(100%)能很好的排除心力衰竭. 磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子具有良好的生物相容性及超顺磁性, 基于磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子构建的免疫层析系统, 应可以满足定性检测需求, 利用其磁性还有可能实现定量检测. 因此, 致力于制备免疫层析系统用的磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子, 利用其表面含有的大量羧基为偶联位点, 以碳二亚胺(EDC)作为连接子, 将 NT-proBNP 抗体偶联于磁粒表面, 可应用于血清样品中 NT-proBNP 的检测, 其检测限可达 100 pg/mL.

**关键词:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子; 免疫层析检测; POCT 检测  
**中图分类号:** O65      **文献标志码:** A

## Construction and application of lateral flow immunoassay system for NT-proBNP detection

YANG Dong<sup>1</sup>, GAO Lu-sha<sup>1</sup>, QIE Yu-tao<sup>2</sup>, WU Meng-xin<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. China Ship Development and Design Center, Wuhan 430064, China)

**Abstract:** Due to its high sensitive and negative predictive value (100%) to confirm the diagnosis of heart failure in patients, amino-terminal pro-B-type natriuretic peptide (NT-proBNP) is widely used as a clinical heart marker. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles have attracted considerable interest in biomedicine fields due to their biocompatibility and superparamagnetism. Comparing with traditional immune chromatography system based on colloidal gold nanoparticle, lateral flow immunoassay stemming from magnetic nanoparticle can satisfy not only qualitative detection, but quantitative testing by using is magnetism. Therefore, this research is devoted to the construction of magnetic immune chromatography system in which Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles containing a large number of carboxyl groups as an antibody labeling materials, 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) was explored as a linker to achieve chemical bond and NT-proBNP as a testing target. By optimizing the processes, the detection limitation of LFIA strips based on magnetic nanoparticles was as low as 100 pg/mL.

\* 收稿日期: 2016-10-14  
基金项目: 国家自然科学基金项目(21505089); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-17)  
作者简介: 杨 冬(1979—), 女, 河南郾城人, 副教授, 博士, 研究方向: 生化分析及生物传感、纳米及介观结构

**Key words:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle; lateral flow immunoassay; point-of-care testing

## 0 引言

心血管疾病一直是人类的健康杀手,其发病率和死亡率居高不下,并呈逐年上升趋势.在 21 世纪初,心血管疾病在发达国家死亡原因中约占一半,在发展中国家占 25%.到 2020 年,心血管疾病每年将导致 2500 万人死亡,超过传染病,成为世界第一位死亡及伤残原因.在我国,世界卫生组织预测,到 2020 年中国心血管病的发病率将跃升至第二位,超过恶性肿瘤.因心血管疾病导致的死亡将占所有死亡的 35% 以上,庞大的心血管疾病患者群,给我国以及全球的医疗卫生事业带来了沉重的负担.其中,心力衰竭是所有心血管疾病的终末期表现,具有较高的死亡率<sup>[1,2]</sup>.因此在较短时间内实现对心力衰竭患者的早期诊断和治疗监测非常重要.

研究已证明 N 末端 B 型脑尿肽前体(NT-proBNP)是判断心衰的良好的心脏标志物<sup>[3-5]</sup>,其高阴性预测值(100%)能使其很好的排除心力衰竭,提高了其对心力衰竭的诊断率<sup>[6,7]</sup>.以 NT-proBNP 来判断心室功能,监测心力衰竭的药物治疗效果,判定心衰的预后和转归,寻找有效药物种类和剂量,有助于个体化医疗的实现.

目前测定血液样品中 NT-proBNP 的检测方法包括电化学发光法、免疫荧光法、放射免疫法及化学发光法等.这些方法具有灵敏度、精密度高及线性定量范围宽的优点,但成本昂贵、费时费力且对操作人员要求较高,而对心衰的判定往往需要“现场检测”或“近病人检测”,需要应用体外诊断试剂在数分钟内给出检测结果,即需要即时检测(Point-of-Care Testing, POCT)来完成.免疫层析作为常用的 POCT 诊断技术,具有简单、经济、快速的优点<sup>[8,9]</sup>.然而,这种传统的侧流快速免疫分析技术固相标记物大多为胶体金,仅能提供定性或半定量的检测结果<sup>[10,11]</sup>,使其灵敏度和准确性受到极大的限制.

因此,本研究通过水热法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子作为抗体标记载体,以心脏标志物 NT-proBNP 为检测目标,构建纳米体外诊断系统,获得最佳的检测灵敏度及特异性.

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及原料

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 乙二醇(EG), 柠檬酸三钠( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ), 乙酸钠( $\text{NaOAc}$ )购自阿拉丁<sup>®</sup>; 碳二亚胺(EDC), 聚乙烯醇(PVA), 曲拉通 Triton X-100, 牛血清蛋白(BSA)和 NT-proBNP 质控品购自 Sigma-Aldrich; 聚乙二醇(PEG 2000)购自北京鼎盛生物技术有限责任公司; NT-proBNP 单抗购自芬兰 HyTest 公司; NT-proBNP 多抗购自上海叶民生物技术有限公司; 羊抗鼠 IgG 多抗, 北京索莱宝生物科技有限公司; 血红素、胆红素、人白蛋白及甘油三酯来自北京康思坦特生物技术有限公司.

### 1.2 主要仪器

IKARCT 磁力搅拌器, 德国 IKA 公司; 移液器, 德国 Eppendorf; 鼓风干燥箱, 上海一恒科学仪器有限公司; H165 台式高速离心机, 湖南湘仪实验室仪器开发有限公司; KQ5200DE 超声波清洗器, 江苏昆山超声仪器有限公司; 超纯水仪, 英国 ELGA 水处理技术有限公司; Zetasizer ZS-Nano 激光动态散射仪, 英国 Malvern 仪器有限公司; Tecnai G2 S-Twin F20 场发射透射电子显微镜, 美国 FEI 有限责任公司; ZHWY-211C 恒温摇床, 上海智诚分析仪器制造有限公司; XYZ-3050R 划膜喷金仪, CM4000 切条机, 美国 Biodot 公司.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的水热合成及表征

将 1.632 0 g 的  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 0.687 4 g 的  $\text{Na}_3\text{Cit}$  及 20 mL 的 EG 混合, 室温下搅拌 10 min, 形成透明溶液, 加入 1.203 5 g 的  $\text{NaOAc}$ , 搅拌均匀, 转入 50 mL 的聚四氟乙烯反应釜中, 密封. 200 °C 反应 10 h. 将反应的产物以乙醇及水各洗涤三遍, 在水溶液中定容至 5 mL, 4 °C 保存备用.

取 1 mL 制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子于真空烘箱过夜, 称重. 将制备得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子稀释成稀溶液, 用移液器吸取 30  $\mu\text{L}$  滴加在碳膜覆盖的铜网上, 充分干燥后, 在透射电子显微镜(TEM)下观察粒子分散度及表面形貌.

取一定量的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子于玻璃培养皿中, 置于真空冷冻干燥过夜, 取粉末样品进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 表征其成份组成.

将制备得到的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子稀释成稀溶液, 以激光动态散射(DLS)测定其粒径及表面电

位.

1.3.2 NT-proBNP 检测用免疫试纸条的构建

免疫层析用试纸条的检测原理如图 1 所示,以 PVC 胶板为支持物,在硝酸纤维素膜(NC)两端分别将吸水纸,结合垫及样品垫(玻璃纤维膜)按次序粘到 PVC 板上,每个组件间应有 1 mm 的重叠.使用喷金划膜仪将捕获剂及质控剂分别喷涂于 NC 膜上预先定好的检测线(T 线)及质控线(C 线)上.将抗体标记纳米粒子形成的免疫探针溶液喷涂于结合垫上,装配好的试纸条装入密封的铝箔袋中,加入硅胶干燥包.

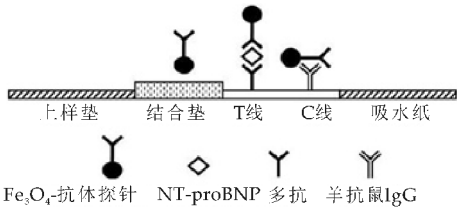


图 1 免疫层析检测试纸条结构及检测原理示意图

1.3.3 基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子免疫探针的制备

在 20  $\mu$ L 的 EDC 溶液(5 mg/mL)中加入 150  $\mu$ L 硼酸缓冲液(BS,pH 8.5),加入 1 mg 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子,混匀.再加入 15  $\mu$ g 的 NT-proBNP 单抗,反应体系在 180 rpm,23  $^{\circ}$ C 恒温摇床中反应 1.5 h.加入 500  $\mu$ L 的封闭剂(含有 0.1%的 PEG 2 000,1%的 BSA 及 5%的小牛血清蛋白的 BS 缓冲液),于 180 rpm,23  $^{\circ}$ C 恒温摇床中反应 1 h,BS 溶液冲洗后定量至 200  $\mu$ L.

1.3.4 抗体标记量的优化

取 1 mg、2 mg、3 mg 以及 4 mg 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子定容至 150  $\mu$ L,按照化学偶联法的操作步骤进行标记,将 EDC 的量固定为 20  $\mu$ L(5 mg/mL),NT-proBNP 单抗的量固定为 15  $\mu$ g,标记条件固定,以 Lowry 蛋白定量法测定偶联率.并将磁性免疫探针应用于免疫层析试纸条上,以灵敏度和显色的差异来确定最佳的抗体标记量.

1.3.5 抗体标记体系缓冲液 pH 的优化

取四支离心管,各加入 2 mg 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子,以 BS 缓冲液冲洗及重悬,pH 值分别为 7.4、8.0、8.4 及 9.0,按照化学法的操作步骤,加入等量的 EDC (20  $\mu$ L, 5 mg/mL) 及 NT-proBNP (15  $\mu$ g),于 180 rpm,23  $^{\circ}$ C 恒温摇床中反应 1.5 h,反应结束后以 500  $\mu$ L 的封闭剂,封闭 1 h,BST 溶液冲洗后定量至 200  $\mu$ L.以 Lowry 蛋白定量法测定偶联率.将标记好的磁性免疫探针应用于免疫层析

试纸条上,以显色的差异来确定最佳体系的 pH 值.

1.3.6 免疫层析系统的检测灵敏度及检测特异性

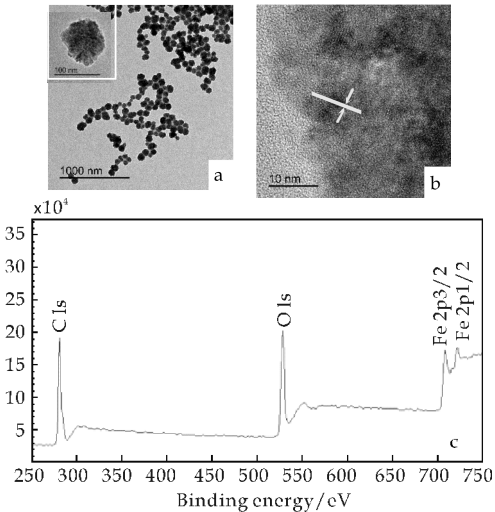
NT-proBNP 检测用免疫层析试纸条的制备,需要预先将 NT-proBNP(T 线)作为捕获剂以及羊抗鼠 IgG(C 线)作为质控剂以喷金划膜仪划在 NC 膜上,划线溶液的浓度为 1.5 mg/mL,喷涂速度 6  $\mu$ L/cm,以正常人血清(阴性血清)为待检样品,比较条带的颜色差异,确定喷涂速度,以系列标准品作为待检样品,获得最佳检测限.

以血红素(10 mg/mL),胆红素(3 mg/mL),人白蛋白(3.5 mg/mL)以及甘油三酯(1.5 mg/mL)做为待检物,来确定 NT-proBNP 检测用免疫层析试纸条的检测特异性.

2 结果与讨论

2.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的表征

在醇体系中水热法可用以制备高质量的水相容性良好的磁性 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子,EG 这种高沸点溶剂在体系中用作还原剂以及稳定剂,用以调控纳米粒子的生长及防止团聚. Na<sub>3</sub>Cit 用于晶体生长抑制以利于合成小尺寸的纳米粒子,其三羧基团与 Fe 有很强的亲合作用,被固定于纳米粒子表面的羧基起到了表面修饰及稳定作用.因此,醇体系的水热合成方法具有操作简便、制备产物分散性好、水溶性及生物相容性好的特点<sup>[12]</sup>.水热法制得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的表征结果如图 2 所示.



(a)、(b)透射电子显微镜图(TEM)照片 (c)X 射线光电子能谱(XPS)表征的表面元素组成

图 2 水热法制得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的表征结果

从图 2(a)可以看出,采用水热法制备得到的



Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子呈球形、粒径分布均匀、分散性好,通过 Nano Measure 计算,平均粒径为 75.89 nm. 从图 2(b) 可以看出,每个粒子都由更小的单晶构成,其晶胞参数为 0.253 nm,与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (311) 晶面参数吻合. DLS 检测表明,制备得的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子为电负性表面,zeta 电位为 -27.5 mV,其平均水合粒径为 192.5 nm. 为更准确的表征制备得到的纳米粒子的化学组成,以 XPS 表征材料 Fe<sup>2+</sup> 及 Fe<sup>3+</sup>,从图 2(c) 可以看出,711 及 719 eV 分别为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中 Fe<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub> 及 Fe<sub>2</sub>p<sub>1/2</sub> 的峰值<sup>[13,14]</sup>.

2.2 以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子构建免疫探针

通过上述制备得到的纳米粒子表面的羧基,以 EDC 为连接器,将 NT-proBNP 单抗偶联于纳米粒子的表面,制备了基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的磁性免疫探针,图 3 所示为免疫探针的平均粒径分布图. 如图 3 所示,在偶联了抗体后,粒径都有所增加. 这是因为当蛋白与纳米粒子表面结合时,会改变粒子的布朗运动,因此可以在 DLS 测定的水合粒径的数值上体现出来. 但从其平均粒径分布上可以看出,该探针依然具有良好的分散性,适用于下游免疫层析的检测.

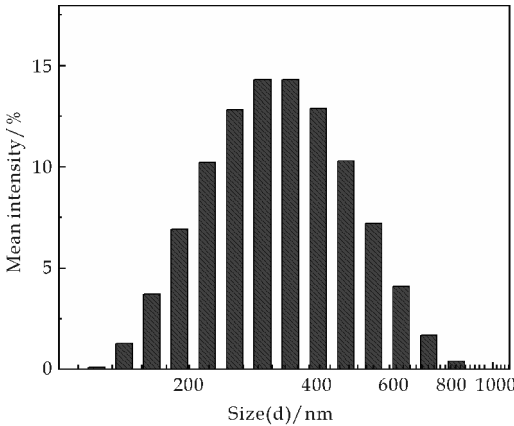


图 3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子偶联 NT-proBNP 单抗后的粒径分布图

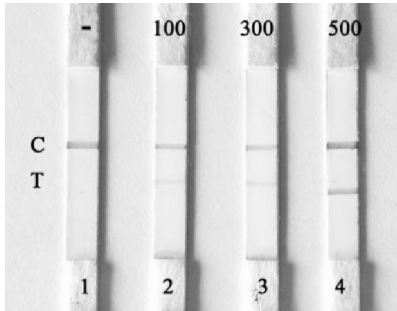
2.3 基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的免疫层析检测

依据检测原理可知:当样品中含有待检测物,即 NT-proBNP 抗体时,与磁性免疫探针上的单抗结合,一起流经 T 线时会与捕获抗原 NT-proBNP 多抗形成“检测显色剂-NT-proBNP 抗体-捕获剂”的“三明治”结构,由于探针中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒是带有颜色的粒子,在 T 线上会出现肉眼即可观察到的灰色条带.而在 C 线上出现的条带是羊抗鼠 IgG 二抗与免疫探针作用而产生的颜色.

将此探针喷涂于免疫层析试纸条.取 60 μL 待

检测样品滴加在结合垫上,实施 NT-proBNP 的体外检测.待检测样品以系列浓度的标准品为主,包括阴性血清(-),阳性标准品(100 pg/mL、300 pg/mL 和 500 pg/mL).观察磁性免疫探针在结合垫上的释放性及用于抗体的检测结果.

将磁性免疫探针滴加在结合垫上,15 min 后观察层析结果.从检测结果可以看出(如图 4 所示),基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 构建得到的磁性免疫探针在结合垫上及 NC 膜上得到了充分的释放,这是因为材料表面羧基偶联抗体,抗体蛋白在纳米粒表面形成的壳层保护而为探针提供了更好的保护层,使探针通过毛细管作用层析时能更好的通过 NC 膜孔隙,这为探针的构建与层析提供了更良好的基础.



1: 为阴性血清; 2~4: 分别为 100、300 和 500 pg/mL 的阳性血清

图 4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 磁性免疫探针用于免疫检测的结果

共价偶联抗体,最易导致抗体在纳米粒子表面的无序性,优化抗体的标记量,是尽可能使纳米粒子表面的抗体结合量达到饱和,以利于促进抗体在纳米粒子表面更紧凑的结合方式,减少抗体无序所带来的空间位阻作用,减少结合能力下降的趋势<sup>[15]</sup>.

在 150 μL 的体系中,以等量的 NT-proBNP 单抗与不同量的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子反应,使偶联过程中抗体在纳米粒子表面形成不同的抗体表面浓度,导致表面偶联率不同,在检测中出现显色不同.表面浓度分别为 15 μg/mg、7.5 μg/mg、5 μg/mg 及 3.75 μg/mg 进行标记,所得的磁性免疫探针用于免疫层析检测所得的结果如图 5(a)~(d) 所示.

从图 5 可以看出,当使用正常人血清进行检测时,四个浓度条件下所得的检测结果都没有出现假阳性,表明检测有效.分别以 100 pg/mL、300 pg/mL 以及 500 pg/mL 的标准品用于检测时,各组得到的检测结果略有差异.图 5(a)中,即抗体加入量为 15 μg/mg 时,三个浓度的标准品用于检测时,都可以在 T 线上看到条带,其检测限达到了 100

pg/mL. 其他组实验中, 只有标准品浓度达到 300 pg/mL 时, 才可以出现条带, 而且随着单抗表面浓度的减少, 其显色越来越弱. 设 NT-proBNP 的分子量为 8.36 KDa, 1 mg 磁性纳米粒子对应 15  $\mu$ g 单抗, 则相当于 700 : 1 = Ab : NPs, 抗体投入大大过量, 因而不必再增加抗体量. 因此, 应当选取 1 mg 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子进行标记.

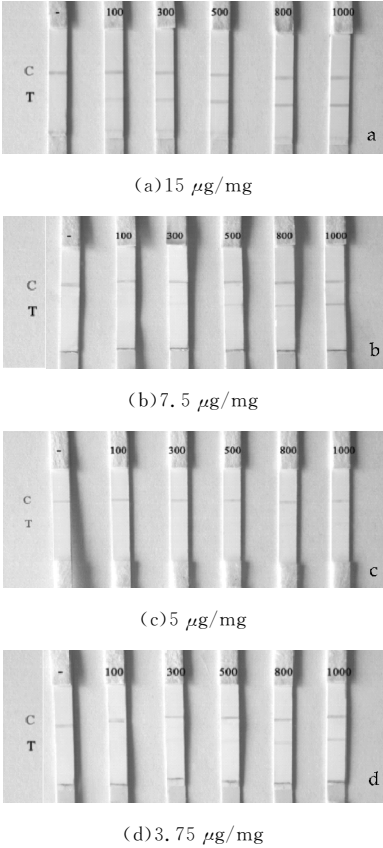


图 5 不同抗体投入量构建免疫探针用于免疫层析检测的结果

在不同 pH 值的 BS 缓冲液中偶联 NT-proBNP 构建得到的免疫探针, 用于免疫层析检测时, 从图 6 的实验结果可以看出, 随着缓冲液 pH 值的逐渐增大, T 线上的显色更强, 同时, 结合垫上探针的释放效果良好. 因此, 选择高 pH 值的缓冲液对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子表面标记 NT-proBNP, 即 BS 缓冲液 (pH 9.0).

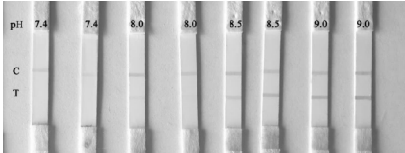


图 6 不同 pH 值缓冲液中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子标记 NT-proBNP 抗体制备免疫探针用于层析系统的检测结果

2.4 基于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子构建免疫层析系统的检测灵敏度及特异性

获得更高的检测灵敏度对提升检测性能是至关重要的, 目前国际上普遍认同 100 pg/mL 为正常人血清中 NT-proBNP 的含量, 大于 300 pg/mL 可能会发生早期心衰<sup>[16]</sup>. 在一系列的优化条件配置下, 以系列浓度的标准品作为待检样品时, 获得的检测结果如图 7 所示, 在阳性血清浓度为 100 pg/mL 时, 试纸条存在肉眼可见条带, 因此定性检测的检测限为 100 pg/mL.

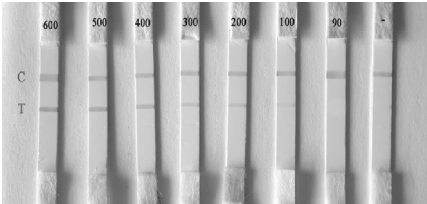


图 7 NT-proBNP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  免疫探针构建的免疫层析试纸条的最佳检测限为 100 pg/mL

由于采用血清做为待检测样品, 根据双抗夹心原理和使用时有可能遇到的样品干扰物, 以及结合文献中提及的可能的干扰物质, 选择血红素 (10 mg/mL)、胆红素 (3 mg/mL)、人白蛋白 (3.5 mg/mL) 以及甘油三酯 (1.5 mg/mL) 做为待检物, 进行干扰实验. 检测结果如图 8 所示, 高浓度的干扰物质用于 NT-proBNP 检测用免疫层析系统时, 没有出现 T 线, 即干扰物质不会对检测结果产生影响. 该免疫层析系统对 NT-proBNP 抗体的检测是高度特异性的.

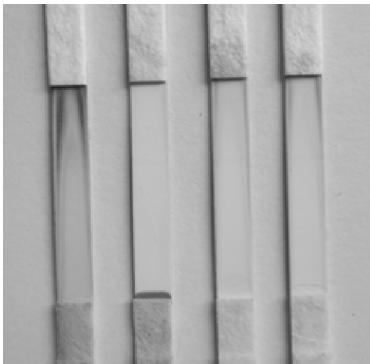


图 8 NT-proBNP- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  免疫探针构建的免疫层析试纸条特异性检测 (从左至右分别为用于血红素 (10 mg/mL)、胆红素 (3 mg/mL)、人白蛋白 (3.5 mg/mL) 及甘油三酯 (1.5 mg/mL) 的检测时呈阴性)

3 结论

本文采用自制的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子构建免疫层析系统,双抗体夹心法实现血样中 NT-proBNP 的定性检测.由于免疫层析检测技术具有便捷、快速、可肉眼观察检测结果、无需要专业设备及人员的特点,是典型的 POCT 检测方法,目前已经广泛的用于免疫学、食品安全、环境监测领域.以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子为载体构建的层析检测系统对免疫层析技术及对  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子在生物医学的应用都有重要的意义.

参考文献

[1] Valli N, Gobinet A, Bordenave L. Review of 10 years the clinical use of brain natriuretic peptide in cardiology[J]. Journal of Laboratory Clinical Medicine, 1999, 134: 437-444.

[2] 熊大迁, 张 爽, 何 勇, 等. N 末端脑钠肽在急性心肌梗死中的应用[J]. 检验医学与临床, 2011, 8(4): 426-427.

[3] Verdu J M, Comin Colet J, Domingo M, et al. Rapid point-of-care NT-proBNP optimal cut-off point for heart failure diagnosis in primary care[J]. Revista Española De Cardiología, 2012, 65(7): 613-619.

[4] 林 雪, 朱文玲, 方理刚. 脑钠肽在心力衰竭和心肌梗死中的临床意义[J]. 中华心血管病杂志, 2004, 32(5): 469-471.

[5] 史晓敏, 徐国宾, 夏铁安. B 型尿钠肽的生物学特性及其测定的临床应用[J]. 临床检验杂志, 2005, 23(1): 67-70.

[6] 汪隆海, 张 平, 陈启松. 定量检测 N 末端脑钠肽对心衰的诊断价值[J]. 国际检验医学杂志, 2009, 30(1): 23-25.

[7] 龚厚文, 罗兴林. BNP, NT-proBNP 检测在心力衰竭中的应用进展[J]. 西南军医, 2010, 12(1): 99-101.

[8] Zhang G, Guo J, Wang X. Immunochromatographic lateral flow strip tests[J]. Methods of Molecular Biology, 2009, 504: 169-183.

[9] Goryacheva I R, Lenain P, Saeger S D. Nanosized labels for rapid immunotests[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2013, 46: 30-43.

[10] Posthuma Trumpie G A, Korf J, Van Amerongen A. Lateral flow (immuno) assay: Its strengths, weaknesses, opportunities and threats[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 393(2): 569-582.

[11] Pääkilä H, Soukka T. Simple and inexpensive immunoassay-based diagnostic tests[J]. Bioanalytical Reviews, 2011, 3(1): 27-40.

[12] Shen L H, Bao J F, Wang D, et al. One-step synthesis of monodisperse, water-soluble ultra-small  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for potential bioapplication[J]. Nanoscale, 2013, 5(5): 2133-2141.

[13] Cai H, An X, Cui J, et al. Facile hydrothermal synthesis and surface functionalization of polyethylenimine-coated iron oxide nanoparticle for biomedical applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 1722-1731.

[14] Liu X, Hu Q, Fang Z, et al. Carboxyl enriched monodisperse porous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with extraordinary sustained-release property[J]. Langmuir, 2009, 25(13): 7244-7248.

[15] Pan H, Qin M, Meng W, et al. How do proteins unfold upon adsorption on nanoparticle surfaces[J]. Langmuir, 2012, 28(35): 12779-12787.

[16] N. Farré, M. Gómez, L. Molina, et al. Prognostic value of NT-proBNP and an adapted monin score in patients with asymptomatic aortic stenosis[J]. Revista Espanola de Cardiologia, 2014, 67(1): 52-57.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 97 页)

[8] Vergaro V, Abdullayev E, Lvov Y M, et al. Cytocompatibility and uptake of halloysite clay nanotubes[J]. Biomacromolecules, 2010, 11: 820-826.

[9] Lvov Y M, Shchukin D G, Mo H H, et al. Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents[J]. ACS Nano, 2008, 2(5): 814-820.

[10] Vahedi V, Pasbakhsh P, Chai S P. Toward high performance epoxy/halloysite nanocomposites: New insights based on rheological, curing, and impact properties[J]. Materials and Design, 2015, 68: 42-53.

[11] 费贵强, 朱 科, 毕卫宇, 等. 环氧树脂改性无溶剂聚氨酯-丙烯酸树脂复合乳液及其性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(2): 73-76.

[12] Tian H F, Wang Y X, Zhang L N, et al. Improved flexibility and water resistance of soy protein thermoplastics containing waterborne polyurethane[J]. Industrial Crops and Products, 2010, 32(1): 13-20.

[13] 宋海峰, 陶 灿, 许戈文, 等. 高岭土改性水性聚氨酯乳液的合成及表征[J]. 涂料工业, 2015, 45(2): 28-34.

[14] 赖登旺, 杨 军, 谭美军, 等. KH550 疏水改性埃洛石的表征与研究[J]. 包装学报, 2010, 2(2): 18-20.

[15] Liu M X, Jia Z X, Jia D M, et al. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39: 1498-1525.

【责任编辑: 陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0104-06

## 5-磺酸间苯二甲酸铜配位聚合物的合成、结构及性能研究

刘 冰, 郭 凯, 何婷婷, 苗卫妮

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**5-磺酸间苯二甲酸单钠( $\text{NaH}_2\text{SIP}$ )和  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  按照不同比例,通过水热反应合成一个 2D 铜配位聚合物 $[\text{Cu}_3(\text{SIP})(\text{OH})_2(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ . 其结构中包含了一个椅式构型的 $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ 单元及一个四边形的 $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_2]^{2+}$ 单元. 两类结构单元相互连接形成一条沿 c 轴 $[\text{Cu}_6(\text{Ac})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ 无机链,通过  $\text{SIP}^{3-}$  桥联相邻无机链,形成 2D 层状结构. 并通过氢键和  $\pi\cdots\pi$  堆积作用形成 3D 超分子框架. 该 2D 层可简化为(6,4)位结点连接的  $4,6\text{L}26\{3^2, 4^2, 5^2\}\{3^4, 4^4, 5^4, 6^3\}$  拓扑网络. 该配合物的热分解温度为  $277\text{ }^\circ\text{C}$ ,在  $462\text{ nm}$  处有一荧光发射峰,归属为配体内的  $\pi\cdots\pi^*$  跃迁, PXRD 表明样品与化合物 1 单晶物相相同.

**关键词:**5-磺酸间苯二甲酸; 荧光光谱; 晶体结构; 拓扑

中图分类号:O614.121

文献标志码:A

## Synthesis, structure and property of a 2D 5-sulfoisophthalate-based copper coordination polymer

LIU Bing, GUO Kai, HE Ting-ting, MIAO Wei-ni

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

**Abstract:** A 2D copper-sulfoisophthalate compound,  $[\text{Cu}_3(\text{SIP})(\text{OH})_2(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (1), was synthesized from the hydrothermal reactions of 5-sulfoisophthalic acid monosodium salt ( $\text{NaH}_2\text{SIP}$ ) with  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  at different ratios. Compound 1 distinguishes itself as a 2D layered network, in which a  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]^{4+}$  subunit of chair configuration and a quadrangular  $\text{Cu}_2(\text{Ac})_2$  subunit were formed. The interconnection of  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]^{4+}$  and  $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_2]$  subunits shapes into a inorganic  $[\text{Cu}_6(\text{Ac})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  chain along the c-direction. With the linkage of  $\text{SIP}^{3-}$  spacer, a 2D layered compound is constructed, and further fabricated into 3D supermolecular architecture based on the connections of hydrogen bindings and  $\pi\cdots\pi$  stacking interactions. Compound 1 is simplified as a (6,4)-connected  $4,6\text{L}26\{3^2, 4^2, 5^2\}\{3^4, 4^4, 5^4, 6^3\}$  topological network. The thermal stability of 1 is up to ca.  $277\text{ }^\circ\text{C}$ , and the fluorescence of 1 shows an emission at  $462\text{ nm}$  assigned to  $\pi\cdots\pi^*$  intraligand transfer. PXRD of compound

\* 收稿日期:2016-06-25

**基金项目:**教育部留学归国人员科研基金项目(2015); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201610708029); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-02)

**作者简介:**刘 冰(1975—),男,湖南益阳人,副教授,博士,研究方向:配位化学



1 confirms the phase purity of the bulk sample.

**Key words:** sulfoisophthalic acid; fluorescence; crystal structure; topology

## 0 引言

金属-有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 材料作为一类多孔性材料,已广泛应用于催化<sup>[1]</sup>、离子交换<sup>[2]</sup>、药物传递<sup>[3]</sup>、气体吸附与分离<sup>[4]</sup>等研究领域,也是材料科学和配位化学的研究热点之一. MOFs 材料是无机金属离子与有机配体通过配位键连接形成具有孔洞结构的一类多维聚合物,相对分子筛等无机多孔性材料,具有结构可调性、通用性及柔韧性等优点<sup>[5]</sup>. 当前对 MOFs 材料的研究主要集中在结构的设计优化、性能表征和构效关系研究上. 对 MOFs 材料构效关系的深入研究有助于对 MOFs 材料的设计原则的理解,也有助于提高设计特定性能的 MOFs 材料的准确性<sup>[6]</sup>. 但目前研究还不能准确预测 MOFs 材料的结构及性能<sup>[7]</sup>. MOFs 材料设计原则之一是选用多功能有机配体与特定金属中心反应<sup>[8]</sup>. 5-磺酸间苯二甲酸 (常以 5-磺酸间苯二甲酸单钠盐 (NaH<sub>2</sub>SIP) 的形式出售) 为一个多功能刚性配体,常用于 MOFs 材料的合成,具有以下优点: (1) 5-磺酸间苯二甲酸中包含了配位能力较强的两个处于间位的羧基,可作为桥联配位基团; (2) 配位能力较弱的磺酸基可作为分子间氢键的受体,用于搭建超分子网络<sup>[9]</sup>; (3) 苯环可作为羧基与磺酸基间的空间连接体,也可通过  $\pi \cdots \pi$  堆积作用组织超分子网络<sup>[10]</sup>. 5-磺酸间苯二甲酸不对称的构型较易形成具有非心空间群的结构,从而易于获得非线性光学功能材料<sup>[11]</sup>. 5-磺酸间苯二甲酸基 MOFs 材料金属中心来源广泛,涵盖了主族金属<sup>[12]</sup>、过渡金属<sup>[13]</sup>及稀土金属<sup>[9,14]</sup>.

本文以 NaH<sub>2</sub>SIP 为有机配体与 Cu(Ac)<sub>2</sub> 按不同比例水热合成一 2D 层状化合物 [Cu<sub>3</sub>(SIP)(OH)<sub>2</sub>(Ac)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](1). 通过 X-射线单晶衍射、X-射线粉末衍射 (PXRD)、热重 (TG)、FT-IR、荧光光谱等表征了该化合物的单晶结构及性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

(1) 主要试剂及原料: 本文实验所用药品未做进一步纯化. NaH<sub>2</sub>SIP 购自梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司, Cu(Ac)<sub>2</sub> 和 DMF 购自国药集团化学试剂有限公司, 全氟聚醚真空油 (FOMBLIN

Y LVAC 25/6) 购自西宝生物有限公司, 均为分析纯. 红外光谱所用 KBr 为光谱纯, 购自国药集团化学试剂有限公司.

(2) 主要仪器型号及测试条件: 傅立叶红外光谱 (Bruker Tensor 27, 布鲁克) 采用 KBr 压片法, 测量范围 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>. 热重分析仪 (SDT Q600 V8.3 Build 101, 美国 TA 仪器); 样品在 N<sub>2</sub> 氛下测试, N<sub>2</sub> 流速为 20 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup>, 升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>, 测量温度为 20 °C ~ 800 °C. X-射线粉末衍射 (Rigaku D/Max-3c, 日本理学株式会社), 辐射源为 Cu K $\alpha$  射线 ( $\lambda_1 = 1.540\ 598\ \text{\AA}$ ;  $\lambda_2 = 1.544\ 426\ \text{\AA}$ ), 测试条件为: 室温下连续模式, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 50 mA,  $2\theta$  扫描范围为 3 ° ~ 60 °, 步进为 0.02 °, 扫描速度为 4 ° · min<sup>-1</sup>. 固态荧光光谱 (Hitachi F-4600, 日本日立株式会社) 室温下测试, 以氙灯作激发光源, 发射和激发狭缝均为 2.5 nm, 步进为 2.0 nm, 积分时间为 0.1 s.

### 1.2 [Cu<sub>3</sub>(SIP)(OH)<sub>2</sub>(Ac)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](1) 的合成

0.1 mmol, 0.026 8 g NaH<sub>2</sub>SIP, 0.2 mmol, 0.039 9 g Cu(Ac)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O 与 10 mL 水混合置于 25 mL 聚四氟乙烯水热罐中, 160 °C 加热 5 天, 自然降温获得蓝色棱柱状晶体, 依次用水和乙醇洗涤, 50 °C 干燥 24 h, 收集产物 22.9 mg, 产率为 60.94%.

不同比例的 Cu(Ac)<sub>2</sub> 和 NaH<sub>2</sub>SIP (Cu(Ac)<sub>2</sub> : NaH<sub>2</sub>SIP = 0.1 : 0.1 ~ 0.5, 间隔为 0.1 mmol) 在相似反应条件下同样可获得化合物 1; 当 Cu(Ac)<sub>2</sub> : NaH<sub>2</sub>SIP = 0.1 : 0.2 时, 在 H<sub>2</sub>O/DMF (5 mL : 5 mL) 混合溶剂中, 相似反应条件下反应可制备化合物 1.

### 1.3 X-射线单晶衍射

使用全氟聚醚真空油在显微镜下挑选适合 X-射线单晶衍射用的晶体. 将挑选的晶体置于 Bruker X8 Kappa APEX II CCD 面探衍射仪上, 使用 APEX2 软件包收集 X-射线单晶衍射照片. 室温下利用石墨单色化的 MoK $\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.710\ 73\ \text{\AA}$ ), 以  $\omega$  扫描方式收集一定角度的衍射数据. 利用 SAINT+ 程序进行衍射数据的指标化和还原, 使用 SADABS 软件包对衍射数据进行洛仑兹和极化影响的强度校正及经验吸收. 化合物 1 的晶体结构通过使用 SHELXTLTM 晶体软件包由直接法解

出,并基于 F2 函数对非氢原子经全矩阵最小二乘法进行精修.所有非氢原子的热参数进行各向异性修正.氢原子由理论加氢得到,只计算不修正.化合物 1 的晶体学数据详见表 1,主要键长和键角列于表 2 中.

化合物 1 的晶体学数据(不包含结构因子)已经上传到剑桥晶体学数据库中,CCDC 号为 1438100,可通过网址免费获取:www.ccdc.cam.ac.uk/data\_request/cif.

表 1 化合物 1 的晶体学数据

Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>13</sub> S
Color and Habit	blue prism
Crystal Size/mm <sup>3</sup>	0.22×0.10×0.10
Crystal system	Triclinic
Space group	Pi
a/Å	8.731 6(4)
b/Å	10.099 5(4)
c/Å	10.409 4(5)
α/(°)	72.920(4)
β/(°)	80.052(4)
γ/(°)	69.675(4)
V/Å <sup>3</sup>	820.27(6)
Z	2
F <sub>w</sub>	560.86
D <sub>calcd</sub> /(Mgm <sup>-3</sup> )	2.271
μ/mm <sup>-1</sup>	4.051
F(000)	554
θ/(°)	3.83 to 25.03
Reflections measured	14 906
Independent reflections	2 878 (R <sub>int</sub> =0.033 0)
Observed Reflection [I>2σ(I)]	2 696
Final R <sub>1</sub> ,wR <sub>2</sub> indices (obs.)	0.025 3,0.065 9
R <sub>1</sub> ,wR <sub>2</sub> indices (all)	0.027 7, 0.067 6
S	1.069
(Δ/σ) <sub>max/min</sub>	0.001,0.000
(Δρ) <sub>max/min</sub> (eÅ <sup>-3</sup> )	0.799, -0.503

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

表 2 化合物 1 的主要键长(Å)和键角(°)

bond distances/Å	
Cu1-Cu2	3.0371(5)
Cu1-Cu1B	3.038 6(7)
Cu1-O13A	1.941(2)
Cu1-O4	1.943(2)
Cu1-O2B	1.978 5(19)
Cu1-O2	1.995 6(18)
Cu1-O1	2.289(2)
Cu2-O11	1.927(2)
Cu2-O1	1.932 7(19)
Cu2-O2W	1.964(2)
Cu2-O2	1.965 7(19)
Cu2-O1W	2.307(2)
Cu3-O1	1.901 7(18)
Cu3-O12	1.941(2)

续表 2

bond distances/Å	
Cu3-O14A	1.941 6(19)
Cu3-O3C	1.982 1(19)
Cu3-O3	2.268(2)
O13A-Cu1-O4	96.40(10)
O13A-Cu1-O2B	94.97(9)
O4-Cu1-O2B	159.46(9)
O13A-Cu1-O2	171.33(9)
O4-Cu1-O2	90.35(9)
O2B-Cu1-O2	80.26(8)
O13A-Cu1-O1	97.00(8)
O4-Cu1-O1	101.58(8)
O2B-Cu1-O1	93.93(7)
O2-Cu1-O1	76.24(7)
O13A-Cu1-Cu2	135.25(6)
O4-Cu1-Cu2	86.30(7)
O2B-Cu1-Cu2	97.53(5)
O2-Cu1-Cu2	39.58(5)
O1-Cu1-Cu2	39.50(5)
O13A-Cu1-Cu1B	134.88(7)
O4-Cu1-Cu1B	127.86(7)
O2B-Cu1-Cu1B	40.34(5)
O2-Cu1-Cu1B	39.92(6)
O1-Cu1-Cu1B	83.60(5)
Cu2-Cu1-Cu1B	65.110(13)
O11-Cu2-O1	96.57(8)
O11-Cu2-O2W	86.64(9)
O1-Cu2-O2W	171.05(11)
O11-Cu2-O2	169.49(10)
O1-Cu2-O2	85.85(8)
O2W-Cu2-O2	89.54(9)
O11-Cu2-O1W	103.93(10)
O1-Cu2-O1W	86.30(8)
O2W-Cu2-O1W	101.08(10)
O2-Cu2-O1W	86.41(8)
O11-Cu2-Cu1	137.30(6)
O1-Cu2-Cu1	48.88(6)
O2W-Cu2-Cu1	124.16(8)
O2-Cu2-Cu1	40.31(5)
O1W-Cu2-Cu1	98.43(6)
O1-Cu3-O12	93.42(9)
O1-Cu3-O14A	93.86(8)
O12-Cu3-O14A	160.06(11)
O1-Cu3-O3C	177.28(8)
O12-Cu3-O3C	84.50(9)
O14A-Cu3-O3C	88.67(8)
O1-Cu3-O3	98.74(8)
O12-Cu3-O3	100.39(10)
O14A-Cu3-O3	96.81(9)
O3C-Cu3-O3	79.95(8)

对称码: A = x + 1, y - 1, z; B = -x + 3, -y + 2, -z - 2; C = -x + 3, -y + 2, -z - 1; D = x - 1, y + 1, z.

1.4 拓扑分析

根据 A. F. Wells 拓扑网络结点的定义<sup>[15]</sup>及化合物 1 的结构特征, [Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>、[Cu<sub>2</sub>(Ac)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 次级构筑单元(SBUs)和 SIP<sup>3-</sup> 3 体分别

虚拟为 6—、6—、4—连接结点,通过拓扑结构分析软件包 TOPOS 4.0 中的 ADS 程序计算化合物 1 拓扑结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成

$\text{Cu}(\text{Ac})_2$  与  $\text{NaH}_2\text{SIP}$  的比例由 0.1 : 0.1—0.5(间隔为 0.1 mmol)在相同条件下反应均得到化合物 1,表明在指定反应条件下,化合物 1 是主要产物。化合物 1 还可以通过使用等体积混合溶剂  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  获取,但在乙醇或甲醇中产物为粉末,表明溶剂在产物结晶过程中起着重要作用。使用其他铜盐重复相类似的实验时,并不能得到类似产物。例如, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{NaH}_2\text{SIP}$  在反应比例 0.1 : 0.1—0.5(间隔为 0.1 mmol)得到均为绿色澄清溶液。使用  $\text{CuSO}_4$  时,当  $\text{CuSO}_4$  :  $\text{NaH}_2\text{SIP}$  = 0.1 : 0.1—0.5 时,产物为蓝色溶液;当  $\text{CuSO}_4$  :  $\text{NaH}_2\text{SIP}$  = 0.4—0.2 : 0.1 时,产物为蓝色沉淀。若使用  $\text{CuCl}_2$ ,当  $\text{CuCl}_2$  :  $\text{NaH}_2\text{SIP}$  = 0.1 : 0.1—0.5 时,则产物均为棕色沉淀。上述现象表明阴离子在产物结晶过程中有重要影响。化合物 1 的反应条件也运用到其他过渡金属盐的反应中,如  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  的产物为沉淀,  $\text{Co}^{2+}$  在高比例金属时为沉淀,高比例配体时为粉色溶液,且自然挥发母液没有得到合适的单晶,表明金属中心在配合物的合成起着关键作用。

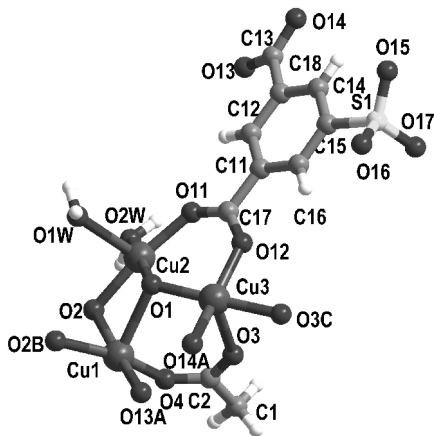
### 2.2 晶体结构

化合物 1 是一个由  $\text{SIP}^{3-}$  配体支撑的 2D 层状结构,该 2D 层由一条  $[\text{Cu}_6(\text{Ac})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  无机链与  $\text{SIP}^{3-}$  配体连接而成。化合物 1 的不对称单元包含了 3 个独立的  $\text{Cu}(\text{II})$ , 一个完全去质子化的  $\text{SIP}^{3-}$  配体, 一个  $\text{Ac}^-$  离子及 2 个独立的  $\mu_3$ — $\text{OH}^-$  离子(如图 1 所示)。正负电荷可完全中和,使化合物 1 保持电中性。O1 和 O2 的键价和(BVS)通过计算分别为 1.243 和 1.329,接近 1,表明 O1 和 O2 均为  $\text{OH}^-$  离子,与电荷分析相符。Cu1 为五配位畸形四方锥构型,由 O2, O2B, O4 和 O13A( $A=x+1, y-1, z; B=-x+3, -y+2, -z-2$ )构成四方锥的基面, O1 为四方锥顶点。Cu1 偏离四方锥最小二乘基面的最大偏离度为 0.187 3 Å。Cu2 与 Cu3 的配位构型均为四方锥,其偏离四方锥最小二乘基面的最大偏离度分别为 0.063 3 Å 和 0.1615 Å。Cu1、Cu2、Cu3 的  $\text{CuO}_5$  四方锥的畸形度  $\tau$  分别为 0.066, 0.009, 0.096( $\tau=(\beta-\alpha)/60, \alpha, \beta$  分别

为 Cu 原子基面中最大的二个键角。理想四方锥的  $\alpha=\beta=180^\circ, \tau=0$ )。

Cu1 与 Cu2 通过 O1 和 O2 桥联形成四边形  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$  单元。每两组  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$  被 Cu1—O2 键连接形成椅式  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]^{4+}$  次级单元,其中 Cu1…Cu2 与 Cu1…Cu1 距离分别为 3.037 1(5) Å 和 3.038 6(7) Å。  $\text{Ac}^-$  离子通过单齿桥联的 O3 原子将 Cu3 及其对称原子连接形成  $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_2]^{2+}$  次级单元。上述  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]^{4+}$  及  $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_2]^{2+}$  次级单元通过 Cu1—O4 和 Cu3—O1 键相互连接形成了一条沿  $c$  轴方向无机  $[\text{Cu}_6(\text{Ac})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$  链(图 2)。  $\text{SIP}^{3-}$  配体中二个间位羧基以  $\mu_4$ —二(双齿桥联)模式(图 3)分别连接 Cu2—Cu3、Cu1—Cu3 形成沿  $bc$  平面的 2D 层(图 2)。在 2D 层中,配位水与磺酸基之间形成了分子间氢键( $\text{O1W}-\text{H1WA}\cdots\text{O16}=2.846(3)$  Å  $139(3)^\circ$ ;  $\text{O1W}-\text{H1WB}\cdots\text{O17}=2.790(3)$  Å  $175(3)^\circ$ ;  $\text{O2W}-\text{H2WB}\cdots\text{O17}=2.715(3)$  Å  $169(4)^\circ$ )。苯环间形成了  $\pi\cdots\pi$  堆积作用( $\pi\cdots\pi=3.619$  Å,  $\pi$  为苯环的质心)。通过上述分子间作用力,2D 层构筑为 3D 超分子网络(图 4)。

根据化合物 1 的结构特征,通过 TOPOS 4.0 拓扑结构软件分析包,将  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_2]^{2+}$  次级构筑单元和  $\text{SIP}^{3-}$  配体分别虚拟为 6—、6—、4—位节点。  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_2]^{2+}$  结点的点符号均为  $\{3^4, 4^4, 5^4, 6^3\}$ ,  $\text{SIP}^{3-}$  结点为  $\{3^2, 4^2, 5^2\}$ , 因此化合物 1 的整体结构可简化为一个(6,4)连接的  $4,6\text{L}26\{3^2, 4^2, 5^2\}\{3^4, 4^4, 5^4, 6^3\}$  拓扑网络(图 2)。



对称码:  $A=x+1, y-1, z; B=-x+3, -y+2, -z-2; C=-x+3, -y+2, -z-1$ 。

图 1 化合物 1 中  $\text{Cu}(\text{II})$  原子的配位环境图

### 2.3 性能表征

#### 2.3.1 X-射线粉末衍射

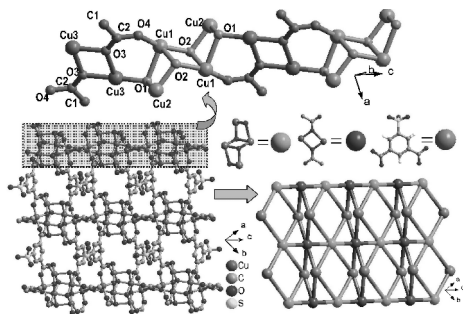


图 2 化合物 1 的结构构建图及拓扑结构图

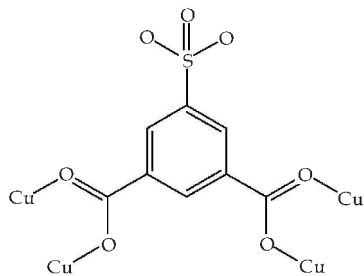


图 3  $\text{SIP}^{3-}$  配体的配位方式图

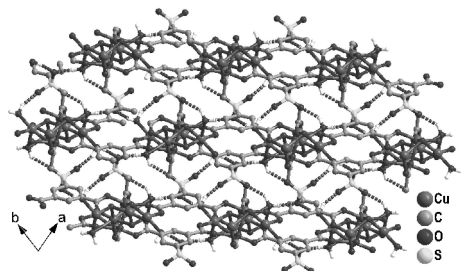


图 4 化合物 1 的 3D 超分子网络图

水热反应使用水或混合溶剂  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  做溶剂均可获得化合物 1, 其 X-射线粉末衍射 (PXRD) 图样与通过单晶数据拟合的 PXRD 图样一致, 表明产物为化合物 1 的单一物相, 性能测试样品与单晶样品一致 (图 5)。

### 2.3.2 固态荧光光谱

室温条件下测试化合物 1、 $\text{NaH}_2\text{SIP}$  的固态荧光光谱。在 285 nm 紫外光的激发下,  $\text{NaH}_2\text{SIP}$  在 321 nm 处产生一个较宽的发射光谱, 该发射峰可归属于  $\pi^* \rightarrow n$  跃迁<sup>[16]</sup>。文献报道的  $\text{H}_3\text{SIP}$  激发波长为 320 nm, 但发射波长为 467 nm。  $\text{H}_3\text{SIP}$  去质子形成单钠盐  $\text{NaH}_2\text{SIP}$ , 发射波长有 146 nm 的红移。373 nm 紫外光激发化合物 1, 在 467 nm 处产生浅蓝色的荧光 (如图 6(a) 所示)。CIE 1931 软件分析其色温坐标图, 证实其荧光为淡蓝色 (如图 6(b) 所示)。与  $\text{NaH}_2\text{SIP}$  的荧光光谱比较, 可观测到约 141 nm 的红移。该类红移在苯羧基和 SIP 基配合物较为常见。例如, 在文献报道的 SIP 基配合物的发射光谱常在 410~430 nm, 可归属于配体到

金属的跃迁 (ligand-to-metal-charge transfer, LMCT)<sup>[11,12,16,17]</sup>。化合物 1 与  $\text{H}_3\text{SIP}$  的荧光光谱非常相似, 表明化合物的发射光谱可归属为配体内电荷跃迁 (intraligand charge transfer, ILCT), 即配体内  $\pi \cdots \pi^*$  跃迁。化合物 1 与  $\text{NaH}_2\text{SIP}$  发射光谱的不同, 表明金属中心与 (H)SIP 配体的相互作用将影响其荧光光谱。金属与苯环的作用, 影响苯环间的  $\pi \cdots \pi$  堆积作用, 进而影响其荧光光谱。

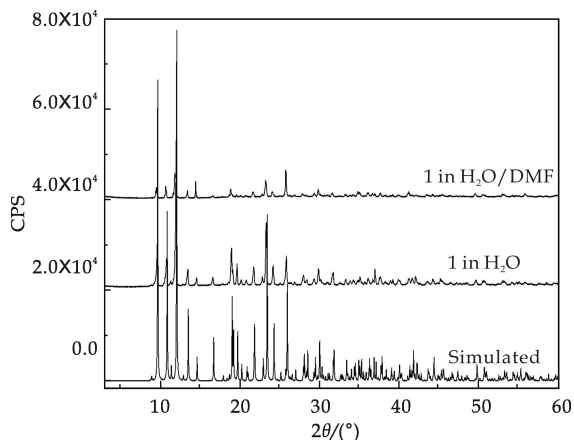
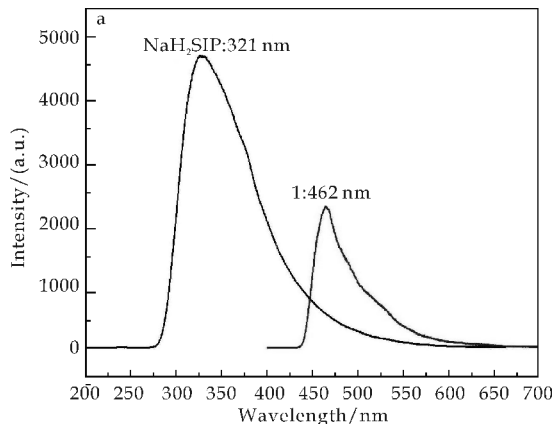
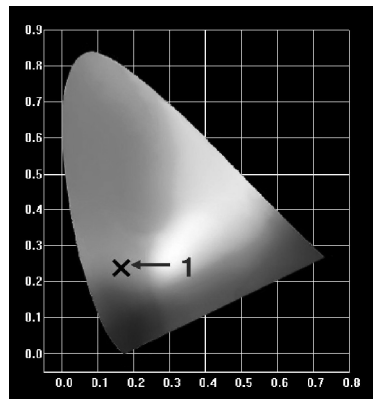


图 5 化合物 1 的实验测试 PXRD 图样与单晶数据拟合 PXRD 图样比较



(a) 化合物 1、 $\text{NaH}_2\text{SIP}$  的固态荧光光谱图



(b) 化合物 1 的色温图

图 6 化合物 1 及  $\text{NaH}_2\text{SIP}$  的荧光光谱图及 CIE 软件计算的色温图



### 2.3.3 热重分析

化合物 1 的热重分析表明其失重分为 2 个步骤. 第一步出现在 174 °C~277 °C, 失重约 8.0%, 归属为配位水的失去, 与理论值 6.4% 接近. 在随后 277 °C~595 °C 温度范围内, 有约 57.3% 较大失重出现, 归属为金属-有机框架内的各成分(包括  $\text{SIP}^{3-}$  配体、 $\text{Ac}^-$  和  $\text{OH}^-$  离子)的氧化导致 2D 框架的坍塌(如图 7 所示). 框架内各成分的同步分解亦表明该 2D 金属-机框架具有较好的热稳定性.

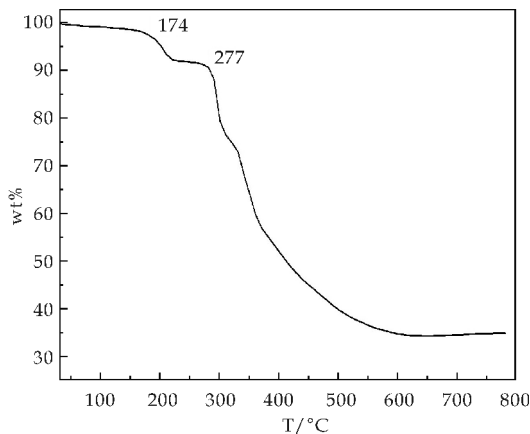


图 7 化合物 1 的热重曲线图

### 3 结论

本文通过反应物的不同比例、不同溶剂水热合成  $2\text{D}[\text{Cu}_3(\text{SIP})(\text{OH})_2(\text{Ac})(\text{H}_2\text{O})_2](1)\text{MOFs}$  材料. 该 2D 化合物包含一椅式构型的  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]^{4+}$  及四边形  $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_2]^{2+}$  次级构筑单元. 其相互连接形成一条沿  $c$  轴方向的无机链  $[\text{Cu}_6(\text{Ac})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ , 并通过分子间氢键及苯环间  $\pi\cdots\pi$  堆积作用构建 3D 超分子框架. 该化合物的拓扑结构分析表明, 将  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ 、 $[\text{Cu}_2(\text{Ac})_2]^{2+}$  次级构筑单元和  $\text{SIP}^{3-}$  配体分别虚拟为 6-、6-、4-位节点, 化合物 1 简化为 (6,4) 连接的  $4,6\text{L}26\{3^2, 4^2, 5^2\}\{3^4, 4^4, 5^4, 6^3\}$  拓扑网络. 实验测试的 PXRD 图样与由单晶数据拟合的 PXRD 图样一致, 表明样品性能测试的样品与单晶结构测试样品物相同. 固态荧光光谱表明化合物在 373 nm 光激发下, 在 462 nm 产生一较宽的发射峰, 与  $\text{H}_3\text{SIP}$  固态荧光相似, 表明该发射峰应归属为配体内的  $\pi\cdots\pi^*$  电子跃迁. TG 分析表明化合物 1 的失重分为两步: 第一步发生在 174 °C~277 °C, 主要失去配位水; 第二步发生在 277 °C~595 °C, 为  $\text{SIP}^{3-}$  配体、 $\text{Ac}^-$  和  $\text{OH}^-$  离子同步氧化, 导致 2D 框架的坍塌.

### 参考文献

- [1] Corma H, Garcia F X, Llabres I X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis[J]. Chemistry Review, 2010, 110(8): 4 606-4 655.
- [2] Seo J S, Whang D, Lee H, et al. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis[J]. Nature, 2000, 404: 982-986.
- [3] An J, Geib S J, Rosi N L. Cation-triggered drug release from a porous zinc-adeninate metal-organic framework [J]. Journal of American Chemistry Society, 2009, 131 (24): 8 376-8 377.
- [4] Vaidhyanathan R, Iremonger S S, Shimizu G K H, et al. Competition and cooperativity in carbon dioxide sorption by amine-functionalized metal-organic frameworks [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51 (8): 1 826-1 829.
- [5] Xu H, Gao J K, Wang J P, et al. Surfactant-thermal method to synthesize a new Zn(II)-trimesic MOF with confined  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  complex [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 226: 295-298.
- [6] Gao J K, Miao J W, Li P Z, et al. A p-type Ti(IV)-based metal-organic framework with visible-light photo-response [J]. Chemical Communications, 2014, 50: 3 786-3 788.
- [7] Ouellette W, Hudson B S, Zubieta J. Hydrothermal and structural chemistry of the zinc(II)- and cadmium(II)-1, 2,4-triazolate systems[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46 (12): 4 887-4 904.
- [8] Nagarathinam M, Vittal J J. Anisotropic movements of coordination polymers upon desolvation: Solid-state transformation of a linear 1D coordination polymer to a ladder-like structure[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(26): 4 337-4 341.
- [9] Liu Q Y, Xu L. Novel structure evolution of lanthanide-SIP coordination polymers ( $\text{NaH}_2\text{SIP}=5\text{-sulfoisophthalic acid monosodium salt}$ ) from a 1D chain to a 3D network as a consequence of the lanthanide contraction effect[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 17: 3 458-3 466.
- [10] Dalrymple S A, Parvez M, Shimizu G K H. Intra- and intermolecular second-sphere coordination chemistry: Formation of capsules, half-capsules, and extended structures with hexaquo- and hexaamminemetal ions[J]. Inorganic Chemistry, 2002, 41(26): 6 986-6 996.
- [11] Liu Q Y, Wang Y L, Zhang N, et al. Spontaneous resolution in the ionothermal synthesis of homochiral Zn(II) metal-organic frameworks with (10,3)-a topology constructed from achiral 5-sulfoisophthalate [J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(9): 3 717-3 720.

(下转第 115 页)



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0110-06

# 聚乙二醇抑制蒙脱土对聚羧酸 减水剂的影响及作用机理

朱红姣, 张光华, 王子儒

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

**摘要:**以聚乙二醇(PEG)作为泥土吸附剂,研究其与聚羧酸减水剂(PCE)复配后对蒙脱土的抵抗作用,并确定最佳掺量和分子量;通过红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、总有机碳(TOC)等测试,研究了PEG抑制蒙脱土对PCE影响的作用机理.结果表明:当在体系中加入PEG后,水泥净浆流动度有大幅度提高,当PEG分子量为1000、掺量为水泥质量的0.1%时,抑制蒙脱土对PCE影响的效果最佳,水泥初始净浆流动度可提高40 mm,1 h后可提高140 mm. PEG抑制蒙脱土对PCE的负效应的原因分别是:PEG可优先进入蒙脱土层间;PEG能够降低蒙脱土对PCE的吸附,其吸附量由不掺PEG的46.52 mg/g降到37.15 mg/g;PEG能够抑制蒙脱土的吸水膨胀性,其膨胀容由11 mL/g降到8 mL/g.

**关键词:**聚羧酸减水剂;蒙脱土;聚乙二醇;机理

**中图分类号:**TU528.042 **文献标志码:**A

## Polyethylene glycol and mechanism with the suppression of montmorillonite effect on polycarboxylate superplasticizer

ZHU Hong-jiao, ZHANG Guang-hua, WANG Zi-ru

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

**Abstract:** Using polyethylene glycol as clay adsorbent, the resistant effect of different molecular weight polyethylene glycol at different dosages mixed polycarboxylate superplasticizer on montmorillonite by the fluidity of cement paste. Meanwhile, polyethylene glycol and mechanism with the suppression of montmorillonite effect on polycarboxylate superplasticizer was analyzed by Fourier transform infrared spectrum(FTIR), X-ray diffraction(XRD) and Total organic carbon(TOC), et al. The results showed that the fluidity of cement paste had been increased greatly after polycarboxylate superplasticizer mixed polyethylene glycol at better dosage. When the molecular weight of polyethylene glycol was 1 000, the dosage of polyethylene glycol was 0.1% of cement mass, the initial fluidity of cement paste could be increased 40 mm and increased 140 mm after 1 hour. And the reasons why polyethylene glycol could inhibit the negative effect of montmorillonite on polycarboxylate superplasticizer

\* 收稿日期:2016-10-03

基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS020)

作者简介:朱红姣(1992—),女,陕西咸阳人,在读硕士研究生,研究方向:聚羧酸减水剂

were that polyethylene glycol was priority absorbed into the interlayer of montmorillonite; polyethylene glycol could lower the adsorption of montmorillonite on polycarboxylate superplasticizer, and the adsorption quantity was decreased from 46.52 mg/g to 37.15 mg/g; polyethylene glycol could inhibit the bibulous dilatability of montmorillonite, and the expansion capacity was decreased from 11 mL/g to 8 mL/g.

**Key words:** polycarboxylate superplasticizer; montmorillonite; polyethylene glycol; mechanism

0 引言

聚羧酸系减水剂因具有掺量低、减水率高、分散性能优良、分子结构可调、绿色环保等优点,现已被广泛应用于混凝土中<sup>[1,2]</sup>。但聚羧酸减水剂对粘土极其敏感,而粘土是商品混凝土制备过程中不可避免引入的组分,它是导致水泥净浆流动度损失的重要因素之一<sup>[3-5]</sup>,直接限制了聚羧酸减水剂的使用范围。目前,研究者通常采用超掺量和复配两种方法来降低粘土对减水剂分散性能的影响。然而,增加聚羧酸减水剂的掺量不仅会增加经济成本,还可能导致混凝土初始严重离析,凝结时间过长等。在复配方面,不少研究者向含泥水泥浆料中加入有机小分子牺牲剂,让小分子迅速吸附到粘土颗粒上占据活性位点,使加入的减水剂分子吸附在水泥颗粒上达到分散的目的<sup>[6-8]</sup>。如今所使用的有机小分子牺牲剂包括阴离子型和阳离子型表面活性剂。由于粘土矿物带负电,所以优先选择阳离子型作为牺牲剂,但是聚羧酸减水剂是阴离子型的,当它们被共同使用时,易于形成沉淀或絮状悬浮。大量研究发现蒙脱土相比高岭土、伊利土对减水剂的损失影响较大,由于蒙脱土是特殊的层状结构,聚羧酸减水剂侧链容易插层吸附造成损失,一般当蒙脱土的掺量为 2%~3% 时,水泥浆料将彻底失去流动性<sup>[9-12]</sup>。

本文基于蒙脱土模拟混凝土中的粘土组分,选取非离子型水溶性聚合物聚乙二醇(PEG)作为牺牲剂,系统地研究了不同分子量的聚乙二醇与聚羧酸系减水剂复配之后对蒙脱土的抑制效果,并通过 FTIR、XRD 和 TOC 等手段,探究聚乙二醇抑制蒙脱土对聚羧酸减水剂负效应的作用机理,为混凝土领域抑制粘土影响提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

(1) 主要试剂:普通聚羧酸减水剂(PCE-2400),固含量 40%,淡黄色透明液体;甲基丙烯酸

聚氧乙烯醚(HPEG-2400),聚乙二醇(PEG)的分子量分别为 200、600、1 000、1 500、2 000,均为分析纯;冀东 P·O42.5 水泥;蒙脱土(MMT),白色粉末。普通 PCE 的分子结构如图 1 所示,水泥、蒙脱土的组成如表 1~2 所示。

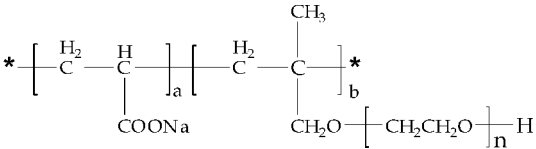


图 1 PCE 的分子结构

表 1 水泥成分分析

组成成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	NaO
含量/wt%	23.12	4.07	3.31	64.74	2.16	1.41	1.19

表 2 蒙脱土成分分析

组成成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	FeO	H <sub>2</sub> O
含量/wt%	50.81	16.31	1.42	2.21	4.58	0.53	0.26	23.88

(2) 主要仪器: NJ-160A 型水泥净浆搅拌机,上海东星建材试验设备有限公司; VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司; D/max2200PC 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司; LiquiTOCII 型总有机碳分析仪,德国 Elementar 公司。

1.2 性能测试

1.2.1 减水剂分散性能测试

按照 GB/T8077-2012《混凝土外加剂匀质性试验方法》采用冀东 P·O42.5 水泥测定其净浆流动度,测试条件为:W/C=0.29,PCE 掺量为水泥质量的 0.2%,不同分子量的 PEG 以先掺的方式加入,蒙脱土按照水泥质量的百分比以内掺的方式加入,测定水泥净浆在玻璃板上流动 30 s 时所形成圆的直径作为流动度,并分别测其水化时间为 5 min、30 min、60 min、90 min 和 120 min 时水泥的净浆流动度。测量时,用直尺量取流淌部分相互垂直两个方向的最大直径,取平均值作为水泥净浆流动度。

1.2.2 红外吸收光谱分析

蒙脱土层间官能团测定样品是将 PCE、HPEG 以及 PEG 处理后的蒙脱土再用蒸馏水反复冲洗多次,将处理后的蒙脱土样品置于真空干燥箱 60 ℃ 下烘干,磨细后混合 KBr 压片,采用德国 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪测定目标产物的红外光谱,测定波长范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 1.2.3 XRD 层间距测试

将 PCE、HPEG 及 PEG 处理后的蒙脱土离心过滤,烘干研磨过 200 目筛,采用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪,通过小角度衍射来测定其层间距, Cu 靶  $\text{K}_\alpha$  线,石墨单色器,管压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围  $2^\circ \sim 12^\circ$ 。

### 1.2.4 吸附量测试

称取 5 g 粉体(蒙脱土掺量以粉体质量的 1% 内掺)加入到 25 ℃ 的 50 mL 质量浓度为  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 PCE 溶液中,PEG 掺量为粉体质量的 0.3%,封闭后置于水浴恒温振荡器振荡 30 min 并静置 10 min,取上层悬浊液用高速离心机分离两次,收集离心管中的上层清液并稀释至符合总有机碳分析仪(Total organic carbon,简称 TOC)的测量范围,采用 TOC 测定上层清液中有机碳含量。颗粒对减水剂的吸附量  $Q_{ad} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$  按式(1)进行计算:

$$Q_{ad} = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式(1)中: $C_0$  表示样品溶液初始质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_t$  表示吸附平衡后样品溶液的质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  表示溶液总体积, mL;  $m$  表示粉体质量, g。

### 1.2.5 膨胀容测定

蒙脱土的膨胀性能可以用膨胀容来表示,膨胀容是指蒙脱土在稀盐酸溶液中膨胀后的体积,以  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$  表示,膨胀容越大,蒙脱土的膨胀性能越强。测定蒙脱土膨胀容的具体步骤为:(1)向 50 mL 量筒中加入 25 mL 蒸馏水,然后加入 0.5 g 蒙脱土;(2)量筒口用塞子塞紧,上下摇晃 2 min,使蒙脱土在水中均匀分散;(3)打开塞子,向量筒中加入 12.5 mL 浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液,后加蒸馏水至量筒 50 mL 刻度处;(4)塞紧量筒口并上下摇晃 2 min,静置 24 h 后读取蒙脱土与溶液界面处的刻度值。蒙脱土的膨胀容即为:

$$V_s = V/m \quad (2)$$

式(2)中: $V_s$  表示膨胀容,  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $V$  表示静置 24 h 后蒙脱土吸水之后的体积, mL;  $m$  表示蒙脱土质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒙脱土对 PCE 分散性能的影响

图 2 是模拟商品混凝土中蒙脱土含量<sup>[10]</sup>,采用内掺法考察蒙脱土含量对 PCE 分散性能的影响。由图 2 可知,蒙脱土对 PCE 的分散性能影响非常大,随着蒙脱土含量的增加,水泥净浆流动度急剧下降。在不含有蒙脱土的情况下,水泥净浆流动度始终保持在 300 mm 左右;当蒙脱土含量为 2% 时,初始流动度由 290 mm 降到 245 mm,30 min 的流动度从 301 mm 迅速降到 100 mm;当掺蒙脱土为 3% 时,30 min 时基本失去流动度。蒙脱土之所以对减水剂的分散性能有如此大的影响,主要原因有三个方面:其一,蒙脱土比水泥的比表面积大,因此对 PCE 的吸附非常强烈<sup>[13]</sup>;其二,蒙脱土的吸水膨胀性,水泥浆料中的自由水进入蒙脱土层间使其膨胀,从而导致自由水变少,浆料变粘,流动度减小<sup>[11]</sup>;其三是 PCE 的侧链较长(8.834 nm),很容易进入到蒙脱土层间,侧链上醚键与蒙脱土层间的官能团以水作为桥联基形成氢键,使侧链锚固在其中导致水泥吸附 PCE 的量减少,从而影响浆料的流动度。

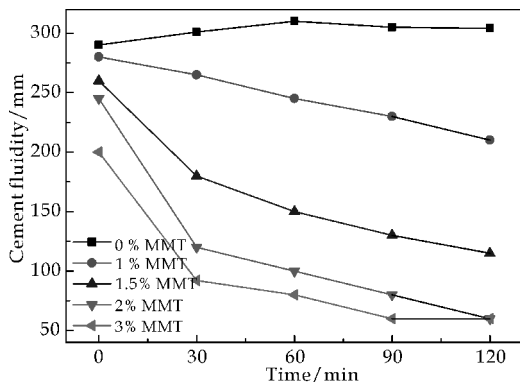


图 2 蒙脱土含量对 PCE 分散性能的影响

### 2.2 不同分子量的 PEG 对含蒙脱土 PCE 的影响

由于 PCE 的侧链中含有聚乙二醇  $\text{EO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$  结构单元,因此选择 PEG 作为泥土吸附剂。为了得到一个最佳分子量和最佳掺量,选取分子量分别为 200、600、1 000、1 500、2 000 的 PEG 与 PCE 进行复配,研究其对掺加 2% 蒙脱土的抑制效果。

图 3 是不同分子量的 PEG 在相同掺量(水泥质量的 0.1%)下对蒙脱土的抵抗效果。由图 3 可知,无论 PEG 的分子量为多少,相比不掺加 PEG 而言,对蒙脱土的影响均有抑制作用,并且净浆流动度有大幅度提高。同时,随着 PEG 分子量的增



加,水泥净浆流动度呈现先增长后下降的趋势,在 PEG 分子量为 1 000 时,其对蒙脱土的抵抗效果最佳. 呈现这种变化趋势的原因可能是:当 PEG 的分子量过小时,其与蒙脱土的作用能力受限,因此随着水泥水化时间的延长,净浆流动度保持能力较差;当 PEG 分子量过大时,锯齿型的 PEG 长链分子与水作用后会形成曲折型,其在体系中与水作用后形成的分子结构更复杂,不利于 PCE 的空间位阻作用在水泥净浆体系中的发挥<sup>[14]</sup>.

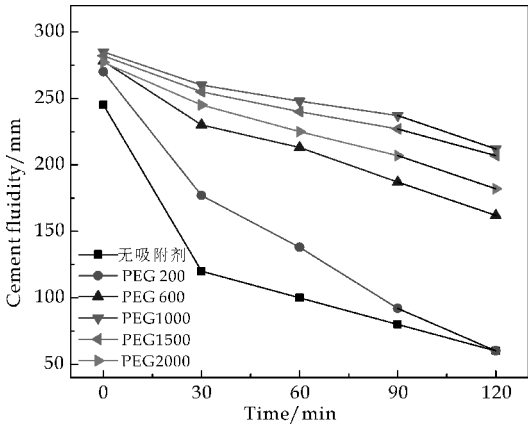


图 3 不同分子量的 PEG 对蒙脱土的抑制效果

图 4 是不同掺量的 PEG1000 对蒙脱土的抑制效果. 由图 4 可知,随着 PEG1000 掺量的增加,初始净浆流动度都保持在 260 mm 以上,而随着水泥水化时间的延长,净浆流动度随 PEG 掺量的增加呈现先增长后下降趋势,当 PEG1000 的掺量为 0.1% 时,对蒙脱土的抵抗效果最佳. 呈现这种增长趋势的原因可能为:PEG 的长度方向尺寸与 PCE 分子主链相当,甚至要略大于 PCE 的主链长度,但由于其结构上并不具备普通减水剂的长侧链结构,所以其在水中的自由尺度要比 PCE 小很多,容易被蒙脱土优先吸附进入层间,从而阻碍了 PCE 的侧链伸入蒙脱土层间;当 PEG 的分子量一定时,随着 PEG 用量的增加,蒙脱土吸附的 PEG 逐渐达到饱和,其掺量达到饱和点,当 PEG 的含量过高时,使得体系中的 PEG 富余,由于 PEG 分子是一种锯齿型的长链,与水作用后会形成曲折型,PEG 在水溶液中浓度高,分子缠结,不易定向,不易伸展<sup>[15]</sup>,这种缠结现象既不利于蒙脱土对其吸附,也会阻碍 PCE 在水泥体系中所起的空间位阻作用,从而导致水泥的净浆流动度有所降低.

2.3 蒙脱土层间官能团测定

图 5 是 PCE、HPEG 及 PEG 处理蒙脱土前后的红外谱图. 由图 5 可知,PCE、PEG1000 以及大单体 HPEG 处理蒙脱土的谱图都具有蒙脱土的特

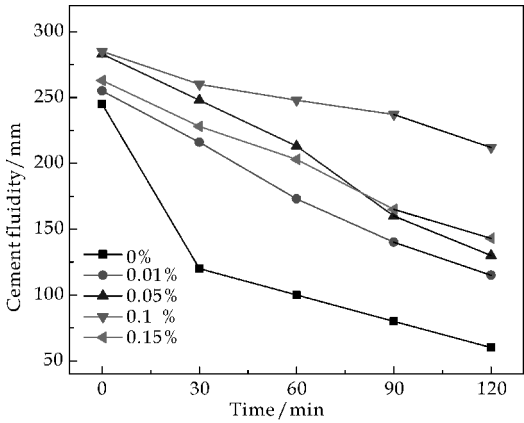


图 4 不同掺量的 PEG1000 对蒙脱土的抑制效果

征吸收峰,其中  $3\,626\text{ cm}^{-1}$  和  $3\,445\text{ cm}^{-1}$  处分别为  $\text{Al}-\text{OH}$  和层间水分子  $\text{H}-\text{OH}$  中的  $-\text{OH}$  伸缩振动峰<sup>[16]</sup>,  $1\,644\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{H}_2\text{O}$  中  $-\text{OH}$  的弯曲振动峰,  $1\,032\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}$  键伸缩振动吸收峰,  $468\text{ cm}^{-1}$  和  $519\text{ cm}^{-1}$  处分别为  $\text{Al}-\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{O}$  弯曲振动峰<sup>[17]</sup>. 除了具有以上蒙脱土的特征吸收峰外,在  $2\,928\text{ cm}^{-1}$  和  $2\,865\text{ cm}^{-1}$  处出现了一  $\text{CH}_3$  和一  $\text{CH}_2$  对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收峰. 由于处理过后的蒙脱土用蒸馏水冲洗多次,表面吸附的物质已被除去,但依然检测到有 PCE、大单体 HPEG 及 PEG 的特征吸收峰,这说明减水剂的侧链和 PEG 分子确实进入了蒙脱土的层间.

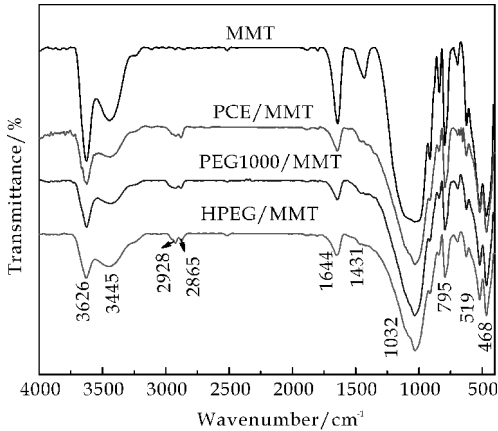


图 5 PCE、HPEG 以及 PEG1000 处理蒙脱土前后的红外谱图

2.4 XRD 层间距测定

图 6、图 7 分别是 PCE、HPEG、 $\text{H}_2\text{O}$  及不同分子量的 PEG 处理蒙脱土前后的 XRD 谱图. 由图 6、7 可知,绝干蒙脱土的  $d_{001}$  面衍射峰  $2\theta$  为  $7.08^\circ$ , 与  $\text{H}_2\text{O}$ 、PCE、HPEG 以及不同分子量的 PEG 作用后,蒙脱土的面衍射峰  $2\theta$  均向低角度方向移动,

根据 Bragg 方程  $2d\sin\theta=n\lambda$ ,测得蒙脱土的层间距如表 3 所示.由表 3 可知,蒙脱土经 PCE 处理后的层间距由 1.25 nm 增大至 1.51 nm,增幅为 20.8%;与 HPEG 作用后层间距扩大到 1.49 nm,增幅为 19.2%;与 PEG1000 作用后层间距扩大到 1.42 nm,增幅为 13.6%.蒙脱土吸附 PCE 的层间距比 HPEG 和 PEG 大的原因可能为:蒙脱土整体带负电,但其内部电荷分布是不均匀的,也有可能局部通过静电作用吸附阴离子型 PCE,从而导致蒙脱土层间负电荷密度增大,层间的相互斥力也增大,层间间距随之增大<sup>[12]</sup>;而 HPEG 和 PEG 为中性分子,其吸附在层间与蒙脱土上下两层形成氢键,使其更加紧密,同时会使一定的水分子脱附形成自由水<sup>[18]</sup>.

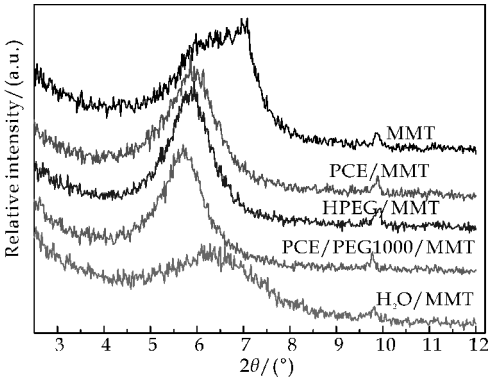


图 6 PCE、HPEG 及 H<sub>2</sub>O 处理蒙脱土的 XRD 图

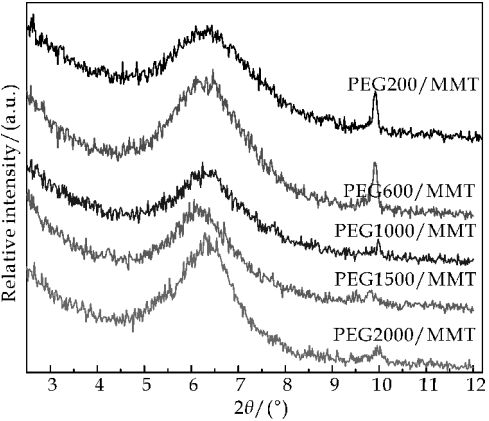


图 7 不同分子量 PEG 处理蒙脱土的 XRD 图

表 3 XRD 层间距测定结果

样品	层间距 /nm	样品	层间距 /nm
MMT	1.25	PEG200/MMT	1.35
PCE/MMT	1.51	PEG600/MMT	1.37
H <sub>2</sub> O/MMT	1.31	PEG1000/MMT	1.42
HPEG/MMT	1.49	PEG1500/MMT	1.46
PCE/PEG1000/MMT	1.55	PEG2000/MMT	1.40

2.5 PEG 对含蒙脱土水泥体系 PCE 吸附量的影响

图 8 是不同分子量的 PEG 抑制蒙脱土对 PCE 的吸附谱图.由图 8 可知,不同分子量的 PEG 在一定程度上均降低了蒙脱土对 PCE 的吸附,并且 PEG1000 的抑制效果最佳,使体系对 PCE 的吸附量由不掺 PEG 的 46.52 mg/g 降到 37.15 mg/g,这与之前的净浆流动度测试结果一致.由此可知,PEG 抑制蒙脱土对 PCE 的吸附,使得用于分散水泥颗粒的 PCE 增多是 PEG 抑制蒙脱土对 PCE 负效应的原因.

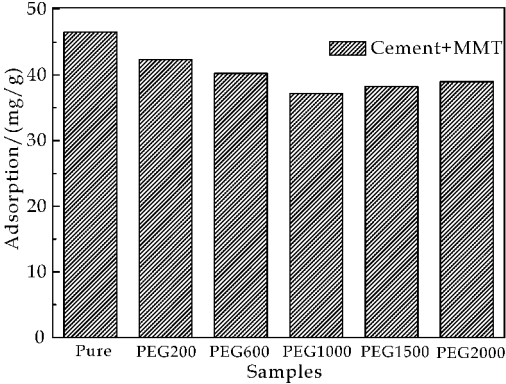


图 8 PEG 对含蒙脱土水泥体系 PCE 吸附量的影响

2.6 PEG 对蒙脱土膨胀容的影响

图 9 是不同分子量的 PEG 对蒙脱土膨胀容的影响.由图 9 可知,不同分子量的 PEG 均可抑制蒙脱土的膨胀性,并且 PEG1000 的抑制效果最佳,蒙脱土的膨胀容由不掺 PEG 的 11 mL/g 降到 8 mL/g,这与之前的净浆流动度测试结果一致.由此可知,PEG 抑制蒙脱土的吸水膨胀性,使得用于润湿水泥颗粒的自由水增多是 PEG 抑制蒙脱土对 PCE 负效应的原因.

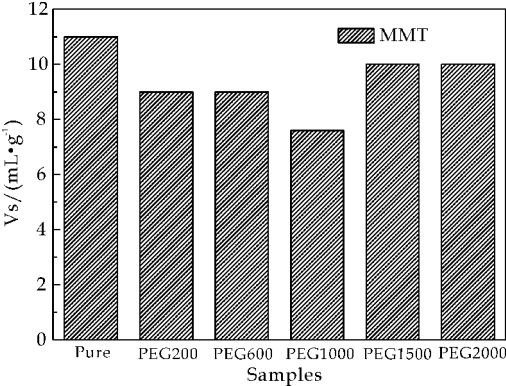


图 9 PEG 对蒙脱土膨胀容的影响

3 结论

(1)以不同分子量的 PEG 作为牺牲剂时,均可提高 PCE 的分散性能,并且当 PEG 分子量为 1 000、掺量为水泥质量的 0.1%时,抑制蒙脱土对 PCE 影响的效果最佳,水泥初始净浆流动度可提高 40 mm,1 h 后可提高 140 mm.

(2)PEG 抑制蒙脱土对 PCE 的影响有三个原因:其一,PEG 在含泥浆料拌合过程中可优先吸附进入蒙脱土层间;其二,PEG 能够减少蒙脱土对 PCE 的吸附,其吸附量由 46.52 mg/g 降到 37.15 mg/g;其三,PEG 能够抑制蒙脱土的吸水膨胀性,其膨胀容从 11 mL/g 降到 8 mL/g.

参考文献

[1] 何志琴,张光华,秦松,等.聚羧酸系减水剂的常温合成及性能[J].化工进展,2015,34(11):4 014-4 018.

[2] 姜玉,庞浩,廖兵.聚羧酸系高效减水剂的研究和应用[J].化工进展,2007,26(1):37-41.

[3] 马保国,杨虎,谭洪波,等.水泥和黏土矿物对不同减水剂的吸附特性[J].硅酸盐学报,2013,41(3):328-333.

[4] 叶冉冉,王浩,王启宝,等.蒙脱土对不同分子结构聚羧酸减水剂性能的影响[J].商品混凝土,2015(7):32-34.

[5] 黄建.混凝土原材料对聚羧酸系减水剂应用性能的影响[D].重庆:重庆大学,2013.

[6] 刘磊.低分子量聚羧酸盐粘土抑制剂的合成及性能研究[D].西安:陕西科技大学,2015.

[7] S Ng,J Plank. Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers[J]. Cement and Concrete Research,2012,42(6):847-854.

[8] 万甜明,王进春,刘昭洋,等.与聚羧酸减水剂复配的抗泥土副作用的复合泥土吸附剂研究[J].新型建筑材料,2014(10):34-37,49.

[9] 巨浩波.砂石含泥量对聚羧酸系减水剂性能的影响及抗泥剂的合成研究[D].西安:陕西科技大学,2014.

[10] 吴昊.粘土对聚羧酸系减水剂性能的影响机制及控制措施[D].北京:北京工业大学,2012.

[11] 王林,王栋民,包文忠.粘土对 PCE 性能的影响及机理研究[J].武汉理工大学学报,2013,35(8):6-9.

[12] 廖国胜,何正恋,刘佩.粘土矿物成分对 PCE 吸附性能的研究[J].硅酸盐通报,2015,34(1):227-231.

[13] 张光华,何志琴,王睿,等.室温 PCE 制备及与蒙脱土作用机理[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2016,34(3):82-86.

[14] L Lei,J Plank. A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance[J]. Cement and Concrete Research,2012,42(10):1 299-1 306.

[15] 金晶,刘昌胜.添加剂对磷酸钙骨水泥流变性能的影响Ⅱ.聚乙二醇[J].华东理工大学学报(自然科学版),2005,31(1):88-91.

[16] 卢其明,孙克君,廖宗文.不同分子质量 PEG 在蒙脱石层间的吸附作用[J].矿物学报,2004,24(4):355-358.

[17] 王智,胡倩文,王应,等.蒙脱石对 PCE 的层间吸附特性[J].硅酸盐学报,2013,41(8):1 100-1 104.

[18] 黄春,刘尚营,张春光,等.NH<sup>4+</sup>,尿素和 PEG 对蒙脱土的抑制膨胀作用[J].化学学报,2003,61(7):983-988.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 109 页)

[12] Li P,Yu Q,Chen J,et al. Supramolecular coordination complexes with 5-sulfoisophthalic acid and 2,5-bipyridyl-1,3,4-oxadiazole: Specific sensitivity to acidity for Cd(II) species[J]. Crystal Growth & Design,2010,10(6):2 650-2 660.

[13] Yang E C,Zhang Y Y,Liu Z Y,et al. Diverse self-assembly from predesigned conformationally flexible pentanuclear clusters observed in a ternary copper(II)-triazolate-sulfoisophthalate system: Synthesis, structure and magnetism[J]. Inorganic Chemistry,2014,53(1):327-335.

[14] Song J L,Lei C,Mao J G. Syntheses, crystal structures, and luminescent properties of novel layered lanthanide sulfonate-phosphonates[J]. Inorganic Chemistry,2004,43(18):5 630-5 634.

[15] Wells F. Three-dimensional nets and polyhedra[M]. New York:Wiley-Interscience,1977.

[16] Liu Q Y,Xu L. Synthesis, crystal structures and photophysical properties of two supramolecular complexes of cadmium(II)[J]. Inorganic Chemistry Communications,2005,8(4):401-405.

[17] Wu G,Yin F J,Wei H,et al. Synthesis, structure, luminescent and thermal properties of ytterbium(III) and dysprosium(III) complexes with 5-sulfoisophthalic acid sodium salt[J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie,2011,637(5):602-607.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0116-04

# 异常低压油藏表面活性剂提高采收率影响因素分析

王成俊<sup>1,2</sup>, 李小瑞<sup>1</sup>, 高瑞民<sup>2</sup>, 江邵静<sup>2</sup>, 薛媛<sup>2</sup>, 赵晓亮<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院 采收率技术所, 陕西 西安 710075; 3. 中国石油大学(北京) 石油工程学院, 北京 102249)

**摘要:**在低渗透油藏,利用表面活性剂驱提高采收率是可行的,但目前鲜有异常低压低渗透油藏表面活性剂驱的文献报道.研究采用油藏数值模拟技术,考虑毛管数、油水界面张力、注入浓度、粘度、吸附等因素,分析了影响常压油藏和异常低压油藏表面活性剂驱的敏感性因素;研究表明,对于常压油藏,毛管数对采收率影响最大,为最敏感因素,它决定了表面活性剂的选用、研发以及表面活性剂驱效果;而对于异常低压油藏,注入浓度的改变对采收率的作用更显著,其他因素如毛管数、吸附量、粘度对采收率的影响相对较小.因此针对低渗低压油藏的表面活性剂驱,应该重视注入浓度的优选,提高其驱油效果.

**关键词:**异常低压;表面活性剂驱;敏感性分析;数值模拟

**中图分类号:**TE341      **文献标志码:**A

## Study on surfactant flooding in low-permeability reservoirs of subnormal pressure

WANG Cheng-jun<sup>1,2</sup>, LI Xiao-rui<sup>1</sup>, GAO Rui-min<sup>2</sup>, JIANG Shao-jing<sup>2</sup>,  
XUE Yuan<sup>2</sup>, ZHAO Xiao-liang<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China; 2. Shaanxi Extend Oil (group) Co., Ltd. Research Institute, EOR Department, Xi' an 710075, China; 3. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** Surfactant flooding is available in low-permeability reservoirs, but the study in these fields of subnormal pressure are rarely. This paper uses numerical simulation method to study the effects of key parameters on performance of surfactant flooding. The results show capillary number is the most sensitivity factor in normal pressure reservoirs, and it decides the select and the research of surfactant. It also determines the effect of surfactant flooding. But in reservoirs of subnormal pressure, the injection concentration is the most sensitivity factor, other parameters like adsorption and viscosity affect the oil recovery are similar to that in reservoirs of normal pressure. This study can provide key references for surfactant flooding in low-permeability reservoirs of subnormal pressure.

**Key words:** subnormal pressure; surfactant flooding; sensitivity analysis; numerical simulation

\* 收稿日期:2016-09-19  
基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAC26B00); 陕西省国土资源科技计划项目(ycsy2012ky-G-03)  
作者简介:王成俊(1981—),男,重庆北碚人,工程师,在读博士研究生,研究方向:采收率技术



0 引言

表面活性剂提高驱油效率的思想最早见于 20 世纪 20 年代 De Groot 的活性水驱油专利<sup>[1,2]</sup>. 20 世纪 60 年代到 80 年代, 马拉松公司, 埃克森公司在各自作业区内实施过表面活性剂驱, 取得了一定效果<sup>[3-5]</sup>. 2003 年, 李淑霞就真 12 块油藏表面活性剂驱油进行数值模拟研究, 并进行了注采参数优化<sup>[6,7]</sup>, 但未查到矿场应用效果的相关资料; 2007 年, 张凤莲就低渗透油藏表面活性剂驱油进行了数值模拟研究, 并考虑了启动压力梯度的影响, 从数学上模拟了表面活性剂降压增注的开发特征<sup>[8]</sup>, 不过, 其未能继续就表面活性剂驱的敏感性进行研究.

近年来, 我国在延长油田(2007~2012), 镇北油田(2010~2012)以及朝阳沟油田(2011~2013)等低渗透油田相继进行了表面活性剂驱矿场试验, 试验表明使用表面活性剂能降低注入压力、增大储层吸水指数、改善水驱效果<sup>[9-10]</sup>, 但未提及表面活性剂各影响因素对开发效果的影响. 在低渗透油藏中, 具有异常低压性质的油藏的表面活性剂驱文献则较为罕见, 表面活性剂参数对异常低压油藏采收率有多大影响、与常规油藏有何区别、开发中需注意哪些问题等都有待研究.

1 表面活性剂驱油机理

目前, 学者普遍认为表面活性剂驱提高采收率主要体现在以下几个方面<sup>[11,12]</sup>:

- (1)降低油水界面张力, 从而降低小孔隙的毛细管力减小, 使小孔隙内的原油得以动用, 增加了波及系数;
- (2)使孤立油滴聚并形成油带, 增大了驱油效率;
- (3)乳化作用, 将原油形成水包油乳状液, 改善流度比, 增大驱油效率;
- (4)改变岩石表面的润湿性, 使岩石表面由油湿向水湿转变, 降低岩石表面油膜厚度, 增大驱油效率;
- (5)改变原油流变性, 破坏原油大分子中的网状结构, 降低原油的极限剪切应力, 提高采收率.

以上因素是影响表面活性剂驱油效果的主要因素. 但是在相同的表面活性剂注入条件下、不同的储层条件下, 表面活性剂驱通常表现为不同的驱油效果. 因此有必要根据不同的储层条件, 分析影响表面活性剂驱效果的主控因素, 这将对表面活性

剂驱实施起到重要的指导作用. 本研究针对异常低压油藏, 分析了影响其开发的主控因素并进行了敏感性分析.

2 表面活性剂驱数值模拟

Z 油田位于鄂尔多斯盆地, 平均孔隙度 10%, 平均渗透率  $20 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ , 埋深 700~800 m, 原始地层压力 3.5 MPa, 压力系数不足 0.5, 是一个典型的异常低压低渗透油藏; 油藏目前已进入高含水阶段, 亟需采取提高采收率措施, 提高驱油效率, 改善开发效果.

根据 Z 油田的地质参数建立了机理模型进行表面活性剂驱油数值模拟研究, 并选取了正常压力(压力系数为 1.02)油藏进行表面活性剂参数影响因素的对比. 油藏数值模拟研究中, 生产井以定井底流压方式生产, 注水井均以定注入量注入, 模拟时间为 20 年, 油藏模型示意图如图 1 所示.

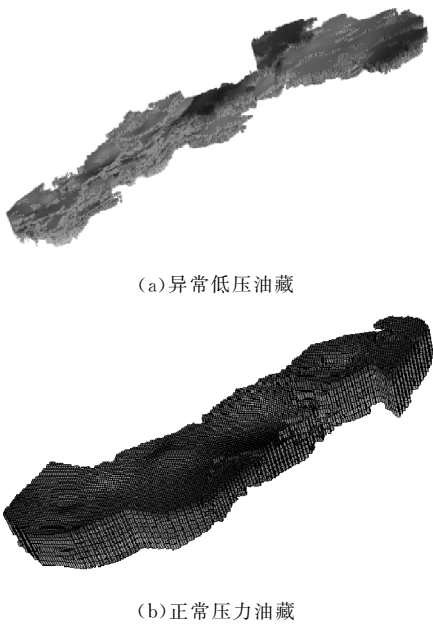


图 1 油藏模型示意图

2.1 吸附量

表面活性剂在岩石表面不可避免的发生吸附, 这可能会对表面活性剂驱油效果发生影响. 为对比吸附量对表面活性剂驱采收率影响, 设计了 7 组表面活性剂驱实验和 1 组水驱对比实验. 实验模拟结果如图 2 所示.

结果表明, 无论油藏是正常压力系统或是异常低压, 只有在吸附量降低到某一值时, 表面活性剂驱的采收率才会有较大提高, 并且在吸附量降到一定值后, 采收率随吸附量变化极小. 这是由于表面活性剂最先消耗在注水井的近井地带, 而这一区域

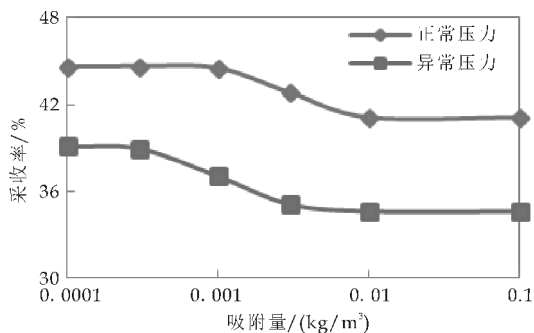


图 2 吸附量与采收率关系图

的水驱 PV 数较大,正是驱替效果最好的区域,只有当注入的表面活性剂波及到离注水井较远区域时,表面活性剂的作用才能发挥出来,采收率变化才明显。

## 2.2 注入浓度

对比表面活性剂注入浓度对采收率的影响时,设计 5 组表面活性剂驱实验和 1 组水驱对比实验,实验模拟结果如图 3 所示。

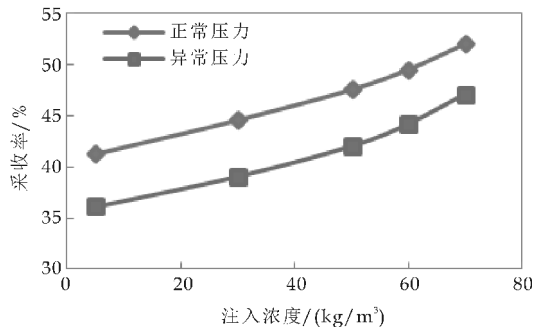


图 3 注入浓度与采收率关系图

结果表明,异常低压油藏和正常压力油藏一样,表面活性剂的注入浓度越大,采收率越高。因为注入浓度越大,在吸附量一定的情况下,表面活性剂能波及到的区域越大,总体的驱油效率越高,不过应当注意的是,浓度越大,表面活性剂溶液密度越大,所需的注入压力越大,因此,最佳注入浓度需要结合油藏实际进行选择。

## 2.3 油水界面张力

对比油水界面张力对采收率的影响时,设计 7 组表面活性剂驱实验和 1 组水驱对比实验,实验模拟结果如图 4 所示。

结果表明,异常低压油藏与正常压力油藏的采收率随界面张力的变化趋势不一致。油藏为正常压力系统时,油水界面张力降到一定数量级时,采收率明显升高;在异常低压条件下,降低界面张力对采收率影响不明显,即使界面张力很低,采收率增幅却不明显。这是因为对于正常压力油藏,油水界

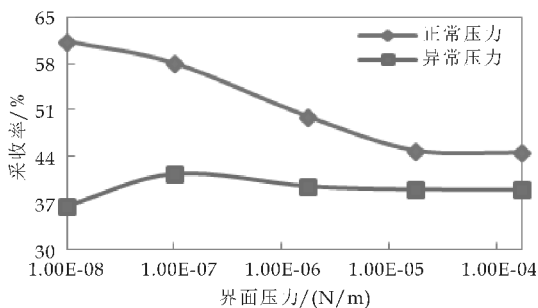


图 4 界面张力与采收率关系图

面张力下降,毛管数增大,残余油饱和度降低,驱油效率增加,采收率会明显增加;但在异常低压油藏,生产压差一般很低,在很低的生产压差条件下,毛管数对采收率的提高幅度有限。

## 2.4 粘度

对比表面活性剂溶液粘度对采收率的影响时,设计 6 组表面活性剂驱实验和 1 组水驱对比实验,实验模拟结果如图 5 所示。

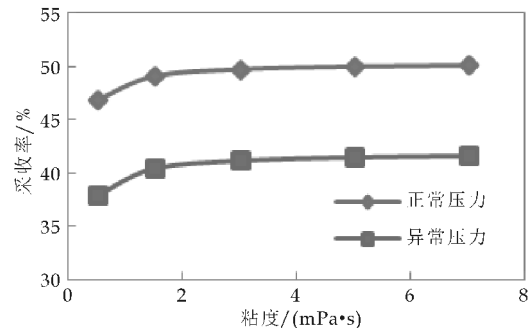


图 5 粘度与采收率关系图

结果表明,表面活性剂溶液粘度越大,采收率越高。增大表面活性剂溶液的粘度,有助于抑制粘性指数的影响,提高驱油效率;当表面活性剂粘度大于原油粘度后,驱替前缘趋于稳定,此时继续增大粘度对采收率的影响十分有限,并且表面活性剂粘度的增大将增大渗流阻力,注入压力稍有上升。

## 2.5 毛管数

对比毛管数对采收率的影响时,设计 6 组表面活性剂驱实验,实验模拟结果图 6 所示。

结果与界面张力对采收率的影响类似,油藏为正常压力系统时,临界毛管数  $N$  值与采收率之间几乎呈三段直线关系。当表面活性剂无法改变残余油饱和度或是能实现对原油完全驱替时, $N$  值对采收率几乎无影响;而当表面活性剂能部分改变残余油饱和度时,采收率随着  $N$  值的降低线性增加。油藏为异常低压时,采收率随临界毛管数  $N$  变化幅度不大,存在一个峰值。

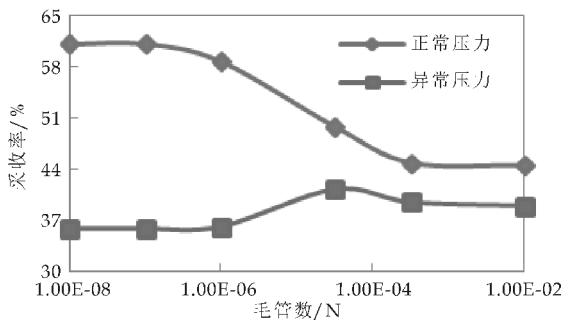
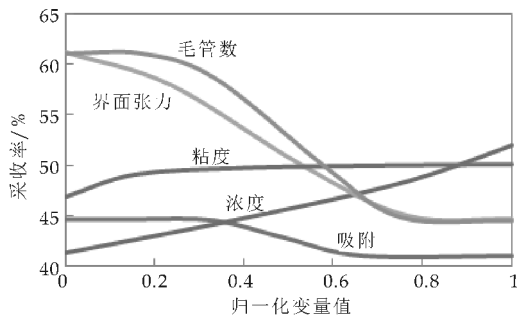


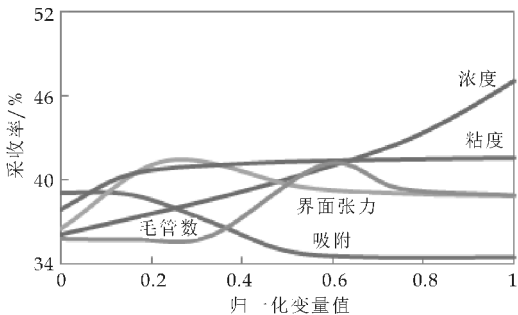
图 6 毛管数与采收率关系图

3 敏感性分析

从上述模拟结果可以看出,表面活性剂的属性(界面张力、吸附量、粘度、浓度)以及地层属性(毛管数)对表面活性剂驱采收率有着不同程度的影响.将各影响因素的影响规律归一化,并将其与采收率的关系绘于图 7 所示.



(a)常压油藏



(b)异常低压油藏

图 7 敏感性因素分析图

由图 7 可以看出,在该实验条件下,油藏属于正常压力系统时,毛管数对表面活性剂驱采收率影响最大,其次是注入浓度,粘度以及吸附量;但油藏属于异常低压时,注入浓度的改变对采收率的作用更显著,其次是临界毛管数 N 值、界面张力、粘度及吸附量.

4 结论

(1)表面活性剂驱的各个影响因素对采收率有

着不同程度的影响,且在不同类型油藏中影响程度也有所区别.正常压力油藏的表面活性剂驱参数敏感程度由高到低依次为:毛管数、油水界面张力、注入浓度、粘度、吸附量;而在异常低压油藏则依次为注入浓度、毛管数、油水界面张力、粘度、吸附量.

(2)对于异常低压油藏,提升地层压力,保证一定的生产压差比降低界面张力、改变残余油饱和度更重要,出现注入压力快速下降时应增大注入量,维持足够的生产压差,确保驱替系统的有效性.

(3)准确测定毛管数与残余油饱和度的关系曲线非常重要,不论油藏是何种类型,残余油饱和度的降低能提高微观驱油效率,使采收率增加;考虑到表面活性剂的成本,若无法降低残余油饱和度时,不建议采用表面活性剂驱油.

参考文献

[1] 岳湘安,王尤富,王克亮.提高石油采收率基础[M].北京:石油工业出版社,2007.

[2] 惠晓霞.表面活性剂驱油[J].油田化学,1984(1):32-38.

[3] 张 朔,蒋官澄,郭海涛.表面活性剂降压增注机理及其在镇北油田的应用[J].特种油气藏,2013,20(2):111-114.

[4] 郭东红,李 森,袁建国.表面活性剂驱的驱油机理与应用[J].精细石油化工进展,2002,3(7):35-41.

[5] 陈 刚,宋莹盼,唐德尧,等.表面活性剂驱油性能评价及其在低渗透油田的应用[J].油田化学,2014,31(3):410-413.

[6] 李淑霞,姜汉桥,叶慧民.真 12 块表面活性剂驱数值模拟研究[J].石油大学学报(自然科学版),2003,27(5):44-46.

[7] 周亚洲,殷代印,张承丽.降低启动压力的表面活性剂体系在朝阳沟油田的应用[J].油田化学,2013,30(4):565-569.

[8] 张凤莲.低渗透油藏表面活性剂油数值模拟[J].大庆石油学院学报,2007,31(1):31-34.

[9] 郭 健,赖小娟,张 力,等.提高低渗透油藏采收率的技术分析-以西峰油田为例[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2012,30(6):66-70

[10] 陈晓明,廖新维,赵晓亮,等.黑 59 区块回注气驱 CO<sub>2</sub> 浓度优选[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(2):103-107.

[11] 王 欢,廖新维,赵晓亮,等.新疆油田 CO<sub>2</sub> 驱提高原油采收率与地质埋存潜力评价[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(2):74-79.

[12] 王 锐,吕成远,伦增琨,等.低渗透油藏 CO<sub>2</sub> 驱替过程中的混相特征实验研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2015,33(3):105-110.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0120-05

# 超低渗油藏 CO<sub>2</sub> 水气交替驱实验研究

周星泽, 廖新维, 赵晓亮, 高 建, 罗 彪

(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:**鄂尔多斯盆地超低渗、特低渗储量丰富,水驱开发产量递减快,中后期含水率高,效果不理想.CO<sub>2</sub> 驱是提高采收率的主要技术之一,但该技术在我国运用存在多方面的问题.水气交替作为结合气驱和水驱优势的方法,具有较高的适用性.开展物理实验模拟鄂尔多斯盆地安塞油田超低渗 A 区水气交替驱油效果,分析注入压力、注入速度、段塞大小、气水段塞比值对驱油效率的影响.结果表明保持较高压力、中等注入速度、段塞 0.2 PV、气水比 1:1 循环注入,驱油效率高,CO<sub>2</sub> 注入量少.研究结果对超低渗油藏实施 CO<sub>2</sub> 水气交替工艺技术以及增加 CO<sub>2</sub> 驱在我国的适用性有参考价值.

**关键词:**CO<sub>2</sub> 驱;水气交替;注采参数;提高采收率;超低渗

**中图分类号:**TE341

**文献标志码:**A

## Laboratory investigation of miscible CO<sub>2</sub> WAG process in extra-low permeability reservoir

ZHOU Xing-ze, LIAO Xin-wei, ZHAO Xiao-liang, GAO Jian, LUO Biao

(MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

**Abstract:** Ordos basin has billion tons of extra-low permeability oil resources. Using conventional water flooding caused the rapid decline in output, high moisture content, which is difficult to enhance oil recovery. CO<sub>2</sub> flooding has become the main technology of enhanced oil recovery in the United States, but the technology has a variety of problems in Chinese oil field. Water-alternating-gas process as a way of combining advantages of gas flooding and water flooding has higher applicability. Analyze the different parameters' influence on recovery efficiency. By changing the injection pressure, injection rate, slug size, gas, water slug ratio to study the changing rule of the oil displacement efficiency, pressure and influx. The results of the study of extra-low permeability reservoirs CO<sub>2</sub> WAG technology increase the applicability of the CO<sub>2</sub> flooding in our country and have a reference value of implementation of the technology.

**Key words:** CO<sub>2</sub> flooding; water-gas alternating flooding; flooding parameters; enhanced oil recovery; extra-low permeability

\* 收稿日期:2016-08-17

**基金项目:**国家 973 科技计划项目(2011CB707302);国家自然科学基金项目(U1262101);国家重点基础发展研究计划项目(2015CB250905)

**作者简介:**周星泽(1991—),男,河北南宫人,在读硕士研究生,研究方向:油气田开发工程



0 引言

鄂尔多斯盆地低渗透油藏储量丰富,以水驱作为主要开发方式,存在注不进,见水快,采收率低的现象<sup>[1]</sup>.以鄂尔多斯盆地安塞油田 A 区低渗储层为例,通过岩心分析统计,其平均有效孔隙度为 12.48%,平均气测渗透率为 1.98 mD,其中部分区块达到超低渗级别,地层压力 9.85 MPa,地层温度 49.8 ℃.A 区油层目前无水期驱油效率 23.34%,含水 95%驱油效率 39.71%,含水 98%驱油效率 45.32%.目前含水率较高,采油速度低,需要实施提采措施.CO<sub>2</sub> 驱作为一种提高采收率技术在美国得到广泛应用<sup>[2,3]</sup>.同时 CO<sub>2</sub> 驱油后进行地质埋存被认为是减少温室气体的有效手段<sup>[4-6]</sup>.CO<sub>2</sub> 驱油与埋存是一套双赢的技术.我国在大庆油田、江苏油田、胜利油田、延长油田,都开展了矿场试验,但是由于我国 CO<sub>2</sub> 资源匮乏,矿场试验气窜严重等问题,CO<sub>2</sub> 驱替技术应用没有得到广泛应用<sup>[7-9]</sup>.

提高 CO<sub>2</sub> 驱技术在我国实用性,是该项技术在我国发展的前提.目前,限制我国 CO<sub>2</sub> 驱技术的主要问题有:CO<sub>2</sub> 资源少;混相压力较高;储层非均质性强;气窜严重;管线设备腐蚀等<sup>[10]</sup>.水气交替驱作为一种水驱和气驱交替进行的 CO<sub>2</sub> 驱方式,将 CO<sub>2</sub> 驱降低原油粘度、减小界面张力、减弱粘性指进、增加弹性能的优势与水驱地层能量上升快的特点结合,使水气交替的适用性大大增强<sup>[11-14]</sup>,可以一定程度弥补 CO<sub>2</sub> 供应不足、成本高、容易气窜的问题.

CO<sub>2</sub> 水气交替驱开发效果与注采参数关系密切,本文以实际油田样本为例,通过室内实验研究注入压力、注入速度、段塞大小、气水段塞比,对驱油效率的影响进行分析,并优化注采参数,以获得最佳开发效果,这项研究对矿场实际开发具有指导作用<sup>[15]</sup>.

1 实验部分

1.1 实验样品

实验用油为该油田 A 区 A61-21 井脱气原油,脱气油密度为 0.837 1 g/cm<sup>3</sup>,粘度为 6.43 mPa·s,实验前根据生产气油比,用标准气配制饱和原油.实验用水为 A 区 A61-21 井产出水,地层水总矿化度为 81.91 g/L,pH 值为 5.8,水型以 CaCl<sub>2</sub>

型为主.CO<sub>2</sub> 气体纯度为 99.95%.

短岩心存在严重的出口末端效应<sup>[16]</sup>,超低渗条件下,微观非均质性导致的指进现象严重,实验效果误差较大.超低渗长岩心驱替压差过大,实验过程难以进行<sup>[17]</sup>.因此,本实验从目标地层岩心中筛选渗透率接近的短岩心拼接起来以完善实验效果,两组岩心数据如表 1 和表 2 所示.

表 1 第一组岩心数据

第一组 岩心 编 号	长度 /mm	直径 /mm	孔隙 体积 /mL	饱和水 体积 /mL	气测 渗透率 /mD	干重 /g
10	47.18	25.24	3.565	3.491	1.214	52.822
11	76.44	25.20	4.268	4.140	2.200	88.728
12	73.34	25.24	4.130	4.110	2.261	85.351
13	72.28	25.22	3.934	3.932	1.582	84.395

表 2 第二组岩心数据

第二组 岩心 编 号	长度 /mm	直径 /mm	孔隙 体积 /mL	饱和水 体积 /mL	气测 渗透率 /mD	干重 /g
39	70.90	25.22	3.629	3.534	1.582	83.317
40	72.68	25.20	4.112	4.048	1.513	84.560
16	68.64	25.20	3.928	3.885	0.878	80.066
28	73.54	25.24	4.387	3.828	0.960	85.269

岩心在饱和地层流体时,先将储样装置中抽真空,真空度达到-0.1 MPa 后,连接地层水储存样品容器进行自吸水饱和,再用地层油样品进行小流量(0.03 mL/min)驱替饱和,计量出口端的产水量(扣除管线残留),即为饱和油体积.饱和后的岩心要进行老化处理,尽量模拟地层条件下润湿性.

1.2 实验设备

实验装置主要由驱替系统、岩心夹持器、储样容器、回压系统和计量装置组成<sup>[18]</sup>.超低渗岩心驱替实验,对泵和夹持器的要求较高.本实验采用 ISCO-DX100 高压柱塞泵可以提供精准、可预设的流速和压力控制,不存在脉冲或流动异常等情况.岩心夹持器套筒和储样密封圈一律使用耐 CO<sub>2</sub> 腐蚀橡胶.

1.3 实验步骤

1.3.1 水驱/气驱

水驱和连续气驱实验作为基本对照组.恒温箱 50 ℃,水驱/气驱实验出口压力设定为 10 MPa,驱替速度 0.03 mL/min,直到驱替出口出油量为 0 (水驱最终注入 1.5 倍孔隙体积地层水,气驱最终注入 2.5 倍孔隙体积纯 CO<sub>2</sub> 气体).

1.3.2 水气交替

将水气交替实验分为:注入压力、注入速度、循环段塞大小和气水段塞比四组,进行对比实验,研究

不同参数对驱替效果的影响<sup>[19]</sup>,水气交替实验参数如表 3 所示.实验编号 1-4 组为压力实验组;编号 1、5、6 为注入速度实验组;编号 1、7、8 为循环段塞大小实验组;编号 1、9、10 为气水段塞比实验组.

超低渗岩心实验由于孔隙度小、渗透率低,实验结果的准确测量对结果的精确性影响很大.因此在本次实验过程中,考虑到了管线中的残留问题.通过测定驱替装置中管线的体积,在计算驱油效率过程中扣除管线的体积,可增加结果的精确性.

表 3 水气交替实验参数

实验 编号	出口压力 /MPa	流速 /(mL/min)	段塞大小 /PV	气水 段塞比	温度 /℃
1	10	0.03	0.2	1:1	50
2	12	0.03	0.2	1:1	50
3	14	0.03	0.2	1:1	50
4	16	0.03	0.2	1:1	50
5	10	0.05	0.2	1:1	50
6	10	0.07	0.2	1:1	50
7	10	0.03	0.1	1:1	50
8	10	0.03	0.4	1:1	50
9	10	0.03	0.1	1:2	50
10	10	0.03	0.1	2:1	50

2 结果与讨论

2.1 水驱

岩心渗透率较低,在水驱过程当中,压力上升快,平均压差 14 MPa,注入能力弱,有效渗透率 0.019 5 mD,驱替 0.59 PV 后见水,无水采收率为 10.70%,驱替 0.9 PV 以后,含水率 100%,最终驱油效率为 22.62%,如图 1 所示.这种难注入、见水快、驱油效率低的现象是超低渗透油藏水驱的典型特征.

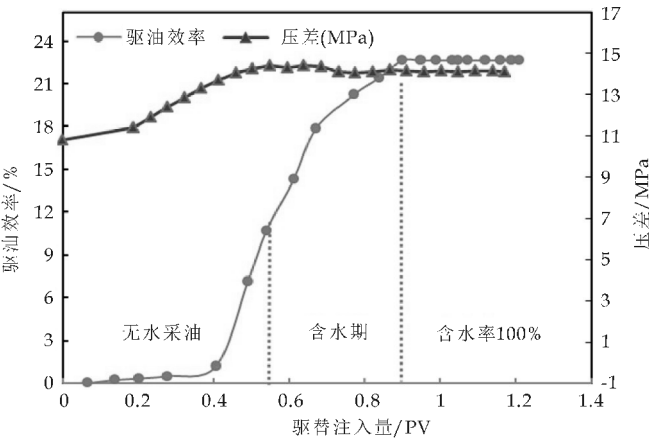


图 1 水驱驱油效率和压差与注入量关系图

2.2 气驱

通过细管实验测量该区块原油最小混相压力为 16.3 MPa,本次实验出口回压 10 MPa,为非混

相驱替.CO<sub>2</sub> 在原油中溶解,0.6 PV 前压力上升较慢,之后保持在平均压差 4.3 MPa,CO<sub>2</sub> 注入能力强,有效渗透率 0.067 7 mD,驱替 1.5 PV 后进入快速出油阶段,驱替 2.2 PV 后气窜,最终驱油效率为 53.25%,如图 2 所示.与水驱结果对比,CO<sub>2</sub> 连续气驱注入能力明显增强,驱油效率提高 30.63%,但是根据我国的矿场实践结果,气窜是影响采收率的重要因素,因此需要调整 CO<sub>2</sub> 方式,优化注采参数.

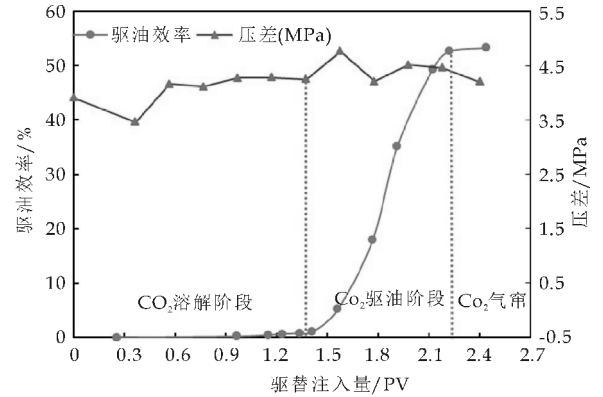


图 2 气驱驱油效率和压差与注入量关系图

2.3 水气交替

2.3.1 压力实验组

通过调整出口回压控制压力变化,实验结果见表 4.出口回压的变化主要影响 CO<sub>2</sub> 在原油中的溶解量,压力升高,CO<sub>2</sub> 在原油中的溶解度增加,原油流动性变好,甚至达到混相状态,使平均压差降低,注入能力变强,气驱驱油效率增加(如图 3 所示),同时达到最终驱油效率 CO<sub>2</sub> 总注入量增加(如图 4 所示).

表 4 压力实验组实验结果

实验 编号	岩心	出口 压力 /MPa	饱和 原油 /mL	平均 压差 /MPa	有效注入 量/PV	出油量 /mL	驱油 效率 /%
1	第一组	10	6.2	6.8	1.53	3.64	58.71
2	第二组	12	7.2	5.7	1.79	4.47	62.08
3	第一组	14	6.3	5.0	2.17	4.19	66.51
4	第二组	16	6.0	4.1	2.97	4.50	75.00

2.3.2 注入速度实验组

调整驱替泵流量控制注入速度,实验结果见表 5.增加注入速度,提高了注入端压力,对驱油效率影响不明显,如图 5 所示.但注入速度过快会减少 CO<sub>2</sub> 与原油接触时间,增加水驱前缘突进速度,使波及效率变小,水窜气窜更严重.注入速度增加,压力上升快,平均压差增大,达到最终驱油效率总 CO<sub>2</sub> 注入量增加,如图 6 所示.

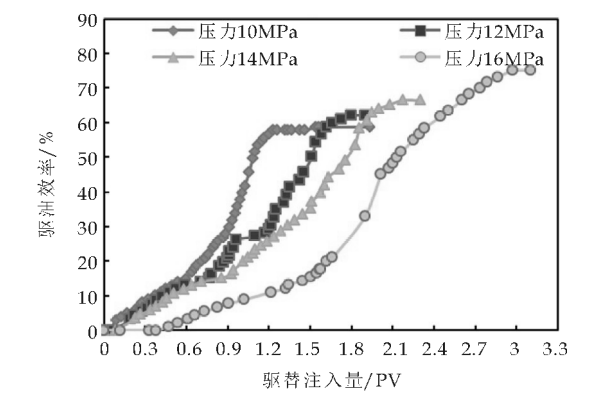


图 3 不同出口压力下驱油效率与注入量关系图

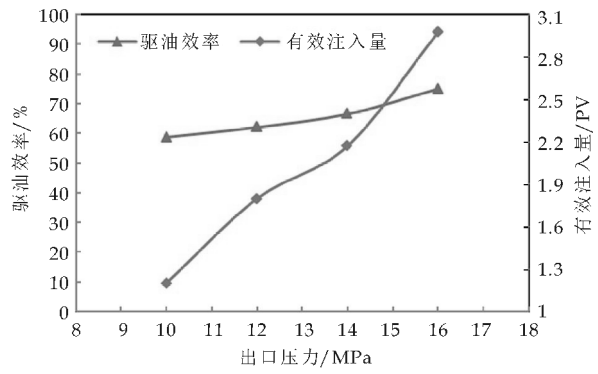


图 4 驱油效率和有效注入量与压力的关系

表 5 注入速度实验组实验结果

实验编号	岩心	驱替速度/(mL/min)	饱和原油/mL	压差/MPa	有效注入量/PV	出油量/mL	驱油效率/%
1	第一组	0.03	6.2	6.8	1.53	3.64	58.71
5	第二组	0.05	6.5	8.5	2.58	3.86	59.38
6	第一组	0.07	7.4	11.5	3.94	4.60	62.16

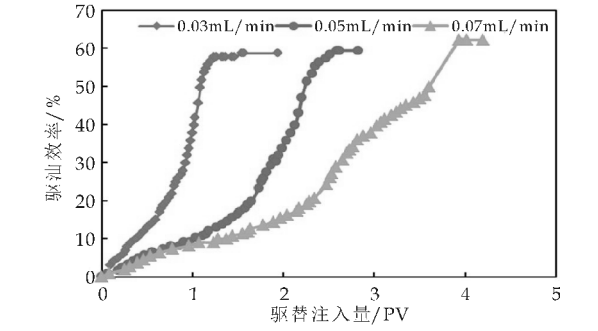


图 5 不同注入速度下驱油效率与注入量关系图

2.3.3 段塞大小实验组

根据循环注入段塞大小计算相应的驱替时间进行实验. 改变段塞大小, 即就是调整水驱和气驱时间, 实验结果见表 6. 增大段塞, 增加驱替介质与原油之间的作用效果, 能够增强 CO<sub>2</sub> 驱降低原油粘度、降低界面张力、增加原油体积、增强水驱提升地层压力的作用. 但段塞过大, 易造成窜流, 尤其在

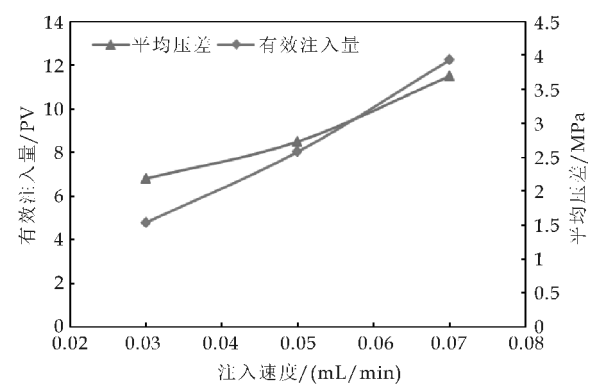


图 6 不同注入速度下压差与注入量关系图

非均质性强的储层, 会减小波及系数. 段塞过小, 气驱段塞时 CO<sub>2</sub> 与原油接触量少, 溶解量小, 气驱效果不充分; 水驱时注水时间短, 压力上升慢, 采油速度低. 实验结果表明, 循环段塞大小为 0.2 PV 时, 效果最好, 总注入量少, 驱油效率高, 如图 7 所示.

表 6 段塞大小实验组实验结果

实验编号	岩心	段塞大小/PV	饱和原油/mL	压差/MPa	有效注入量/PV	出油量/mL	驱油效率/%
1	第一组	0.2	6.2	6.8	1.53	3.64	58.71
7	第二组	0.1	6.4	13.7	2.66	1.88	29.38
8	第一组	0.4	7.1	8.5	2.00	4.56	64.23

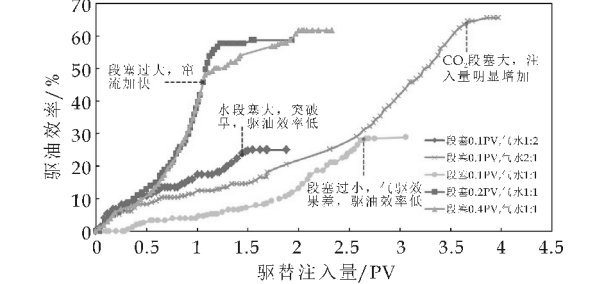


图 7 不同段塞大小、段塞比条件驱油效率与注入量关系图

2.3.4 段塞比实验组

根据段塞比计算相应的水气段塞大小进行实验. 改变段塞比, 即就是调整水驱和气驱相对作用强弱. 实验结果见表 7. 增大气水比, 增强气驱作用, 驱油效率增加, 但总注入量增大, 容易气窜. 减小气水比, 压力上升快, 初期出油量大, 气体总注入量小, 但最终驱油效率低. 实验结果表明, 气水段塞等比例驱替效果最好, 能够保证较高的驱油效率, 同时能够减少总注入量, 缩短驱替周期.

表 7 段塞比实验组实验结果

实验编号	岩心	气水段塞比	饱和原油/mL	压差/MPa	有效注入量/PV	出油量/mL	驱油效率/%
1	第一组	1 : 1	6.2	6.8	1.53	3.64	58.71
9	第二组	1 : 2	6.8	9.0	1.55	1.70	25.00
10	第一组	2 : 1	6.1	10.5	3.86	4.00	65.57

实验结果表明,安塞油田 A 区水气交替 CO<sub>2</sub> 驱比水驱,连续气驱具有更高的驱油效率,CO<sub>2</sub> 水气交替驱对超低渗油藏具有更好的适用性.通过注采参数优化实验发现,提高地层压力(达到混相最佳),采用适中注气速度,段塞大小为 0.2 PV,气水比为 1:1,能够保证较高驱油效率,减少 CO<sub>2</sub> 注入量,降低成本.

3 结论

(1)安塞油田 A 区超低渗油藏 CO<sub>2</sub> 驱和水气交替驱最终驱油效率较高,水驱驱油效率低.水气交替驱在较高压力、合理注入速度、循环注入段塞 0.2 PV、气水比为 1:1 的条件下,更优于 CO<sub>2</sub> 驱,能够减缓气窜,缩短生产周期,减少 CO<sub>2</sub> 用量,降低开发成本.

(2)水气交替驱随着注入压力升高,注入能力增强,气驱效果好(甚至达到混相),驱油效率提高.在地层条件和经济效益允许的范围内,提高地层压力,能达到混相最优.

(3)水气交替驱,驱替速度过大,会导致驱替介质窜流严重,波及效率降低,注入压差大.需要根据油藏条件选择合适的注入速度.

参考文献

[1] 王道富,付金华,雷启鸿,等.鄂尔多斯盆地低渗透油气田勘探开发技术与展望[J]. 岩性油气藏,2007,19(3):126-130.

[2] Koottungal L. 2014 worldwide EOR survey[J]. Oil & Gas Journal,2014,112(5):100-105.

[3] 江怀友,沈平平,陈立滇,等.北美石油工业二氧化碳提高采收率现状研究[J]. 中国能源,2007,29(7):30-34.

[4] 秦积舜,韩海水,刘晓蕾.美国 CO<sub>2</sub> 驱油技术应用及启示[J]. 石油勘探与开发,2015,42(2):209-216.

[5] 江怀友,沈平平,钟太贤,等.二氧化碳埋存与提高采收率的关系[J]. 油气地质与采收率,2008,15(6):52-55.

[6] 江怀友,沈平平,罗金玲,等.世界二氧化碳埋存技术现状与展望[J]. 中国能源,2010,32(6):28-32.

[7] 韩培慧,姜言里,张景存.大庆油田二氧化碳驱油最小混相压力预测[J]. 油田化学,1989,6(4):309-316.

[8] 李向良,郭平,李焕臣,等.大芦湖油田樊 124 块地层油与二氧化碳最小混相压力的确定[J]. 油气地质与采收率,2002,9(6):62-63.

[9] 刘仁静,刘慧卿,李秀生,等.延长油田特低渗透浅层油藏注 CO<sub>2</sub> 提高采收率技术研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2010,25(4):62-65.

[10] 马涛,汤达楨,蒋平,等.注 CO<sub>2</sub> 提高采收率技术现状[J]. 油田化学,2007,24(4):379-383.

[11] 沈平平,陈兴隆,秦积舜.CO<sub>2</sub> 驱替实验压力变化特性[J]. 石油勘探与开发,2010,37(2):211-215.

[12] 赵继勇,樊建明,何永宏,等.超低渗-致密油藏水平井开发注采参数优化实践——以鄂尔多斯盆地长庆油田为例[J]. 石油勘探与开发,2015,42(1):68-75.

[13] 白素,宋考平,杨二龙,等.CO<sub>2</sub> 驱水气交替注入参数正交试验设计模拟[J]. 特种油气藏,2011,18(1):105-108.

[14] 秦积舜,张可,陈兴隆.高含水后 CO<sub>2</sub> 驱油机理的探讨[J]. 石油学报,2010,31(5):797-800.

[15] 薛颖,石立华,喻高明,等.J 油田水气交替驱开发效果评价[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2015,30(2):54-59.

[16] 杨胜来,魏俊之.油层物理学[M]. 北京:石油工业出版社,2004.

[17] 黄磊,贾英,全一平,等.CO<sub>2</sub> 驱替沥青质原油长岩芯实验及数值模拟[J]. 西南石油大学学报(自然科学版),2012,34(4):135-140.

[18] 杜朝锋,武平仓,邵创国,等.长庆油田特低渗透油藏二氧化碳驱提高采收率室内评价[J]. 油气地质与采收率,2010,17(4):63-64.

[19] 冯庆贤,唐国庆,陈智宇,等.水/气交替驱微观实验研究[J]. 油气采收率技术,1995,2(4):6-13.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0125-05

# 夹竹桃内生真菌 R22 的次生代谢产物研究

马养民, 乔珂, 李梦云, 郭林新, 范超

(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:**为探究夹竹桃内生真菌 R22 次生代谢产物的结构和活性,采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、重结晶等方法对该菌株的发酵产物进行分离、纯化,并结合所得化合物的理化性质和波谱数据鉴定其结构.通过二倍稀释法对其次生代谢产物进行抑菌活性测试.最终从其发酵产物中分离得到六个化合物.经鉴定分别为丁二酸(1)、十六烷酸  $\alpha$ -单甘油酯(2)、3-甲基-4-喹唑啉酮(3),cyclophenol(4)、尿囊素(5)、腺苷(6).其中化合物 3 为首次从自然界中分离得到,化合物 5 对植物病原真菌具有一定的抑菌活性.

**关键词:**夹竹桃; 内生真菌; 青霉属; 次生代谢产物; 抑菌活性

**中图分类号:**O629      **文献标志码:**A

## Studies of secondary metabolites from an endophytic fungi R22 of *Nerium indicum*

MA Yang-min, QIAO Ke, LI Meng-yun, GUO Lin-xin, FAN Chao

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

**Abstract:**To explore the structure and activity of secondary metabolites of endophytic fungus from R22 strain in *Nerium indicum*, the secondary metabolites from R22 were isolated by silica gel column, Sephadex LH-20 column chromatography, recrystallization, and so on. Their structures were determined by their physicochemical properties and spectrum data. And an MIC method was used in antibacterial activity test. Six compounds from fermentation of R22 were identified as succinic acid (1), daturic acid-2,3-dihydroxypropylester (2), 3-methylquinazolin-4(3H)-one (3), cyclophenol(4), allantoin(5), adenosine(6). Compound 3 was isolated from the natural world for the first time. Compound 5 revealed some antimicrobial activity against the phytopathogenic fungi.

**Key words:***Nerium indicum*; endophytic fungus; *Penicillium*; secondary metabolites; antimicrobial activities

\* 收稿日期:2016-09-23  
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:马养民(1963—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:天然产物化学

## 0 引言

植物内生真菌的次生代谢产物具有抗菌<sup>[1]</sup>、抗炎<sup>[2]</sup>、抗氧化<sup>[3]</sup>、抗肿瘤<sup>[4,5]</sup>等生物活性,为新药研发提供了强大的物质基础<sup>[6,7]</sup>. 由于药用植物内生真菌次生代谢产物更具独特性<sup>[8]</sup>,因而近年来药用植物内生真菌代谢产物的研究越来越受到人们的重视<sup>[9]</sup>. 夹竹桃(*Nerium indicum*)为我国民间常用中药,具有强心利尿、抗麻风、杀虫、祛痰定喘、镇痛的药理功能<sup>[10]</sup>. 目前,国内外对夹竹桃活性成分研究报道多集中于其植物方面<sup>[11,12]</sup>,而对其内生真菌次生代谢产物的研究报道较少. 本课题以从夹竹桃根部分离得到的一株内生真菌(编号为 R22)为研究对象,对其进行固态发酵,从其发酵产物中分离得到 6 个化合物,并对所得化合物进行了抑菌活性测试,以期为进一步开发和利用夹竹桃内生真菌奠定理论基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 菌株

从秦岭地区的夹竹桃根部分离得到内生真菌 R22,在 4℃下用 PDA 培养基保存于实验室. 活性测试菌株:革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌、乳酸链球菌),革兰氏阴性菌(大肠杆菌、绿脓杆菌),植物病原真菌(苹果腐烂病菌、油菜菌核病菌、小麦赤霉病菌、番茄灰霉病菌、烟草赤星病菌、白菜黑斑病菌、玉米大斑病菌、葡萄炭疽病菌、辣椒疫霉病菌、芍药炭疽病菌). 以上测试菌均保存于实验室.

### 1.2 仪器、培养基与试剂

(1)仪器:RE52CS-1 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;Bruker avance III-400 MHz 型核磁共振仪,德国布鲁克公司;柱色谱硅胶 200~300 目,青岛海洋化工厂分厂;薄层色谱硅胶 G,青岛海浪硅胶干燥剂厂;柱色谱凝胶 Sephadex LH-20,青岛海浪硅胶干燥剂厂.

(2)培养基与试剂:察氏培养基(葡萄糖 30 g/L,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  1.0 g/L,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5 g/L,  $\text{NaNO}_3$  3.0 g/L,  $\text{KCl}$  0.5 g/L,  $\text{FeSO}_4$  0.01 g/L),牛肉膏蛋白胨液体培养基(牛肉膏 5 g,蛋白胨 10 g,  $\text{NaCl}$  5 g,  $\text{H}_2\text{O}$  1 000 mL, pH 7.0),马铃薯葡萄糖(PDA)培养基(20% 马铃薯浸汁 1 000 mL,葡萄糖 20 g,琼脂 20 g,自然 pH),所用试剂均为国产分析纯.

### 1.3 菌种鉴定

(1)形态学鉴定:将菌株 R22 接种于 PDA 平

板上,于 28℃下培养 5 d,至孢子成熟,观察记录菌落、菌丝生长状态.

(2)分子生物学鉴定:将菌株 R22 接种于 PDA 斜面培养基,在 28℃下培养 5 d 至孢子成熟,利用 CTAB 法提取菌丝体基因组 DNA 做为模板,通过引物 ITS1 和 ITS4 扩增目标菌株的 18S rDNA 的 ITS 区<sup>[13]</sup>. 将测序获得的 ITS 序列在 Genbank 数据库中进行 Blast 分析,采用软件 MEGA 5.0(邻接法 NJ)构建系统发育进化树,对菌株 R22 与数据库中登陆的近源菌株系统发育进化树关系进行分析.

### 1.4 发酵与代谢产物的分离

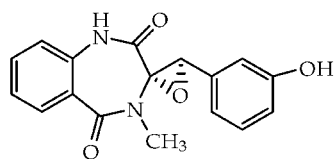
(1)内生真菌的发酵:菌株 R22 经过活化后,从斜面接种到装有 400 mL 察氏培养基的 1 000 mL 锥形瓶中,在 28℃、120 r/min 下振荡培养 5 d 制备成种子培养液. 将装好大米培养基(75 g 大米,90 mL 无糖察氏培养基)的发酵瓶于 120℃下灭菌 20 min,然后按照 10%的(2)接种量将种子培养液接种于上述大米培养基中,共计接种 420 瓶,在 28℃下静置培养 30 d.

(2)代谢产物的提取与分离:将阴干的发酵产物(15.9 kg)用乙酸乙酯和甲醇分别反复提取,提取液经减压蒸馏得到浸膏 2000 g. 采用硅胶柱色谱对粗浸膏进行分离,以石油醚、石油醚/乙酸乙酯=1:1、乙酸乙酯、乙酸乙酯/甲醇=1:1、甲醇为溶剂进行梯度洗脱,得到 5 个部分(Fr. A~E). Fr B (145 g)以石油醚/乙酸乙酯/甲醇为溶剂进行梯度洗脱,重结晶得到化合物 1(100 mg)、2(100 mg)、3 (120 mg)、4(2.5 g),Fr. D(1 260 g)以乙酸乙酯/甲醇为溶剂进行梯度洗脱并采用 Sephadex LH-20 柱色谱法分离得到化合物 5(100 mg)、6(200 mg). 所有化合物经过<sup>1</sup>H-NMR 和<sup>13</sup>C-NMR 分析确定其结构.

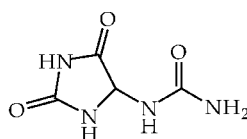
### 1.5 抑菌活性测试

细菌培养基为牛肉膏蛋白胨液体培养基,植物病原真菌培养基为 PDA(不加琼脂)培养基. 根据二倍稀释法<sup>[14]</sup>,将待测化合物溶解于 DMSO 溶剂中,配成质量浓度为 1 mg/mL 的样品溶液. 将培养基按照每孔 100  $\mu\text{L}$  的量依次加入到 96 孔板中,再向第 1 个孔中加入上述样品溶液 100  $\mu\text{L}$  混合均匀,从第 1 孔中吸取 100  $\mu\text{L}$  于第 2 孔中混合均匀,再从第 2 孔中吸取 100  $\mu\text{L}$  于第 3 孔中混合均匀,依此法连续稀释至第 10 孔,从第 10 孔中吸取 100  $\mu\text{L}$  弃去,第 11 孔和第 12 孔分别作为培养基和 DMSO 溶剂阴性对照. 第 1~10 孔中化合物的质

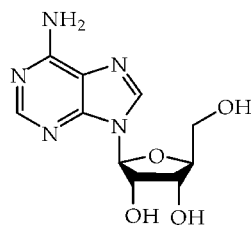




化合物 4



化合物 5



化合物 6

图 3 化合物 1~6 的化学结构

化合物 1: 无色针状结晶(甲醇), mp: 189 °C ~ 190 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 12.16 (2H, s, H-COOH), 2.42 (4H, s, 2-H, 3-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 173.56 (C-COOH), 28.72 (2-C, 3-C). 核磁数据与文献[15]一致, 确定化合物 1 为丁二酸。

化合物 2: 白色块状结晶(氯仿), mp: 68 °C ~ 69 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 4.21 (2H, m, 1-H), 3.96 (1H, m, 2-H), 3.71 (2H, m, 3-H), 2.37 (2H, t, 5-H), 1.27 (26H, m), 0.9 (3H, t, 20-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 173.90 (4-C), 69.76 (2-C), 64.66 (1-C), 62.82 (3-C), 33.67 (5-C), 22.21 ~ 33.67 (6 ~ 19-C), 13.64 (20-C). 核磁数据与文献[16]一致, 确定化合物 2 为十六烷酸  $\alpha$ -单甘油酯。

化合物 3: 白色固体(甲醇), mp: 104 °C ~ 105 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 8.43 (1H, s, 6-H), 8.19 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, 2-H), 7.79 (1H, d,  $J=6.7$  Hz, 9-H), 7.78-7.84 (1H, m, 8-H), 7.55 (1H, t,  $J=7.6$  Hz, 7-H), 3.65 (3H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 160.97 (4-C), 147.36 (5-C), 146.39 (2-C), 133.81 (9-C), 126.96 (10-C), 126.71 (8-C), 126.11 (7-C), 121.36 (6-C), 33.71 (3-CH<sub>3</sub>). 核磁数据与文献[17]一致, 确定化合物 3 为 3-甲基-4-喹啉酮。

化合物 4: 白色结晶(甲醇), mp: 215 °C ~ 217 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 10.84 (1H, s, 1-H), 9.46 (1H, s, 15-OH), 7.54 (1H, t,  $J=7.7$  Hz, 8-H), 7.15 (1H, d,  $J=7.8$  Hz, 9-H), 7.11 (1H, t,  $J=7.5$  Hz, 7-H), 7.02 (1H, m, 6-H), 6.98 (1H, t,  $J=7.8$  Hz, 17-H), 6.71-6.64 (1H, m, 16-H), 6.12 (1H, t,  $J=1.9$  Hz, 14-H), 6.00 (1H, d,  $J=7.6$  Hz, 18-H), 4.26 (1H, s, 10-H), 3.07 (3H, s, 4-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 165.92 (2-C),

165.3 (5-C), 156.83 (15-C), 135.03 (11-C), 132.3 (8-C), 132.28 (13-C), 130.47 (6-C), 128.86 (4'-C), 126.4 (12-C), 124.19 (7-C), 121.01 (9-C), 116.92 (18-C), 115.63 (15-C), 112.68 (14-C), 70.08 (3-C), 63.67 (10-C), 30.83 (4-CH<sub>3</sub>). 核磁数据与文献[18]一致, 确定化合物 4 为 cyclopentol。

化合物 5: 白色粉末(甲醇), mp: 226 °C ~ 228 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 10.56 (1H, s, 1-NH), 8.08 (1H, s, 3-NH), 6.91 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, 6-NH), 5.81 (2H, s, 8-NH<sub>2</sub>), 5.26 (1H, d,  $J=8.1$  Hz, 4-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 173.55 (5-C), 157.29 (7-C), 156.71 (2-C), 62.36 (4-C). 核磁数据与文献[19]一致, 确定化合物 5 为尿囊素。

化合物 6: 无色晶体(甲醇), mp: 234 °C ~ 236 °C.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 8.36 (1H, s, 8-H), 8.14 (1H, s, 2-H), 7.38 (2H, s, 6-NH<sub>2</sub>), 5.88 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, 1'-H), 5.48 (1H, d,  $J=6.0$  Hz, 4'-OH), 5.44 (1H, dd,  $J=6.0$  Hz, 4.5 Hz, 5'-OH), 5.21 (1H, t,  $J=4.2$  Hz, 3'-OH), 4.62 (1H, m, 2'-H), 4.13 (1H, m, 3'-H), 3.97 (1H, m, 4'-H), 3.55 ~ 3.67 (2H, m, 5'-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm): 156.12 (6-C), 152.33 (2-C), 148.98 (4-C), 139.88 (8-C), 119.31 (5-C), 87.83 (1'-C), 85.85 (4'-C), 73.35 (2'-C), 70.63 (3'-C), 61.63 (5'-C). 核磁数据与文献[20]一致, 确定化合物 6 为腺苷。

### 2.3 化合物抑菌活性

以 4 株细菌和 10 株植物病原真菌为测试菌, 对 6 个单体化合物进行抑菌活性测试, 测试结果如表 1 所示。测试结果与阳性对照相比显示化合物 5 对植物病原真菌具有一定的抑菌活性, 尤其对葡萄炭疽病菌、玉米大斑病菌、烟草赤星病菌、白菜黑斑病菌和油菜菌核病菌的最小抑菌浓度为 62.5  $\mu\text{g/mL}$ , 与阳性对照结果相当。



表 1 化合物 1~6 对各测试菌的最小抑菌浓度

化合物	MIC/( $\mu\text{g/mL}$ )													
	细菌							植物病原真菌						
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	125	125	125	125	125	250	250	62.5	125	250	250	250	250	125
2	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
3	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
4	125	250	250	125	125	125	62.5	125	125	125	125	125	125	125
5	250	250	250	250	125	62.5	62.5	62.5	62.5	62.5	250	250	250	250
6	125	125	250	125	125	125	125	250	125	125	250	125	125	250
硫酸链霉素	7.8	7.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
青霉素钠	—	—	7.8	7.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
多菌灵	—	—	—	—	62.5	31.2	31.2	31.2	31.2	62.5	31.2	62.5	62.5	62.5

注:A:大肠杆菌(*Escherichia coli*),B:绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*),C:金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*),D:乳酸链球菌(*Streptococcus lactis*),E:小麦赤霉病菌(*Fusarium graminearum*),F:葡萄炭疽病菌(*Colletotrichum gloeosporioides*),G:玉米大斑病菌(*Setosphaeria turcica*),H:烟草赤星病菌(*Alteranria longipes*),I:白菜黑斑病菌(*Alternaria brassicae*),J:油菜菌核病菌(*Solerotonids cle-rotiorum*),K:番茄灰霉病菌(*Botrytis cinerea*),L:辣椒疫霉病菌(*Phytop hthoracapsic*),M:苹果腐烂病菌(*Valsa mali*),N:芍药炭疽病菌(*Peony longipes*),“—”:未设置试验.

3 结 论

从夹竹桃内生真菌 R22 的发酵物中分离得到 6 个化合物,分别为丁二酸、十六烷酸  $\alpha$ -单甘油酯、3-甲基-4-唑唑啉酮、cyclopenol、尿囊素、腺苷,其中化合物 3 为首次从自然界中分离得到,表明内生真菌 R22 的代谢产物具有多样性. 抑菌测试结果表明尿囊素具有一定的抑菌作用.

source of novel biologically active secondary metabolites [J]. Mycological Research,2002,106(9):996-1 004.

[7] Rodriguez R J,White J F J,Arnold A E, et al. Fungal endophytes:Diversity and functional roles[J]. New Phytol,2009,182(2):314-326.

[8] 易晓华. 植物内生真菌次生代谢产物研究进展[J]. 中国农学通报,2009,25(21):255-260.

[9] 刘蕴哲,何 劲,张 杰,等. 植物内生真菌及其活性代谢产物研究进展[J]. 菌物研究,2005,3(4):30-36.

[10] 邢晓娟. 夹竹桃的药理作用与临床应用[J]. 现代医药卫生,2007,23(16):2 466.

[11] Vinayagam A,Sudha P N. Separation and identification of phenolic acid and flavonoids from *Nerium indicum* flowers. [J]. Indian Chem. Soc, 2015, 92 ( 7 ): 1 143-1 148.

[12] Derwich E,Benziane Z,Boukir A. Antibacterial activity and chemical composition of the essential oil from flowers of nerium oleander[J]. Ejeafche, Electron. J. Environ. ,Agric. Food Chem,2010,9(6):1 074-1 084.

[13] 曹永军,程 萍,喻国辉,等. 利用 ITS1 和 ITS4 通用引物扩增香蕉枯萎病菌核酸片段鉴定其生理小种[J]. 热带作物学报,2010,31(7):1 098-1 102.

[14] Bharate S B,Khan S I,Yunus N A M,et al. Antiprotozoal and antimicrobial activities of O-alkylated and formylated acylphloroglucinols[J]. Bioorg. Med. Chem,2007,15(1):87-96.

[15] Zhang J,Hou F,Lu M,et al. Rmacokinetics-pharmacology disconnection of herbal medicines and its potential solutions with cellular pharmacokinetic-pharmacodynamic strategy[J]. Curr. Drug Metab. ,2012,13(5):558-576.

[16] 刘劲松,王 刚,董 超,等. 花生茎叶化学成分研究[J]. 中成药,2008,30(3):419-421.

参考文献

[1] Luo J,Yan Z Y,Guo X H,et al. Isolation,identification and the antibacterial activity of endophytic fungi in euphorbia nematocypha hand [J]. Mazz. Huaxi Yaoxue Zazhi,2007,22(4):380-382.

[2] Weber D,Sterner O,Anke T,et al. Phomol,a new antiinflammatory metabolite from an endophyte of the medicinal plant Erythrina crista-galli[J]. Antibiot,2004,57(9):559-563.

[3] Strobel G,Ford E,Worapong J,et al. Isopestacin,an isobenzofuranone from pestalotiopsis microspora,possessing antifungal and antioxidant activities[J]. Phytochemistry,2002,60(2):179-183.

[4] Ma W,Liu W,Li J,et al. Study on the antibacterial and antitumor activity of the metabolites which come from the endophytic fungi SY-25 by different ways of fermentation [J]. Zhejiang Zhongyiyao Daxue Xuebao,2014,38(10):1 212-1 216.

[5] Deng C M,S X,Huang C H,et al. Secondary metabolites of a mangrove endophytic fungus Aspergillus terreus (No. GX7-3B) from the South China Sea[J]. Mar. Drugs,2013,11(7):2 616-2 624.

[6] Schulz B,Boyle C,Draeger S,et al. Endophytic fungi: A

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0130-05

# 蔬菜培养益生菌菌体动力学研究

吕嘉枋, 余 芳, 闫亚梅, 张军蒙, 田延楚

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**选用保加利亚乳杆菌为菌种,研究它在发酵复合蔬菜培养基过程中活菌数、pH 值、溶氧量、亚硝酸盐、SOD 酶的变化,探讨发酵过程中菌体生长的特性,再基于 Logistic 方程,建立了描述保加利亚乳杆菌菌体生长动力学模型。结果表明,在发酵温度为 37 ℃,接种量为 3%,装料量为 70%,在发酵 60 h 时,活菌数可达  $9.3 \times 10^9$  cfu/mL, SOD 酶活力可达 169.32 U/mL,亚硝酸盐含量可控制在 0.12 mg/kg 左右,而且保加利亚乳杆菌发酵动力学模型的理论数据与实验数据拟合良好,基本反映了保加利亚乳杆菌发酵过程的生长动力学特征。

**关键词:**保加利亚乳杆菌; 发酵; SOD 酶; 亚硝酸盐; 动力学模型

**中图分类号:**TS201.3      **文献标志码:**A

## Research on probiotic bacteria dynamics of vegetable cultivation

LV Jia-li, YU Fang, YAN Ya-mei, ZHANG Jun-meng, TIAN Yan-chu

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

**Abstract:** Research on the viable number, pH value, dissolved oxygen, nitrite content and the change of SOD enzyme in the process of composite fermented-vegetables medium, and discuss characteristics of bacteria growth when *Lactobacillus bulgaricus* is chose as the strain of the bacteria. Then establish the *Lactobacillus bulgaricus* growth dynamics model on the basis of the Logistic equation. The result shows that the number of living bacterium can reach  $9.3 \times 10^9$  cfu/mL, SOD enzyme activity finally achieves 169.32 U/mL, and nitrite content can be controlled in 0.12 mg/kg in temperature 37 ℃, inoculation quantity 3%, charging volume 70% when fermented 60 h. The theoretical data of *Lactobacillus bulgaricus* fermented-kinetics model fits well with the experimental data, which basically reflects the kinetics characteristics in processing of *Lactobacillus bulgaricus* fermentation.

**Key words:** *Lactobacillus bulgaricus*; fermentation; SOD enzyme; nitrite; dynamic model

0 引言

益生菌是对营养需求比较高的菌群,目前学者对益生菌的促生长作用研究较多,其中蔬菜作为益生菌增菌因子的研究显得非常活跃,而芹菜、平菇、鸡腿菇、黄豆芽、马铃薯、白菜、胡萝卜、西红柿、香

\* 收稿日期:2016-08-23  
基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2011KTCQ03-08); 西安市科技计划项目(CXY1513(3))  
作者简介:吕嘉枋(1964—),女,陕西三原人,教授,研究方向:应用微生物学

菇、大葱、青瓜、卷心菜等蔬菜<sup>[1-6]</sup>研究的较多。康婕等<sup>[7]</sup>研究了48种常见蔬菜对保加利亚乳杆菌的增菌效果,结果表明,对保加利亚乳杆菌有显著促生长作用的蔬菜其菌体浓度在 $8.78 \times 10^8 \sim 2.67 \times 10^9$  cfu/mL。孟祥晨等<sup>[8]</sup>、李志成等<sup>[9]</sup>优化麦芽汁、番茄汁、真菌浸汁、胡萝卜汁等增殖因子的用量得到其最优培养基,在其最优培养基中活菌数可达 $5.46 \times 10^9$  cfu/mL。李平兰等<sup>[10]</sup>研究了胡萝卜汁、牛奶和香菇浸提液对双歧杆菌体外促生长作用,结果表明3种食品原料对双歧杆菌均有促生长作用,其中香菇浸提物对双歧杆菌的体外促生长作用最大。张兰威等<sup>[11]</sup>研究了卷心菜、平菇、海带、胡萝卜等作为增殖因子对双歧杆菌的增菌效果,结果表明,长双歧杆菌在最优培养基中的活菌数达到 $2.45 \times 10^9$  cfu/mL;婴儿双歧杆菌在最优培养基中的菌数可达 $2.58 \times 10^9$  cfu/mL。然而关于益生菌发酵蔬菜的动力学研究的较少。本课题研究了保加利亚乳杆菌在发酵复合蔬菜培养基的过程中活菌数、pH值、溶氧量、SOD酶和亚硝酸盐含量变化,并对保加利亚乳杆菌发酵蔬菜培养基的动力学进行了研究,建立了保加利亚乳杆菌菌体生长动力学模型,动力学模型的构建对于了解菌体的生长,实现发酵条件优化和发酵自动化控制具有重要的意义。

## 1 材料和方法

### 1.1 原材料和试剂

(1)原材料:黄瓜、白萝卜、薏苡仁、莲子、荸荠、甜瓜,由华润万家超市提供。

(2)菌种:保加利亚乳杆菌(*Lactobacillus bulgaricus* 简称LB),由陕西科技大学食品与生物工程学院微生物研究室提供。

(3)试剂:N-1-萘乙二胺盐酸盐(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;亚硝酸钠(分析纯),天津市红岩化学试剂厂;冰醋酸(分析纯),西安三浦精细化工厂;超氧化物歧化酶(SOD酶)试剂盒,南京建成科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

B203LEDR生物显微镜,重庆奥特光学仪器有限公司;AC-0629普通光学显微镜,重庆光学仪器有限公司;DHP9080电热恒温培养箱,上海佳胜实验设备有限公司;LS-C50L型立式压力蒸汽灭菌锅,江阴滨江医疗设备厂;UV-2600紫外分光光度计,龙尼柯上海仪器有限公司;HHW21-600电

热恒温水箱,天津市泰斯特仪器有限公司;KRH-DPJ-7L发酵系统,江苏科海生物工程设备有限公司。

### 1.3 培养基

蔬菜培养基:黄瓜150 g,白萝卜80 g,薏苡仁110 g,莲子130 g,荸荠110 g,甜瓜420 g,蒸馏水1 000 mL,用高速组织捣碎机打浆,过40目筛,115℃条件下灭菌15 min,冷却后备用。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 发酵条件研究

为了确定发酵罐发酵过程中的各项参数,对发酵温度、接种量、装料量设定不同水平进行实验。发酵温度设置梯度为35℃、37℃、39℃、41℃、43℃,接种量的设置梯度为1%、2%、3%、4%、5%,装料量的设置梯度为50%、60%、70%、80%、90%,在0 h、8 h、16 h、24 h、32 h、40 h、48 h发酵过程中测定其活菌数变化。

#### 1.4.2 稳定性试验

在复合蔬菜基础培养基中接入保加利亚乳杆菌,依次转接入100 mL、200 mL、500 mL、1 000 mL的蓝口瓶中进行扩大试验。发酵温度为37℃,接种量为3%,装料量为70%,发酵48 h后测定活菌数。

#### 1.4.3 菌体动力学模型的构建

依据前期实验发酵条件,选择最佳的温度、接种量和装料量。在上述的基础上使用7 L的发酵罐进行发酵,设置转速为100 rpm,然后将7 L发酵罐灭菌冷却后,再将蔬菜培养基到入7 L发酵罐中进行灭菌,待培养基冷却到37℃时接入菌种,每隔4 h取样测定活菌数、亚硝酸盐含量和SOD酶含量。仪器自动记录发酵过程中的pH和溶氧。再使用Origin 8.0对数据进行拟合,建立了菌体生长动力学模型。

#### 1.4.4 菌体动力学模型的拟合检验<sup>[12]</sup>

为了检验菌体动力学模型的误差,使用Origin 8.0将保加利亚乳杆菌发酵动力学模型的理论数据与实验数据进行对比。

### 1.5 测定方法

(1)活菌数测定方法:高层琼脂柱计数<sup>[13]</sup>。

(2)SOD酶活力的测定方法:试剂盒(羟胺法)。

(3)亚硝酸盐含量测定方法:盐酸萘乙二胺法<sup>[14]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 不同发酵温度对 LB 生长的影响

在复合蔬菜基础培养基中接入保加利亚乳杆菌,分别设置发酵温度为 35℃、37℃、39℃、41℃、43℃,接种量为 2%,装料量为 70%,每隔 8 h 测定活菌数.由图 1 可知,随着发酵时间的延长,活菌数都有不同程度的增加,发酵温度为 35℃、41℃、43℃时的活菌数明显低于发酵温度为 37℃和 39℃时的活菌数,发酵温度为 39℃的活菌数低于发酵温度为 37℃时的活菌数,所以 37℃为较佳的发酵温度.

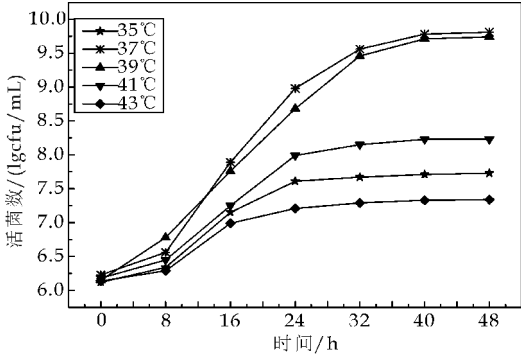


图 1 不同发酵温度对 LB 生长的影响

2.2 不同接种量对 LB 生长的影响

在复合蔬菜基础培养基中接入保加利亚乳杆菌,分别设置接种量为 1%、2%、3%、4%、5%,发酵温度为 37℃,装料量为 70%,每隔 8 h 测定活菌数.由图 2 可知,随着发酵时间的延长,活菌数不断增加,当发酵 48 h,接种量为 3%、4%和 5%时,三者的活菌数比较接近,因此选用 3%的接种量进行发酵.

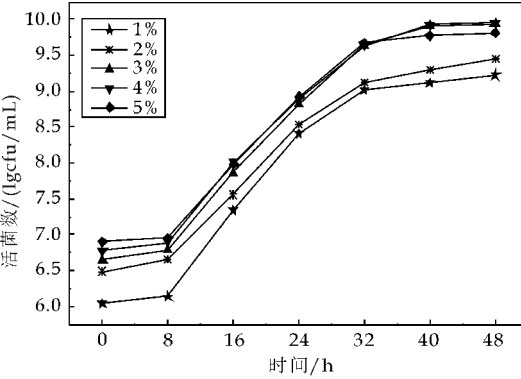


图 2 不同接种量对 LB 生长的影响

2.3 不同装料量对 LB 生长的影响

在复合蔬菜基础培养基中接入保加利亚乳杆菌,分别设置装料量为 50%、60%、70%、80%、

90%,发酵温度为 37℃,每隔 8 h 测定活菌数.由图 3 可知,装料量不同,其发酵过程中活菌数也不同,当装液量为 70%和 80%时,两者活菌数比较相近,因此选用 70%的装料量进行发酵.

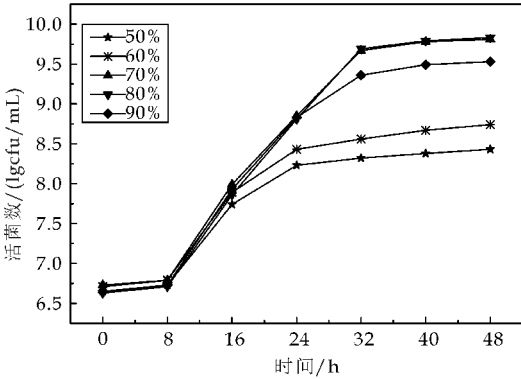


图 3 不同装料量对 LB 生长的影响

2.4 稳定性试验

在复合蔬菜基础培养基中接入保加利亚乳杆菌,依次转接入 100 mL、200 mL、500 mL、1 000 mL 的蓝口瓶中进行扩大试验.发酵温度为 37℃,接种量为 3%,装料量为 70%,发酵 48 h 后测定活菌数.由图 4 可知,在菌种的转接过程中,菌体对复合蔬菜培养基的适应性增加,通过显微镜观察发酵过程中的菌体形态及生长状况,确定在复合蔬菜培养基中培养 LB 的稳定性较好.

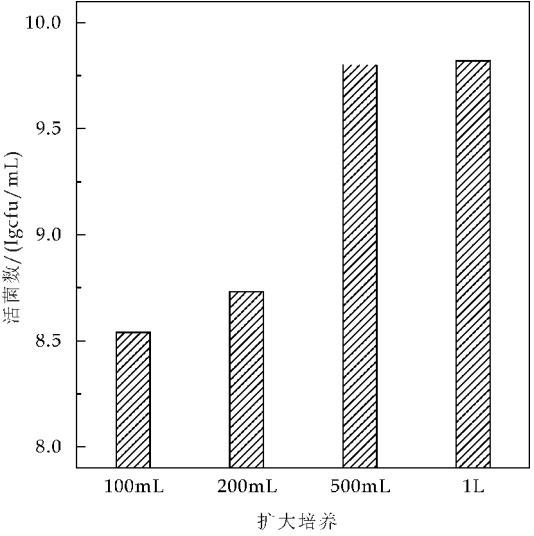


图 4 扩大培养对 LB 生长的影响

2.5 菌体动力学模型的构建

在上述的基础上使用 7 L 的发酵罐进行发酵,设置转速为 100 rpm,仪器自动记录发酵过程中的 pH 和溶氧.每隔 4 h 取样测定活菌数、亚硝酸盐含量和 SOD 酶含量.并使用 Origin8.0 对数据进行拟合,建立了菌体生长动力学模型.由图 5 可知,保



加利亚乳杆菌(LB)的调整期比较长,发酵 0~20 h,生长较为缓慢,细胞不分裂,对外界环境变化敏感,活菌数基本没有增加,pH 值下降不明显,溶氧量急剧下降至 15.38%。20~44 h 为对数期,代谢旺盛,菌体快速繁殖,发酵 44 h 后活菌数达到  $9.36 \times 10^9$  cfu/mL,pH 值迅速下降至 3.12,溶氧量下降速度减缓,最后降低至 3.99,随后进入稳定期,菌体产量达到最高,细胞停止增殖,但仍然存活,生长曲线趋于平稳。培养到 48 h 时进入衰亡期,菌体开始自溶,繁殖能力降低,开始产生次级代谢产物。同时,pH 值保持在 3.12 左右,溶氧量保持在 2.99 左右。发酵 0 h 时,培养基中的 SOD 酶含量为 131.70 U/mL,随着时间的延长,SOD 酶的活力缓慢增长,发酵 28 h 后 SOD 酶的活力达到 169.73 U/mL,在继续发酵过程中 SOD 酶的活力趋于稳定,发酵终点 SOD 酶的活力 169.32 U/mL,发酵 0 h 时,亚硝酸盐的含量为 1.61 mg/kg,发酵 24 h 后亚硝酸盐含量为 11.21 mg/kg,在继续发酵过程中亚硝酸盐含量迅速下降,发酵 48 h 后亚硝酸盐含量稳定在 0.12 mg/kg 左右。显微镜下观察发酵过程中的菌体形态,保加利亚乳杆菌生长过程中,菌体形态良好。

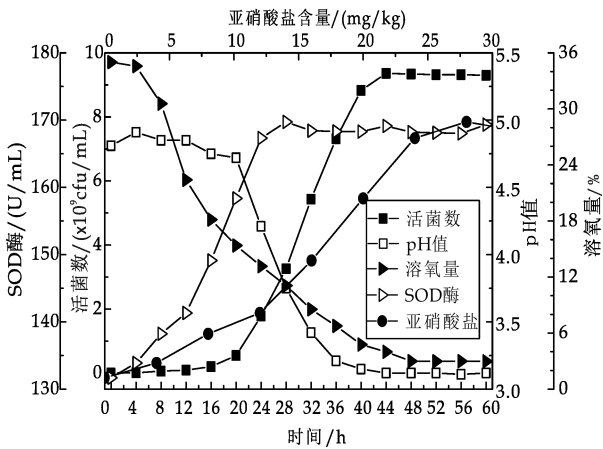


图 5 LB 的发酵曲线

菌体生长模型

由 5 图知:保加利亚乳杆菌的生长曲线为典型的 S 型曲线,因此,采用以下 Logistic 方程来描述保加利亚乳杆菌发酵过程中菌体的生长学<sup>[15]</sup>:

$$\frac{dX}{dt} = \mu_m X \left(1 - \frac{X}{X_m}\right)$$

(1)

该方程可积分为:

$$X = \frac{X_0 X_m e^{\mu_m t}}{X_m - X_0 + X_0 e^{\mu_m t}}$$

(2)

式(2)中: $X$ —菌体浓度( $10^8$  cfu/mL); $X_0$ —最

初菌体浓度; $X_m$ —最大菌体浓度; $t$ —发酵时间(h); $\mu$ —菌体比生长速率, $\mu_m$ —菌体最大比生长速率( $h^{-1}$ ); $\frac{dX}{dt}$ —微生物生长速度。

对保加利亚乳杆菌的生长曲线进行非线性拟合,最终拟合结果如图 6 所示。

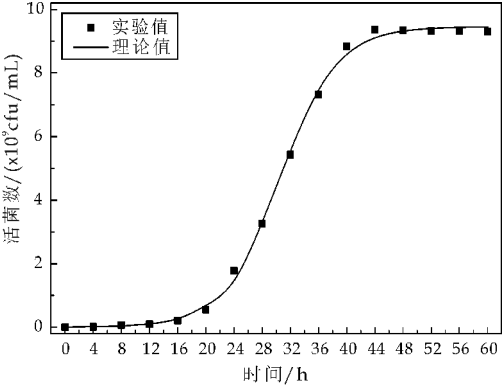


图 6 LB 生长拟合曲线

拟合后的相关系数  $R^2 = 0.998\ 58$ . 各参数的最佳拟合值、标准差如表 1 所示。

表 1 Logistic 模型参数

参数	最佳拟合值	标准差
$X_m$	9.454 46	0.077 90
$X_0$	0.005 82	0.001 79
$\mu_m$	0.241 93	0.010 22

将各参数带入方程(2),得到保加利亚乳杆菌的活菌数( $X$ )随时间变化的函数为:

$$X = \frac{0.055\ 024\ 96e^{0.241\ 93t}}{9.448\ 64 + 0.005\ 82e^{0.241\ 93t}}$$

(3)

由图 6 可知,利用软件 Origin8.0 绘制的保加利亚乳杆菌菌体生长动力学非线性拟合曲线的相关系数  $R^2 = 0.998\ 58$ ,拟合值与实验值能够较好的吻合,变化趋势一致,说明此模型能较好的预测保加利亚乳杆菌在发酵过程中的生长情况。

2.6 菌体动力学模型的拟合检验

为了检验该动力学模型的误差,使用 Origin8.0 将保加利亚乳杆菌发酵动力学模型的实验数据与理论数据进行对比。由表 2 可知,活菌数的实验值与理论值误差均小于 10%,最大活菌数达到  $9.23 \times 10^9$  cfu/mL。在发酵初期,实验值比理论值低,由于菌体生长较为缓慢,细胞不分裂,对外界环境变化敏感,略有差异便会造成误差值百分数偏大,发酵后期,出现理论值比实验值高,但整个发酵过程中误差值小于 10%,说明此模型理论值和实验值能够比较好的拟合。因此,本研究构建的保加利亚乳杆菌菌体动力学模型能够很好地描述保加利亚乳杆菌发酵过程中的菌体生长变化规律。

表 2 发酵过程中的活菌数变化

时间 /h			活菌数/(×10 <sup>9</sup> cfu/mL)			时间 /h			活菌数/(×10 <sup>9</sup> cfu/mL)		
实验值	理论值	误差/%	实验值	理论值	误差/%	实验值	理论值	误差/%	实验值	理论值	误差/%
0	0.005 3	0.005 82	8.93	32	5.432	5.545 92	2.05				
4	0.014	0.015 31	8.55	36	7.393	7.457 56	0.87				
8	0.039	0.040 18	2.93	40	8.613	8.581 41	-0.37				
12	0.099	0.105 04	5.75	44	9.213	9.102 61	-1.21				
16	0.257	0.271 53	5.35	48	9.132	9.317 62	1.99				
20	0.649	0.682 66	4.93	52	9.232	9.402 0	1.81				
24	1.582	1.469 33	-7.67	56	9.230	9.434 46	2.17				
28	3.169	3.311 65	4.31	60	9.128	9.446 85	3.38				

3 结论

本研究以 Logistic 方程为基础,建立了保加利亚乳杆菌发酵复合蔬菜培养基过程中菌体生长动力学模型. 比较可知,所建模型与实验数据能够比较好的拟合,在一定程度上揭示了保加利亚乳杆菌发酵复合蔬菜培养基的菌体动力学特征,可用来判断发酵过程的优劣,制定发酵工艺参数,实现发酵罐发酵的优化控制,为大规模的发酵提供理论依据. 而且在发酵过程中测定了 SOD 酶和亚硝酸盐含量的变化. 结果表明,在发酵温度为 37 ℃,接种量为 3%,装料量为 70%的条件下,活菌数可达9.3×10<sup>9</sup> cfu/mL;SOD 酶的活力为 169.32 U/mL;亚硝酸盐含量稳定在 0.12 mg/kg 左右.

参考文献

[1] 周小莉. 乳酸菌在燕麦基质中生长特性研究[D]. 无锡:江南大学,2012.

[2] 张 功,瑞 君,峥 嵘. 平菇浸汁促进嗜酸乳杆菌生长的研究[J]. 微生物学通报,2002,29(4):65-67.

[3] 王 芳,马俪珍. 鸡腿菇浸提液对乳酸菌生长的作用[J]. 山西农业大学学报(自然科学版),2003,23(4):342-344.

[4] 孟祥晨,李艾黎,霍贵成. 嗜酸乳杆菌增菌培养基的优化[J]. 食品工业科技,2002,23(6):25-27.

[5] 梁敏山. 乳酸菌增殖培养及直投式酸奶发酵剂的研究[D]. 成都:西华大学,2010.

[6] 黄君红,成洁珊,陈青荷. 乳酸菌生长最佳培养基的筛选[J]. 中国酿造,2001(2):9-11.

[7] 康 婕,吕嘉彬,刘 洋. 不同蔬菜对保加利亚乳杆菌生长的影响[J]. 食品工业科技,2013,34(11):156-159.

[8] 孟祥晨,王孤峰,霍贵成. 青春双歧杆菌增菌培养基的优化[J]. 食品与发酵工业,2002,28(7):15-19.

[9] 李志成,张连斌,段旭昌,等. 嗜酸乳杆菌生长促进物质研究[J]. 中国食品学报,2006,6(5):40-44.

[10] 李平兰,国 辉,郑海涛. 几种食品原料对双歧杆菌体外促生长效果初探[J]. 中国乳品工业,2001,29(6):14-16.

[11] 韩 雪,张兰威. 双歧杆菌增殖因子的筛选及培养基的优化[J]. 食品与生物技术学报,2005,24(4):69-72.

[12] Alves M, Gonçalves T, Quintas C. Microbial quality and yeast population dynamics in cracked green table olives' fermentations[J]. Food Control,2012,23(2):363-368.

[13] 马向前,周德庆. 双歧杆菌和乳酸菌的一种简便快速计数法[J]. 微生物学报,1997,37(1):62-63.

[14] GB/T 5009.33-2010,食品中亚硝酸盐和硝酸盐的测定[S].

[15] Elibol M, Mavituna F. A kinetic model for actinorhodin production by streptomyces coelicolor A3(2)[J]. Process Biochemistry,1999,34(6):625-631.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 129 页)

[17] Rao K R, Raghunadh A, Mekala R, et al. Glyoxylic acid in the reaction of isatoic anhydride with amines: A rapid synthesis of 3-(un) substituted quinazolin-4(3H)-ones leading to rutaecarpine and evodiamine[J]. Tetrahedron Lett,2014,55(43):6 004-6 006.

[18] Fremlin L J, Piggott A M, Lacey E, et al. Cottoquinazoline A and cotteslosins A and B, metabolites from an

Australian marine-derived strain of Aspergillus versicolor [J]. J Nat Prod,2009,72(4):666-670.

[19] 周 琴,李 宁,邢亚超,等. 角果藜化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报,2013,30(9):674-676,682.

[20] 于 洋,宋卫霞,郭庆兰,等. 金银花水提取物的化学成分研究[J]. 中国中药杂志,2015,40(17):3 496-3 504.

【责任编辑:蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0135-06

# 苹果醋混合菌种发酵工艺研究

杨 辉, 薛媛媛

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**以新鲜苹果为原料酿造苹果醋,研究了摇床转速、发酵温度和营养剂对发酵的影响,在此基础上,以产酸量为响应值,采用响应面分析法(RSM)对发酵工艺条件进行了优化.结果表明:苹果醋发酵的最适营养剂是玉米浆.苹果醋适宜发酵条件是温度 31 ℃、摇床转速为 204 r/min、营养剂添加量为 11.12 mL/L,此条件下酿造的苹果醋其总酸含量达到 4.45 g/100mL 左右,橙黄透亮,酸味柔和,具有淡淡的苹果香味,品质优良.在分步发酵工艺的基础上研究了在酒精发酵期间醋酸菌接种时间对产酸量的影响.结果表明:在苹果酒发酵中期接入醋酸菌可以缩短苹果醋酿造周期,同时可提高产酸量.

**关键词:**苹果醋; 响应面; 醋酸杆菌属; 同步发酵; 营养剂

**中图分类号:**TS275.4      **文献标志码:**A

## Study on the progress of apple vinegar by mixed fermentation with various bacterium

YANG Hui, XUE Yuan-yuan

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

**Abstract:** In this study, fresh apple was used as raw material to brew apple vinegar, and the factors affecting apple vinegar fermentation such as rotary velocities, fermentation temperature, nutrients were investigated. Based on the studies above, the fermentation conditions were optimized through response surface methodology (RSM), using acid yield as a response value. The results show that corn syrup is the ideal nutritional agent for brewing apple vinegar. The optimal fermentation conditions are rotary velocities of 204 r/min, fermentation temperature of 31 ℃, the dosage of nutrient of 11.12 mL/L. Under these conditions, the brewed apple vinegar is of high quality, bright, clear, rich apple flavor, and the acid content of apple vinegar reaches 4.45 g/100mL. Based on the study of step by step fermentation, the effects of acetic acid bacteria inoculation time point during alcoholic fermentation on acid production were studied, the results show that inoculating acetic acid bacteria at the middle of cider fermentation can shorten the apple vinegar brewing cycle, and increase the yield of acetic acid.

\* 收稿日期:2016-07-11  
基金项目:科技部成果转化项目(2013GB2G000473); 陕西科技大学学术带头人团队计划项目(2013XSD19)  
作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:生物材料和发酵工程

**Key words:** apple vinegar; response surface; acetobacter; synchronization fermentation; nutrients

## 0 引言

中国是苹果生产大国,高居世界首位,而陕西苹果生产实现了面积产量品质全国第一,2011 年的产量达到 1 203 万吨,占到全国苹果总产量的三分之一和世界总产量的八分之一,在世界苹果贸易中占有重要地位。但是我国丰富的苹果资源目前主要是以鲜食为主,约占总数的 85%,且已经形成了生产过剩、效益下降、卖果难的局面<sup>[1]</sup>。苹果醋具有软化血管、预防心脑血管疾病等保健作用<sup>[2]</sup>,含有多种对人体有益的营养成分,具有水果和食醋的双重保健功能,不仅是一种保健饮料,且可以当成调味品。随着社会的进步,人们保健意识增强,饮食营养化、功能化变成饮食业发展的必然趋势。苹果醋酿造技术研究也成为苹果深加工的重点研究内容之一。赖颖等<sup>[3-5]</sup>对苹果醋饮料开发和调配工艺进行了研究。李莉等<sup>[6-9]</sup>均对苹果醋酿造条件进行了研究。郑宇等<sup>[10]</sup>对醋酸发酵营养盐的开发进行了研究。卢怡等<sup>[11,12]</sup>研究了多菌混合发酵酿造苹果醋的工艺,主要考察温度、接种量和糖度对苹果醋产量和品质的影响,傅亮等<sup>[13]</sup>研究了分步发酵和同步发酵两种发酵方法酿制苹果醋在发酵时间、酸度和感官评价上的差异,但对于同步发酵中醋酸菌的接种时机对苹果醋发酵的影响缺乏深入研究。代鹏等<sup>[14]</sup>以浓缩苹果汁为原料,将酒精发酵分为三个阶段,但也没有考虑到酒精发酵中周期的每一天醋酸菌的接入对酒精发酵的影响。尽管国内外对苹果醋的研究多不胜数,但在醋酸发酵中,对营养物质供给没有引起足够重视,因营养不足导致醋酸菌的生长缓慢、发酵难启动、酒精转化率低、发酵周期长、酒精和醋酸挥发损失严重等诸多问题<sup>[15]</sup>;在同步发酵中醋酸菌的接种时机掌控不准确,与营养物质供给相关的醋酸发酵工艺优化鲜为报道。

针对以上这些问题,本文研究摇床转速、发酵温度和营养剂等对发酵和苹果醋质量的影响,同时采用响应面法<sup>[16-21]</sup>对发酵工艺条件进行优化。在优化分步发酵工艺的基础上利用酵母菌与醋酸菌在适当条件下可以互补共生,采用多菌种酒精和醋酸同步发酵进行多菌发酵酿造苹果醋。与传统分步发酵相比,多菌混合发酵不仅能够避免中间产物过量积累对菌体的影响,而且还能简化工艺、降低成本缩短发酵周期,降低成本。

## 1 材料与方法

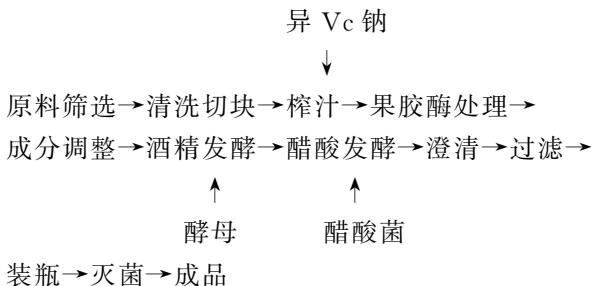
### 1.1 材料与设备

(1)材料:苹果、白砂糖,市售;酵母,Zymaflore VL2;醋酸杆菌,沪酿 1.01;果胶酶、异 Vc 钠、氢氧化钠、无水硫酸铜、酒石酸钾钠、邻苯二甲酸氢钾、葡萄糖,均为分析纯,天津市天力化学试剂有限公司。

(2)设备:果汁压榨机,美的集团;HZQ-F160 振荡培养箱,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司;电子天平,赛多利斯仪器有限公司;pH 计,成都市方舟科技开发公司;DK-S22 电热恒温水浴锅,上海精宏实验设备有限公司;78-1 磁力搅拌器,江苏省金坛市正基仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 苹果醋工艺流程



#### 1.2.2 操作要点

(1)原料预处理:新鲜苹果经清洗后切成小块压榨,榨汁过程中添加 0.2% 的异 Vc 钠护色,防止果汁氧化变色,添加 0.03% 的果胶酶在 50 °C 下保温 1 h 后加热至 70 °C~80 °C 灭酶 10 min,进行澄清处理,冷却静置。

(2)发酵:按设计量称取酵母,依酵母质量:果汁体积 1:10(g/mL)的比例与苹果汁混合,37 °C 水浴中保温,至有大量气泡冒出时活化完成,将其接入处理好的果汁中,于指定温度下发酵,当酒液表面平静、基本没有气泡逸出发酵结束。然后接入适量醋酸杆菌进行醋酸发酵。

(3)灭菌:装瓶后采用巴斯灭菌,70 °C,15 min。

#### 1.2.3 单因素实验

沪酿 1.01 发酵温度为 28 °C~33 °C,最高产酸量为 50 g/L,故研究中选基础发酵温度为 30 °C,调整上述发酵好的苹果酒的酒精度为 8%(v/v),对影响醋酸菌发酵的摇床转速、发酵温度和营养剂进行单因素实验研究。



量取 5 份 8% (v/v) 苹果酒, 在设定条件下发酵至酸度不在升高, 每天定时测定酸度, 以产酸量为指标确定适宜发酵条件。

(1) 摇床转速的影响: 分别置于 50 r/min, 100 r/min, 150 r/min, 200 r/min, 250 r/min 摇床转速下, 30 ℃ 发酵。

(2) 发酵温度的影响: 调整摇床转速为 150 r/min, 分别置于 25 ℃, 28 ℃, 31 ℃, 34 ℃ 下发酵。

(3) 不同营养剂的影响: 调整摇床转速为 150 r/min, 30 ℃ 发酵。每天定时测定酸度, 以产酸量为指标筛选出对苹果醋发酵影响最优的营养剂。

1.2.4 响应面试验

在单因素实验的基础上, 以摇床转速、发酵温度、营养剂添加量为因素, 产酸量为响应值, 利用 Design-Expert 8.05 软件根据 Box-Behnken 的设计原理, 通过响应面分析, 得到回归方程, 进行最佳条件预测并进行实验验证。

1.2.5 酒精醋酸同步发酵实验

前期研究结果表明, 苹果酒的发酵周期为 5 天, 因此, 分别在接入酵母菌的第 1 天、第 2 天、第 3 天、第 4 天, 接入醋酸菌进行同步发酵实验, 考虑到温度过高及摇床不断溶氧会降低酒精度的生成, 所以在酒精发酵结束前进行静置发酵, 结束后放入摇床培养。以发酵结束即第 5 天接入醋酸菌为对照, 发酵过程中每天定时测定酸度, 考察在苹果酒发酵的不同时期接入醋酸菌对于醋酸发酵的影响。

1.2.6 测定方法

总糖测定: 费林法; 酒精度测定: 密度瓶法; 总酸测定: 电位滴定法; 可溶性固形物 (SSC): 手持折光仪法; pH: 酸度计法。

2 结果与讨论

2.1 摇床转速对苹果醋发酵的影响

图 1 给出摇床转速对苹果醋发酵的影响。结果表明, 随着转速的增加, 醋酸菌产酸能力增强。在 200 r/min 和 250 r/min 时产酸量最高分别达到 4.55 g/100mL 和 4.56 g/100mL 且发酵周期也最短, 说明此时溶氧情况较好, 对醋酸发酵十分有利。但当转速超过 200 r/min 后, 产酸量增加很少, 综合考虑发酵周期、产酸量、生产运行成本和产物损失等, 选择摇床转速为 200 r/min 较为适宜。

2.2 温度对苹果醋发酵的影响

图 2 给出温度对苹果醋发酵的影响。结果表明, 温度越高, 醋酸菌的产酸能力越强, 其中 31 ℃

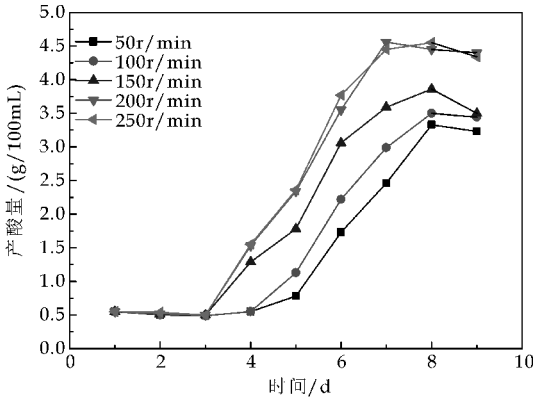


图 1 不同转速下醋酸发酵曲线

时达到最高为 4.45 g/100mL, 但超过 31 ℃ 之后产酸量反而下降。因为过高的温度容易加快菌体老化, 也导致部分乙酸挥发而损失。温度低, 醋酸菌的代谢活动较弱, 不能快速生长繁殖, 发酵缓慢, 产酸速率相对低, 最终总酸量也偏低。所以, 选择 31 ℃ 为较适宜的苹果醋发酵温度。

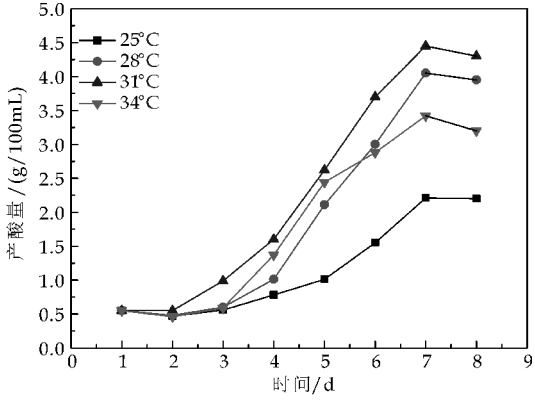


图 2 不同温度醋酸发酵曲线

2.3 不同营养剂对苹果醋发酵的影响

图 3~5 分别表示三种营养剂对苹果醋发酵的影响。结果表明, 在添加 0.45 g/L 的复合无机营养盐, 10 mL/L 的玉米浆和 0.15 g/L 的复配麦芽糖醇酵母膏下的产酸速率比其他水平下的快, 发酵周期短, 且在此水平下的产酸量也为最高, 依次为 2.62 g/100mL、5.01 g/100mL 和 3.57 g/100mL。其中以玉米浆作为营养剂时醋酸菌产酸量最高。其原因可能是无机营养盐中虽含各种无机离子, 但是营养成分单一, 并不能满足菌体的生长代谢。麦芽糖醇酵母膏作为碳源和氮源的结合体, 含有丰富的氨基酸、维生素、核苷酸、多肽及微量元素, 效果较无机氮源好。

玉米浆中含有丰富的可溶性蛋白、生长素和一些前体物质, 含大约 40%~50% 固体物质。发酵中首先为微生物提供氮源 (包括大分子蛋白质、大分

子多肽、小分子多肽、多种单体氨基酸等);其次提供微生物极易利用的有机溶磷;最后提供多种维生素和有机生长因子;另外还有多种无机微量元素.必要时蛋白质碳架可被作为碳源利用,且价格廉价,所以应该优先选择玉米浆作为苹果醋酸发酵的营养剂.

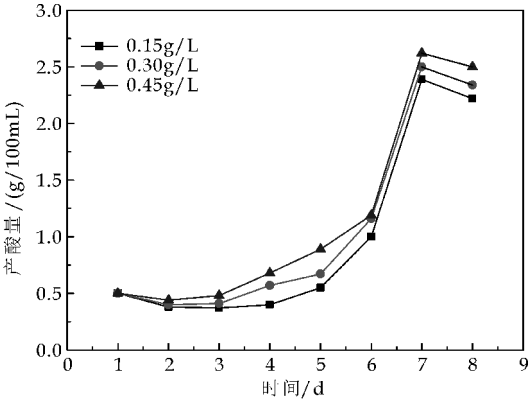


图 3 不同复合无机营养盐用量时  
苹果醋发酵曲线

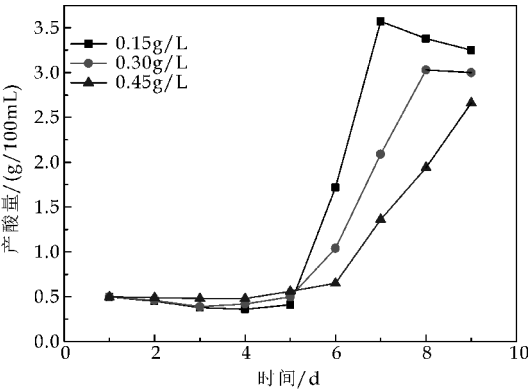


图 4 不同麦芽糖醇酵母膏复配营养剂  
用量下的苹果醋发酵曲线

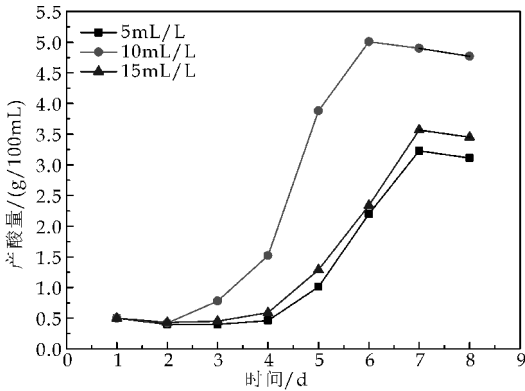


图 5 不同玉米浆用量下苹果醋发酵曲线

2.4 响应面试验

为研究各因素共同作用下对苹果醋品质的影响,确定各工艺参数的最佳值,以产酸量(Y)为响应值,以发酵温度(A)、摇床转速(B)、营养剂添加

量(C)作为影响因子,利用 Box-Behnken 法进行响应面试验设计,因素水平设计如表 1 所示,试验结果如表 2 所示.

表 1 响应面分析因素与水平

因素	水平		
	-1	0	1
A 温度/℃	29	31	33
B 摇床转速/(r/min)	175	200	225
C 营养剂添加量/(mL/L)	7.5	10	12.5

表 2 响应面分析试验设计及结果

序号	A	B	C	Y(总酸)/(g/100mL)
1	33	175	10.00	4.08
2	31	200	10.00	4.42
3	31	175	7.50	3.87
4	29	225	10.00	4.15
5	31	200	10.00	4.45
6	29	200	7.50	3.85
7	31	200	10.00	4.40
8	31	200	10.00	4.46
9	33	200	12.50	4.31
10	31	175	12.50	4.10
11	33	225	10.00	4.12
12	29	175	10.00	3.98
13	31	225	7.50	3.80
14	33	200	7.50	3.90
15	31	200	10.00	4.50
16	29	200	12.50	4.20
17	31	225	12.50	4.30

利用 Design-Expert 8.05 软件对试验结果进行处理分析,得到回归模型方程为: $Y = 4.45 + 0.029A + 0.043B + 0.19C - 0.033AB + 0.015AC + 0.068BC - 0.16A^2 - 0.21B^2 - 0.22C^2$ . 对该模型的方差分析结果如表 3 所示.

表 3 方差分析表

方差来源	自由度	平方和	均方差	F 值	P	显著性
模型	9	0.87	0.097	86.31	<0.000 1	**
A	1	6.613E-003	6.613E-003	5.90	0.045 5	*
B	1	0.014	0.014	12.89	0.008 8	**
C	1	0.28	0.28	247.62	<0.000 1	**
AB	1	4.225E-003	4.225E-003	3.77	0.093 3	
AC	1	9.000E-004	9.000E-004	0.80	0.399 9	
BC	1	0.018	0.018	16.26	0.005 0	**
A <sup>2</sup>	1	0.11	0.11	93.79	<0.000 1	**
B <sup>2</sup>	1	0.18	0.18	158.66	<0.000 1	**
C <sup>2</sup>	1	0.21	0.21	186.83	<0.000 1	**
残差	7	7.845E-003	1.121E-003			
失拟项	3	1.925E-004	6.417E-004	0.43	0.740 9	
纯误差	4	5.920E-003	1.480E-003			
总和	16	0.88				

注: \* 表示显著 ( $P < 0.05$ ); \*\* 表示极显著 ( $P < 0.01$ )

由表 3 可见,该模型的  $P < 0.000 1 < 0.01$ ,表明回归方程极显著;模型的失拟项  $P = 0.740 9 > 0.05$ ,影响不显著.由方程可以看到一次项摇床转速 B、营养剂添加量 C 影响极显著,发酵温度 A 影响显著,平方项  $A^2$ 、 $B^2$ 、 $C^2$  的  $P < 0.000 1 < 0.01$  影响极显著,说明这三个单因素各自对苹果酒发酵

的影响特别明显. 方程  $AB$ 、 $AC$  的  $P>0.05$ , 说明相互之间的交互作用不明显, 应用该模型时可以不考虑此两因素间的交互作用. 而  $BC$  的  $P=0.005\ 0<0.01$ , 表明交互作用极显著. 模型的调整复相关系数  $R^2\ Adj=0.979\ 6$ , 说明该模型能解释约 97.96% 的响应值的变化, 预测值和实测值具有

高度的相关性, 离散  $CV=0.80\%$ , 在可接受范围内, 说明本实验操作准确可信. 图 6(a)、(b)、(c) 分别是各因素间的交互作用图. 图 6(c) 表明响应曲面较陡峭, 等高线呈椭圆形, 说明转速和营养剂添加量间的交互作用显著, 对响应值的影响较敏感.

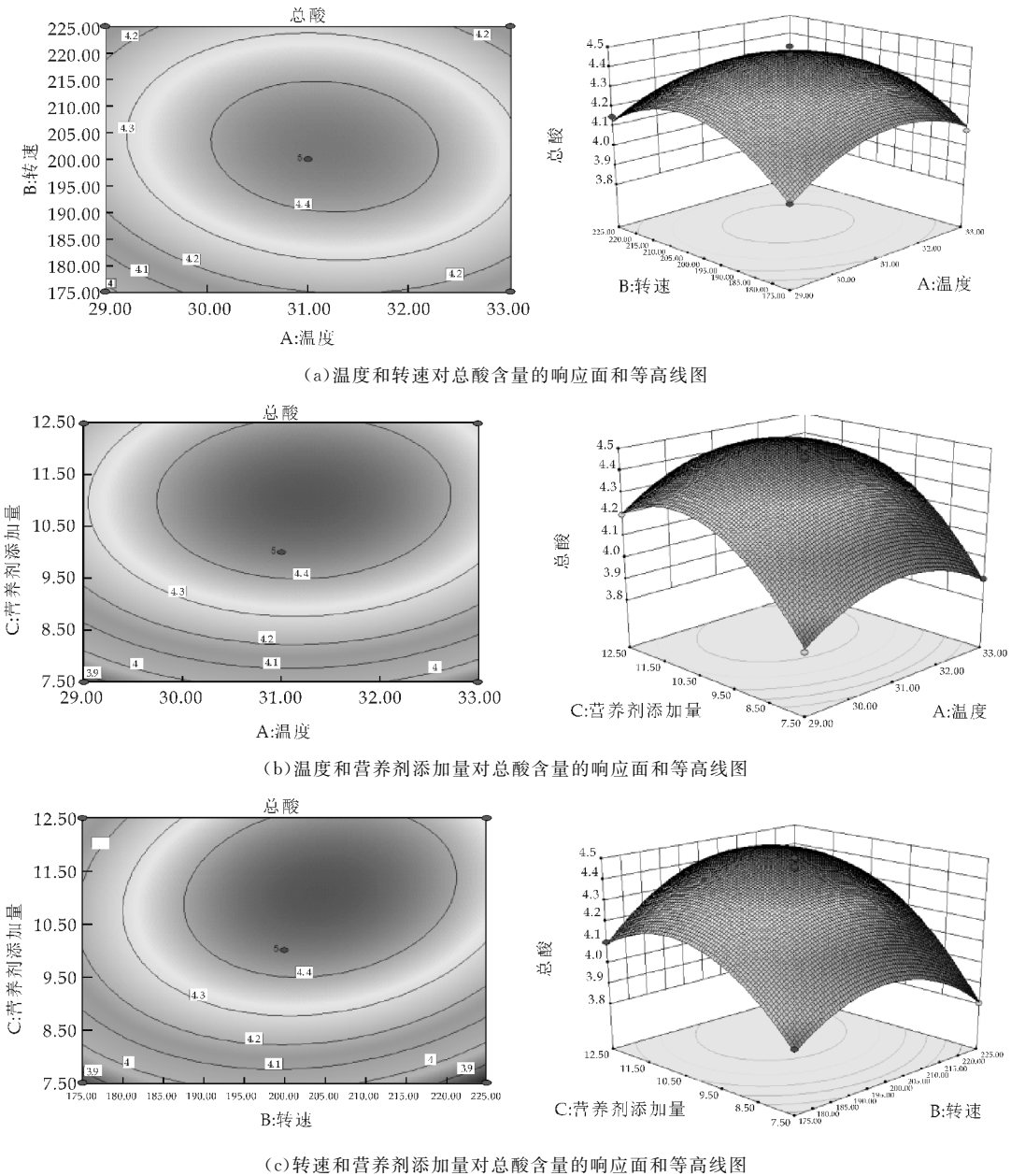


图 6 苹果醋发酵中各因素相互作用的响应面和等高线图

利用 Design-Expert 8.05 软件对回归模型分析得到, 发酵温度  $A$  为  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、摇床转速  $B$  为  $204\text{ r/min}$ 、营养剂添加量  $C$  为  $11.12\text{ mL/L}$  为适宜发酵条件, 此工艺条件下得总酸  $Y$  为  $4.49\text{ g/100mL}$  的苹果醋. 以此条件进行验证试验, 分别做三次平行试验取平均值, 测得的酸度为  $4.45\text{ g/100mL}$ , 与方程预测值非常相近, 说明该方程与实际情况拟合良好, 采用响应面分析法优化得到的苹果醋发酵参

数准确可靠.

2.5 酒精醋酸同步发酵实验

图 7 表示在苹果酒发酵的不同时期接入醋酸菌对苹果醋发酵的影响. 结果表明, 同步发酵过程中, 前 6 天处于延滞期, 酵母菌的大量繁殖及溶氧量的不断减少抑制了醋酸菌的生长, 随着酒精发酵的结束, 提高摇床转速, 升高发酵温度, 6 天后醋酸

菌进入了对数生长期,酸度迅速上升,其中在进行酒精发酵的中期即发酵的第2、3天接入醋酸菌发酵周期最短,在第8天产酸达到最高,产酸量分别达到4.8 g/100mL、4.75 g/100mL。之后由于发酵液营养物质消耗殆尽,酸度开始慢慢下降,在第9天终止发酵。而分步发酵中即对照组,在第12天才发酵结束,产酸量为4.35 g/100mL 低于同步发酵。因此采用同步发酵生产苹果醋不仅能够缩短发酵周期还可以提高产酸量。

从酒精发酵角度分析,随着发酵的进行,酒精度不断提高,酵母菌越来越明显的受到产物酒精的抑制,导致酒精代谢缓慢,从醋酸发酵分析,接种后,菌体适应发酵环境、繁殖需要一定的时间,如果在酒精发酵结束接入醋酸菌,完成醋酸发酵需要较长时间,而且,酒精发酵结束发酵温度下降不利于醋酸发酵,如果在酒精发酵进行到一定的程度,酒精度不是很高,酵母受到的抑制作用较小,发酵温度没有下降,发酵醪液中含有一定的糖、氨基酸等营养物质,有利于醋酸菌的繁殖生长,酒精发酵结束时,醋酸菌有一定增殖,少量产酸的情况下更有利于醋酸发酵的进行,可使醋酸发酵周期缩短。同时发酵中酵母为醋酸菌提供基质乙醇,而醋酸菌的繁殖消耗发酵液中的氧气,有利构成酒精发酵所需的厌氧环境,酒精发酵产热为醋酸菌的繁殖和代谢提供热量,有利于发酵温度的提高,酒精发酵结束,不分离酵母,醋酸发酵中酵母自溶,为醋酸菌提供蛋白质、氨基酸、多糖等丰富的营养物质。总之,同时发酵中存在着酒精、醋酸发酵的协同作用。

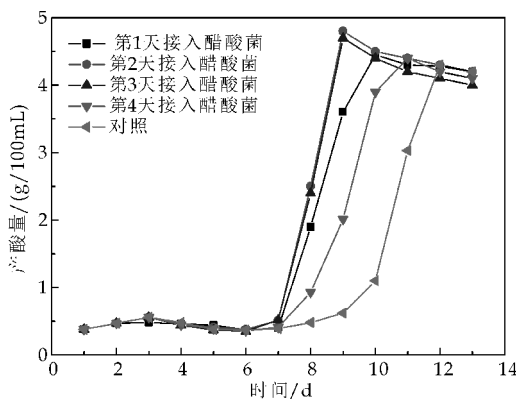


图7 不同醋酸菌接种方案时  
酒精-醋酸同时发酵曲线

### 3 结论

(1)以苹果鲜汁为原料酿造苹果醋,发酵温度、摇床转速和营养剂添加量对发酵影响极显著。苹果醋发酵的最适营养剂是玉米浆。

(2)响应面法优化可优化苹果醋发酵条件,在温度31℃、摇床转速为204 r/min、营养剂添加量

为11.12 mL/L 优化条件下,苹果醋总酸含量可达到4.45 g/100mL,其苹果香浓郁,澄清透明,风味独特,典型性明显。

(3)同步发酵试验表明,在酒精发酵的中期接入醋酸菌有益于总酸的生成,且能够缩短发酵周期。

### 参考文献

- [1] 张振华,胡小松,葛毅强,等.我国苹果加工业的发展思路[J].中国果树,2004(2):50-53.
- [2] 张振华,胡小松,葛毅强,等.我国苹果加工业的发展思路、战略布局和优先领域[J].饮料工业,2003,6(6):23-26,31.
- [3] 赖颖,赵锦慧.苹果醋饮料生产工艺的研究[J].食品研究与开发,2014,35(11):77-79.
- [4] 王云阳,岳田利,袁亚红,等.苹果醋及果醋饮料的研制[J].食品工业科技,2005,26(4):118-120.
- [5] 杜双奎,李志西,于修焯,等.液态表面发酵法生产苹果醋[J].中国调味品,2003(8):20-22,30.
- [6] 李莉,田士林.苹果醋生产工艺研究[J].安徽农业科学,2006,34(16):4 098-4 099.
- [7] 贾艳萍,贾心倩,马姣.苹果醋酿造工艺的研究[J].中国调味品,2013,38(1):47-50.
- [8] 刘晶,王海燕,韩清波.工艺条件对苹果醋饮料的影响[J].食品研究与开发,2007,28(5):77-80.
- [9] 张庆华,孔令保,朱向东,等.苹果醋发酵条件的优化研究[J].安徽农业科学,2009,37(32):15 974-15 976,15 983.
- [10] 郑宇,董爱静,殷海松,等.苹果醋发酵营养盐的开发及应用[J].中国食品学报,2015,15(3):74-81.
- [11] 卢怡,苏有勇.多菌混合发酵酿造苹果醋的工艺研究[J].中国调味品,2011,36(3):84-86.
- [12] 赵德安.混合发酵与纯种发酵[J].中国调味品,2005(3):3-8.
- [13] 傅亮,彭英,陈宇哲,等.双菌种发酵法制备苹果醋的研究[J].中国调味品,2014,39(2):72-74.
- [14] 代鹏,何丹,王晋,等.醋酸菌对苹果汁酒精发酵的影响[J].大连工业大学学报,2014,33(1):21-24.
- [15] 张霖红,张永茂,康三江,等.我国苹果醋产业现状、存在问题及发展趋势[J].食品研究与开发,2014,35(6):115-118.
- [16] 谢定,钟海雁,崔涛,等.响应面法优化水晶梨果醋发酵工艺条件[J].中国食品学报,2009,9(2):92-98.
- [17] 栗亚男,宋慧,强阿娟,等.响应面法优化山楂复合果醋发酵工艺[J].中国调味品,2015,40(1):57-61.
- [18] 吴婧婧,梁贵秋,陆春霞,等.响应面法对桑果醋发酵工艺的优化[J].南方农业学报,2014,45(2):278-284.
- [19] 韩晓青,王然,吴昊,等.响应面法优化黄金梨果醋发酵条件[J].中国食品学报,2011,11(7):124-132.
- [20] 霍丹群,蒋兰,王霜,等.响应面法优化百香果醋的发酵条件[J].食品工业科技,2013,34(1):145-149.
- [21] 牛广财,严宝冬,朱丹,等.响应面法优化黑加仑果醋的发酵条件[J].食品科学,2012,33(1):157-161.

【责任编辑:蒋亚儒】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0141-04

# 韧化处理对马铃薯淀粉及玉米淀粉糊化性质的影响

蒲华寅, 王 乐, 黄峻榕, 杨 婷

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**利用差示扫描量热及快速黏度分析技术研究了韧化对马铃薯淀粉及玉米淀粉糊化热性质及黏度性质的影响. 结果显示:随着韧化时间的增加,淀粉糊化起始温度( $T_o$ )增加,糊化峰变窄,且韧化前 3 h 变化较明显,韧化淀粉糊化焓先增大后减小,但马铃薯淀粉韧化 24 h 后焓值高于原淀粉,而玉米淀粉韧化后焓值均不高于原淀粉. 韧化淀粉起糊温度增加,峰值黏度减小,但两种淀粉谷值黏度和最终黏度变化趋势相反. 起始糊化温度低于起糊温度,证明淀粉糊化过程中黏度快速上升前结晶结构已遭到破坏.

**关键词:**韧化; 黏度; 马铃薯淀粉; 玉米淀粉

**中图分类号:**TS231      **文献标志码:** A

## Effects of annealing on the pasting properties of potato and corn starches

PU Hua-yin, WANG Le, HUANG Jun-rong, YANG Ting

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

**Abstract:** The effects of annealing on the pasting and viscosity properties of potato and corn starches were studied by differential scanning calorimeter (DSC) and rapid viscosity analyzer (RVA). The results showed that the onset temperature ( $T_o$ ) of potato and corn starches increased and the gelatinization peak narrowed with increasing annealing time, especially for starch annealed for 3 h. The gelatinization enthalpy ( $\Delta H$ ) increased and then decreased with the increase in annealing time for the annealed starch. In addition, potato starch annealed for 24 h showed a higher gelatinization enthalpy compared with its raw starch, while the gelatinization enthalpy of annealed corn starch was not higher than that of raw starch. After annealing, the pasting temperature increased and the peak viscosity decreased, whereas potato starch and corn starch showed an inverse varying pattern in trough viscosity and final viscosity. The onset temperature measured by DSC was lower than the pasting temperature measured by RVA, which indicated that the crystalline structure was destroyed before the rising in viscosity during gelatinization.

**Key words:** annealing; viscosity; potato starch; corn starch

\* 收稿日期:2016-06-19

基金项目:农业部农产品加工重点实验室开放课题项目(2015008); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-14)

作者简介:蒲华寅(1986—),男,四川万源人,讲师,博士,研究方向:淀粉资源开发与利用

## 0 引言

初化(annealing)是指在高水分(淀粉浓度小于 40%)或中等水分(淀粉浓度 45%~50%)条件下对淀粉进行的热处理,其处理温度高于淀粉玻璃化转变温度( $T_g$ )但低于起始糊化温度( $T_o$ )<sup>[1]</sup>. 由于该过程仅涉及到水和热,无任何化学试剂参与,因而使初化淀粉具有较高的安全性. 根据定义,初化温度低于起始糊化温度,因而初化是在基本不改变淀粉颗粒整体形貌的同时,对内部聚集态结构进行的物理重组方式<sup>[2]</sup>.

研究表明,初化能够提高淀粉的热稳定性、抗凝沉性和抗酶解能力,在改善冷冻食品、婴儿食品、面制品、特殊膳食食品品质等方面具有一定的应用前景<sup>[3-5]</sup>;同时,由于淀粉初化后颗粒结构仍然存在,因而对初化淀粉的研究可为进一步明晰淀粉颗粒内部结构组织模式提供便利<sup>[6]</sup>.

近年来对初化淀粉的研究表明,初化对淀粉糊化过程影响最为明显. 一般认为初化能够提高淀粉糊化温度,缩短糊化温程,但对于糊化焓值的变化规律却还难以形成共识<sup>[7,8]</sup>. 由于淀粉种类繁多,不同植物来源淀粉颗粒结构差别较大,因而初化效果可能存在差异<sup>[9]</sup>.

本论文选择具有代表性的马铃薯淀粉和玉米淀粉为研究对象,分析初化对淀粉颗粒结构影响的基础上,重点探讨初化处理对淀粉糊化过程的影响,对比两种初化淀粉结构性质差异,为初化更好地应用于淀粉改性提供基础数据.

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

马铃薯淀粉,食品级:青海威思顿精淀粉有限公司;玉米淀粉,食品级:黄龙食品工业有限公司;无水乙醇,分析纯:天津市天力化学试剂有限公司.

### 1.2 主要仪器设备

THZ-C-1 台式全温振荡器:太仓市实验设备厂;BK5000 偏光显微镜:西安中显光电科技有限公司;Q2000 差示扫描量热仪:美国 TA 公司;TechMaster 快速黏度分析仪:波通瑞华科学仪器(瑞典)公司.

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 淀粉的初化处理

准确配置 40%(w/w)淀粉乳 50 g 于 100 mL 容量瓶内,用保鲜膜封口后置于全温振荡器内以一定温度初化处理一定时间后取出,加入无水乙醇后

立即用磁力搅拌器搅拌 1 min,静置 1 min 后弃上层清液,如此重复 3 次后,置于 40 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 8 h,即得初化淀粉.

#### 1.3.2 颗粒形貌及结晶结构分析

取适量淀粉乳滴在载玻片上,盖上盖玻片后,用偏光显微镜进行观察并拍摄处理前后淀粉的颗粒形态照片,放大倍数为 400 倍.

#### 1.3.3 糊化黏度特性分析

配制 5%(w/w)的淀粉乳 28 g,开始测定. 测定程序为:起始温度为 50 °C 保持 1 min 后以 12 °C/min 升温至 95 °C,保温 2.5 min;再以 12 °C/min 冷却到 50 °C,保温 2 min. 搅拌速率起初为 960 r/min,搅拌 10 s,混匀物料,随后转速设置为 160 r/min. 快速黏度分析仪测得黏度曲线,并自动计算获得糊化过程特征参数.

#### 1.3.4 糊化热性质分析

配置 30%(w/w)的淀粉乳 10 mg,液体盘(盘 901683.901,盖子 901684.901)密封后在 10 °C 保持 5 min,然后以 10 °C/min 的速率从 10 °C 升温至 100 °C. 用 TA Universal Analysis 2000 软件进行数据处理. 糊化热焓以淀粉干基计(J/g 干淀粉).

### 1.4 数据处理

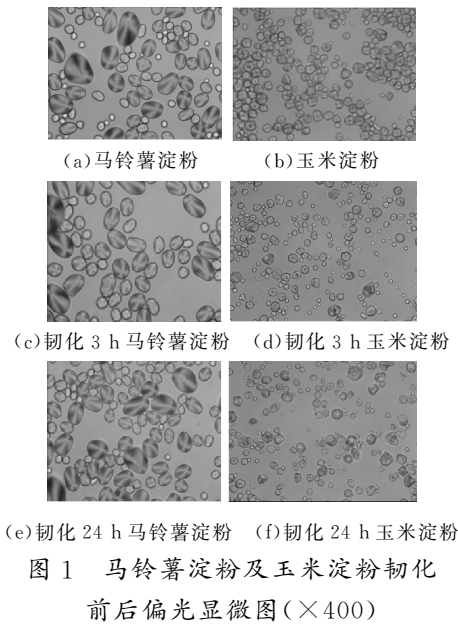
试验数据采用 SPSS19.0 软件进行统计分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 初化温度的确定

根据初化的定义,初化温度低于淀粉的起始糊化温度,但高于淀粉的玻璃化转变温度. 为了确定淀粉的初化温度,本论文首先利用差示扫描量热仪(DSC)测定了马铃薯和玉米原淀粉的起始糊化温度  $T_o$ . 研究表明,马铃薯淀粉和玉米淀粉起始糊化温度分别为 55.1 °C 和 62.1 °C,参照文献报道及预试验,确定了低于糊化起始温度 5 °C 作为初化温度,即马铃薯淀粉初化温度 50 °C,玉米淀粉初化温度 57 °C.

将马铃薯淀粉和玉米淀粉按以上温度分别初化 3 h 和 48 h,并利用偏光显微镜对初化前后的淀粉颗粒进行了观察,如图 1 所示. 由图 1 可以看出,马铃薯淀粉为椭圆形或球形,颗粒较大;玉米淀粉呈多边形,颗粒相对较小. 马铃薯淀粉初化 48 h 后,颗粒形态及偏光十字并未发生明显改变;玉米淀粉初化 3 h 后,颗粒及偏光十字较原淀粉差别不大,但初化 48 h 后,部分颗粒脐点呈现中空结构,这可能与玉米淀粉特有的孔道结构相关,水分子通过该结构更容易进入颗粒内部,造成脐点结构变化<sup>[10]</sup>.



2.2 初化对淀粉热性质的影响

利用 DSC 对淀粉糊化过程热焓变化进行了分析. 图 2 显示的是不同初化时间处理前后马铃薯淀粉及玉米淀粉的 DSC 图. 由图 2 可知, 天然马铃薯在 50 ℃~75 ℃ 温度范围内具有较宽的糊化吸热峰, 初化后糊化峰向高温区移动, 且逐渐变窄, 表明淀粉的热稳定性提高, 淀粉结晶一致性增加且不易被破坏. 随着初化时间的增加, 初化效果进一步加强, 但糊化温度增加速率降低. 玉米淀粉呈现出相似的趋势, 天然玉米淀粉糊化温度介于 62 ℃~80 ℃ 之间. 初化后同样表现出糊化峰变窄的现象.

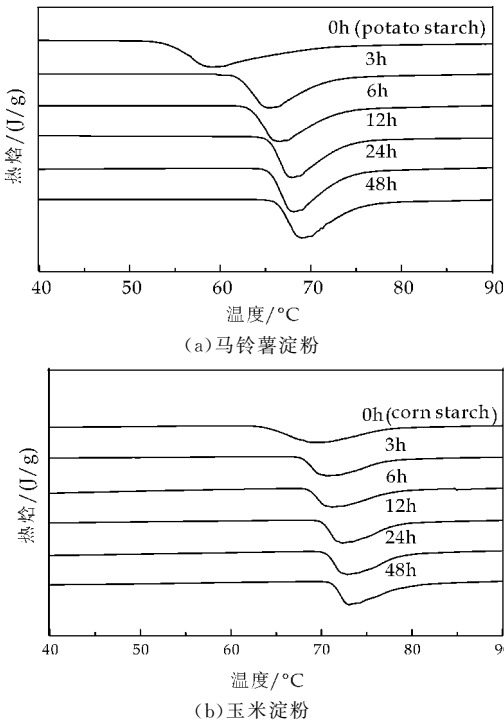


图 2 不同初化时间处理前后淀粉 DSC 图

为了定量表征淀粉糊化特性, 对起始糊化温度( $T_0$ )和糊化焓值( $\Delta H$ )进行了计算, 如表 1 所示. 由表 1 可知, 随着初化时间的延长,  $T_0$  增加. 在最初初化处理的 3 h 内,  $T_0$  增加最为明显. 继续增加初化时间,  $T_0$  增长变缓.

表 1 不同初化时间处理前后马铃薯淀粉及玉米淀粉起始糊化温度及热焓值

初化时间/h	马铃薯淀粉		玉米淀粉	
	起始糊化温度/℃	糊化焓值/(J/g)	起始糊化温度/℃	糊化焓值/(J/g)
0	55.1±0.0 <sup>a</sup>	18.9±0.3 <sup>bc</sup>	62.1±0.1 <sup>a</sup>	13.3±0.1 <sup>c</sup>
3	62.0±0.3 <sup>b</sup>	18.1±0.8 <sup>a</sup>	67.7±0.5 <sup>b</sup>	10.9±0.2 <sup>a</sup>
6	63.2±0.5 <sup>c</sup>	18.3±0.5 <sup>ab</sup>	68.5±0.2 <sup>c</sup>	11.5±0.9 <sup>a</sup>
12	65.3±0.2 <sup>d</sup>	18.5±0.2 <sup>abc</sup>	69.9±0.2 <sup>d</sup>	13.2±0.1 <sup>c</sup>
24	65.4±0.2 <sup>d</sup>	19.7±0.1 <sup>d</sup>	70.1±0.5 <sup>d</sup>	12.7±0.2 <sup>bc</sup>
48	66.1±0.3 <sup>e</sup>	19.2±0.3 <sup>cd</sup>	71.3±0.1 <sup>e</sup>	12.5±0.0 <sup>b</sup>

( $P<0.05$ )

马铃薯淀粉与玉米淀粉的糊化焓值分别为 18.9 J/g 和 13.3 J/g. 两种淀粉均表现为随初化时间的延长,  $\Delta H$  呈现先增加后减小的趋势. 马铃薯淀粉在初化 24 h 时焓值达到最大值 19.7 J/g, 而玉米淀粉在初化 12 h 时焓值达到最大值 13.2 J/g. 玉米淀粉初化后  $\Delta H$  均低于原淀粉或与原淀粉无显著性差异, 而马铃薯淀粉初化 24 h 后焓值高于原淀粉. 这可能是由于马铃薯淀粉内部结构规整度较玉米淀粉低, 初化过程内部结构重新排列空间更大, 初化可促进双螺旋数量的增加或有序度的增加, 但长时间初化并不能持续增加这种作用, 焓值反而降低.

2.3 初化对淀粉黏度的影响

利用快速黏度仪(RVA)可获得淀粉糊化过程中起糊温度、峰值黏度、峰值时间、谷值黏度、最终黏度、衰减值、回生值等参数. 起糊温度是指样品黏度快速增加时所对应的温度; 峰值黏度是指在加热过程中出现的最高黏度, 表示样品结合水的能力; 峰值时间是指出现峰值黏度时对应的加热时间; 谷值黏度表示样品在加热剪切作用下的最低黏度; 最终黏度是指样品在试验结束时的黏度, 反映淀粉糊冷却后的凝胶性; 衰减值是指峰值黏度与谷值黏度之差, 反映淀粉糊热剪切稳定性, 值越大表示热剪切稳定性越差; 回生值是指最终黏度与谷值黏度之差, 表示淀粉糊在冷却过程中的凝胶稳定性, 值越大表示凝胶稳定性越差, 更容易回生(老化)<sup>[11]</sup>.

图 3 为不同初化时间处理前后马铃薯淀粉的 RVA 图, 计算获得的特征参数如表 2 所示. 由图 3 和表 2 可知, 天然马铃薯淀粉呈现出典型的 A 型曲线, 表现为较高的峰值黏度及衰减值<sup>[12]</sup>. 初化

后,峰值黏度、衰减值降低,表明初化能降低马铃薯淀粉的膨胀性,提高淀粉糊热稳定性.其中,马铃薯淀粉峰值黏度为 4 252 cP,初化 3 h 后,峰值黏度快速降低到 3 627 cP.随着初化时间的延长,其降低速率减缓,初化 48 h 后,峰值黏度为 2 668 cP.由此可知,初化前 3 h 效果最为明显,这与 DSC 分析获得的结果一致.由于明显的初化效果导致淀粉颗粒内部分子有序度程度提高,结晶变得更加完美,因此糊化过程中淀粉与水结合性降低,膨胀性降低,峰值黏度降低.此外,随着初化时间的增加,谷值黏度和最终黏度增加,而回生值先降低后增加,表明马铃薯淀粉初化后凝胶稳定性先增加后降低.

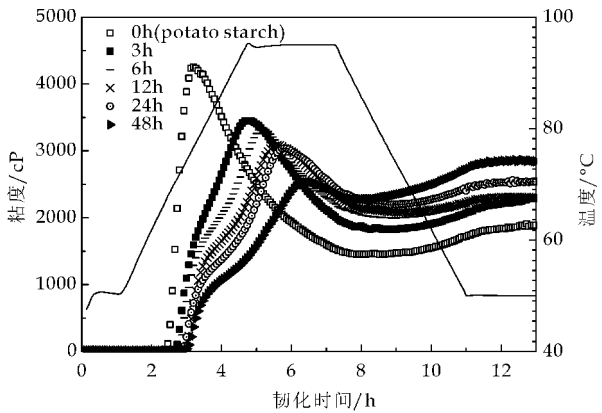


图 3 不同初化时间处理马铃薯淀粉 RVA 图

表 2 不同初化时间处理马铃薯淀粉 RVA 特征值

初化时间/h	峰值黏度/cP	谷值黏度/cP	衰减值/cP	最终黏度/cP	回生值/cP	峰值时间/min	起糊温度/℃
0	4 252.0	1 446.0	2 806.0	1 887.0	441.0	3.2	66.9
3	3 627.0	2 040.0	1 578.0	2 412.0	372.0	5.0	67.0
6	3 565.0	2 284.0	1 281.0	2 548.0	264.0	5.5	68.5
12	3 298.0	2 412.0	886.0	2 751.0	339.0	5.7	70.2
24	2 885.0	2 429.0	456.0	2 735.0	306.0	6.4	70.2
48	2 668.0	2 446.0	222.0	3 011.0	565.0	6.7	70.2

初化 3 h 内,马铃薯淀粉起糊温度变化很小.由于 RVA 获得的起糊温度是黏度开始出现明显增加的温度,在淀粉开始糊化阶段应主要由淀粉的膨胀性决定,而 DSC 测试获得的温度是结晶结构开始破坏的温度.对比两组数据可知,RVA 测得的糊化温度高于 DSC 测得的起始温度,这一方面表明淀粉糊化过程中晶体结构的破坏是发生在淀粉颗粒膨胀,黏度快速增加之前.另一方面,结合峰值黏度数据可知,初化 3 h 可能导致淀粉颗粒膨胀度降低,但淀粉开始膨胀的温度并未发生明显变化.

图 4 和表 3 分别为不同初化时间处理前后玉米淀粉 RVA 图及特征参数.由图 4 及表 3 可知,天然玉米淀粉呈现出典型的 B 型 RVA 曲线,即峰

值黏度和衰减值相对较小<sup>[12]</sup>.其中,峰值黏度为 429 cP,远远低于同浓度马铃薯淀粉峰值黏度,这主要是由两种淀粉不同的分子结构以及磷酸基团等因素决定.与马铃薯淀粉相比,初化同样会导致淀粉 RVA 曲线峰值黏度、衰减值降低.

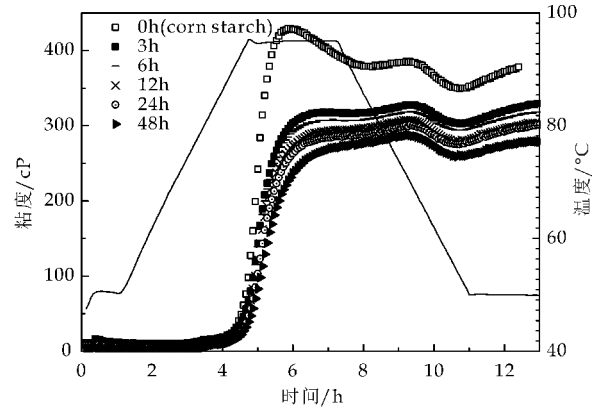


图 4 不同初化时间处理玉米淀粉 RVA 图

表 3 不同初化时间处理玉米淀粉 RVA 特征值

初化时间/h	峰值黏度/cP	谷值黏度/cP	衰减值/cP	最终黏度/cP	回生值/cP	峰值时间/min	起糊温度/℃
0	429.0	349.0	80.0	384.0	35.0	5.9	—
3	318.0	302.0	16.0	329.0	27.0	6.9	—
6	295.0	283.0	12.0	308.0	25.0	6.7	—
12	—	—	—	292.0	—	—	—
24	—	—	—	297.0	—	—	—
48	—	—	—	286.0	—	—	—

—代表无法测得.

随着初化时间的延长,玉米淀粉谷值黏度和最终黏度降低,说明初化导致玉米淀粉最终形成凝胶的能力降低.这与目前报道的红薯、小麦、葛根等淀粉变化规律一致<sup>[13-15]</sup>,但与马铃薯淀粉变化规律则刚好相反,这种差异主要是由于两种淀粉不同的结构导致<sup>[16]</sup>.

进一步对相关参数(如表 3 所示)进行分析可知,玉米淀粉初化 6 h 内,RVA 曲线中峰值黏度持续降低,当初化时间达到 12 h 后,其峰值黏度消失,表明淀粉糊化过程中膨胀性的持续下降.此外,由于玉米淀粉糊化温度较高,高于 95 ℃,因此在 RVA 试验程序中无法获得.然而,结合 DSC 所测得的玉米淀粉的起始糊化温度并与马铃薯相关数据比较可得,与马铃薯淀粉相比,玉米淀粉结晶结构破坏到黏度开始增加所需温度更高.

3 结论

通过研究并对比马铃薯淀粉及玉米淀粉初化过程结构及糊化特性变化规律,得出以下结论:

(下转第 153 页)





\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0145-09

# 靛红母核双螺环化合物的合成 及抗肿瘤活性研究

梁承远, 宋慧慧, 王 兰, 丁顺军, 孙 涵, 裴少萌

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**为寻找抗肿瘤活性更好而毒性较小的药物先导化合物,以靛红及其衍生物、胡薄荷酮、肌氨酸为原料,合成了一系列未见文献报道的靛红母核双螺环化合物.通过 $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR与 HRMS对合成的化合物进行了结构表征,并用 MTT法测定了所合成靛红母核双螺环化合物对人肝癌细胞(HepG2)、人肺癌细胞(A-549)及人结肠癌细胞(HCT-8)的细胞毒性.结果显示合成的化合物对不同的肿瘤细胞株表现出不同程度的抑制作用,其中化合物 2、3 的抗肿瘤活性较好,可作为优选化合物供进一步的药理学和毒理学研究.

**关键词:**靛红;多组分反应;双螺环化合物;抗肿瘤;药物合成

中图分类号:R914.5

文献标志码:A

## Synthesis and antitumor activity evaluation of bis-spiro isatin derivatives

LIANG Cheng-yuan, SONG Hui-hui, WANG Lan, DING Shun-jun,  
SUN Han, PEI Shao-meng

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

**Abstract:** To discover novel compounds with better antitumor activities and less toxicities, a series of bis-spiro isatin derivatives which had not been reported before were synthesized using isatin and its derivatives, pulegone and sarcosine as raw materials. The structure of the synthesized compounds were characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and HRMS. Additionally, the cytotoxicity of the synthesized compounds on human hepatocarcinoma cells (HepG2), human lung cancer cells (A-549) and human colon cancer cells (HCT-8) have also been detected by MTT method. The results revealed that these compounds have different inhibition on different cell lines to a different degree, specifically, compound 2 and 3 are worth further studying owing to their satisfactory activities.

**Key words:** isatin; multi-component reaction; bis-spiro compound; antitumor activity; drug synthesis

\* 收稿日期:2016-07-23

**基金项目:**国家自然科学基金项目(81602967);中国博士后科学基金项目(2016M592898XB);陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JQ4154);陕西省教育厅专项科研项目(15JK1076);陕西省人力资源与社会保障厅博士后基金资助项目(2015);国家级大学生创新创业训练计划项目(201510708172,201610708019)

**作者简介:**梁承远(1985—),男,陕西宝鸡人,讲师,博士,研究方向:药物化学

## 0 引言

多组分反应 (Multicomponent Reactions, MCRs), 是指 3 个或 3 个以上的起始原料一次或依次进入反应, 不进行中间体的分离, 用一锅煮 (one-pot procedure) 的方法得到最终产物, 且在最终产物结构中含有所有原料的片段的合成方法<sup>[1]</sup>. 多组分反应可以通过一步反应形成多个化学键, 能够方便地构建具有结构复杂性和多样性的化合物, 对寻找具有重要生理和药理活性的药物前驱体有重要意义<sup>[2-5]</sup>. MCRs 在反应过程中有效减少了分离提纯操作, 避免了官能团的保护与去保护, 因此缩短了反应步骤, 提高了反应效率, 逐渐受到学术界的广泛关注<sup>[6,7]</sup>.

螺环化合物具有刚性结构, 结构稳定, 其手性配体有较大的比旋光度<sup>[8]</sup>, 在医药、不对称催化、发光材料、防火材料、农药等方面有重要应用<sup>[9-11]</sup>. 螺环化合物结构的两环平面相互垂直, 对于杂环化合物可能还具有螺共轭、螺超共轭或异头效应等一般化合物不具有的特殊性质, 在一定的条件下, 由于手性轴的存在, 能够形成不对称分子. 研究表明, 具有生理活性的螺环化合物大多数是不对称分子, 具有咪唑或其衍生物结构的螺环化合物都有很好的生理活性<sup>[12-14]</sup>. 在螺环化合物中, 杂原子螺环化合物以其独特的结构和性质在合成药物中占有重要的地位<sup>[15,16]</sup>, 引起国内外药物化学家的关注. 咪唑螺环化合物作为一类结构特殊的杂环, 具有抗肿瘤、抗焦虑、消炎、解热镇痛、降压和杀虫等生物活性<sup>[17-19]</sup>, 开展咪唑螺环化合物的研究对药物研发具有重要意义.

靛红 (Isatin), 又名 2,3-咪唑二酮, 是一种重要的生物活性物质, 具有独特的电子特性和优越的 3 位羰基活性位点, 已发展成为许多药物、农药和染料中必不可少的母核结构, 它的多功能性引起人们的关注. 研究证明靛红及其衍生物具有抗肿瘤、抗衰老、抗菌、抗病毒、降血脂等多种生物活性<sup>[20-23]</sup>. 目前, 对靛红的修饰多集中在骨架 C3-位上<sup>[24,25]</sup>, 其在取代醛参与的多组分反应研究中取得了很大的成功, 为螺杂环化合物的合成提供了一种简便的途径. 靛红参与的多组分反应在螺环化合物合成中的研究已有报道<sup>[26]</sup>.

2007 年, Perumal 课题组<sup>[27]</sup> 以靛红、丙二腈、1-萘酚三组分为原料, 在  $\text{InCl}_3$  催化下通过一锅法合成了含咪唑结构的螺环化合物 (如图 1 所示);

2007 年, Raghunathan 课题组<sup>[28]</sup> 以靛红、苯甲酰亚甲基靛红和 L-脯氨酸三组分为原料在超声条件下合成了双螺杂环结构化合物 (如图 2 所示); 2009 年, Dabiri 课题组<sup>[29]</sup> 以靛红、胺和靛红酸酐三组分为原料完成了螺环咪唑啉啉酮衍生物的合成 (如图 3 所示).

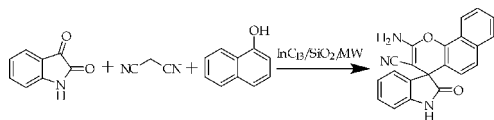


图 1 含咪唑结构的螺环化合物的合成

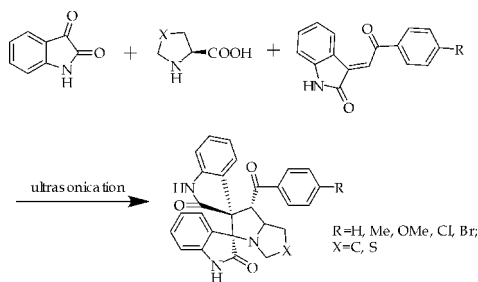


图 2 双螺杂环结构化合物的合成

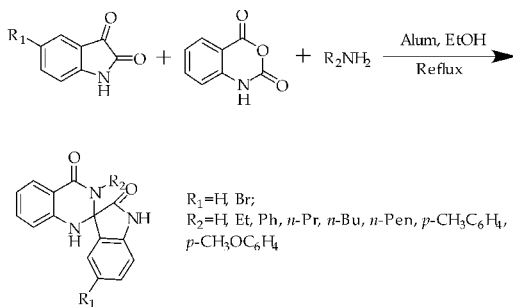


图 3 螺环咪唑啉啉酮衍生物

本文尝试在上述研究的基础上利用靛红及其衍生物、胡薄荷酮、肌氨酸为原料, 合成靛红母核双螺环化合物, 并对其抗肿瘤活性进行初步测试.

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器与试剂

NMR 由 BRUKER 公司的核磁共振仪 (ADVANCE III-400 MHz) 测定, HRMS 由 BRUKER 公司的质谱仪 (MicrOTOF-Q II) 测定. 所用试剂均为分析纯, 使用前未经进一步纯化. 人肝癌细胞株、人肺癌细胞株、人结肠癌细胞株由广东医科大学提供.

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 靛红母核双螺环化合物的合成

(1) 按投料比准确称取靛红或其衍生物和肌氨酸, 加入圆底烧瓶中, 甲醇作溶剂, 滴加胡薄荷酮,

置于磁力搅拌器上搅拌,加热回流反应,胡薄荷酮,靛红或其衍生物和肌氨酸投料的摩尔比为 1 : 1.3 : 1.4.

(2)用薄层色谱法追踪反应进度,反应完全后停止加热,撤去冷凝装置.

(3)将反应液减压浓缩,有固体产物析出,冷却

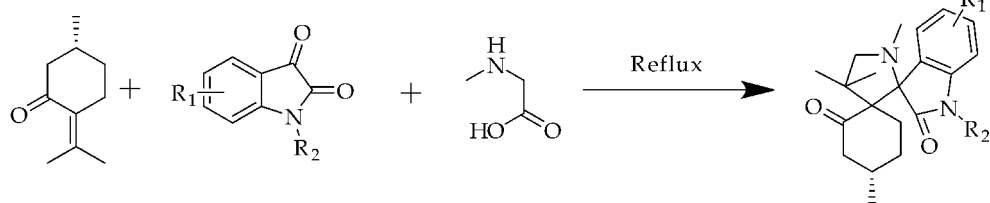


图 4 靛红母核双螺环化合物的合成路线

### 1.2.2 靛红母核双螺环化合物的结构鉴定

取适量靛红母核双螺环化合物溶于氘代 DM-SO 中,通过核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )、碳谱( $^{13}\text{C-NMR}$ )与质谱(HRMS)进行结构表征.

### 1.3 靛红母核双螺环化合物的抗肿瘤活性测定

对合成的化合物用 MTT 法进行肿瘤细胞增殖抑制试验.细胞株选用:人肝癌细胞(HepG2),人肺癌细胞(A-549),人结肠癌细胞(HCT-8),培养液为 DMEM+15%NBS+双抗.

#### 1.3.1 主要溶液的配制

(1)MTT 贮存液:将 1 mg 的 MTT 粉溶于 1 mL D-hanks 液中,使终浓度为 1 mg/mL,现配现用.

(2)DMEM 培养基处理:DMEM 培养基 10.4 g 溶于 1 000 mL 超纯水中,加  $\text{NaHCO}_3$  3.7 g, Heps 2.385 g,青霉素、链霉素各 10 万 Units,用  $\text{CO}_2$  气调 pH 为 7.2,过滤除菌,4 °C 冰箱保存,临用时加血清调浓度至 10%.

(3)MEM 培养基处理:MEM 培养基 10.4 g 溶于 1 000 mL 蒸馏水中,加  $\text{NaHCO}_3$  2.2 g, Heps 4.8 g,青霉素、链霉素各 10 万 Units,用  $\text{CO}_2$  气调 pH 为 7.2,过滤除菌,4 °C 冰箱保存,临用时加血清调浓度至 10%;

(4)结晶紫:用 2.5%的多聚甲醛溶液溶解结晶紫,浓度为 0.5%.

(5)样品液:用 DMSO(Merck)溶解后,加入 PBS(-)配成的 100  $\mu\text{mol/L}$  的溶液或者均匀的混悬液,然后用 DMSO 的 PBS(-)稀释,最终浓度分别为 0.1、1、10、20、40、60、80、100  $\mu\text{mol/L}$ .

(6)对照液:将靛红和上市的抗肿瘤药物阿糖胞苷(Ara-C)以同样的条件配成对照品溶液.

#### 1.3.2 细胞培养

至室温过滤,滤饼用石油醚洗涤两次,得到目标产物粗品.

(4)将产物粗品加入到反应器中,加入乙醇进行重结晶,过滤,干燥得到目标产物,以胡薄荷酮的投料量来计算其产率.合成路线如图 4 所示.

贴壁生长肿瘤细胞培养于含 10% 灭活新生牛血清和青霉素、链霉素(各 100 万 U/L)的 1 640 培养液中,置于 37 °C,5%  $\text{CO}_2$ ,饱和湿度的二氧化碳培养箱中培养.细胞贴壁生长,每 2~3 天传代 1 次,传代时首先倒出培养液,PBS 洗 2 次,胰酶消化后,加入新鲜的培养液吹打均匀,调整细胞至适当浓度移入新的培养瓶中,添加培养液至适量.取对数生长期细胞用于实验.

#### 1.3.3 测试方法

取对数生长期细胞,消化、计数,以  $2 \times 10^4$  / mL 的密度接种于 96 孔培养板中,每孔 100  $\mu\text{L}$ . 培养 24 h 后,将待测化合物以 0.1、1、10、20、40、60、80、100  $\mu\text{mol/L}$  浓度处理细胞.实验组每个浓度设 5 个复孔,以含 0.4% DMSO 的培养液作对照.药物作用 48 h 后,去上清,每孔加入 100  $\mu\text{L}$  MTT(2-(4,5-二甲基-2-噻唑基)-3,5-二苯基-2H-四唑氢溴酸盐)(1 mg/mL),继续培养 4 h,弃上清,每孔加入 100  $\mu\text{L}$  DMSO,振荡混匀,用酶标仪在 570 nm 处测定吸光度值.计算抑制率,抑制率大于 50% 的化合物进行半数抑制率( $\text{IC}_{50}$ )检测.即将待测化合物以 10、20、40、60、80、100  $\mu\text{mol/L}$  浓度处理细胞,48 h 后 MTT 检测,采用计算软件 SPSS 求出化合物的半数抑制浓度( $\text{IC}_{50}$ ).公式:抑制率 = (1 - 给药组吸光度值) / 对照组吸光度值  $\times 100\%$ .

#### 1.4 统计学方法

将所得数据用 SPSS 11.0 统计学软件进行录入、分析、处理,计量资料用( $\bar{x} \pm s$ )表示,两组间的计数资料比较进行  $t$  检验,以  $P < 0.05$  为差异具有统计学意义.

## 2 结果与讨论

## 2.1 靛红母核双螺环化合物的合成

按照上述实验步骤,合成了 12 个靛红母核双螺环化合物,产率在 72%~90%,如表 1 所示。

## 2.2 靛红母核双螺环化合物的结构及表征

化合物 1-12 的结构经<sup>1</sup>H-NMR,<sup>13</sup>C-NMR 与 HRMS 确认,波谱数据如下:

### 2.2.1 化合物(1)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基)吡咯(螺[2.3'']羟基吲哚)-螺[3.2']-5'-甲基己酮,化合物结构如图 5 所示。

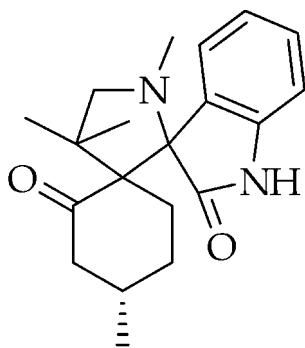


图 5 化合物(1)的化学结构

红色结晶粉末,产率为 89.4%,M. P. 182.2 °C.<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 10.2(1H, s), 7.39(1H, d), 7.28(2H, m), 7.15(1H, m), 2.26(3H, s), 2.4-2.0(2H, s), 2.08(2H, s), 1.98(1H, m), 1.8-1.6(4H, m), 0.99(6H, s), 0.96(3H, s);<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 215.6, 170.4, 152.7, 139.8, 134.1, 126.2, 122.5, 114.7, 88.2, 74.9, 64.8, 43.4, 40.7, 34.3, 30.5, 25.4, 20.3, 19.7, 16.0; HRMS(ESI) for (M+H)<sup>+</sup>: calcd 326.199 4, found 326.199 8.

### 2.2.2 化合物(2)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基)吡咯(螺[2.3'']-5''-氟羟基吲哚)-螺[3.2']-5'-甲基己酮,结构如图 6 所示。

红棕色结晶粉末,产率为 82.5%,M. P. 176.4 °C.<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 9.62(1H, s), 7.8-6.8(3H, m), 2.26(3H, s), 2.4-2.0(2H, s), 2.3-2.0(2H, s), 1.99(1H, m), 1.9-1.6(4H, m), 0.99(6H, s), 0.98(3H, s);<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 215.7, 172.0, 158.5, 154.4, 135.4, 115.5, 113.0, 110.6, 88.2, 74.6, 64.9, 43.4, 40.7, 34.4, 30.5, 25.6, 20.4, 19.8, 15.8; HRMS (ESI) for (M+H)<sup>+</sup>: calcd

344.423 1, found 344.423 6.

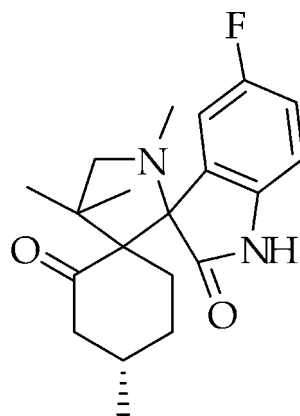


图 6 化合物(2)的化学结构

### 2.2.3 化合物(3)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基)吡咯(螺[2.3'']-5''-氯羟基吲哚)-螺[3.2']-5'-甲基己酮,结构如图 7 所示。

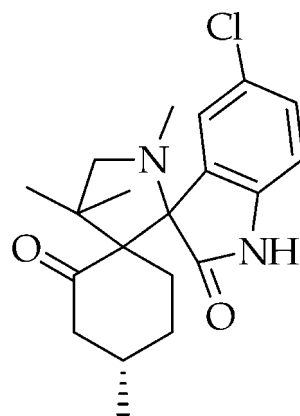


图 7 化合物(3)的化学结构

暗红色结晶粉末,产率为 83.9%,M. P. 192.6 °C.<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 10.05(1H, s), 7.72(1H, d), 7.49(1H, s), 7.30(1H, d), 2.26(3H, s), 2.4-2.0(2H, s), 2.3-2.0(2H, s), 1.98(1H, m), 1.9-1.6(4H, m), 0.99(6H, s), 0.98(3H, s);<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 215.7, 172.0, 154.3, 137.9, 129.9, 128.3, 126.2, 110.6, 87.7, 74.6, 64.9, 43.4, 40.7, 34.4, 30.5, 25.6, 20.4, 19.8, 15.8; HRMS(ESI) for (M+H)<sup>+</sup>: calcd 360.877 7, found 360.878 2.

### 2.2.4 化合物(4)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基)吡咯(螺[2.3'']-1''-甲基-5''-氟羟基吲哚)-螺[3.2']-5'-甲基己酮,结构如图 8 所示。

红色结晶粉末,产率为 74.5%,M. P. 186.4 °C.<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm): 7.2-



6.8(3H,m),3.44(3H,s),2.26(3H,s),2.4-2.0(2H,s),2.3-2.0(2H,m),1.98(1H,m),1.9-1.6(4H,m),0.99(6H,m),0.96(3H,s);<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ (ppm):215.6,170.7,158.4,154.5,139.1,123.2,115.4,113.1,85.7,74.9,64.9,43.4,40.7,36.2,34.3,30.4,25.5,20.4,19.9,16.0;HRMS(ESI)for(M+H)<sup>+</sup>;calcd 358.449 7,found 358.450 1.

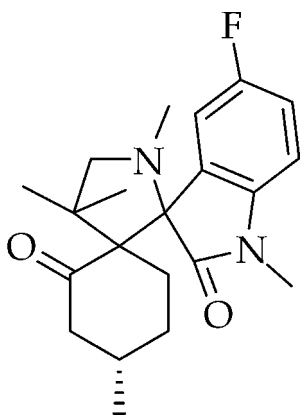


图 8 化合物(4)的化学结构

#### 2.2.5 化合物(5)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基吡咯(螺[2.3'']-1''-甲基-7''-氟羟基吡啶)-螺[3.2']-5'-甲基己酮,结构如图 9 所示。

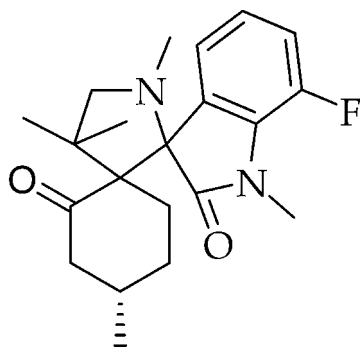


图 9 化合物(5)的化学结构

暗红色结晶粉末,产率为 78.4%,M. P. 197.8 °C.<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ (ppm):5.2-5.8(3H,m),4.27(1H,m),3.48(3H,s),2.26(3H,s),2.4-2.0(2H,s),2.3-2.0(2H,m),1.98(1H,m),1.9-1.6(4H,m),0.99(6H,s),0.96(3H,s);<sup>13</sup>C-NMR(100MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ (ppm):215.6,170.7,154.5,127.8,125.9,118.0,113.1,85.7,74.9,64.9,43.4,40.7,36.2,34.3,30.4,25.5,20.4,19.9,16.0;HRMS(ESI)for(M+H)<sup>+</sup>;calcd 358.449 7,found 358.450 2.

#### 2.2.6 化合物(6)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基吡咯(螺[2.3'']-1''-

甲基-6''-氯羟基吡啶)-螺[3.2']-5'-甲基己酮,结构如图 10 所示。

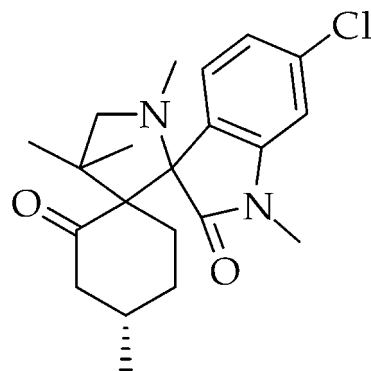


图 10 化合物(6)的化学结构

红色结晶粉末,产率为 86.5%,M. P. 203.5 °C.<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ (ppm):74-7.2(3H,m),3.46(3H,s),2.28(3H,s),2.4-2.0(2H,s),2.3-2.0(2H,m),1.98(1H,m),1.9-1.6(4H,m),0.99(6H,m),0.96(3H,s);<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ (ppm):215.6,170.7,151.0,144.9,131.9,129.8,124.4,121.9,85.7,74.9,64.9,43.4,40.7,36.2,34.3,30.4,25.5,20.4,19.9,16.0;HRMS(ESI)for(M+Na)<sup>+</sup>;calcd 374.904 3,found 374.904 7.

#### 2.2.7 化合物(7)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基吡咯(螺[2.3'']-1''-乙基羟基吡啶)-螺[3.2']-5'-甲基己酮,结构如图 11 所示。

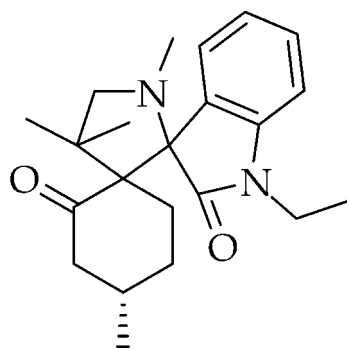


图 11 化合物(7)的化学结构

浅红色结晶粉末,产率为 80.6%,M. P. 186.4 °C.<sup>1</sup>H-NMR(400 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ (ppm):7.4-6.9(4H,m),3.42(2H,q),2.26(3H,s),2.4-2.0(2H,s),2.3-2.0(2H,m),1.98(1H,m),1.9-1.6(4H,m),1.33(3H,s),0.99(6H,s),0.96(3H,s);<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>) $\delta$ (ppm):215.5,170.4,152.9,143.6,134.3,126.3,122.5,116.9,86.0,74.8,64.9,44.3,43.6,40.7,34.4,30.5,25.3,20.5,19.8,15.9,13.8;HRMS(ESI)

for( $M+H$ )<sup>+</sup>; calcd 354.485 8, found 354.486 3.

#### 2.2.8 化合物(8)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基吡咯[螺[2.3'']-1''-乙基-5''-氟羟基吡啶)-螺[3.2']-5'-甲基己酮, 结构如图 12 所示.

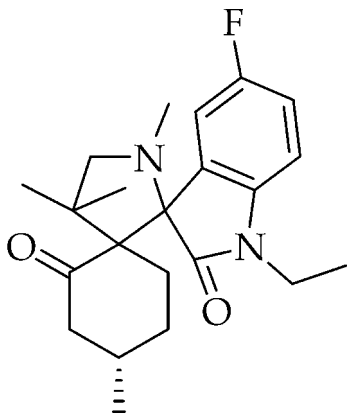


图 12 化合物(8)的化学结构

红棕色结晶粉末, 产率为 74.1%, M. P. 209.6 °C. <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 7.2-6.8(3H, m), 3.44(2H, q), 2.26(3H, s), 2.4-2.0(2H, s), 2.3-2.0(2H, m), 1.98(1H, m), 1.9-1.6(4H, m), 1.33(3H, s), 0.99(6H, s), 0.96(3H, s); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 215.5, 170.4, 158.5, 154.4, 139.2, 123.2, 115.4, 113.0, 86.0, 74.8, 64.9, 44.3, 43.6, 40.7, 34.4, 30.5, 25.3, 20.5, 19.8, 15.9, 13.8; HRMS(ESI) for( $M+H$ )<sup>+</sup>; calcd 354.485 8, found 354.486 3.; HRMS(ESI) for( $M+Na$ )<sup>+</sup>; calcd 372.476 3, found 372.476 8.

#### 2.2.9 化合物(9)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基吡咯[螺[2.3'']-1''-乙基-6''-氯羟基吡啶)-螺[3.2']-5'-甲基己酮, 结构如图 13 所示.

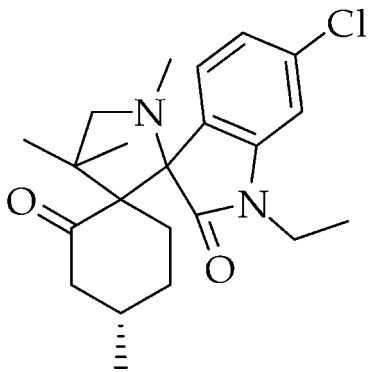


图 13 化合物(9)的化学结构

红褐色粉末, 产率为 73.4%, M. P. 202.8 °C. <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 7.4-

7.2(3H, m), 3.44(2H, q), 2.26(3H, s), 2.4-2.0(2H, s), 2.3-2.0(2H, m), 1.98(1H, m), 1.9-1.6(4H, m), 1.33(3H, s), 0.99(6H, s), 0.96(3H, s); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 215.5, 170.4, 145.9, 131.9, 129.8, 124.4, 122.0, 86.0, 74.8, 64.9, 44.3, 43.6, 40.7, 34.4, 30.5, 25.3, 20.5, 19.8, 15.9, 13.8; HRMS(ESI) for( $M+H$ )<sup>+</sup>; calcd 388.930 9, found 388.931 2.

#### 2.2.10 化合物(10)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基吡咯[螺[2.3'']-1''-丙基羟基吡啶)-螺[3.2']-5'-甲基己酮, 结构如图 14 所示.

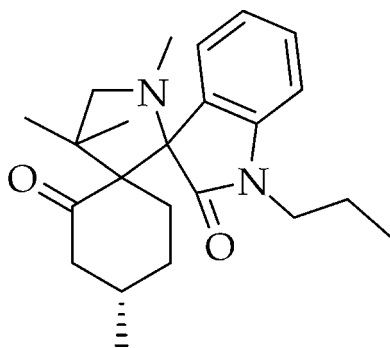


图 14 化合物(10)的化学结构

红棕色结晶粉末, 产率为 72.6%, M. P. 225.7 °C. <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 7.4-6.9(4H, m), 3.39(2H, t), 2.26(3H, s), 2.4-2.0(2H, s), 2.3-2.0(2H, m), 1.98(1H, m), 1.9-1.6(4H, m), 1.64(2H, m), 0.99(6H, s), 0.96(3H, s), 0.91(3H, s); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 215.5, 170.4, 152.9, 143.6, 134.3, 126.3, 122.5, 116.9, 86.0, 74.8, 64.9, 45.0, 43.4, 40.7, 34.4, 30.5, 25.3, 20.5, 19.8, 15.9, 11.7; HRMS(ESI) for( $M+Na$ )<sup>+</sup>; calcd 368.512 4, found 368.512 8.

#### 2.2.11 化合物(11)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基吡咯[螺[2.3'']-1''-异丙基羟基吡啶)-螺[3.2']-5'-甲基己酮, 结构如图 15 所示.

红褐色结晶粉末, 产率为 72.0%, M. P. 214.2 °C. <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 7.4-6.9(4H, m), 3.96(1H, m), 2.26(3H, s), 2.4-2.0(2H, s), 2.3-2.0(2H, m), 1.98(1H, m), 1.9-1.6(4H, m), 1.64(2H, m), 1.22(6H, s), 0.99(6H, s), 0.96(3H, s); <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ(ppm): 215.5, 169.9, 152.9, 143.6, 134.3, 126.3, 122.5, 116.9, 86.3, 74.8, 64.9, 60.7, 43.4,

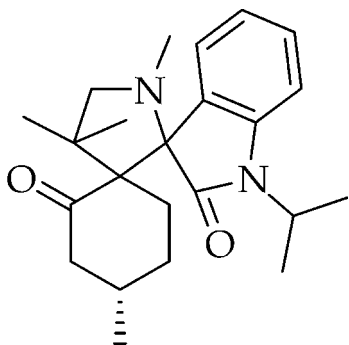


图 15 化合物(11)的化学结构

40.7,34.4,30.5,25.3,20.8,15.9;HRMS(ESI) for(M+Na)<sup>+</sup>:calcd 368.512 4,found 368.512 9.

2.2.12 化合物(12)

名称:1-甲基-4-(4-二甲基)吡咯(螺[2.3′′]-1′′-苕基羟基吡啶)-螺[3.2′]-5′-甲基己酮,结构如图 16 所示.

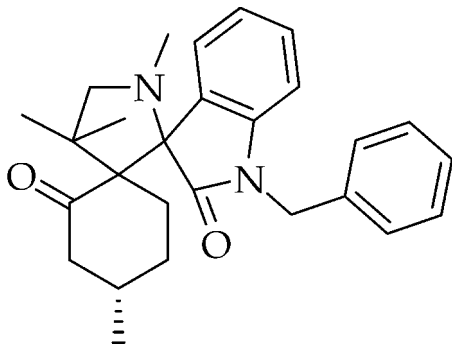


图 16 化合物(12)的化学结构

浅灰色结晶粉末,产率为 82.8%,M. P. 212.9


℃. <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>)δ(ppm):7.4-6.9(9H,m),4.65(2H,s),2.26(3H,s),2.4-2.0(2H,s),2.3-2.0(2H,m),1.97(1H,m),1.9-1.6(4H,m),0.99(6H,m),0.96(3H,m);<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz,DMSO-*d*<sub>6</sub>)δ(ppm):215.4,170.6,152.9,143.6,136.3,134.3,128.7,127.0,126.2,122.5,116.9,85.9,74.6,64.8,54.4,43.3,40.7,34.4,30.5,25.4,20.3,19.8,15.9;HRMS(ESI) for(M+H)<sup>+</sup>:calcd 416.555 4,found 416.555 8.

2.3 靛红母核双螺环化合物的抗肿瘤活性

经 MTT 法对化合物 1-12 进行初步的抗肿瘤活性测试,使用原料靛红和抗肿瘤药物阿糖胞苷 Ara-C 作为阳性对照,结果如表 1 所示.

从表 1 可以看出,化合物 1-12 对三个细胞株呈现出不同程度的抑制作用,抑制效果都强于对照品靛红,说明靛红经衍生化合成双螺环化合物后抗肿瘤活性增强.与对照品阿糖胞苷(Ara-C)相比,化合物 1-12 接近或优于 Ara-C 的活性,其中化合物 2、3 的活性较好.引起活性差异的原因可以归结为取代基及其位置的差别,由此可推断,R<sub>1</sub> 取代基为卤素时活性较高,其中氟原子取代的活性优于氯原子取代,说明卤素取代会提高化合物的活性.R<sub>2</sub> 取代基为低级烷基时的抗肿瘤活性优于取代或未取代的苯基,取代基为氢时活性最好,这可能与氮原子上取代基的分子量增大会导致其水溶性变差有关.

表 1 合成的靛红母核双螺环化合物及其半数抑制浓度 IC<sub>50</sub> (单位:μmol/L)

化合物	取代基 R <sub>1</sub>	取代基 R <sub>2</sub>	IC <sub>50</sub> /(μmol/L)		
			HepG2	A549	HCT-8
1	H	H	9.65±1.28	18.10±0.44	15.21±1.18
2	F(5 位)	H	2.02±0.58	6.20±0.78	14.63±1.87
3	Cl(5 位)	H	5.02±0.58	12.86±0.10	18.68±0.45
4	F(5 位)	Me	13.56±1.37	26.13±0.36	30.84±2.55
5	F(7 位)	Me	35.12±1.92	43.32±1.42	47.31±0.44
6	Cl(6 位)	Me	16.56±1.07	26.13±0.36	38.51. ±1.73
7	H	Et	76.31±0.44	53.37±0.69	>100
8	F(5 位)	Et	33.64±1.17	42.65±0.38	38.51. ±1.73
9	Cl(6 位)	Et	41.12±1.92	62.32±1.42	52.31±1.34
10	H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	63.35±1.42	57.31±1.64	74.76±2.85
11	H	CH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	55.72±1.64	>100	85.34±2.56
12	H		69.81±1.42	>100	>100
Isatin			87.52±2.03	>100	>100
Ara-C			2.32±0.25	9.65±0.58	12.44±1.67

### 3 结论

螺环化合物是一种具有特殊性能的医药中间体<sup>[30]</sup>,有抗肿瘤、抗焦虑、消炎、解热及镇痛、降压和杀虫等生物活性<sup>[31-34]</sup>,在药物研发中有着广阔的前景,有机合成化学家们正对该类化合物的合成工作进行着不懈地努力与探索.但到目前为止合成靛红螺环化合物的合成方法存在着原料来源困难、合成路线复杂、反应条件苛刻、收率低等问题.因此发现和开发一种简便、经济的合成方法,对于合成靛红螺环化合物及进一步开发该类化合物的实际应用价值具有重要的意义.

本文以靛红及其衍生物、胡薄荷酮和肌氨酸为原料,成功合成了一系列靛红母核双螺环化合物,采用<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR 与 HRMS 对所合成的化合物进行了结构表征,并使用 HepG2、A-549 与 HCT-8 三种细胞株进行了初步的抗肿瘤活性测试,合成的化合物对三个细胞株呈现出不同程度的抑制作用,抑制活性都强于靛红.其中化合物 2、3 的活性较好,接近或优于对照品阿糖胞苷的活性,可供进一步研究.通过分析其构效关系发现, R<sub>1</sub> 取代基为卤素时会提高化合物的活性,其中氟原子取代的活性优于氯原子取代. R<sub>2</sub> 取代基对化合物抗肿瘤活性的影响顺序为:氢>烷基>苯基.

经初步活性测试,上述合成的一系列靛红母核双螺环化合物均具有抗肿瘤活性,但靛红母核双螺环化合物的体内抗肿瘤活性、作用机制研究、以及药代动力学实验仍需进一步的研究,以期合成抗肿瘤活性更好的靛红母核双螺环化合物,为临床研究提供可靠依据.

### 参考文献

- [1] Larhed M, Hallberg A. Microwave-assisted high-speed chemistry: A new technique in drug discovery[J]. *Drug Discovery Today*, 2001, 6(8): 406-416.
- [2] 祝介平. 多组分反应[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [3] Nair V, Vinod A U, Rajesh C. A novel synthesis of 2-aminopyrroles using a three-component reaction[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2001, 66(66): 4 427-4 429.
- [4] Bertozzi F, Gustafsson M, Olsson R. A novel metal iodide promoted three-component synthesis of substituted pyrrolidines[J]. *Organic Letters*, 2002, 18(4): 3 147-3 150.
- [5] Dallinger D, Gorobets N Y, Kappe C O. Microwave-assisted scavenging of electrophiles utilizing polymer-supported sequestration reagents, application to the synthesis of N<sub>3</sub>-acylated dihydropyrimidine libraries[J]. *Molecular Diversity*, 2003, 7(2-4): 229-245.
- [6] Weber L. The application of multicomponent reactions in

- drug discovery[J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2002, 23(9): 2 085-2 093.
- [7] Faldut P R, Dadhaniya S K, Patel C J, et al. Multi-component reaction and their application in drug discovery[J]. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 2011, 12(4): 1 818-1 820.
- [8] Rickwood M. Spiro-oxazine compounds[P]. US: 4, 851, 530, 1989-07-25.
- [9] 廖红英, 王利生. 有机磷双螺环化合物的研究进展[J]. *辽宁化工*, 2002, 31(2): 65-69.
- [10] 丁研, 田喆, 朱能. 具有抗菌活性的螺环化合物研究进展[J]. *有机化学*, 2010, 30(8): 1 156-1 163.
- [11] 魏荣宝, 刘洋, 梁娅. 含螺环结构农药研究进展[J]. *有机化学*, 2009, 29(3): 476-487.
- [12] 陈辉. 含咪唑结构的螺环化合物的合成研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2011.
- [13] 洪卉. 氮杂咪唑螺环化合物库的设计, 合成及抗肿瘤活性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.
- [14] 王晓静. 氧化咪唑螺环化合物的合成及生物活性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
- [15] 魏荣宝, 刘博, 刘洋, 等. 具有生理活性的含氧、氮、硫杂原子螺环化合物的研究进展[J]. *有机化学*, 2008, 28(9): 1 501-1 514.
- [16] 李飞飞, 王磊, 陈舒忆, 等. 含多个杂原子螺环化合物的研究与应用[J]. *化学研究与应用*, 2012, 24(8): 1 181-1 185.
- [17] 张雪. 咪唑螺咪唑类衍生物的合成及其生物活性的探究[D]. 杭州: 浙江师范大学, 2015.
- [18] 朱松磊. 多组分反应构建含咪唑结构杂环化合物的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2008.
- [19] 吴亚, 陈刚. 咪唑-2, 3-二酮衍生物抑菌活性研究进展[J]. *化学试剂*, 2015, 37(8): 702-706.
- [20] Aldo A, Silvia B, Massimiliano G, et al. New isatin derivatives with antioxidant activity[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2010, 45(4): 1 374-1 378.
- [21] Yong W, Fung Yi C, Ning S, et al. Structure-based design, synthesis, and biological evaluation of isatin derivatives as potential glycosyltransferase inhibitors[J]. *Chemical Biology & Drug Design*, 2014, 84(6): 685-696.
- [22] Zhang J, Zhang F, Qiu Y, et al. Isatin decreases bax protein expression in the substantia nigra of a mouse model of Parkinson's disease[J]. *Neural Regeneration Research*, 2011, 26(6): 2 022-2 025.
- [23] 陈刚, 郝小江. 靛红生物活性研究进展[J]. *天然产物研究与开发*, 2010, 22(2): 356-360.
- [24] 刘佳佳, 李文赞, 张磊, 等. C3 取代靛红衍生物的研究进展[J]. *国外医药: 抗生素分册*, 2013, 34(3): 116-122.
- [25] 孙洲. 3-位取代靛红衍生物的成环反应的合成与方法学研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2015.
- [26] 郭红云, 田金金. 靛红参与的多组分反应在螺杂环化合物合成中的研究新进展[J]. *有机化学*, 2011, 31(11): 1 752-1 760.
- [27] Shanthi G, Subbulakshmi G, Perumal P T. A new in Cl<sub>3</sub>-catalyzed, facile and efficient method for the synthesis of spirooxindoles under conventional and solvent-free microwave conditions[J]. *Cheminform*, 2007, 63(9): 2 057-2 063.
- [28] Babu A R S, Raghunathan R. Ultrasonic assisted-silica



- mediated [3+2] cycloaddition of azomethine ylides a facile multicomponent one-pot synthesis of novel dispiro-heterocycles[J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48 (38): 6 809-6 813.
- [29] Ali A, Mohammadi M, Dabiri H, Qaraat A. A regioselective three-component reaction for synthesis of novel 1'H-spiro[isoidoline-1,2'-quinazoline]-3,4'(3'H)-dione derivatives[J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(18): 3 804-3 808.
- [30] 赖谷仙,戴日强. 螺环化合物的合成研究[J]. *化工技术与开发*, 2012, 41(5): 6-7.
- [31] 陈 刚. 靛红衍生物的多样性合成及其生物活性研究[J]. *云南植物研究*, 2007, 29(2): 325-329.
- [32] 陈 刚,汪 冶,何红平,等. 靛红衍生物的合成及其对稻瘟菌的生物活性[J]. *云南植物研究*, 2007, 29(6): 717-721.
- [33] 郭红云,田金金. 碱性离子液体催化下一锅三组分合成螺环吡啶衍生物[J]. *有机化学*, 2011, 31(5): 752-756.
- [34] 郭红云,田金金. 碱性离子液体催化下一锅三组分合成螺环 1,3-二氧化茛葜吡啶衍生物[J]. *有机化学*, 2011, 31(12): 2 151-2 155.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 144 页)

(1) 低于起始糊化温度 5℃ 的糊化基本不改变马铃薯淀粉颗粒结构及偏光十字,但对玉米淀粉颗粒结构有一定影响。

(2) 随着糊化时间的增加,两种淀粉糊化起始温度( $T_0$ )增加,糊化峰变窄,且均在糊化前 3 h 呈现最为显著的变化。

(3) 尽管糊化淀粉糊化焓均表现为随糊化时间增加先增大后减小的规律,但马铃薯淀粉糊化 24 h 后,热焓高于原淀粉,而糊化玉米淀粉热焓则均低于原淀粉。

(4) 糊化后两种淀粉起糊温度增加,峰值黏度减小,但谷值黏度和最终黏度变化有所差异。

(5) DSC 所测定的起始糊化温度低于 RVA 所测定的起糊温度,证明了淀粉糊化过程中淀粉黏度开始上升之前结晶结构已遭到破坏。

## 参考文献

- [1] Tester R F, Debon S J J. Annealing of starch-a review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2000, 27(1): 1-12.
- [2] Zavareze E R, Dias A R G. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(2): 317-328.
- [3] Adebawale K O, Afolabi T A, Olu Owolabi B I. Hydrothermal treatments of finger millet (eleusine coracana) starch[J]. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19(6): 974-983.
- [4] 韩立宏. 淀粉糊化研究进展[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(11): 531-534.
- [5] 赵 凯,杨春华,张 娜,等. 糊化处理条件下缓慢消化玉米淀粉的形成机理[J]. *食品科学*, 2010, 31(11): 109-112.
- [6] Vamadevan V, Bertoft E, Soldatov D V, et al. Impact on molecular organization of amylopectin in starch granules upon annealing[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 98(1): 1 045-1 055.
- [7] 杜双奎,王 华,赵 佳. 糊化处理对不同玉米淀粉理化特性的影响[J]. *食品科学*, 2012, 33(17): 78-81.
- [8] Gomes A M M, Silva C E M, Ricardo N M P S. Effects of annealing on the physicochemical properties of fermented cassava starch (polvilho azedo) [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2005, 60(1): 1-6.
- [9] Alvani K, Tester R F, Lin C L, et al. Amylolysis of native and annealed potato starches following progressive gelatinisation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2014, 36: 273-277.
- [10] Fannon J E, Huber R J, BeMiller J N. Surface pores of starch granules[J]. *Cereal Chemistry*, 1992, 69(3): 284-288.
- [11] 江 帆. RVA 仪分析不同添加物对大米粉糊化特性的影响[J]. *食品研究与开发*, 2013, 34(8): 74-77.
- [12] Schoch T J, Maywald E C. Preparation and properties of various legume starches[J]. *Cereal Chemistry*, 1968, 45(6): 564-573.
- [13] Lan H, Hoover R, Jayakody L, et al. Impact of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of normal, waxy and high amylose bread wheat starches[J]. *Food Chemistry*, 2008, 111(3): 663-675.
- [14] Song H Y, Lee S Y, Choi S J, et al. Digestibility and physicochemical properties of granular sweet potato starch as affected by annealing[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2014, 23(1): 23-31.
- [15] Zhang B, Wu C, Li H Y. Long-term annealing of C-type kudzu starch: Effect on crystalline type and other physicochemical properties[J]. *Starch/Stärke*, 2015, 67(7-8): 1-8.
- [16] Eerlingen R C, Jacobs H, Block K, et al. Effects of hydrothermal treatments on the rheological properties of potato starch[J]. *Carbohydrate Research*, 1997, 297(4): 347-256.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0154-06

# 人体下肢外骨骼康复机器人的仿真分析

夏田, 桓茜, 陈宇, 徐建林

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**采用电机驱动方式,设计出一种用于辅助老年人和患者生活的服务型机器人——人体下肢外骨骼康复机器人,通过建立人体行走姿态时的 D-H 数学模型,推导出了髋关节、膝关节和踝关节行走姿态中的坐标方程.在 ADAMS 环境下进行人机耦合的仿真,结果表明:下肢外骨骼各关节在空间中具有连续的运动轨迹,满足各关节运动的可达性,符合人体下肢的运动特性.搭建样机试验平台,测取了三个关节角度随周期的变化曲线,验证了下肢外骨骼装置的运动轨迹,并且试验运动曲线和仿真曲线基本一致.

**关键词:**下肢外骨骼; 运动学; D-H 模型; 耦合仿真; ADAMS

**中图分类号:**TP242      **文献标志码:**A

## Simulation analysis of human lower limb exoskeleton rehabilitation robot

XIA Tian, HUAN Xi, CHEN Yu, XU Jian-lin

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

**Abstract:** The kind of device of human lower limb exoskeleton rehabilitation robot is a kind of service robot, which is designed to be used for assisting the life of old people and sufferer, based on the motor drive. By establishing the D-H mathematical model of human walking posture, the coordinate equations of hip joint, knee joint and ankle joint are derived. Under the ADAMS environment, the simulation results show that the joints of the lower limb exoskeleton have a continuous trajectory in space, which can meet the motility of the joint movement, and meet the motion characteristics of the human lower limb. A prototype test platform is set up to test the angle curve which changes with the cycle. The motion trajectory of the lower limb exoskeleton is verified, and the experimental curves and the simulation curves are basically consistent.

**Key words:** lower limb exoskeleton; kinematics; D-H model; coupling simulation; ADAMS

\* 收稿日期:2016-10-22

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2013K07-08)

作者简介:夏田(1962—),女,陕西咸阳人,教授,研究方向:数控装备、机器人臂及 AVG 小车

0 引言

随着全球人类老龄化的到来,老年人的生活运动障碍已经成为社会运作的一个巨大压力,老年人正常行走及上下楼梯等运动都需要人帮扶,给家人造成不小的生活负担和压力,另外,在医疗领域,下肢瘫痪或运动功能障碍患者进行康复训练也需要机械装置提供支撑、保护和助力<sup>[1]</sup>.

在国外,斯坦福大学在 2000 年推出了手臂康复训练机器人样机,并且已打入了市场,同时日本也研制了旋转式康复机器人,柏林大学研制出了康复机器人腿部样机;在国内,清华大学在国内率先研制了卧式下肢康复训练机器人样机,哈尔滨工程大学的下肢康复训练机器人是通过步态和姿态机器人控制系统模拟正常人行走的步态、踝关节的运动姿态,浙江大学流体与传动控制国家重点实验室采用气动系统设计了一种新型的可穿戴式下肢步行外骨骼机构<sup>[1-5]</sup>.

人体下肢外骨骼康复机器人是一种可穿戴的仿人型动力系统装置,其将人体和外骨骼康复装置高度耦合在一起,辅助人体运动,这种人机耦合交互系统,需要各个构件与身体的运动姿态保持一致,即外骨骼自由度的形式和构成需要和人体基本吻合<sup>[5]</sup>.通过对下肢外骨骼机械结构的设计,并建立了下肢外骨骼的运动学方程,用 ADAMS 进行仿真分析,搭建试验平台进行运动分析,为样机制作提供一定的理论支撑.

1 下肢外骨骼机械结构

根据 GB/T 1000-1988《中国成年人人体尺寸》提供的立姿人体尺寸基础数据<sup>[6]</sup>,按照人体身高 175 mm 的比例,将下肢外骨骼的基础尺寸设计为:髋部尺寸  $l_1=334\text{ mm}$ ,大腿杆尺寸  $l_2=428\text{ mm}$ ,小腿杆尺寸  $l_3=430\text{ mm}$ ,脚部尺寸  $l_4=68\text{ mm}$ . 人体下肢各关节的自由度如表 1 所示.

表 1 下肢各关节自由度

名称	自由度	运动形式
髋关节	3	内收/外展
		屈/伸
		旋内/旋外
膝关节	1	屈/伸
踝关节	3	内翻/外翻
		背屈/趾屈
		旋内/旋外

如图 1 所示,采用电机驱动方式,设计了人体下肢外骨骼康复机器人,各连接部件采用铝合金材料;背部、腰部和腿部的束紧带为柔性构件,材料为

尼龙;各关节连接构件采用高强度不锈钢材料. 各个构件的不同连接和配合方式,可以满足各关节的自由度,各构件的连接关系如表 2 所示.

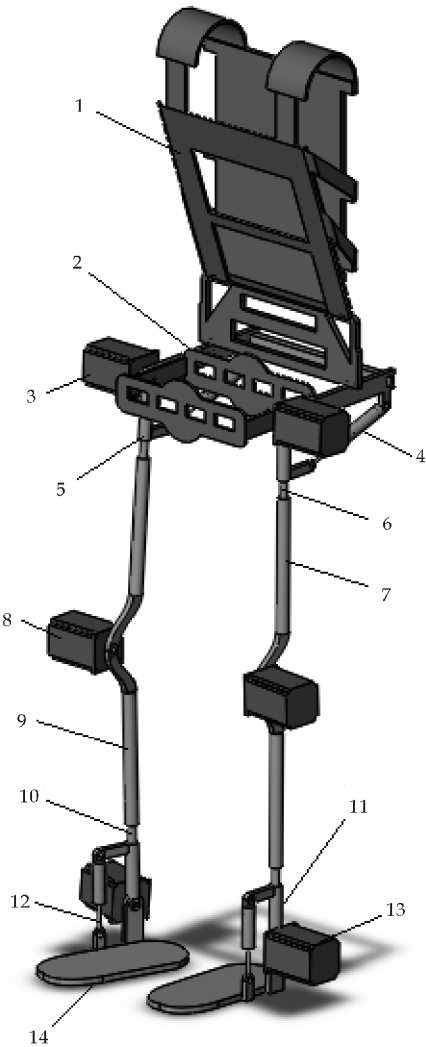


图 1 下肢外骨骼机械结构

表 2 各构件连接关系

名称及序号	连接方式
背架 1	与 2 固定连接
支撑架 2	与 1 固连,与 3 铰接
髋部电机 3	与 2 固连,与 5 减速器联接
髋部弹簧阻尼 4	分别与 2、5 铰接
髋部转动轴 5	与 3 减速器联接,与 6 螺纹联接
大腿高度调节 6	分别与 5、7 螺纹联接
大腿连杆 7	分别与 8、9 铰接,与 6 螺纹联接
膝部电机 8	与 7 固连,与 9 减速器联接
小腿连杆 9	与 7 铰接,与 10 螺纹联接
小腿高度调节 10	分别与 9、11 螺纹联接
踝部转动轴 11	与 10 螺纹联接,与 12 铰接
弹簧阻尼 12	分别与 11、14 铰接
脚部电机 13	与 14 减速器联接
脚部构件 14	与 13 减速器联接,与 12 铰接

此外,各关节处的电机驱动系统,可为外骨骼提供动力以辅助穿戴者运动,大小腿高度调节装置通过螺纹进行调节,以适应不同的穿戴者使用,弹簧阻尼装置具有缓冲和限位的功能,起到储能和助力的作用.

2 下肢外骨骼的运动学建模

2.1 D-H 模型

在机器人运动学研究中,D-H 模型是最常用的运动学模型,从结构设计角度可知,下肢外骨骼是由多个刚体串联构成,将各组成构件简化为连杆,将多自由度关节分解成几个单自由度关节,对下肢外骨骼进行运动学建模分析<sup>[7]</sup>.

图 2 所示为人体直线行走姿态时单侧腿的 D-H 数学模型. 其中, $O_1$ 、 $O_2$ 、 $O_3$  分别为髋关节、膝关节和踝关节的坐标原点,  $O_0$ - $X_0Y_0Z_0$  是建立在髋部和躯干之间的绝对坐标系,各连杆的动坐标系为  $O_1$ - $X_1Y_1Z_1$ 、 $O_2$ - $X_2Y_2Z_2$  和  $O_3$ - $X_3Y_3Z_3$ , $\theta_i$  为轴  $X_{i-1}$  绕轴  $Z_{i-1}$  旋转变换到轴  $X_i$  的旋转角,即  $\theta_1$ 、 $\theta_2$ 、 $\theta_3$ ,各个连杆长度为  $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$ .

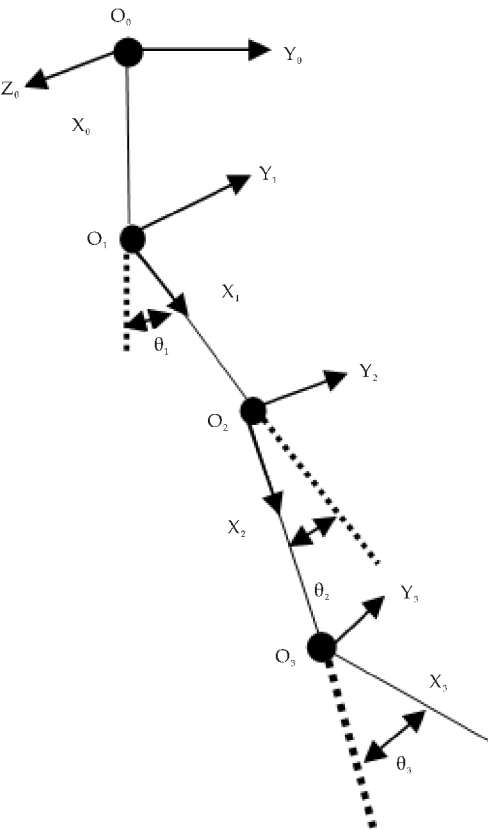


图 2 D-H 模型简图

根据下肢外骨骼的运动情况,D-H 模型中变

化矩阵的运动学参数如表 3 所示.

表 3 D-H 模型参数

$i$	$d_i$	$\theta_i$	$l_i$	$\alpha_i$
1	0	$\theta_1$	$l_1$	0
2	0	$\theta_2$	$l_2$	0
3	0	$\theta_3$	$l_3$	0

根据表 3 中的 D-H 运动学参数,可求解出躯干和大腿杆、大腿杆和小腿杆、小腿杆和脚构件三个齐次坐标变换矩阵,即髋关节、膝关节和踝关节三个旋转关节的坐标变换,见公式(1)、公式(2)和公式(3).

$$M_{01} = \begin{bmatrix} \cos\theta_1 & -\sin\theta_1 & 0 & l_1\cos\theta_1 \\ \sin\theta_1 & \cos\theta_1 & 0 & l_1\sin\theta_1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$M_{12} = \begin{bmatrix} \cos\theta_2 & -\sin\theta_2 & 0 & l_2\cos\theta_2 \\ \sin\theta_2 & \cos\theta_2 & 0 & l_2\sin\theta_2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2)$$

$$M_{23} = \begin{bmatrix} \cos\theta_3 & -\sin\theta_3 & 0 & l_3\cos\theta_3 \\ \sin\theta_3 & \cos\theta_3 & 0 & l_3\sin\theta_3 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

2.2 运动学正问题

外骨骼机器人是已知关节的角度变量与时间的函数关系,然后求解各活动杆件的位姿关系,采用运动学的正问题求解.

按照齐次变换矩阵的右乘法则,分别求得小腿连杆和脚部构件的齐次坐标变换矩阵,见公式(4)和公式(5).

$$M_{02} = M_{01} \times M_{12} \quad (4)$$

$$M_{03} = M_{01} \times M_{12} \times M_{23} \quad (5)$$

齐次变换矩阵建立两个相邻连杆的位姿变换关系,由此推导出髋关节、膝关节和踝关节直线行走姿态中的坐标方程分别为:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = M_{01} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

$$\begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = M_{02} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (7)$$



$$\begin{bmatrix} x_3 \\ y_3 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = M_{03} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{8}$$

3 人机耦合仿真分析

人体与外骨骼康复装置的耦合性,影响到装置可穿戴性和运动关联性,如果人机耦合设计合理得当,可使身体各个部位感觉舒适且没有约束感,而且装置结构紧凑,运动协调,与外界干涉可能性小,通过 Solidworks 建立人体和外骨骼康复装置的耦合虚拟模型,导入 ADAMS 中对其进行仿真分析.

3.1 人机耦合系统模型

3.1.1 人体模型

按照 GB/T 1000-1988 提供的人体站立时姿态的身体各部位相对于身高的比例关系,以身高为 175 mm 的中国成年人为例,其身体各部位的尺寸比例如表 4 所示<sup>[6]</sup>. 通过实际测量成年人的围度、宽度和高度尺寸,在 Solidworks 中建立人体的近似模型<sup>[8]</sup>,如图 3 所示.

表 4 身体各部位比例关系

各部位名称	所占身高比例	建模尺寸
头部	13.0%	228 mm
脖子	5.2%	91 mm
肩膀	25.9%	440 mm
躯干	28.8%	504 mm
上臂	18.8%	329 mm
前臂	14.5%	254 mm
手	10.8%	190 mm
髋部	19.1%	334 mm
大腿	24.5%	429 mm
小腿	24.6%	431 mm
脚(高度)	3.9%	68 mm

3.1.2 下肢外骨骼仿真模型

为了便于动态仿真分析,可以对系统进行简化处理为一个负重且满足各部位相对运动关系的仿真模型,如图 3 所示. 其中背负装置 1,支撑架 2,大腿杆件 3,小腿杆件 4 和脚部 5 为刚性构件,主要起支撑和传递运动的作用;背部束紧带 6、腰部束紧带 7 和腿部束紧带 8 为柔性构件,主要起连接作用. 为了降低仿真分析的难度,只在髋关节、膝关节和踝关节处分别设置一个屈伸运动的自由度.

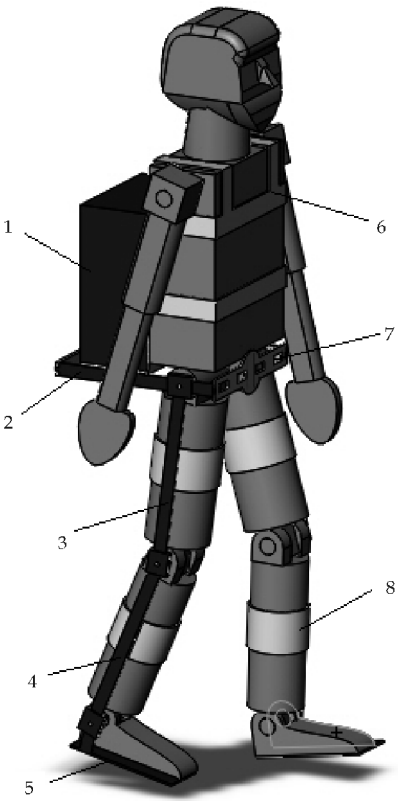


图 3 耦合模型

3.2 ADAMS 环境下耦合仿真分析

将人机耦合模型导入到 ADAMS 中,如图 4 所示,包括人体模型,下肢外骨骼模型和地面模型,进行相关的设置建立一个近似实际的仿真系统,其主要分析过程如下:

(1)设置材料属性

由于人体靠骨架成型和支撑,可以将骨头作为人体模型的成分<sup>[9]</sup>,在此将人体模型的材料属性设置为杨氏模量值为  $1.3 \times 10^4$  MPa,泊松比为 0.031,密度为  $1.057 \times 10^3$  Kg/m<sup>3</sup>.

外骨骼模型的刚性构件选用铝合金材料,杨氏模量为  $7.17 \times 10^4$  MPa,泊松比为 0.33,密度为  $2.71 \times 10^2$  Kg/m<sup>3</sup>. 柔性构件选用尼龙材料,杨氏模量为  $2.62 \times 10^3$  Mpa,泊松比为 0.34,密度为  $1.12 \times 10^3$  Kg/m<sup>3</sup>.

实际中,地面为混凝土,由于脚部材料为铝合金,为了不影响仿真的结果,将地板的材料设置为橡胶,其杨氏模量为 6.11 MPa,泊松比为 0.49,密度为  $6.7 \times 10^2$  Kg/m<sup>3</sup>.

(2)添加约束

为了保证人机耦合的正确性,对模型添加合适的约束是非常关键的<sup>[10]</sup>.

①在人体模型中,将各关节设置为旋转副,将人体模型和各束紧带之间设置为固定副,将人体躯干部分设置为移动副;

②在外骨骼模型中,将各关节设置为旋转副,将刚性构件和柔性构件之间设置为固定副.

(3)添加接触力

人行走过程中主要产生重力、支撑力和摩擦力,将整体模型添加竖直向下重力加速度;在行走过程中,脚部构件是唯一与地面接触的部分,在脚部构件和地面之间设置为接触力.

(4)添加关节驱动

①将髋关节、膝关节和踝关节的关节运动数据保存为.txt 格式,导入 ADAMS 中,生成 6 个关节的 Spline 曲线函数<sup>[11]</sup>;

②在 6 个关节的旋转副处设置旋转驱动,定义为 AKISPL(time,0,SPLINE\_1,0)等.

(5)仿真及结果分析

正常人行走的一个周期是 1.5 s,设置仿真时间为 1.5 s,为了便于观察将仿真步长设置为 2 000,人机耦合系统的仿真动画如图 4 所示,可知人机耦合模型行走的运动轨迹和实际人体行走基本一致,证明了仿真的正确性和合理性.

Last\_Run Time=1.4468 Frame=2031

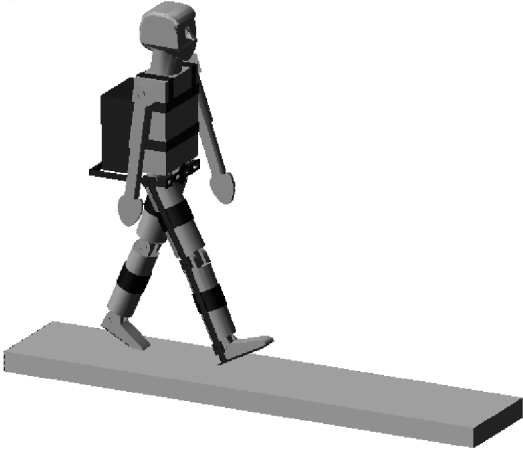


图 4 仿真动画结果

以下肢外骨骼中的右侧下肢为例,在后处理模块中进行数据处理,选择各关节的位移、角速度和角度随着运动周期的关系曲线,滤波处理掉跳跃式信号,如图 5 所示.

可知,下肢外骨骼中髋关节、膝关节和踝关节在空间中具有连续的运动轨迹,可以满足运动的可达性.同时,在初始阶段,脚部构件位移最大,大腿构件位移最小,并在运动过程中,大腿和脚部的位移交替变化,小腿的位移处于中间状态,符合人体

下肢的运动特性.

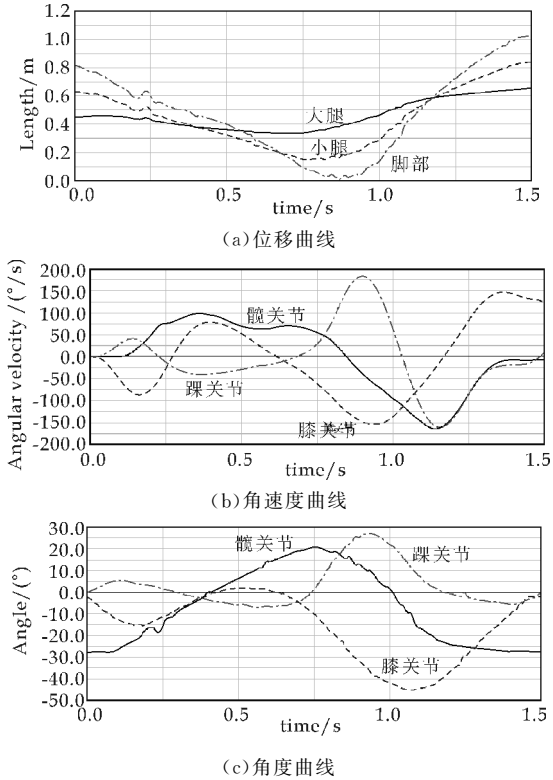


图 5 耦合模型的仿真结果

4 样机试验平台

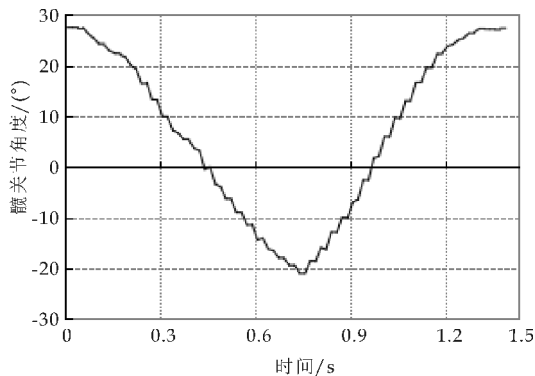
搭建样机试验平台是下肢外骨骼康复机器人诸多试验中的一种,其目的是步态预编程控制(被动控制)下外骨骼装置的运动轨迹验证<sup>[12]</sup>.如图 6 所示,试验的硬件组成部分包括下肢外骨骼装置、步进电机、驱动器、驱动电源、信号发生器和控制器等.



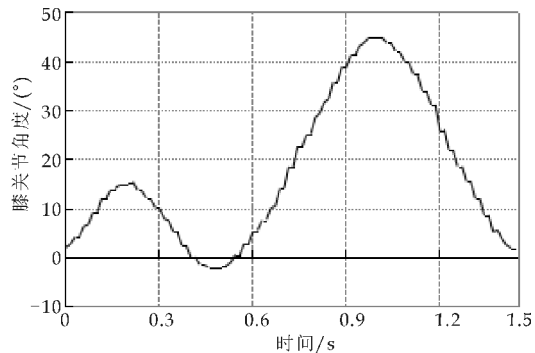
图 6 样机行走试验

用图像分析法对行走试验进行分析,拍摄样机试验画面,然后绘制样机各关节运行的轨迹,用关键点连接法求解出试验结果如图 7 所示,测取了三个关节角度随周期的变化曲线.

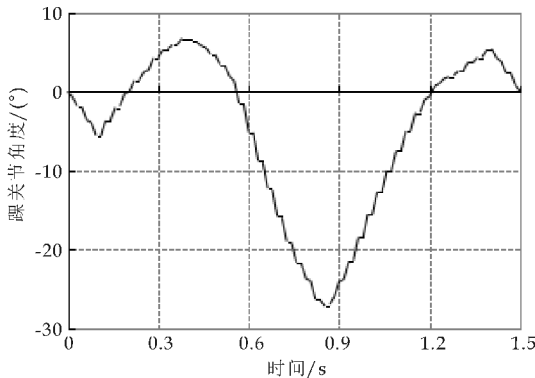
由图 7 可知,试验运动曲线的平滑性较差,波动性较大,局部变形突出,由于试验过程中电机的振动所造成.对比仿真曲线图 5(c),试验运动曲线



(a)髋关节角度变化图



(b)膝关节角度变化图



(c)踝关节角度变化图

图 7 样机试验结果

的轨迹和仿真曲线走向一致,这也在一定程度上验证了虚拟耦合仿真的正确合理,但由于方向设置问题,试验曲线与仿真曲线的方向相反。

此外,试验中未在外骨骼关节及末端安装角度和位移传感器,而且步进电机没有反馈系统,以后的试验需要搭建反馈系统,并且考虑电机的动态指标——共振点,避免电机作为激振源引起外骨骼的共振。

### 5 结论

(1)采用电机驱动方式,设计了人体下肢外骨

骼康复机器人装置,并且设计有缓冲和限位功能,大小腿的长度均可调节。

(2)建立了人体行走姿态时的 D-H 数学模型,推导出髋关节、膝关节和踝关节行走姿态中的坐标方程。

(3)在 ADAMS 环境下进行人机耦合的仿真,结果表明下肢外骨骼各关节在空间中具有连续的运动轨迹,满足运动的可达性,符合人体下肢的运动特性,搭建样机试验平台验证了下肢外骨骼装置的运动轨迹。

### 参考文献

[1] Meng W, Liu Q, Zhou Z D, et al. Recent development of mechanisms and control strategies for robot-assisted lower limb rehabilitation[J]. Mechatronics, 2015, 31(4): 132-145.

[2] Viteckova S, Kutilek P, Jirina M. Wearable lower limb robotics: A review[J]. Biocybernetics and Biomedical Engineering, 2013, 33(2): 96-105.

[3] Huang C E, Chen J S. On the implementation and control of a pneumatic power active lower-limb orthosis [J]. Mechatronics, 2013, 23(5): 505-517.

[4] Galle S, Malcolm P, Derave W, et al. Adaptation to walking with an exoskeleton that assists ankle extension[J]. Gait & Posture, 2013, 38(3): 495-499.

[5] Li Z Q, Xie H Q. Proceeding of human exoskeleton technology and discussions on future research [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2014, 27(3): 437-442.

[6] 孟庆鑫. 机器人技术基础[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006.

[7] 李团结. 机器人技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2009.

[8] 王 阳, 宋遵志, 王晓光. 下肢外骨骼机器人人机腿部约束分析[J]. 现代制造技术与装备, 2016(1): 51-52.

[9] Robert B. Exoskeletons and robotic prosthetics: A review of recent developments[J]. Industrial Robot, 2009, 36(5): 421-427.

[10] 高东强, 王 伟. 摆线钢球行星传动机构设计与仿真分析 [J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(6): 139-144.

[11] 杨宗林, 曾亿山, 王善杰. 下肢外骨骼机器人结构设计和动力学仿真[J]. 机械设计与制造, 2016(1): 91-97.

[12] Arnold E, Ward S, Lieber R. A model of the lower limb for analysis of human movement[J]. Annals of Biomedical Engineering, 2010, 38(2): 269-279.

【责任编辑:陈 佳】

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0160-04

# 基于分形接触理论的拉杆转子固有特性研究

齐 琛<sup>1</sup>, 张锁怀<sup>2\*</sup>

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西西安 710021; 2. 上海应用技术大学 机械工程学院, 上海 201418)

**摘 要:**通过分形接触理论,建立了分布式拉杆转子轮盘接触刚度模型,对轮盘接触面的法向和切向接触刚度进行了计算,分析了接触刚度随轮盘面粗糙度和拉杆预紧力的变化规律;在此基础上,建立了考虑轮盘接触效应的拉杆转子动力学模型,通过固有特性研究,得到其固有频率和振型. 分析发现,拉杆转子随表面粗糙度的减小和拉杆预紧力的增大,其整体刚度和固有频率都有所提高;预紧力较小时,固有频率上升速度快,随着预紧力的增加固有频率上升速度缓慢,且粗糙度越小固有频率越大.

**关键词:**拉杆转子; 分形接触刚度; 模态分析; 固有频率  
**中图分类号:**TB123      **文献标志码:**A

## Study on natural characteristic of the rod fastening rotor based on fractal contact theory

QI Chen<sup>1</sup>, ZHANG Suo-huai<sup>2\*</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China; 2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** Establish the contact stiffness model of the distributed rod fastening rotor using the fractal contact theory to calculate the normal and tangential contact stiffness, analyse the variation tendency of the contact stiffness along with the surface roughness and the pre-tightening force; further, set up dynamic model of the rod fastening rotor take into account the contact effect of the wheel and obtain the natural frequency and mode shape through the natural characteristic research. The analysis result is the decrease of the surface roughness and the increase of the pre-tightening force, the overall stiffness and natural frequency has improved; pre-tightening force is small, the speed rising fast, with the growth of the pre-tightening force speed is slow, and the lower the roughness natural frequency is greater.

**Key words:** rod fastening rotor; fractal contact stiffness; modal analysis; natural frequency

\* 收稿日期:2016-06-12  
基金项目:国家自然科学基金项目(51475311)  
作者简介:齐 琛(1990—),男,河北衡水人,在读硕士研究生,研究方向:机械系统动力学  
通讯作者:张锁怀(1962—),男,陕西宝鸡人,教授,博士,研究方向:机械系统动力学, zhangsuohuai@263.net



0 引言

在大型动力系统、旋转机械中大部分故障都是由于转子的振动造成的<sup>[1,2]</sup>，因此工程中对转子本身的固有振动特性以及振动成因非常关心。现代大型燃气轮机转子多以拉杆转子为主，而燃气轮机出现的故障也多以转子为主<sup>[3]</sup>。拉杆式转子是通过拉杆螺栓将各级轮盘压紧在一起，使构成的转子具备重量轻、刚度好、强度好、易于拆装、热容量小等优点。这种转子已不再是一个连续的整体结构，各轮盘之间的接触效应对拉杆转子的动力学特性产生了一定影响<sup>[4]</sup>。以往对这类转子进行振动计算分析时，多简单地以整体转子对待，或用刚度修正系数的办法处理，缺乏一个合理的力学模型，因而用这些方法计算出来的转子各阶固有频率值均不理想<sup>[3]</sup>。近年来，有学者建立了考虑接触效应的拉杆转子动力学模型，分析其动力学特性<sup>[5-8]</sup>，以及通过实验研究拉杆转子<sup>[9,10]</sup>，但大多是从接触体的宏观特性着手来建立接触面的力学模型<sup>[3,11-13]</sup>（如 Hertz 接触模型、G-W 模型），模型依赖于传统的粗糙面统计参数（如微凸体高度均方差等），而这些统计参数与测量长度和仪器分辨率有关，不具有尺度独立性，因此会影响拉杆转子的准确建模和后续分析。

针对上述研究工作的缺陷和不足之处，本文重点考虑拉杆转子轮盘-轮盘结合面间的接触效应，从材料表面微观特征的分析着手，运用分形接触理论对拉杆转子接触刚度的计算问题进一步深入研究，得到拉杆转子结合面的力学模型，进而建立拉杆转子的动力学模型，分析预紧力和粗糙度对拉杆转子固有振动特性的影响。

1 轮盘表面接触模型

1.1 轮盘表面法向接触刚度分形模型

根据文献[14]对分形接触理论模型的研究成果，有如下经验公式：

$$D = \frac{1.515}{Ra^{0.088}} \tag{1}$$

$$G = 10^{-\frac{8.259}{Ra^{0.088}}} \tag{2}$$

式(1)、(2)中： $Ra$ —表面粗糙度； $D$ —粗糙表面的分形维数； $G$ —粗糙表面的分形粗糙度参数。

由文献[15,16]的分形接触理论模型知，结合面法向接触刚度便可以由下式来计算：

$$K_n = \frac{2 \cdot E \cdot D \cdot a_l^{\frac{D}{2}}}{\sqrt{\pi}(1-D)} \cdot (a_l^{\frac{1-D}{2}} - a_c^{\frac{1-D}{2}}) \tag{3}$$

其中， $a_c = \frac{G^2}{(k\phi/2)^{2/(D-1)}}$

$$k = \frac{H}{\sigma_y}, \phi = \frac{\sigma_y}{E}, \frac{1}{E} = \frac{1-v_1^2}{E_1} + \frac{1-v_2^2}{E_2}$$

式中： $a_l$ —最大的接触点面积； $a_c$ —临界接触面积； $H$ —较软材料的硬度； $\sigma_y$ —较软材料的屈服强度； $E$ —两接触材料的复合弹性模量； $E_1$ 、 $E_2$  和  $v_1$ 、 $v_2$  分别为两个接触材料的弹性模量和泊松比。

又可知粗糙表面上的法向力  $P$  与最大接触点的面积  $a_l$  之间的关系为：

当  $1 < D < 2, D \neq 1.5$  时，接触载荷为：

$$P = \frac{4\sqrt{\pi}EDG^{(D-1)}a_l^{D/2}}{3(3-2D)} [a_l^{(\frac{3}{2}-D)} - a_c^{(\frac{3}{2}-D)}] + \frac{k\sigma_y D a_l^{\frac{D}{2}}}{2-D} \cdot a_c^{\frac{2-D}{2}} \tag{4}$$

当  $D = 1.5$  时，接触载荷为：

$$P = \sqrt{\pi} \cdot G^{\frac{1}{2}} \cdot E \cdot a_l^{\frac{3}{4}} \cdot \ln \frac{a_l}{a_c} + 3k\sigma_y \cdot a_l^{\frac{3}{4}} \cdot a_c^{\frac{1}{4}} \tag{5}$$

1.2 轮盘表面切向接触刚度分形模型

根据文献[15,16]的分形接触理论模型，结合面的切向接触刚度可由下式计算（设切向力为零）：

$$K_t = \frac{8GD \cdot a_l^{\frac{D}{2}}}{\sqrt{\pi}(2-v)(1-D)} \cdot (a_l^{\frac{1-D}{2}} - a_c^{\frac{1-D}{2}}) \tag{6}$$

其中， $\bar{G} = \left( \frac{2-v_1}{G_1} + \frac{2-v_2}{G_2} \right)^{-1}$

$$G_1 = \frac{E_1}{2(1+v_1)}, G_2 = \frac{E_2}{2(1+v_2)}$$

式中： $\bar{G}$ —结合面两接触材料的当量剪切弹性模量； $G_1$ 、 $G_2$ —两接触材料剪切弹性模量。

1.3 计算结果与讨论

研究的模型拉杆转子如图 1 所示，长度为 1 086 mm，小轮盘直径为 140 mm，大轮盘直径依次是 194 mm、214 mm、238 mm，转子材料为 45 号钢，轮盘表面参数为表 1 所示。

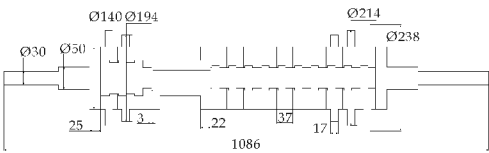


图 1 拉杆转子模型

表 1 转子轮盘表面参数

参数	数值
弹性模量 $E_{1,2}/\text{GPa}$	209
泊松比 $\nu, \nu_{1,2}$	0.27
密度 $\rho/(\text{kg}/\text{m}^3)$	7 850
较软材料的硬度 $H/\text{MPa}$	500
较软材料的屈服强度 $\sigma_y/\text{MPa}$	353
接触材料静摩擦因数 $\mu$	0.1

由公式(3)和(6)可知,接触刚度仅与拉杆预紧力和轮盘接触表面粗糙度有关,为了比较轮盘接触面的粗糙度和不同预紧力对接触刚度的影响,选取表面粗糙度依次为  $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 、 $3.2\text{ }\mu\text{m}$ 、 $6.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $12.5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $25\text{ }\mu\text{m}$  和  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,拉杆预紧力从  $100\sim 1\,000\text{ N}$ ,结合表 1 数据进行数值仿真计算,结果见图 2 和图 3 所示.

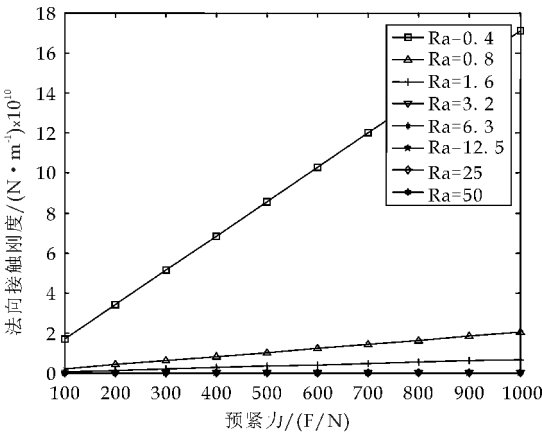


图 2 法向接触刚度值

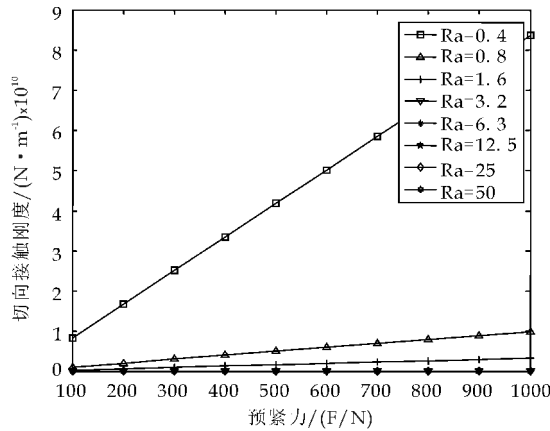


图 3 切向接触刚度值

由该模型结果得到的主要结论如下:法向载荷增大时,结合面的法向和切向接触刚度增大,这是因为随着法向载荷增大,结合面的实际弹性接触面积增大,其承受切向载荷的能力也将增大,从而其法向、切向接触刚度增大;拉杆转子的接触刚度随表面粗糙度降低而增大,并且刚度值增加的速度与表面粗糙度有关,粗糙度越低,表面越光滑,轮盘接触面积越大,抵抗接触变形的能力越强,则增长越

快.

2 拉杆转子的有限元模态

2.1 转子建模

拉杆转子由八根拉杆、十三个空心盘和两个轴头组成,轮盘之间具有一对接触面,三维模型如图 4 所示.

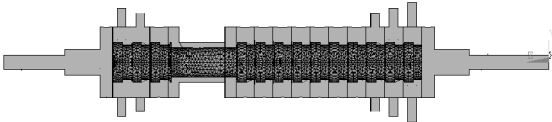


图 4 拉杆转子三维模型

将结合面接触刚度分形模型计算结果以接触弹簧单元模式嵌入拉杆转子的有限元模型,进行模态分析.拉杆转子不再是一个连续的整体,在拉杆转子的结构中,轮盘之间的接触耦合、拉杆螺栓的预紧力通过轮盘之间的接触面进行传递,并且摩擦接触面还保证轮盘之间在横向位移一致.三维模型中轮盘采用柔体-柔体的面-面接触,接触面上采用 CONTACT174 和 TARGET170 单元建立接触对,并采用绑定接触设置,即选择 KEYOPT(12)=4 不分离接触,其中接触积分点或初始在球形区域内,或一旦接触就总是与目标面沿接触面的法向连在一起,但允许滑动,程序通过相同的实常数号来识别每一个接触对,接触算法选择增强拉格朗日算法.轮盘通过拉杆预紧力组合在一起,通过调整螺栓的预紧力可以改变转子的接触刚度,对模型转子进行自适应网格划分,得到拉杆转子的有限元模型如图 5 所示,接触面示意图如图 6 所示.

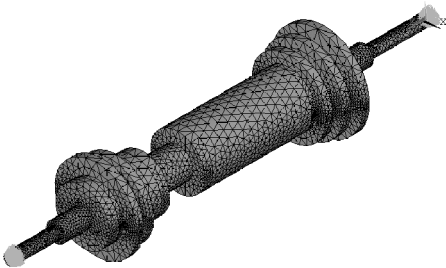


图 5 拉杆转子有限元网格约束模型

2.2 计算结果分析

通过添加上述一系列法向、切向接触刚度值,经有限元模态分析后得到模型转子的前 10 阶固有频率及对应模态振型,由于分析时约束为模型转子两端面的轴向移动,转子会发生沿 X 轴和 Y 轴的刚体位移运动以及绕 Z 轴的回转运动,故结果中的前三阶固有频率近似为 0,略去前三阶固有频

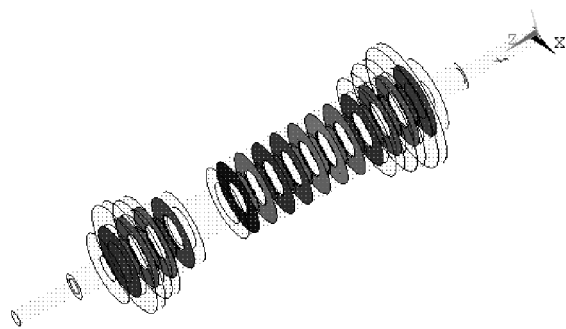


图 6 拉杆转子接触面

率。  
由于篇幅有限,本文仅列出模型转子的第四阶到第六阶频率随预紧力、粗糙度的变化规律,如图 7~9 所示,对应的振型图如图 10~12 所示。

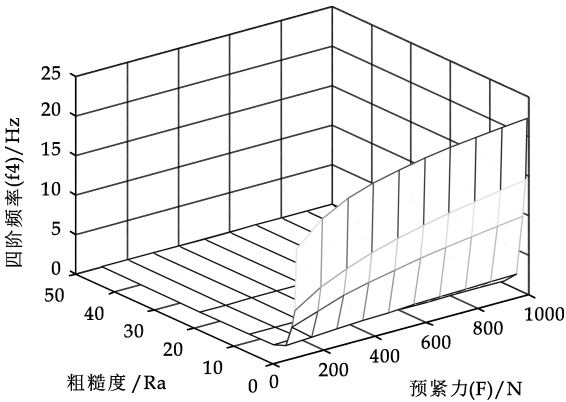


图 7 第四阶模态频率

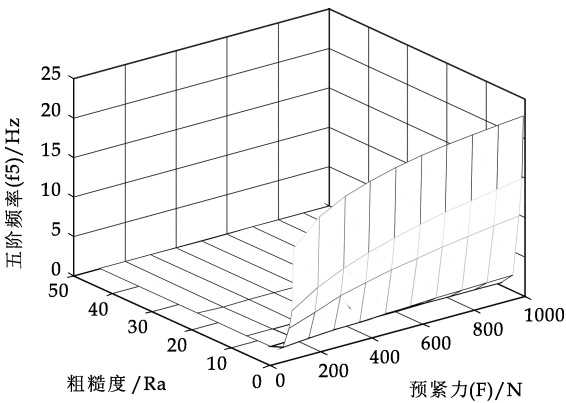


图 8 第五阶模态频率

从图 7~9 中的固有频率可知:拉杆预紧力和表面粗糙度对分布式拉杆转子的固有频率有明显的影响。其影响规律为:随着预紧力不断提高和表面粗糙度的降低,模型转子的固有频率也相应上升。上升趋势为:预紧力较小时上升的速率快,随着预紧力的增加上升的速率变缓慢,且粗糙度越低,固有频率越大。

这是因为:在拉杆预紧力作用下,圆盘端面相互接触时,最先接触的是圆盘端面微观不平整表面

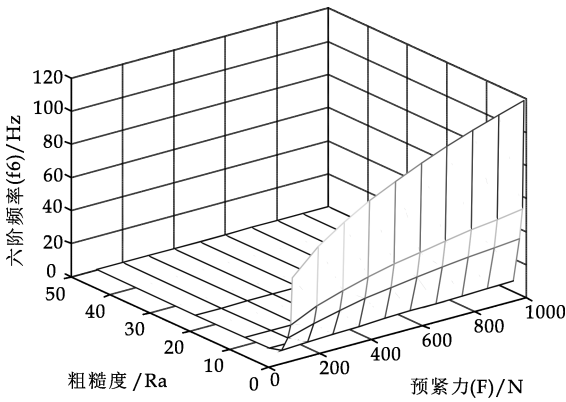


图 9 第六阶模态频率



图 10 第四阶振型图

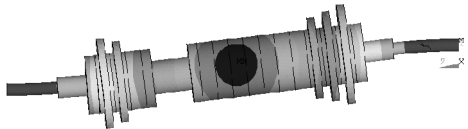


图 11 第五阶振型图

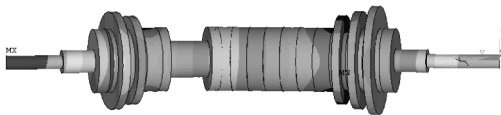


图 12 第六阶振型图

最高的凸峰部分,也就是微观粗糙度最大值部分。随着预紧力的继续增加,那些未参与接触的微凸体也陆续进入接触状态,并产生变形。当预紧力越来越大时,进入接触的微凸体越来越多,实际接触面积越来越大,压强反而变小,因此,变形率越来越小。其宏观表现就是轮盘端面法向接触刚度、切向接触刚度增加,固有频率刚开始时提升速率快,后来逐渐变缓。

3 结论

(1)根据分形接触理论得到了不同粗糙度和不同载荷作用下的法向和切向接触刚度,为准确进行计入接触刚度影响的拉杆式转子动力分析奠定了基础。

(2)随着拉杆预紧力增大,拉杆转子的各阶固有频率也有所增大。预紧力较小时,固有频率增加较快,随着预紧力的增加,固有频率增长速度逐渐变缓,粗糙度越小,接触刚度越大,转子固有频率越高。

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0164-07

# 基于 EEG 信号的 STPS 睡眠状态在线辨识

周 强, 陈 颖, 李俊雨, 肖强宏

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**睡眠状态辨识作为控制睡眠过程中提高睡眠质量的前提,是现代生物医学研究的一个重要内容.本文针对目前睡眠状态辨识方法存在辨识准确率低及处理速度慢等问题,提出基于 EEG 信号的 STPS 的睡眠状态在线辨识.以脑电波(EEG)的时-频分析作为睡眠状态特征量,并将其输入到径向基神经网络中进行模糊融合,辨识出不同睡眠状态.人体实验表明:该方法的辨识睡眠状态的准确率达到 88.89%,为实现人体睡眠状态控制奠定了一定基础.

**关键词:**睡眠状态辨识;脑电信号;短时功率谱估计;径向基神经网络;模糊融合

**中图分类号:**TN911.7      **文献标志码:**A

## Sleep stage online classification based on STPS of EEG signals

ZHOU Qiang, CHEN Ying, LI Jun-yu, XIAO Qiang-hong

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

**Abstract:** Sleep stage classification as a premise of improving sleep quality during sleep, which is an important research of modern biomedical. In this paper, aiming at the problems of sleep stage classification method to identify the presence of low accuracy and processing speed and other issues, we propose online classification based on STPS the EEG signal sleep state. When EEG with A time-frequency analysis as sleep feature, and inputs to the RBFNN for fuzzy fusion, identifies different sleep stage. The experiment shows, the accuracy of identification of a sleep stage which reached 88.89%, which has laid a foundation for the realization of human sleep state control.

**Key words:** sleep stage classification; EEG signals; STPS; RBFNN; fuzzy fusion

### 0 引言

作为身体和精神恢复的一个重要生命过程,睡眠<sup>[1]</sup>是医学的重要课题和研究人生命机理的重要窗口.临床上对睡眠效果的判定,不仅要看睡眠时间的长短,更重要的是睡眠质量高低<sup>[2]</sup>.完整的睡眠是在循环中完成的,睡眠循环作为评估睡眠质量

的重要依据,被分为浅度、深度睡眠循环,提升睡眠质量就是使睡眠者由浅度睡眠快速地进入(中)深度睡眠循环,并长时间地停留在该循环中.睡眠状态辨识是控制睡眠过程以提高睡眠质量的前提.传统的睡眠状态辨识以人工判别作为主要依据,存在主观性和效率低下的问题,所以客观、高效地进行

\* 收稿日期:2016-09-15  
基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(2016GY-005)  
作者简介:周 强(1969—),男,重庆潼南人,教授,博士,研究方向:智能信息处理技术



睡眠状态辨识对于研究睡眠质量至关重要,并成为当前的一个研究热点<sup>[3]</sup>.

2007 年,李谷等<sup>[4]</sup>采集脑电波(EEG)信号,通过 Hilbert-Huang 变换获取特征量,采用最近邻模式分类法进行睡眠状态辨识,平均准确率达到 81.7%,但 Hilbert-Huang 变换理论本身存在的波动问题和端点效应对于睡眠状态辨识的影响仍未解决. 2008 年,Virkkala J 等<sup>[5]</sup>采用两个面部电极信号,通过离散傅里叶变换(Discrete Fourier Transform,DFT)和离散傅里叶逆变换(Inverse Discrete Fourier Transform,IDFT)处理获取特征信号,采用决策树进行睡眠状态辨识,达到 74% 的平均准确率. 该方法虽在检测方式上有所改进,但面部电极对于反映睡眠状态不够精准,因此在辨识准确率上比前一种方法有所下降. 2012 年,Koley B 等<sup>[6]</sup>提出利用单信道 EEG 的非线性分析获取 39 个特征信息,通过支持向量机(Support Vector Machine,SVM)辨识睡眠阶段,准确率达到 90% 以上,但是该方法提取特征量过多,处理过程的复杂度大,且鲁棒性较差. 2015 年,Diykh M 等<sup>[7]</sup>提取 EEG 的时域统计特征量,采用结构图相似和 K-means 辨识睡眠阶段,其辨识准确率高达 91.93%,但该方法实时性不好且实用价值不大.

针对上述论文中出现的睡眠状态辨识准确度不高、鲁棒性差、实时性差及算法本身存在的问题,本文提出一种基于 EEG 信号的短时功率谱分析<sup>[8]</sup>(Short-Time Power Spectrum,STPS)的睡眠状态在线辨识方法,通过 EEG 信号的采集和预处理,经改进的 STPS 提取各睡眠时期的时-频特征量,将提取到的特征量输入径向基神经网络(Radial Basis Function Neural Network,RBFNN)进行模糊融合,对清醒期、浅睡期及深睡期进行精确辨识.

### 1 睡眠状态辨识与脑电信号

#### 1.1 睡眠机理

一个完整的睡眠周期分为可以相互交替快波睡眠(Rapid Eye Movement,REM)和慢波睡眠(Non-rapid Eye Movement,NREM). REM 又称异相睡眠或快动眼睡眠,是人们通常所说的作梦时期,NREM 又称正相睡眠或慢动眼睡眠,包括浅睡和深睡两个时期. 一个完整的睡眠循环一般为:清醒-浅睡-深睡-REM-浅睡-深睡……,即通常所说的深度睡眠循环,而失眠患者的睡眠循环一般为:清醒-浅睡-REM-浅睡-REM……,即处于一个浅度睡眠循环,图 1 为睡眠机理示意图.

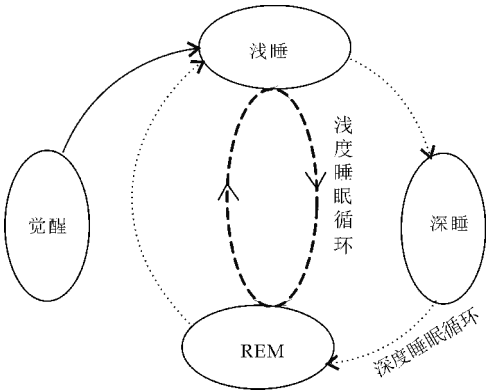


图 1 睡眠机理示意图(图中用...画出深度睡眠循环,用---画出浅度睡眠循环)

研究表明,当人处于深度睡眠循环时,深睡期比较长,REM 时间较短,更有助于提升睡眠质量. 睡眠质量的提高基本上都是基于以上睡眠机理,使睡眠出现 NREM 的两个完整时期,处于深度睡眠循环,同时尽量延长深睡期的时间,缩短 REM 的时间,以此达到良好睡眠状态.

#### 1.2 脑电信号用于睡眠状态辨识

现代生物医学研究表明:睡眠脑电波主要由  $\beta$ 、 $\alpha$ 、 $\theta$ 、 $\delta$  波及少量 K 综合波(K-complex)、纺锤波(Spindle)组成<sup>[9]</sup>,并且睡眠状态与脑电波分布密切相关. 表 1 给出了不同睡眠阶段下脑电波基础波的分布. 由此,可以根据脑电波从根本上对睡眠过程进行分析,并通过一定的训练和学习,辨识各个睡眠状态<sup>[10]</sup>.

表 1 不同睡眠状态下脑电波基础波的分布	
睡眠时期	基础波
清醒期	$\beta$ (16~32 Hz)、 $\alpha$ (7~13 Hz)
浅睡期	$\theta$ (4~7 Hz)、K-complex (0.5~1.5 Hz)、Spindle(13.5~15.5)
深睡期	$\delta$ (1.5~3 Hz)

### 2 脑电信号的睡眠状态特征量提取

一个完整的睡眠状态辨识包括:(1)脑电信号的信号采集与预处理;(2)睡眠状态特征提取;(3)睡眠状态辨识. 具体处理过程为:首先,采集 EEG 信号,经过 Butterworth 滤波器进行预处理,滤除可能存在的干扰信号;然后,利用 STPS 对预处理后的信号提取睡眠特征波(K-complex、 $\delta$ 、 $\theta$ 、 $\alpha$ 、Spindle、 $\beta$ )的功率谱特征信息;最后,将特征信息输入到 RBFNN,辨识睡眠的清醒期、浅睡期、深睡期三个阶段,该过程如图 2 所示.

#### 2.1 脑电信号的采集与预处理

对脑电波信号进行多通道采集和滤波处理,以减少处理数据量和外界干扰信号对辨识睡眠状

态准确度的影响.

2.1.1 数据采集

本课题中脑波采集设备是美国加州旧金山的神经科技公司(Emotiv Systems)继英国埃塞克斯大学的科学家研发出附有电极的特殊帽子-Emotiv EPOC,由 14 个数据采集电极和两个参考电极组成,根据国际 10/20 系统电极放置法进行定位和标

记. 根据国际标准,有效的位置电极有:AF3、F7、F3、FC5、T7、P7、O1、O2、P8、T8、FC6、F4、F8 及 AF4,采样频率为 128 Hz,信号通过无线传输送达计算机,通过配套的 Testbench 检查其佩戴是否正确. 课题采用的电极是位于枕部的 O1、O2 及位于额点的 F3、F4. 图 3~5 为 Emotiv EPOC 脑电波采集装置、电极分布图及佩戴效果图.

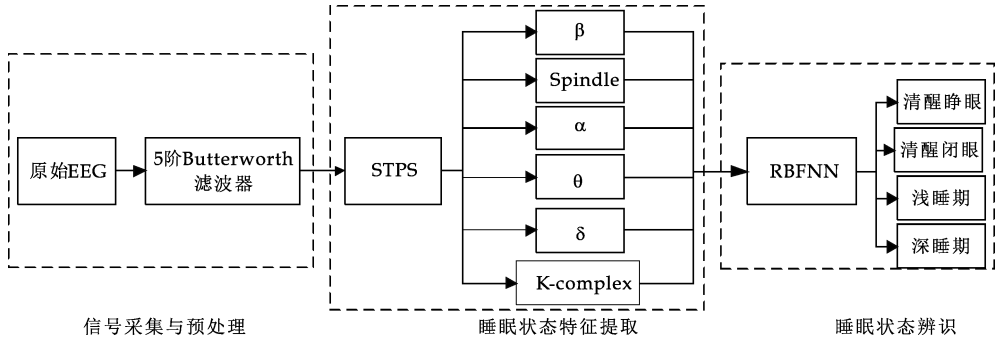


图 2 睡眠状态辨识方法



图 3 Emotiv EPOC 脑电波采集装置



图 5 测试者佩戴效果

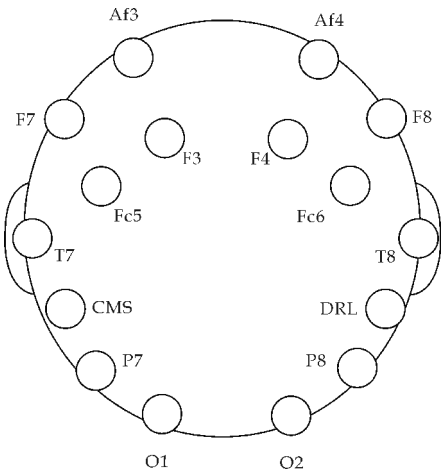


图 4 Emotiv EPOC 电极分布图

选择 6 名健康测试者(4 男 2 女)佩戴 Emotiv EPOC,要求尽量避免眼睛眨动和身体的移动,在安静状态下进行信号的采集,分别采集不同状态下的脑电信号:清醒(睁眼、闭眼)、浅睡、深睡 30 min,每人采集不同状态下 45 组数据,进行接下来的数据训练和工作.

2.1.2 预处理过程

作为一种幅值弱、频率低、噪声强的非平稳随机信号,必须对采集到的 EEG 信号进行滤波,以滤除噪声干扰,本课题采用具有最大平坦幅度特性的 5 阶 Butterworth 滤波器<sup>[11]</sup>对 EEG 信号进行 0.5~32 Hz 之间的带通滤波,该 Butterworth 滤波器的传递函数为公式(1).

$$H(s) = \frac{\omega_c^2}{s^5 + 3.261s^4\omega_c + 5.2361s^3\omega_c^2 + 5.2361s^2\omega_c^3 + 3.2361s\omega_c^4 + \omega_c^5}$$

(1)

式(1)中: $\omega_c$  为滤波器的截止频率.

2.2 特征量提取

由于脑电波是一种具有模型非线性的非平稳随机信号,隐含于其中的信息具有时间域上的时变性,所以采用时-频分析技术能有效提取其中反映睡眠状态的特征信息;另一方面,脑电信号存在较大的个体差异,但频域分析发现,不同睡眠时期脑

电波在频域上能量分布却相对稳定<sup>[12]</sup>. 因此, 本课题采用不同睡眠状态能量占总体能量的比例作为睡眠状态辨识的主要特征量. 睡眠状态辨识脑电特征量如表 2 所示.

表 2 睡眠状态辨识脑电特征参数	
特征波能量	特征量
$E(\beta)/E(\text{sum})$	$\beta$
$E(\alpha)/E(\text{sum})$	$\alpha$
$E(\theta)/E(\text{sum})$	$\theta$
$E(\delta)/E(\text{sum})$	$\delta$
$E(\alpha)/E(\theta)$	$\alpha/\theta$
$E(\delta)/E(\theta)$	$\delta/\theta$
$(E(\text{K-complex}) + E(\text{Spindle}))/E(\text{sum})$	K-complex + Spindle

在表 2 中,  $E(\text{sum})$  表示为:

$$E(\text{sum}) = E(\beta) + E(\alpha) + E(\theta) + E(\delta) + E(\text{K-complex}) + E(\text{Spindle}) \quad (2)$$

正是由于脑电信号在时域的非平稳特性和频域能量相对稳定性, 本文采用改进的短时功率谱估计这种时-频分析技术处理脑电信号, 以脑电信号各基础波功率谱能量分布情况作为脑电信号的特征量.

采用短时功率谱分析的过程如下:

(1) 将信号分成 10 s (1 280 个数据点) 数据片段  $x(n)$  ( $n=0, 1, 2, \dots, L-1$ ),  $L$  为  $x(n)$  的长度.

(2) 为了防止矩形窗造成的频谱泄露, 借鉴功率谱估计中的 Welch 算法, 将观测窗换成 Hamming 窗, 其函数为:

$$w(k, \alpha) = (1 - \alpha) - \alpha \cos(2\pi k / (M - 1)) \quad 0 \leq k \leq M - 1 \quad (3)$$

式(3)中:  $\alpha=0.46$ , 即:

$$w(k) = 0.54 - 0.54 \cos(2\pi k / (M - 1)) \quad (4)$$

式(4)中:  $M$  为窗函数长度,  $M=1\,280$ .

(3) 对每个时间窗内的数据片段做 DFT 变换, 求得  $X(m, k)$ , 其计算过程如下所示:

$$X(m, k) = \sum_{n=0}^{L-1} x(n) w(n - mN) e^{j \frac{2\pi}{M} kn} \quad (5)$$

式(5)中:  $m$  取值越多, 得到的时-频曲线越密,  $N$  为窗函数在  $x(n)$  时间方向上每隔  $N$  点移动一次, 共做  $L/N$  个  $M$  点 DFT, 本课题中  $N=1\,280$ , 即每隔 10 s 移动一次窗函数.

(4) 计算短时功率谱:

$$P(m, k) = \frac{|X(m, k)|^2}{L} = \sum_{n=0}^{L-1} x^2(n) w^2(n - mN) = E(m) \quad (6)$$

式(6)中:  $E(m)$  表示信号在  $m$  点的短时能量.

(5) 据各特征波的频段分布, 求取  $\beta, \alpha$  等各特征波能量, 获取睡眠辨识的主要特征量.

$$E_{\beta}(m) = \sum_{k=16}^{32} P(m, k) \quad (7)$$

$$E_{\text{Spindle}}(m) = \sum_{k=13.5}^{15.5} P(m, k) \quad (8)$$

$$E_{\alpha}(m) = \sum_{k=7}^{13} P(m, k) \quad (9)$$

$$E_{\theta}(m) = \sum_{k=4}^7 P(m, k) \quad (10)$$

$$E_{\delta}(m) = \sum_{k=1.5}^3 P(m, k) \quad (11)$$

$$E_{\text{K-complex}}(m) = \sum_{k=0.5}^{1.5} P(m, k) \quad (12)$$

3 睡眠状态辨识

3.1 基于 RBFNN 模糊融合的辨识器

针对于从脑电波中获取的特征量与睡眠状态之间具有复杂非线性关系, 由于外界环境的影响及自身状态的变换, EEG 信号在获取过程中都具有一定程度的不确定性, 因此在将多特征量进行辨识时, 引入了多特征量模糊融合技术, 并使用 RBFNN 作为模糊融合推理机<sup>[13]</sup>. 本文采用 RBFNN 作为模糊融合推理机的框图如图 6 所示. 具体过程为:

第 1 层为输入层,  $f_1(i)$  为特征量,  $i=1, 2, \dots, 6$ , 分别代表  $E(\beta), E(\text{Spindle}), E(\alpha), E(\theta), E(\delta), E(\text{K-complex})$ .

第 2 层为隶属度层, 即模糊化层. 使用 L、M、S 这 3 种高斯模糊隶属度函数对特征量进行聚类、归一化, 将其模糊化为大、中、小 3 种模糊描述. 通过特征量的聚类, 计算特征值的隶属度函数中心点  $\theta_{ij}$  和宽度  $\delta_{ij}$ . 该层 6 个神经元, 由公式(13)可计算出第  $i$  组第  $j$  个结点的隶属函数值.

$$f_2(i, j) = \exp\left[-\frac{(x_i - \theta_{ij})^2}{\delta_{ij}^2}\right], \quad i=1, 2, 3, 4, 5, 6; j=1, 2, 3 \quad (13)$$

第 3 层为模糊推理层, 即模糊规则层. 该层通过与隶属函数层的连接完成模糊规则匹配. 每个结点对应一条模糊规则, 完成模糊规则到输出空间的映射. 模糊推理采用乘积推理法, 即该层第  $k$  个结点(即第  $k$  条模糊规则)的输出为该结点所有输入信号的乘积.

$$\prod_{j=1}^3 \prod_{i=1}^6 \mu_{k,l} f_2(i,j) \tag{14}$$

式(14)中: $l=3i+j=1,2,\cdots,729$ ;  $\mu_{k,l}$  为模糊规则层权系数. 该层神经元的个数即模糊规则数, 即  $k=3^i=3^6=729$ .

第 4 层为输出层, 即反模糊化层. 输出层是规则层输出量  $f_3(k)$  的加权, 采用中心平均法实现反模糊化计算.

$$y_p = \frac{\sum_{k=1}^{729} \omega_{p,k} f_3(k)}{\sum_{k=1}^{729} \omega_{p,k}} \tag{15}$$

式(15)中: 系统输出层  $y_p$  ( $p=1,2,3,4$ ) 输出的是清醒期睁眼、清醒期闭眼、浅睡期、深睡期 4 种睡眠状态的归一化数据, 代表了被辨识睡眠状态的发生概率(0~1.0).

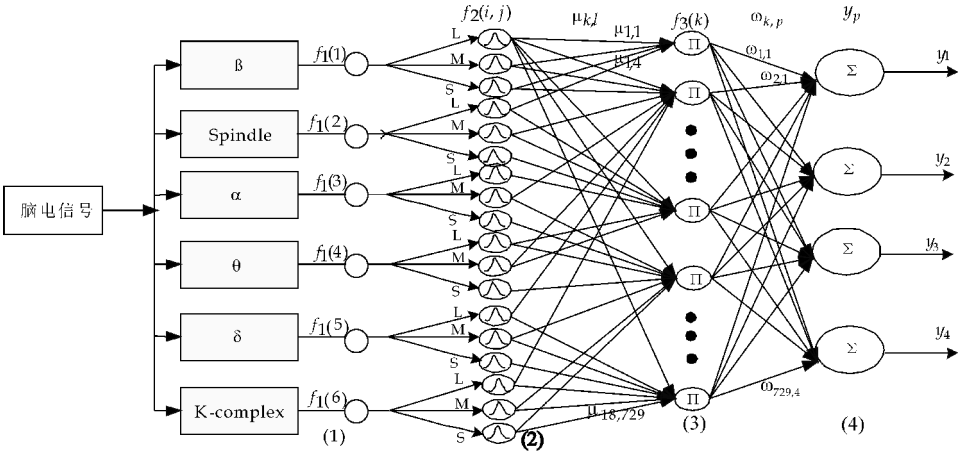


图 6 RBFNN 实现模糊融合的框图

3.2 睡眠状态模糊融合辨识过程

利用 RBFNN 进行模糊融合主要分两个阶段: 数据训练阶段和工作阶段. RBFNN 实现睡眠状态模糊融合辨识过程示意图如图 7 所示.

(2)RBFNN 训练完成后, 计算机对前端 Emotiv EPOC 采集到的不同状态下(清醒、浅睡、深睡)的 EEG 信号能量特征量进行计算, 以此作为输入, RBFNN 对这些能量特征量进行模糊融合, 以归一化的数据(0~1.0)给出可能的睡眠状态辨识结果.

4 辨识实验

4.1 EEG 滤波

使用 5 阶 Butterworth 滤波器滤波结果如图 8 所示. 从图 8 可以看出, 滤波结果可以满足后续的处理要求, 信号经过滤波之后进行时间分段, 每段为 10 s(1 280 数据点).

4.2 EEG 的短时功率谱估计

短时功率谱变换之后, 得到清醒、浅睡、深睡三个不同时期的示意图, 图 9~12 为不同时期的短时功率谱图.

4.3 睡眠状态辨识

选取不同睡眠状态下数据总数的 80%(各种不同睡眠状态下 36 组)用于网络训练, 将剩余不同状态下的 20%的数据(各种不同睡眠状态下 9 组)用于检验 RBFNN 泛化效果. 图 13~16 为 6 位测试者的 6 组数据经统计并平均后绘制成的直方图

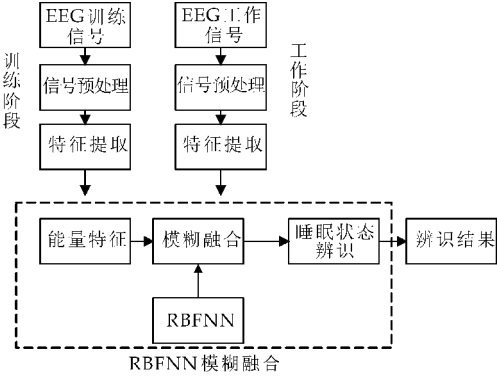


图 7 RBFNN 实现睡眠状态模糊融合过程

(1)搭建好 RBFNN 之后, 使用 EEG 样本信号, 把不同睡眠状态下(清醒、浅睡、深睡)的 EEG 信号通过预处理、特征提取将能量特征值作为输入, 对模糊神经网络进行学习训练, 训练过程就是对 RBFNN 中的各种参数进行调整的过程. 如果有  $n$  个样本, 则需要至少  $n$  次循环调整, 通过训练过程不断调整模糊融合器的网络权值, 拟合模糊融合规则.



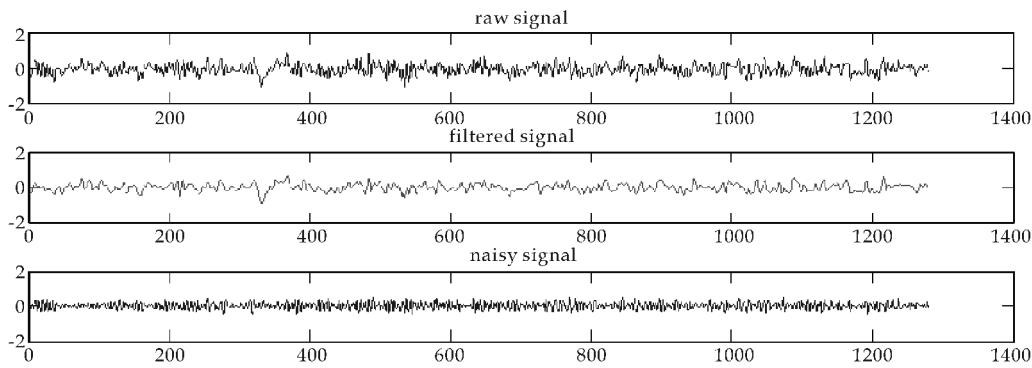


图 8 滤波结果

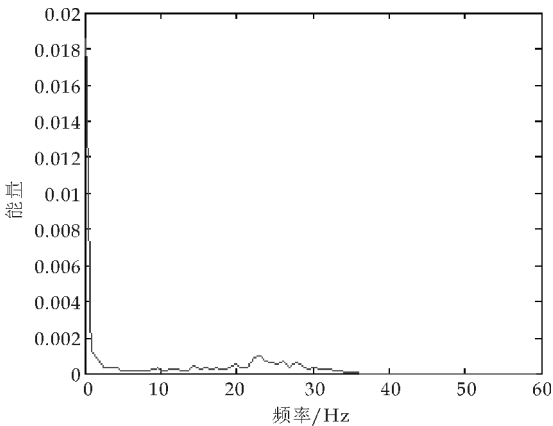


图 9 清醒睁眼状态下的 STPS 估计

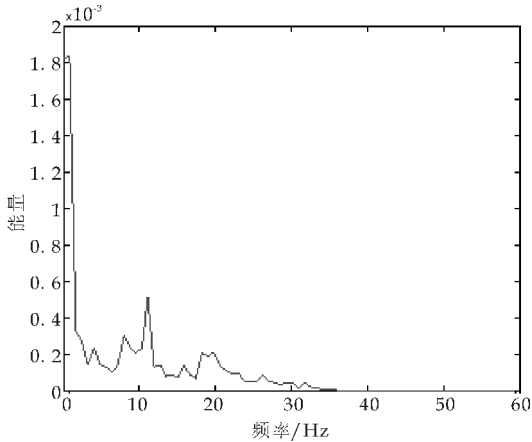


图 10 清醒闭眼状态下的 STPS 估计

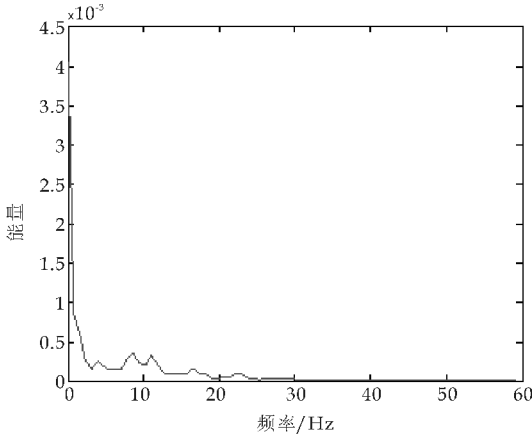


图 11 浅睡状态下的 STPS 估计

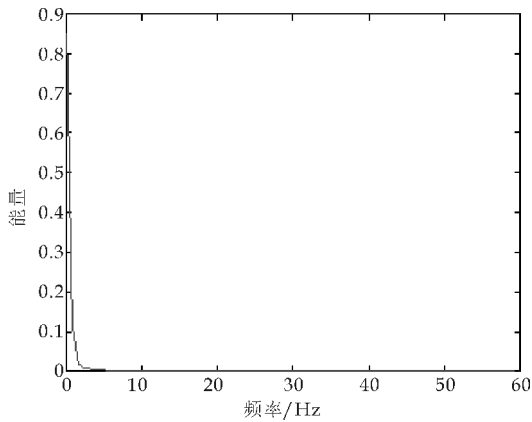


图 12 深睡状态下的 STPS 估计  
辨识结果,横坐标表示测试对象数据编号.

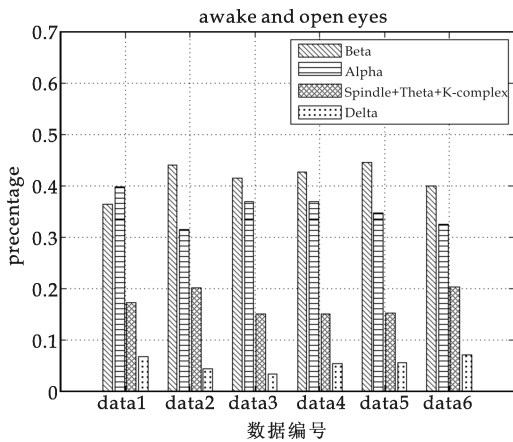


图 13 清醒睁眼期 RBFNN 直方图辨识结果

图 13 为清醒睁眼期,其中  $E(\beta)$  最大,  $E(\alpha)$  次之, 辨识准确率达 100%. 图 14 为清醒闭眼期, 对比图 13, data1-data4、data6 中  $E(\alpha)$  较睁眼时有所增大, 但 data5 中  $E(\alpha)$  较图 13 有所下降, 但 data1-data6 中  $E(\alpha)$  平均上升 3.5%, 与研究成果一致<sup>[14]</sup>, 并且  $E(\beta)$ 、 $E(\alpha)$  两者仍然在几种特征波中比重最大, 因此辨识准确率为 88.89%; 图 15 为浅睡期, 其中, data1、data3-data6 中准确率达 100%. 各睡眠辨识结果与表 1 中各个睡眠阶段主要特征波的分布情况基本相同, 本文采用的 RBFNN 实现

睡眠状态模糊融合辨识清醒(睁眼、闭眼)、浅睡、深睡期的准确率可达 88.89%。

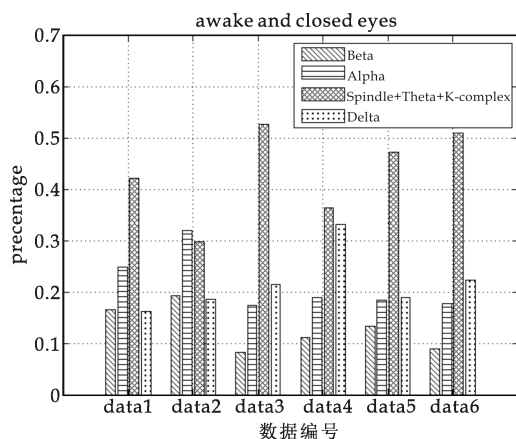


图 14 清醒闭眼期 RBFNN 直方图辨识结果

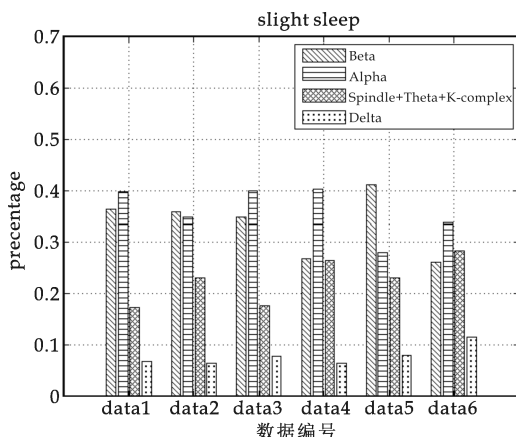


图 15 浅睡期 RBFNN 直方图辨识结果

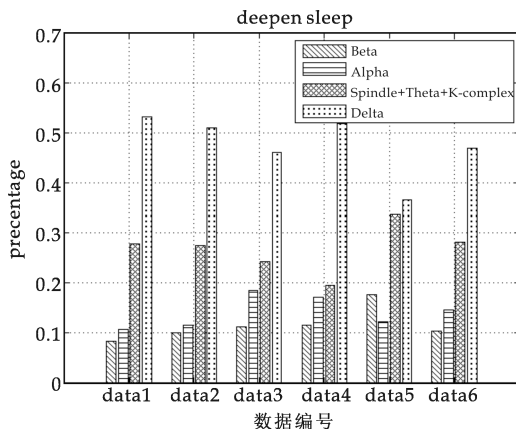


图 16 深睡期 RBFNN 直方图辨识结果

## 5 结论

本文通过 Emotive EPOC 采集人体 EEG 信号,并通过 butterworth 滤波器对其进行滤波之后,采用 STPS 提取 EEG 信号的时-频特征量,最

后使用 RBFNN 实现模糊融合辨识,实验表明该方法的准确率达到 88.89%。相比较其他的处理方法,该方法仅利用一种类型的特征量进行辨识,避免了多个特征量之间的耦合问题,从而降低了数据处理的复杂度,使得该方法具有快速、简便的特点,为实现人体睡眠状态控制奠定了一定基础。

## 参考文献

- [1] 吴再丰. 睡眠的科学[J]. 大自然探索, 2013(12): 62-65.
- [2] 张泾周, 周 钊, 滕炯华, 等. 基于神经网络的睡眠分期处理算法研究[J]. 计算机仿真, 2010, 27(8): 141-144.
- [3] Hamida T B, Ahmed B. Computer based sleep staging: Challenges for the future[C]//Gcc Confer-ence and Exhibition. Tokyo: IEEE, 2013: 280-285.
- [4] 李 谷, 范影乐, 李 轶, 等. 基于脑电信号 Hilbert-Huang 变换的睡眠分期研究[J]. 航天医学与医学工程, 2007, 20(6): 458-463.
- [5] Virkkala J, Velin R, Himanen S L, et al. Automatic sleep stage classification using two facial electrodes[C]//International Conference of the IEEE Engineering in Medicine & Biology Society. Cancouver: IEEE, 2008: 1 643-1 646.
- [6] Koley B, Dey D. An ensemble system for automatic sleep stage classification using single channel EEG signal[J]. Computers in Biology & Medicine, 2012, 42(12): 1 186-1 195.
- [7] Diyk M, Li Y, Wen P. EEG sleep stages classifica-tion based on time domain features and structural graph similarity[J]. IEEE Transactions on Neural Systems & Rehabilitation Engineering, 2016, 112: 320-328.
- [8] Zhou Q, Ren P, Tan Y L. Soft measurement of paper smoothness based on time-frequency analy-sis of paper quantization noise[J]. Measurement, 2012, 45(3): 493-499.
- [9] Hsu Y L, Yang Y T, Wang J S, et al. Automatic sleep stage recurrent neural classifier using energy features of EEG signals[J]. Neurocomputing, 2013, 104: 105-114.
- [10] 马爱平. 脑电波揭开睡眠的奥秘[N]. 人民日报, 2015-04-21.
- [11] 李钟慎, 郑胜家. 基于 GUIDE 进行 Butterworth 滤波器的分析[J]. 信息技术, 2006, 30(10): 26-29.
- [12] 李 凌, 张金香. 闭眼与开眼静息状态下脑电  $\alpha$  波的差异研究[J]. 电子科技大学学报, 2010, 39(3): 450-453.
- [13] 周 强, 杨雁南, 刘 勇, 等. 基于 RBFNN 模糊融合的纸病在线辨识[J]. 光子学报, 2013, 42(8): 1 002-1 008.
- [14] 高群霞. 基于 EEG 的睡眠分期与睡眠评估方法研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0171-05

# 基于电流无差拍控制 PWM 整流器的研究

宁 铎, 张 博, 吴 辉

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

**摘 要:**三相电压型 PWM 整流器可以减少用电设备对电网的谐波污染并具有较高的功率因数,因而应用越来越广泛. 通过对 PWM 整流器数学模型的分析,采用 PI 电压外环和电流无差拍控制的 PWM 整流方法. 通过该方法不仅可以实现交流侧电流正弦化,抑制谐波分量,吸收电网无功功率;而且无差拍控制可以提高电流的响应速度和直流侧电压控制的稳定性. 通过仿真和实验验证了该控制方法可以实现 PWM 整流控制,且具有较好的静态稳定性能和动态响应性能.

**关键词:** PWM 整流; 无差拍控制; 电压矢量定向控制; 谐波抑制

**中图分类号:** TM461      **文献标志码:** A

## Research of PWM rectifier based on current deadbeat control

NING Duo, ZHANG Bo, WU Hui

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

**Abstract:** Three-phase voltage source PWM rectifier is widely applied, because it can reduce electrical equipment for power grid harmonic pollution, and has high power factor. This paper analyses the mathematical model for PWM rectifier and control method of PWM rectifier by combining the method of PI control and current inner ring no beat control. This control can realize the AC current sinusoidal, and reduce the harmonic pollution, absorption power grid reactive power. Deadbeat control can improve the response speed of current. Simulation experiment validates that compound control can make PWM rectifier control current and the control has better static stability and dynamic response performance.

**Key words:** PWM rectifier; deadbeat control; voltage orient vector control; harmonic

### 0 引言

与传统二极管不可控整流和相控整流相比, PWM 整流技术具有能量双向流动、功率因数可控、电流谐波含量低以及恒定直流电压控制等优点,因此广泛应用于整流、交流调速、有源电力滤波和新能源并网发电领域<sup>[1,2]</sup>.

目前 PWM 整流的研究以电压型 PWM 整流为主,控制方法大多采用基于 PI 调节器的电压和电流双闭环控制<sup>[3]</sup>,两者之间实行嵌套连接构成了电流内环和电压外环. 通过仿真研究发现,采用双闭环控制可以获得良好的稳态性能,但是其控制效果对 PI 参数的依赖性较强. 而且在电网电压不平衡或负载变化的情况下,电流响应速度慢,直流侧

\* 收稿日期:2016-08-28

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2016KTCL01-11)

作者简介:宁 铎(1955—),男,陕西礼泉人,教授,研究方向:太阳能应用和智能仪器仪表

电压难以迅速跟随给定,使得该控制方法存在较大的局限性。

电压电流双闭环控制方法通过 3/2 变换将三相静止坐标系变换到两相旋转坐标系中,通过电网电压矢量定向将交流量变换为直流量进行控制,控制器设计较为简单,但是若控制器只采用 PI 控制,由于采样频率、零阶保持器及控制滞后一拍等的影响,在系统稳定时  $K_p$ 、 $K_i$  的取值范围有限,而且系统的稳定性也受到很大影响。本文在电压外环的控制基础上,为了提升系统的稳定性和响应速度,内环采用了电流无差拍控制方式。该方法可以实现电网侧高功率因数运行,改善了电能质量,并且提高了电流的响应速度。通过仿真和实验验证了该方法的可行性与实用性,提高了系统的动静态特性。

### 1 三相电压型 PWM 整流器数学建模

图 1 所示为三相电压型 PWM 整流器 (Voltage Source Rectifier, VSR) 的拓扑结构。图 1 中  $e_a, e_b, e_c$  为电网电动势,  $i_a, i_b, i_c$  为交流侧电流,  $L$  为交流侧等效电感,  $R$  为等效电阻,  $C$  为直流侧滤波电容,  $R_L$  为直流侧负载,  $i_{dc}$  为直流侧电流,  $i_L$  为负载电流,  $U_{dc}$  为直流侧电压。

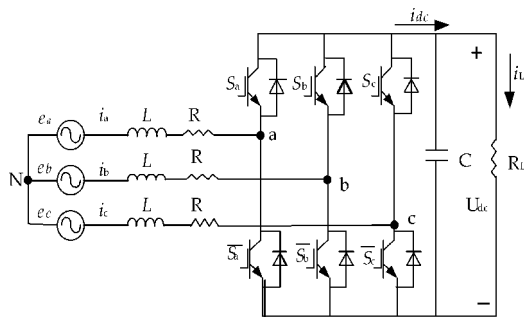


图 1 三相 VSR 拓扑结构

根据图 1 中各变量的参考方向以及基尔霍夫电压定理,可以得到电压型 PWM 整流器的数学模型如式(1):

$$\begin{cases} U_{aN} = e_a - L \frac{di_a}{dt} - i_a R \\ U_{bN} = e_b - L \frac{di_b}{dt} - i_b R \\ U_{cN} = e_c - L \frac{di_c}{dt} - i_c R \end{cases} \quad (1)$$

### 2 控制器设计

#### 2.1 无差拍 PWM 整流

无差拍控制是一种基于被控对象精确数学模型的控制方法,具有较快的动态响应速度。其控制方法主要包括了直流侧电压外环调节、网侧电流预

测、内环电流无差拍调节。具体思想通过对下一周期电流信号的预测及当前输出反馈信号来推算下一个开关周期的 PWM 脉冲宽度,用该脉冲来控制整流桥相应功率开关管的通断,从而得到所需的交流侧电流和直流侧电压输出波形<sup>[4]</sup>。

对式 1 进行离散化,采样周期为  $T_s$ ,得到 PWM 整流器离散状态的方程式(2):

$$\begin{cases} i_{a(k+1)} = \left(1 - \frac{T_s R}{L}\right) i_a(k) + \frac{T_s}{L} [e_a(k) - u_{aN}(k)] \\ i_{b(k+1)} = \left(1 - \frac{T_s R}{L}\right) i_b(k) + \frac{T_s}{L} [e_b(k) - u_{bN}(k)] \\ i_{c(k+1)} = \left(1 - \frac{T_s R}{L}\right) i_c(k) + \frac{T_s}{L} [e_c(k) - u_{cN}(k)] \end{cases} \quad (2)$$

无差拍控制即在一个采样周期内实现电流值对参考值的跟踪,即:

$$i(k+1) = i^*(k+1) \quad (3)$$

式(3)中:  $i(k+1)$  为第  $k+1$  时刻电流值;  $i^*(k+1)$  为对第  $k+1$  时刻电流的预测值。

将式(3)代入式(2)可得 PWM 整流器交流侧输出电压为式(4):

$$\begin{cases} u_{aN}(k) = e_a(k) + \frac{L - T_s R}{T_s} i_a(k) - \frac{L}{T_s} i_a^*(k+1) \\ u_{bN}(k) = e_b(k) + \frac{L - T_s R}{T_s} i_b(k) - \frac{L}{T_s} i_b^*(k+1) \\ u_{cN}(k) = e_c(k) + \frac{L - T_s R}{T_s} i_c(k) - \frac{L}{T_s} i_c^*(k+1) \end{cases} \quad (4)$$

从无差拍控制方程来看,控制变量需要对电流进行预测,所以采用预测电流控制对下一拍电流进行预测。预测电流控制是在固定采样周期内,根据实际的电流、控制系统软硬件参数及其它负载变量来预测电流趋势<sup>[5]</sup>。

图 2 为式(4)所得预测电流与无差拍控制原理图。由图 2 可知将直流侧测量电压  $V_{dc}$  与给定电压  $V_{dc}^*$  差值经过 PI 控制器得到  $i_m^*$  作为预测电流的幅值给定,与当前采样时刻电网相位信号相乘就得到给定电流信号。给定电流信号和当前采样时刻的网侧电流、电压信号经过无差拍控制算法就可得到变流器控制电压。

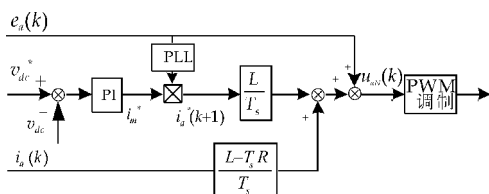


图 2 预测电流与无差拍控制原理图



2.2 稳定性分析

图 3 为电流无差拍控制模型。 $G(z)$  为控制对象经零阶保持器离散化后的传递函数如式 5 所示,由图 3 可得无差拍电流环闭环  $z$  域传递函数  $G_i(z)$  如式(6)所示<sup>[5]</sup>。

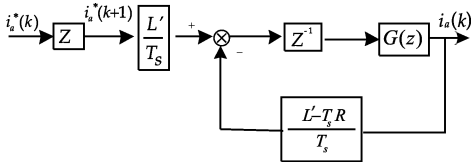


图 3 电流无差拍控制框图

$$G(z) = (1 - z^{-1})Z\left[\frac{G(s)}{s}\right] = \frac{1 - e^{-\frac{R}{L}T_s}}{(z - e^{-\frac{R}{L}T_s})R} = \frac{0.033}{z - 0.9967} \tag{5}$$

式(5)中  $G(s) = \frac{1}{sL + R}$

$$G_i(z) = \frac{Z\frac{L'}{T_s}z^{-1}G(z)}{1 + z^{-1}G(z)\frac{L' - TR}{T_s}} = \frac{0.4992z}{z^2 - 0.9967z + 0.4959} \tag{6}$$

其中整流器网侧电感  $L = 3\text{ mH}$ ,等效电阻  $R = 0.1\text{ }\Omega$ ,采样时间  $T_s = 0.1\text{ ms}$ . 由于电流控制器中采用的电感量与实际电感存在偏差,所以设电流控制器中电感量  $L' = k * L$ . 为了保证电流环的稳定性,通常取  $L' < L$ ,这里取电感系数  $k = 0.5$ .

根据无差拍控制的电流闭环函数,可以得到其

波特图如图 4 所示.

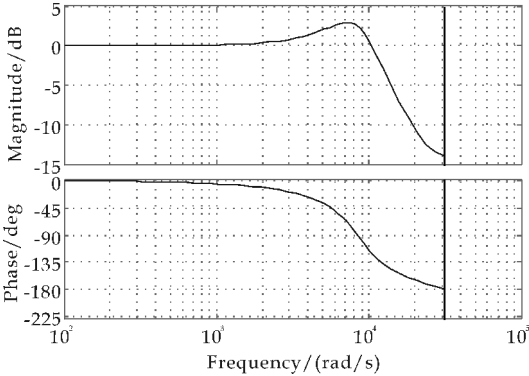


图 4 无差拍控电流闭环波特图

从图 4 中可以看出系统的频带宽度较宽,说明系统的上升时间短,动态响应快<sup>[6,7]</sup>. 相比于传统的控制方式使得电流内环在稳定性提升的同时响应速度加快,可见系统动态响应快,系统稳定性较好.

3 仿真结果分析

图 5 为基于电流无差拍控制的 PWM 整流系统仿真图<sup>[8-10]</sup>. 系统由功率模块和控制模块组成. 直流电压外环可以控制直流侧电压值,引入直流电压反馈并通过 PI 调节器即可实现直流侧电压的无静差控制. 直流电压的控制是通过有功电流的控制来实现,因此直流电压外环 PI 调节器的输出量即是预测电流的参考量. 如式(4)电流无差拍控制是根据预测电流信号及网侧反馈电流电压信号经过计算得出下一周期中功率开关器件的占空比,从而可以控制电流有很好的动态响应速度<sup>[11,12]</sup>.

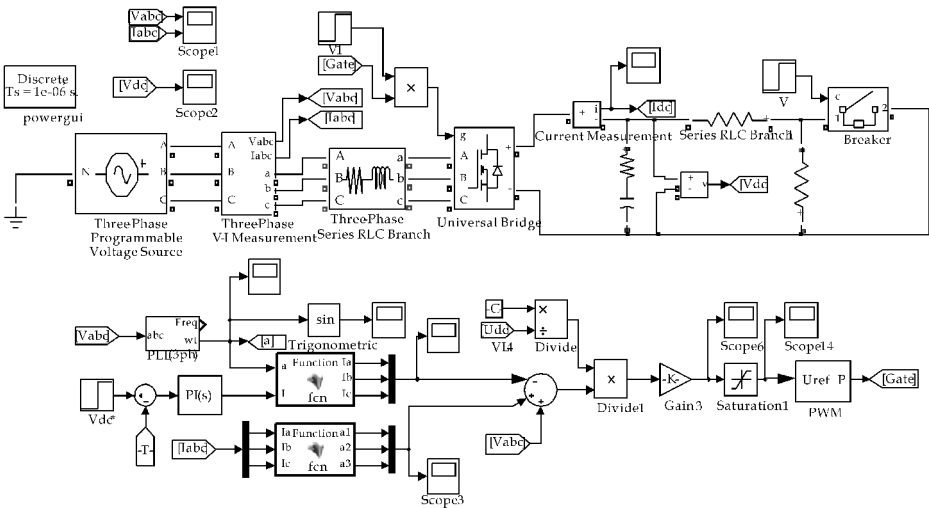


图 5 基于电流无差拍控制的 PWM 整流系统仿真图

采用上面所介绍的电流无差拍控制方法进行 MATLAB/Simulink 建模仿真. 参数为:交流侧线电压 380 V,直流侧输出电压 800 V,交流侧滤波电

感 3 mH,等效电阻 0.1  $\Omega$ ,直流输出滤波电容 470  $\mu\text{F}$ <sup>[13-16]</sup>.

设置系统在 0.02 s 时进入无差拍 PWM 整

流,0.1 s 投入感性负载,其交流侧电流如图 6(b)所示,从图 6(b)中可见该方法实现了交流侧电流正弦化,当有负载变化时可以迅速调节,相比与图 6(a)传统的 PWM 整流控制方法的电流输出图来看系统动态性能得到了很大的提升,不但响应快而且电流谐波小没有很大的冲击电流.从图 7(b)可见总谐波失真(Total Harmonic Distortion, THD) $=1.38\%$ ,相比与传统控制方式图 7(a)的  $3.14\%$ 极大的降低了对电网的谐波污染.

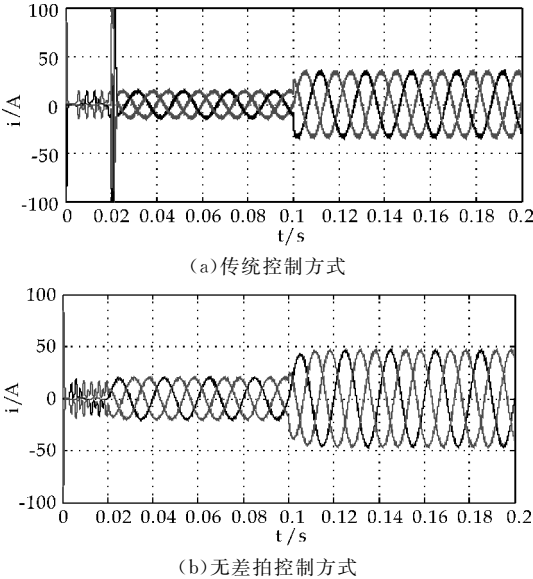


图 6 PWM 整流交流侧电流输出波形

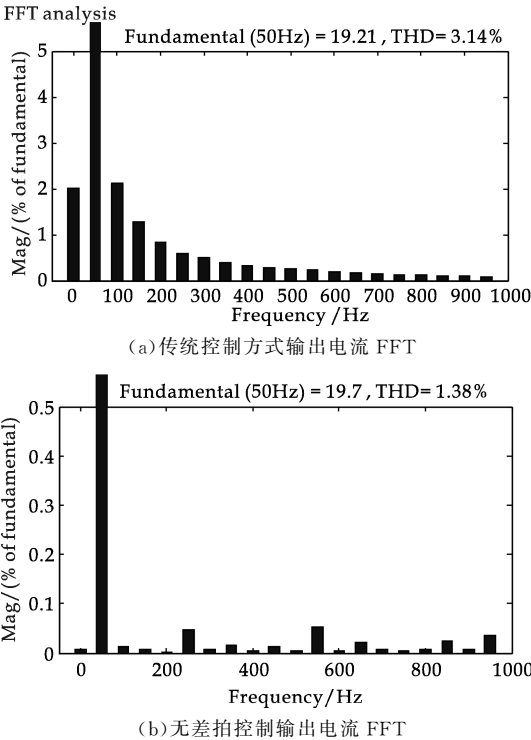


图 7 PWM 整流交流侧电流 FFT

图 8 所示为网侧 a 相电压电流波形,电流相位完全跟随电网电压,实现单位功率运行,并且在负

载变化时电流可以迅速跟随,响应速度快,稳态性能稳定.

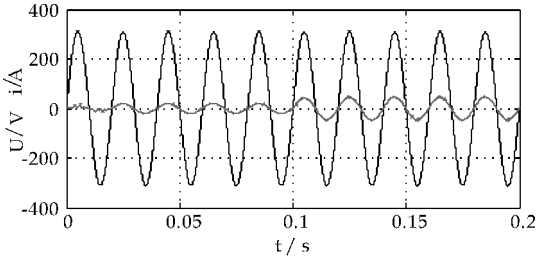


图 8 a 相电压电流输出波形

如图 9(b)是无差拍 PWM 整流直流侧电压波形.在 0.02 s 前属于不可控整流,直流电压不稳定,采用 PWM 整流后可以实现直流侧电压稳定可控.相比于图 9(a)传统的 PWM 整流控制方式,电流无差拍 PWM 整流方式当直流侧有较大的负载投入时,由于电流的迅速响应使得电压也可以快速响应,跟随给定实现无静差跟踪.

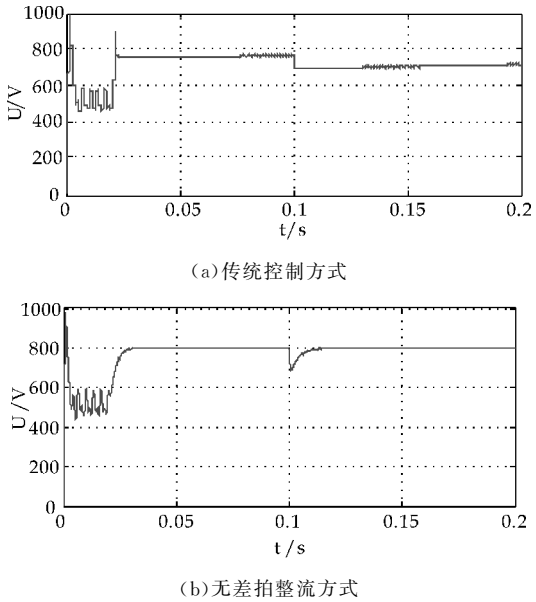


图 9 PWM 整流直流侧电压输出波形

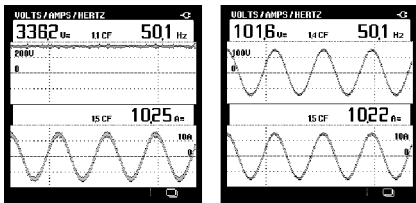
通过仿真验证了采用无差拍电流控制方法可以实现对 PWM 整流器的动态和静态过程控制,并且直流侧电压可以无静差跟踪给定,交流侧电流动态响应快且谐波含量低,可单位功率因数运行,从而证实了该方法的可行性和有效性.

4 实验结果

为了验证理论以及仿真的可行性,根据以上理论分析,采用 TMS320F28335 和 CPLD 以及相关的器件搭建硬件系统,同时编写相对应的软件,测试仪器采用 FLUKE 43B 电能质量分析仪.由于实验条件的限制,PWM 整流器输出功率在 1~2 KW

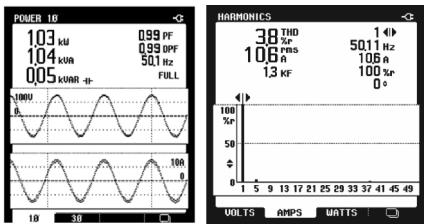
之间,电网电压经过三相调压器降压后作为 PWM 整流器的输入.由图 10(a)可知直流侧电压稳定,交流侧电流连续且实现正弦化.由图 10(b)可知交流侧电流能够很好的跟随电压相位实现单位功率运行.由图 11(a)可见变流器功率因数为 0.99,相比于不可控整流基本实现了单位功率整流,图 11(b)通过对电能质量分析可得  $THD=3.8\%$ ,极大的降低了整流器对电网的谐波污染.

实验证明本文采用的方法能够实现 PWM 整流控制,并可控制单位功率运行,谐波含量低,且有很好的动态性能.



(a) 交流电流及直流电压 (b) 交流侧电压及电流

图 10 整流器网侧电流及直流输出电压波形



(a) 功率因数输出 (b) THD 分析输出图

图 11 整流器交流测电能质量分析图

5 结论

本文对三相电压型 PWM 整流器进行了研究.通过对系统进行数学建模,无差拍控制方法的理论研究,进行了外环电压 PI 和电流无差拍控制器的设计.在此基础之上采用 MATLAB 软件对整个系统进行了仿真.仿真和实验结果验证了该方法可以对 PWM 整流进行稳定的控制,具有静态稳定性和动态响应性能.

参考文献

[1] 尹璐,赵争鸣,贺凡波,等. 电网电压畸变情况下三相 PWM 整流器无差拍电流控制[J]. 清华大学学报,2013, 53(11):1 637-1 644.

[2] 马宏伟,李永东,郑泽东,等. 一种 PWM 整流器的模型预测控制方法[J]. 电力自动化设备,2013,33(11):21-25.

[3] 王长凯,尹华杰. 三相电压型 PWM 整流器的系统设计与 PI 参数校正[J]. 电气传动,2011,41(3):41-45.

[4] 王 晗,张建安,蔡 旭. 一种 PWM 整流器动态性能改进控制策略[J]. 中国电机工程学报,2012,32(增刊):194-202.

[5] 黄丽萍. 基于无差拍控制的 PWM 整流器研究[D]. 沈阳: 东北大学,2013.

[6] 张树全,戴 珂,李 直. 单相并联型有源电力滤波器电流复合控制[J]. 电力电子技术,2010,44(3):22-24.

[7] 李冬辉,梁宁一. 带有源滤波功能的 PWM 整流器预测直接功率控制研究[J]. 电力系统保护与控制,2013,41(24): 82-87.

[8] 曹晓冬,谭国俊,王从刚,等. 一种低开关频率 PWM 整流器的满意预测控制策略[J]. 中国电机工程学报,2013,33 (27):69-77.

[9] 宋文祥,尹 赞. 一种基于内模控制的三相电压型 PWM 整流器控制方法[J]. 电工技术学报,2012,27(12):94-101.

[10] 徐 彬,杨 丹,王 旭,等. 电压型 PWM 整流器模糊逻辑功率预测控制策略[J]. 电机与控制学报,2010,14(8): 52-57.

[11] 郭小强,李 建,张 学,等. 电网电压畸变不平衡情况下三相 PWM 整流器无锁相环直流母线恒压控制策略[J]. 中国电机工程学报,2015,35(8):2 002-2 008.

[12] 杨立永,袁伟杰,岳彦哲,等. 三相 PWM 整流器无差拍电流控制方法研究[J]. 电力电子技术,2016,50(2):1-4.

[13] 朱建玉,潘庭龙. 基于电流预测的有源滤波器无差拍控制[J]. 电测与仪表,2014,51(12):65-69.

[14] 史丽萍,蔡儒军,陈丽兵,等. 三相三线制有源滤波器的改进无差拍控制[J]. 电力系统保护与控制,2014,42(14): 32-37.

[15] 李春龙,孙 琪,白小青. PWM 整流器无差拍电流控制中稳定性问题研究[J]. 电力电子技术,2013,47(8):28-31.

[16] 温 泉,朱 凌,杜 新. 基于电流预测控制的三相 PWM 整流器的研究[J]. 电测与仪表,2013,50(12):83-86.

【责任编辑:陈 佳】



\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0176-07

# 无线传感网络中基于功率控制的机会路由设计

郝 军<sup>1</sup>, 贾新春<sup>1</sup>, 师晓东<sup>1</sup>, 韩宗源<sup>2</sup>, 杨 波<sup>1</sup>

(1. 山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006; 2. 中国铁道科学研究院 电子计算技术研究所, 北京 100081)

**摘 要:**传感器节点的能量有限性与无线链路的不稳定性,使得无线传感器网络中的路由设计成为一个具有挑战性的问题.机会路由利用无线链路的广播特性,可容许多个候选节点机会地参与数据包转发,从而提高网络吞吐量.通过马尔科夫链来建模机会路由,得到了影响候选节点选择的两个关键路由度量:ExNT 与 EEC.结合功率控制技术,研究发射功率对这两种路由度量的影响,设计相应的候选节点选择算法,进一步给出基于功率控制的机会路由协议(PCOR)的具体执行过程,并在网络模拟平台 NS2 中仿真实现.通过与其它几种典型机会路由协议的对比分析,验证了该协议在提升整体网络性能的同时,可以有效降低网络的总能耗.

**关键词:**无线传感器网络;机会路由;马尔科夫链;功率控制

**中图分类号:**TP393

**文献标志码:**A

## Design of opportunistic routing based on power control in wireless sensor networks

HAO Jun<sup>1</sup>, JIA Xin-chun<sup>1</sup>, SHI Xiao-dong<sup>1</sup>, HAN Zong-yuan<sup>2</sup>, YANG Bo<sup>1</sup>

(1. School of Mathematical Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Institute of Computing Technologies, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The design of routing protocols is a challenging problem due to the limited energy of sensor nodes and unreliability of wireless links in wireless sensor networks. Based on the broadcast nature of wireless transmissions, multiple candidate nodes cooperatively participate in the packet forwarding process in opportunistic routing, which can increase the network throughput effectively. Two crucial routing metrics: ExNT and EEC, which have a great impact on candidate selection, are modeled by the Markov chain approach. Combined with power control, the effects of transmitting power on these routing metrics are studied, and the corresponding candidate selection algorithm is designed. Furthermore, an opportunistic routing based on power control (PCOR) is described in detail and implemented in NS2. Compared with several existing opportunistic routing protocols, the experimental results indicate that the proposed PCOR not only improves the network performance, but also reduces the total energy consumption.

\* 收稿日期:2016-06-01

**基金项目:**国家自然科学基金项目(61374059, U1334210)

**作者简介:**郝 军(1992—),男,山西五台人,在读硕士研究生,研究方向:网络化控制系统、智能控制、无线传感器网络



**Key words:** wireless sensor networks; opportunistic routing; Markov chain; power control

## 0 引言

无线传感器网络是一种具有良好的信息采集、处理和传输能力的新型分布式网络,并被广泛应用于环境监测、军事应用、医疗护理等领域。然而,物理环境因素与节点的有限能量严重影响无线链路质量,难以保证信息的可靠传输。同时,频繁的路由构建与大量的数据重传也给路由协议的设计和优化带来了困难<sup>[1]</sup>。因此,如何针对无线传感器网络设计一套合理的路由策略,来减少较差链路质量引起的数据包重传,同时降低节点的能量消耗是很有必要的。

机会路由是由 Sanjit Biswas 等人提出一种新的路由策略<sup>[2]</sup>。不同于传统路由中预先选择单个特定节点作为下一跳转发者,机会路由充分利用无线链路广播的特性,通过选择一组候选节点来进行数据包的转发。转发节点选择的多样性使得机会路由可以更好的适用于能源有限且链路质量较弱的网络场景中,并且可以提高数据包传输的可靠性,减少数据包重传引起的不必要能量消耗。

路由度量的选择是机会路由中候选节点选择算法的关键因素。早期的研究工作延续了传统路由的思想,利用物理距离、传输时延、ETX 等路由度量来设计相应的数据转发机制<sup>[3,4]</sup>。然而,文献[5]证明基于传统路由度量的机会路由并不能找到合适的候选节点,甚至会退化网络的性能。文献[6]中提出的任意路径期望传输次数(Expected Any-path Transmission, EAX)充分考虑了数据传输过程中的多条潜在路径,被广泛用于机会路由的设计当中。然而, EAX 的递归特性与繁琐的运算过程使得候选节点选择算法的时间复杂度较大,并不适用于大规模的动态传感器网络。

与此同时,功率控制作为解决能耗问题的主要手段,同样被用于机会路由的设计当中<sup>[7-9]</sup>。其中,文献[7]通过定义基于能耗的路由度量,设计了一种功率可调的机会路由协议 EEOR,使得网络中所有节点的能量消耗最小化。文献[8]则结合休眠唤醒机制,提出了基于功率控制的协同机会路由来提升数据包的转发效率。然而,上述文献只考虑通过调节节点的发射功率来降低网络能量消耗,而没有考虑到节点功率变化对候选中继节点选择多样性的影响,即降低节点功率通常以减少链路选择多样性为代价,而较少的候选节点个数则会导致单跳数

据包重传次数以及端到端时延的增加。

针对上述问题,本文利用马尔科夫链来建模机会路由中数据包转发过程,并给出影响候选节点选择的两个关键路由度量:期望传输次数(Expected Number of Transmissions, ExNT)与期望能量消耗(Expected Energy Consumption, EEC)。研究发射功率分别对这两种度量的影响,设计了基于最优发射功率的候选节点选择算法,并给出基于功率控制的机会路由协议 PCOR 的实现步骤。最后,在网络仿真软件 NS2 中将 PCOR 与其它几种典型机会路由进行对比分析,验证所提协议的有效性。

## 1 网络模型与假设

### 1.1 网络模型

考虑一个由  $N$  个节点组成的无线传感器网络,传感器节点被随机部署且具有各自编号,其中标号为 1 的节点为源节点,标号为  $N$  的节点为目的节点,其余为中继节点。假设每个传感器节点具有调节发射功率  $P_i$  的能力与相同的最大发射功率  $P_{\text{max}}$ ,相应的最大通信半径定义为  $R_{\text{max}}$ 。任意两节点  $i$  与  $j$  间的物理距离记为  $d_{i,j}$ ,故  $d_{i,j} \leq R_{\text{max}}$  时两个节点能够直接通信。此时,无线网络可利用一个拓扑图  $G=(V,E)$  表示,其中  $V=\{1,2,\dots,N\}$  为  $N$  个传感器节点构成的顶点集,  $E=\{<i,j> | 0 < d_{i,j} \leq R_{\text{max}}, \forall i,j \in V\}$  为无线链路组成的边集,同时定义  $N(i)=\{j | <i,j> \in E, \forall j \in V\}$  为节点  $i$  的邻居节点集。

在机会路由中,数据包通过多跳以前向无环路的方式由源节点传向目的节点。节点  $i$  从其邻居节点中选择若干节点组成候选节点集  $CS(i)=\{c_i(1), c_i(2), \dots, c_i(|CS(i)|)\}$ ,其中  $c_i(m)$  表示节点  $i$  的优先级为  $m$  的候选节点,  $|\cdot|$  表示集合元素个数。成功接收到节点  $i$  发送数据包 of 的候选节点间根据预先给定的优先级彼此协调,确定唯一的节点来转发该数据包。该过程将一直重复,直到数据包成功到达目的节点。

### 1.2 能耗模型

鉴于无线传感器节点的有限能量资源,路由协议在满足数据高效传输的同时,必须考虑节点的能量消耗以及网络的能量均衡。本文采用文献[10]中的经典能耗模型来刻画无线传感器网络中数据包转发与接收过程中的能耗情形。针对发送者与接收

者间不同的距离,分别使用自由空间与多路径衰减信道模型来描述功率的损耗.这样,节点  $i$  节点  $j$  发送数据时的能量消耗为:

$$E_{Tx}(d_{i,j}) = \begin{cases} l \cdot (E_{dec} + \epsilon_{fs} d_{i,j}^2), & 0 \leq d_{i,j} < d_0 \\ l \cdot (E_{dec} + \epsilon_{amp} d_{i,j}^4), & d_0 \leq d_{i,j} < R_{max} \end{cases} \quad (1)$$

其中,  $l$  为发送数据比特值,  $E_{dec}$  为射频电路或接收电路每发送或接收单位数据所消耗的能量,  $\epsilon_{fs}$  和  $\epsilon_{amp}$  分别是自由空间传输参数与多路衰减传输参数,  $d_0 \approx \sqrt{\epsilon_{fs} / \epsilon_{amp}}$  为距离阈值.

传感器节点接收  $l$  bit 数据时的能量消耗为:

$$E_{Rx} = l \cdot E_{dec} \quad (2)$$

### 1.3 数据包成功转发概率

在无线通信过程中,影响无线链路质量的主要因素有:路径损耗与阴影衰落.发射功率的辐射扩散及信道的传播特性都会造成功率的损耗,且一般认为对于相同收发距离,路径损耗相同;而阴影衰落由发送者和接收者之间的障碍物造成<sup>[11]</sup>.由于信号在无线信道传播过程中遇到的障碍物会使信号发生随机变化,从而造成接收信号功率的随机变化,因此本文采用对数正态阴影模型来描述这些因素造成的信号随机衰减.在这个模型中,距离  $d$  处的接收功率  $P_r(d)$  为:

$$P_r(d)_{dBm} = P_t_{dBm} - PL(\tau)_{dB} - 10\gamma \log_{10} \left( \frac{d}{\tau} \right) - \psi_{dB} \quad (3)$$

其中,  $P_r(d)$  与  $P_t$  分别是单位为 dBm 的接收功率与发射功率,  $PL(\tau)$  为依赖于天线特性与平均信道损耗的系数,  $\tau$  为天线远场参考距离,  $\gamma$  为路径损耗指数,随机变量  $\psi_{dB}$  服从均值为 0、标准差为  $\sigma_{dB}$  的正态分布.

通常,接收功率大于一定的阈值  $P_{RXT}$  时,数据包才能成功地转发.使用上述模型,距离为  $d$  且发射功率为  $P_t$  时的无线链路中数据包成功转发概率为:

$$p(P_t, d) = \text{Prob}(P_r(d) \geq P_{RXT}) = Q \left( \frac{P_{RXT} - [P_t - PL(\tau) - 10\gamma \log_{10}(d/\tau)]}{d_{dB}} \right) \quad (4)$$

其中,  $Q$  为标准正态随机变量  $x$  大于  $z$  的概率函数:

$$Q(z) = p(x > z) = \int_z^\infty \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2}} dy \quad (5)$$

## 2 路由度量的计算与分析

### 2.1 基于马尔科夫链的建模

在机会路由中,源节点发出的数据包可以随机地被多个候选节点转发,且路由决策是在候选节点接收到数据包后根据当前的网络信息进行的,不受之前节点的影响,直到达到目的节点.这种数据传输的行为具有一定的无后效性,因此可以利用吸收态马尔科夫链来建模机会路由中数据的传输过程<sup>[12]</sup>.如图 1 所示,节点  $\{1, 2, \dots, N-1\}$  都可作为过渡状态.节点  $i$  在自身产生或接收到来自其它节点的数据包时,会将其立即转发给候选节点集  $CS(i)$ ,当候选节点  $c_i(m)$  成功接收并转发该数据包时,可视为状态  $i$  到状态  $c_i(m)$  的一次转移;若  $CS(i)$  中的节点都接收失败,则节点  $i$  会重新发送数据包,这被认为状态转移到了自身.由于网络中的数据到达目的节点  $N$  后就不会被再次转发,因此节点  $N$  可作为马尔科夫链中的一个吸收状态.

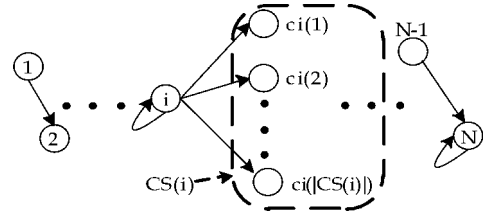


图 1 机会路由下的吸收态马尔科夫链

在机会路由中,源节点以广播形式发送数据包,候选节点以优先级依次转发,直到数据包成功到达目的节点.基于这一思想,可进一步求得上述吸收态马尔科夫链的一步转移概率矩阵  $\mathbf{Q} = (q_{i,j})_{N \times N}$ .当  $i \in \{1, 2, \dots, N-1\}$  为过渡状态时,它到其它状态及自身的一步转移概率可由公式(6)给出:

$$q_{i,j} = \begin{cases} p_{i,c_i(1)} & j = c_i(1) \\ p_{i,c_i(m)} \prod_{n=1}^{m-1} (1 - p_{i,c_i(n)}) & j = c_i(m), m = 2, 3, \dots, |CS(i)| \\ p_i = \prod_{n=1}^{|CS(i)|} (1 - p_{i,c_i(n)}) & j = i \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (6)$$

其中,  $p_i$  表示候选集  $CS(i)$  中所有节点都接收失败时节点  $i$  的重传概率,  $p_{i,c_i(m)} = p(P_t(i), d_{i,c_i(m)})$  为节点  $i$  以功率  $P_t(i)$  成功转发数据包到其候选节点  $c_i(m)$  的概率,可由公式(4)计算得到.针对吸收状态  $N$ ,其一步转移概率为:

$$q_{N,j} = \begin{cases} 1, & j = N \\ 0, & j \neq N \end{cases} \quad (7)$$

结合公式(6)与(7),观察转移概率矩阵  $\mathbf{Q}$  可得:  $\mathbf{Q}$  为准上三角矩阵,可简写为公式(8)的形式.

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \mathbf{M} & \mathbf{S} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{bmatrix} \quad (8)$$

其中,  $\mathbf{M} \in R^{(N-1) \times (N-1)}$  表示  $N-1$  个过渡状态之间的转移概率矩阵,  $\mathbf{S} \in R^{(N-1) \times 1}$  为过渡状态到吸收状态的转移概率。

**引理 1**<sup>[13]</sup> 对于任意吸收态马尔科夫链,  $\mathbf{I} - \mathbf{M}$  可逆且满足:

$$(\mathbf{I} - \mathbf{M})^{-1} = \mathbf{I} + \mathbf{M} + \mathbf{M}^2 + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{M}^k \quad (9)$$

其中,  $\mathbf{I}$  为适当维数的单位矩阵, 且定义  $\mathbf{F} = (\mathbf{I} - \mathbf{M})^{-1}$  为马尔科夫链的基础矩阵。

## 2.2 期望传输次数

在无线传感器网络中, 数据包的传输次数是衡量路由协议的一个重要度量。鉴于机会路由中数据包转发的随机性, 本文利用马尔科夫链的相关性质从数学期望的角度来研究源节点成功发送数据包至目的节点的期望传输次数  $\text{ExNT}$ 。设随机变量  $X_i$  为状态  $i$  成功转移到吸收态  $N$  的转移次数 ( $i = 1, 2, \dots, N-1$ ), 利用公式 (8), 可得从过渡态  $i$  出发经过  $h$  步到达吸收态  $N$  的转移概率:

$$p[X_i = h] = (\mathbf{M}^{h-1} \times \mathbf{S})_i \quad (10)$$

此时, 节点  $i$  发送数据包到达目的节点所需的  $\text{ExNT}$  由转移次数  $X_i$  的期望值得到。结合公式 (10) 与引理 1, 节点  $i$  的期望传输次数  $\text{ExNT}(i, P_i(i))$  计算如下:

$$\begin{aligned} \text{ExNT}(i, P_i(i)) &= \frac{\sum_{h=1}^{\infty} h \times p[X_i = h]}{\sum_{h=1}^{\infty} p[X_i = h]} = \\ &= \frac{(1 \times \mathbf{S} + 2\mathbf{M} \times \mathbf{S} + 3\mathbf{M}^2 \times \mathbf{S} + \cdots)_i}{(\mathbf{S} + \mathbf{M} \times \mathbf{S} + \mathbf{M}^2 \times \mathbf{S} + \cdots)_i} = \\ &= \frac{((\mathbf{I} - \mathbf{M})^{-2} \times \mathbf{S})_i}{((\mathbf{I} - \mathbf{M})^{-1} \times \mathbf{S})_i} = \frac{(\mathbf{F}^2 \times \mathbf{S})_i}{(\mathbf{F} \times \mathbf{S})_i} \end{aligned} \quad (11)$$

注意到, 期望传输次数  $\text{ExNT}(i, P_i(i))$  的计算是基于数据包成功到达目的节点这一事件, 公式 (11) 的分母  $(\mathbf{F} \times \mathbf{S})_i$  表示了状态  $i$  成功转移到吸收态  $N$  的条件概率。此外, 由于目的节点不再继续转发数据包, 定义  $\text{ExNT}(N, P_i(N)) = 0$ 。

相比于机会路由中通常使用的路由度量  $\text{ETX}$  与  $\text{EAX}$ , 通过马尔科夫链建模所得的  $\text{ExNT}$ , 给出了节点发送数据包成功到达目的节点所需的期望传输次数的闭合表达形式, 避免了传统度量中的递归运算, 极大地降低计算复杂度, 适用于候选节点的选择与排序算法。

## 2.3 期望能量消耗

能量受限一直是无线传感器网络中的关键问

题之一, 也是路由设计时不得不考虑的因素。这里给出机会路由中期望能量消耗  $\text{EEC}$  的表达式, 既可用于候选节点选择算法, 又可以评估相应路由协议的性能。考虑节点  $i$  发送数据包到达目的节点  $N$  这一过程的期望能量消耗, 主要分为两部分: (1) 节点  $i$  以广播的形式发送数据包到其候选节点; (2) 候选节点集  $\text{CS}(i)$  中的节点作为新的发送者向目的节点  $N$  转发数据包。

假设候选节点间接收数据包的事件是相互独立的, 则节点  $i$  广播一次数据包, 其候选节点集  $\text{CS}(i)$  中至少有一个节点接收到的概率为  $\rho = 1 - p_i$ , 这就意味着数据包到达候选节点集所需要的期望传输次数为  $1/\rho$ , 广播一个数据包相应的能量消耗可由公式 (1) 得到。在节点  $i$  发送数据包给其候选节点集这一过程中, 除了节点  $i$  以功率  $P_i(i)$  广播数据所需要的能量, 同时也要考虑候选节点接收数据包所消耗的能量, 可借助公式 (2) 以期望的形式获得。因此, 这一过程中的期望能量消耗  $C_b(i, P_i(i))$  可如下计算:

$$C_b(i, P_i(i)) = \frac{E_{Tx}(R_{\max}) + \sum_{m=1}^{|\text{CS}(i)|} p_{i, c_j(m)} E_{Rx}}{\rho} \quad (12)$$

设  $C_f(i, P_i(i))$  为候选节点集  $\text{CS}(i)$  作为一个整体向目的节点  $N$  转发数据包所需要的期望能量消耗。在机会路由中, 优先级最高且接收到上一阶段数据包的候选节点将率先转发这个数据, 不然优先级次之的候选节点转发。这就意味着, 若节点  $j$  转发该数据包, 当且仅当  $j$  成功收到该数据包且优先级比它高的所有候选节点都接收失败。类似于文献 [6] 中  $\text{EAX}$  的表达形式, 此阶段的期望能量消耗是基于候选节点集中至少有一个节点收到数据包这一事件, 因此  $C_f(i, P_i(i))$  的表达形式如下:

$$C_f(i, P_i(i)) = \frac{\sum_{m=1}^{|\text{CS}(i)|} \text{EEC}(c_i(m), P_i(c_i(m))) \cdot p_{i, c_j(m)} \prod_{n=1}^{m-1} (1 - p_{i, c_j(n)})}{\rho} \quad (13)$$

最后, 结合公式 (12) 和 (13), 节点  $i$  以功率  $P_i(i)$  发送数据包到达目的节点  $N$  所需的期望能量消耗为:

$$\text{EEC}(i, P_i(i)) = \begin{cases} C_b(i, P_i(i)) + C_f(i, P_i(i)) & i = 1, 2, \dots, N-1 \\ 0 & i = N \end{cases} \quad (14)$$

## 3 机会路由的研究与设计



### 3.1 最优发射功率

无线链路质量会随着距离的增加而大幅度衰减,选择远处的候选节点会导致数据传输的不可靠性,而发射功率可有效改善数据包成功转发概率与候选节点的数目.发射功率的增加使得更多的节点参与到数据包的转发过程,源节点向目的节点转发数据的期望传输次数  $ExNT$  逐渐降低,但是节点发送数据包所消耗的能量也随之增大,极大地影响整个网络的能量消耗.因此,如何调整发射功率来合理地选择候选节点,使得机会路由的设计在提升整体网络的性能的同时降低网络的总能耗是本文主要研究的问题.

这里通过对  $ExNT$  与  $EEC$  两种度量归一化处理加权求和,为每个节点定义一种新的综合度量  $\alpha(i, P_t(i))$ :

$$\alpha(i, P_t(i)) = \lambda \frac{ExNT(i, P_t(i))}{ExNT_{\max}(i)} + (1 - \lambda) \frac{EEC(i, P_t(i))}{EEC_{\max}(i)} \quad (15)$$

其中,  $\lambda \in [0, 1]$  为权重因子,可根据网络应用的需求来确定.通过对  $ExNT$  与  $EEC$  理论分析可得:当节点调整其发射功率,使得候选节点数目恰好为 1 时,  $ExNT$  达到最大,即  $ExNT_{\max}(i)$  针对节点  $i$  来说是一个常值;同样地,当节点的发射功率取到最大值  $P_{t-\max}$  时,相应的  $EEC$  也达到最大.

为了机会路由中整个数据传输过程的效率达到最优,同时确保合理的能量消耗.通过为每个传感器节点确定最优的发射功率  $P_t^*(i)$ ,使得整体网络的综合度量指标达到最优,即任意节点的综合度量  $\alpha(i, P_t(i))$  需满足:

$$\frac{\partial \alpha(i, P_t(i))}{\partial P_t(i)} = 0, i = 1, 2, \dots, N - 1 \quad (16)$$

注意到公式(15)中  $\alpha(i, P_t(i))$  具有一定的递归特性,因此可按距离目的节点由近到远的次序,对网络中的节点使用一个反向逐步优化方法来求解这个微分方程组,最终获取一系列最优发射功率  $\{P_t^*(1), P_t^*(2), \dots, P_t^*(N-1)\}$ ,使得数据包从源节点出发达到目的节点时整个网络的综合度量都达到最优.

然而,考虑到微分方程组求解的计算复杂度与传感器节点硬件的约束,上述最优发射功率的理论求解方法并不适用于能源有限的大规模无线传感器网络.在本文中,通过对节点的发射功率进行分层,为每个传感器节点设计了一种分布式候选节点选择算法,使得节点所选取的发射功率尽可能地逼

近最优情形.算法的伪代码如下:

```

 $\alpha(i) = \infty, CS(i) = \emptyset;$ 
for ( $l = 1; l \leq K; l++$ )
     $P_t(i) = P_{t-\max} / K \times l;$ 
     $\alpha^l(i) = \alpha(i), CS^l(i) = CS(i);$ 
     $N^*(i) = \{n_1, n_2, \dots, n_{|N(i)|}\};$ 
    for( $j = 1; j \leq |N(i)|; j++$ )
        if  $\alpha^l(i) > \alpha(n_j)$  then
             $CS^l(i) = CS^l(i) \cup \{n_j\};$ 
            Update  $\alpha^l(i)$  based on Eq. (15);
        end if
    end
end
 $l^* = \operatorname{argmin}\{\alpha^1(i), \alpha^2(i), \dots, \alpha^K(i)\};$ 
 $P_t^*(i) = P_{t-\max} / K \times l^*;$ 
 $\alpha^*(i) = \alpha^{l^*}(i), CS^*(i) = CS^{l^*}(i).$ 

```

在该算法中,  $K$  为功率分层数,  $N^*(i)$  表示依综合路由度量值从小到大排序后的邻居节点集.通过对发射功率进行分层,从  $N^*(i)$  中逐步挑选节点,加入候选节点集  $CS(i)$  中,且基于公式(15)实时更新路由度量  $\alpha(i, P_t(i))$  的值,直到其大于邻居节点的值时停止.最后在这些不同功率分层中选出最优情形,这样便得到可用于机会路由设计的最优发射功率与候选节点集.

### 3.2 PCOR 的设计

结合上一子节中的候选节点选择算法,本文设计了一种基于功率控制的机会路由 PCOR,它是由路由探测、候选节点选择与排序、协调策略三大部分组成:

(1)路由探测:在路由协议的开始阶段,每个节点以最大发射功率  $P_{t-\max}$  发送探测包以获得所有可能的邻居节点信息,这些节点在接收到探测包后通过回执 ACK 来建立节点之间的通信链路,并将自身的 ID 与状态反馈给发送者.然后,利用接收报文信号强度 RSSI 来估计多条无线链路的质量,结合邻居节点的反馈信息,发送节点初步构建路由表,选择距离目的节点更近的邻居节点.

(2)候选节点选择与排序:利用路由探测阶段所获取的网络信息,每个节点逐步调整自身发射功率,使用 3.1 节中的算法来寻找最优发射功率及相应的候选节点集.当网络中所有节点的候选节点集不再改变时,按照各节点的路由度量值  $\alpha(i, P_t(i))$  从小到大的次序对候选节点进行优先级排序.

(3)协调策略:每一跳的候选节点集通过基于



时钟的协调机制选择一个中继节点来实际进行数据包的转发. 根据上一步所确定的优先级为每个候选节点确定相应的时槽. 发送节点在发送数据包时, 将排序后的候选节点列表包含在数据包的头文件中, 所有成功接收到数据包的候选节点以类 TDMA 的方式进行 ACK 应答. 在完成应答的候选节点中, 由优先级最高的节点作为实际中继节点, 其它节点则将数据包丢弃. 而被选中的候选节点将以同样的方式机会地选择下一跳中继节点来进行数据包的转发.

这一协调与转发过程将一直重复, 直到数据包到达目标节点. 如果在某一跳中, 发送节点没有接收到任何一个来自候选节点的 ACK, 发送节点将重新执行上述协调和转发过程. 该路由协议的前两个部分确定了: 哪些节点将参与数据包的转发以及如何转发, 第三部分则给出了一种预防数据包重复传输的协调机制, 这都有效地提高了网络中数据转发的效率.

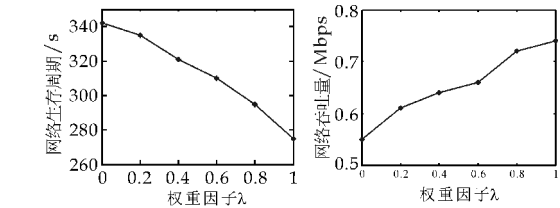
4 仿真实验

在这一节中, 利用数学工具 Matlab 与网络仿真软件 NS2 共同实现所提的协议 PCOR, 并评估其性能. 在仿真实验中, 监测区域选为  $500 \times 500 \text{ m}^2$  的方形区域, 源节点与目的节点分别置于对角线两端, 其余传感器节点被随机地部署.

首先, 分析公式(15)中权重因子  $\lambda$  对路由协议及网络性能的影响. 固定网络节点数目  $N$  与发射功率划分的层数  $K$  (分别取为 20、10), 从网络生存周期与吞吐量两个方面研究  $\lambda$  的变化对 PCOR 协议的影响.

从图 2 中观察到, 随着  $\lambda$  的增加, 候选节点的选择更偏重于传输次数的考虑, 网络生存周期逐渐降低, 网络吞吐量不断提升. 因此,  $\lambda$  的取值可根据当前网络应用的需求来确定. 当网络通信负载较低时, 选择较小的  $\lambda$  可降低节点能耗, 延长网络生存周期; 对于实时监测的传感器网络来说, 较大的可提高数据的转发效率, 增加网络的吞吐量.

然后, 通过改变监测区域中节点的数目  $N$  与发射功率划分的层数  $K$ , 来观察 PCOR、ExOR<sup>[3]</sup>、OAPF<sup>[6]</sup> 与 EEOR<sup>[7]</sup> 四种机会路由在相同环境下的网络生存周期以及网络吞吐量. 其中, 公式(15)的权重因子  $\lambda$  取为 0.5, 其它参数具体参见表 1. 针对不同的功率分层情形, ExOR、OAPF 与 EEOR 同时使用在该情形下 PCOR 所确定的最优发送功率.



(a) 网络生存周期曲线 (b) 网络吞吐量曲线

图 2 网络生存周期与吞吐量随  $\lambda$  的变化趋势

表 1 仿真参数

参数说明	符号表示	默认值
单位能量消耗	$E_{elec}$	50 nJ/bit
功率系数 1	$\epsilon_{fs}$	10 pJ/(bit · m <sup>2</sup> )
功率系数 2	$\epsilon_{amp}$	0.001 3 pJ/(bit · m <sup>4</sup> )
数据包大小	$l$	1 000 bit
距离阈值	$d_0$	87 m
路径损耗指数	$\gamma$	2.7
噪声标准差	$\sigma_{dB}$	6 dB
远场距离	$\tau$	10 m
路径损耗	$PL(\tau)$	55 dB
接收功率阈值	$P_{RXT}$	$3.652\ 6 \times 10^{-10}$ W
最大发射功率	$P_{t-max}$	0.51 W

图 3(a)给出了网络生存周期在每个节点的初始能耗为 100J 的情形下随网络密度与功率分层数增加的变化趋势. 注意到, 在采用 4 种机会路由的情形中, 网络生存周期都随着节点数目的增加而大幅度延长. 这是由于更多的候选节点加入到了数据包的得转发过程当中, 均衡网络负载的同时, 延长了各传感器节点的寿命. 功率分层数较低时, EEOR 在每一跳选择转发节点过程中, 选取期望能量最小的候选节点集, 因此有最大的网络生存周期. 当分层数  $K$  达到 20 时, PCOR 选取的发射功率更逼近最优的情形, 在延长网络生存周期方面优于 EEOR. 由于 ExOR 与 OAPF 在候选节点选择阶段主要考虑数据包的传输, 因此具有较低的网络生存周期.

网络吞吐量可以有效地反映网络性能, 如图 3(b)所示. 当网络中节点数目增加时, 节点可选择更多的候选节点来转发数据包, 有效地提升数据包的转发效率, 同时增大网络吞吐量. 功率分层数较低时, OAPF 在选择候选节点的过程中使用了基于 EAX 的优化算法, 具有最大的网络吞吐量. 随着节点数与分层数的增加, PCOR 的发射功率逐渐逼近最优值, 取得了更优的网络性能. 由于 EEOR 侧重考虑协议的能量有效性, 具有最差的数据转发效率. 因此, PCOR 是一种非常适应于无线传感器网络且高效的机会路由协议, 在取得较好的网络性能

的同时大幅度降低传感器节点的能量消耗.

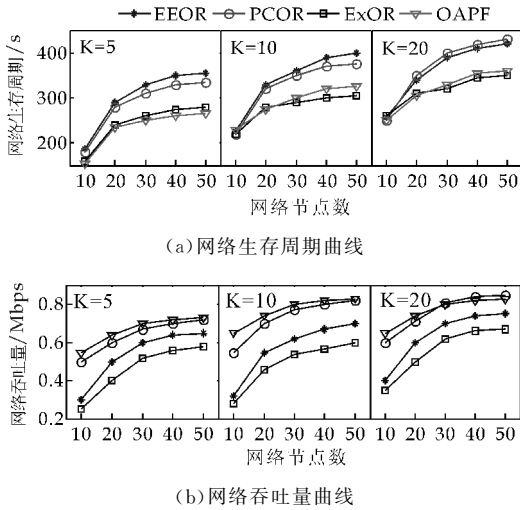


图 3 网络生存周期与吞吐量随网络节点数和功率分层数变化趋势的比较

5 结论

针对无线传感器网络中节点能量有限与无线链路不稳定的特点,利用马尔科夫链对机会路由中数据转发过程进行建模,给出两种关键路由度量:ExNT 与 EEC 的计算公式,进而研究发射功率的改变对路由性能的影响,设计了一种基于功率控制的机会路由协议 PCOR. 在与其它几种典型机会路由对比分析之后,所提协议在取得较好网络性能的同时,能够显著降低传感器节点的能量消耗,有效延长网络的生存周期. 在未来的研究工作中,将在路由协议中加入数据重传次的约束,避免同一数据包大量重传现象的发生,保证数据更加实时高效地传输,进一步提升网络的吞吐量.

参考文献

[1] Al Karaki J N, Kamal A E. Routing techniques in wireless sensor networks: A survey[J]. IEEE Wireless communi-

cations, 2004, 11(6): 6-28.  
[2] Biswas S, Morris R. Opportunistic routing in multi-hop wireless networks[J]. ACM Sigcomm Computer Communication Review, 2004, 34(1): 69-74.  
[3] Biswas S, Morris R. ExOR: Opportunistic multihop routing for wire-less networks[J]. ACM Sigcomm Computer Communication Review, 2005, 35(4): 133-144.  
[4] Rozner E, Seshadri J, Mehta Y, et al. Simple opportunistic routing protocol for wireless mesh networks[C]//2nd IEEE Workshop on Wireless Mesh Networks. Reston: IEEE Conference Publications, 2006: 48-54.  
[5] Lu M M, Wu J. Opportunistic routing algebra and its applications[C]//IEEE International Conference on Computer Communications. Rio De Janeiro: IEEE Conference Publications, 2009: 2 374-2 382.  
[6] Zhong Z F, Nelakuditi S. On the efficacy of opportunistic routing[C]//4th Annual IEEE Communications Society Conference on Sensor, Mesh and Ad Hoc Communications and Networks. San Diego: IEEE Conference Publications, 2007: 441-450.  
[7] Mao X F, Tang S J, Xu X H, et al. Energy-efficient opportunistic routing in wireless sensor networks[J]. IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems, 2011, 22(11): 1 934-1 942.  
[8] Hu H F, Zhu Q. Power control based cooperative opportunistic routing in wireless sensor networks[J]. Journal of Electronics (China), 2009, 26(1): 52-63.  
[9] 张大鹏, 康会莉, 王新生. WSNs 中一种基于 EIETX 的自适应功率控制的机会路由[J]. 传感器与微系统, 2013, 32(3): 43-45.  
[10] Heinzelman W B, Chandrakasan A P, Balakrishnan H. An application-specific protocol architecture for wireless microsensor networks[J]. IEEE Transactions on Wireless Communications, 2002, 4(1): 660-670.  
[11] Rappaport T S. Wireless communications: Principles and practice[M]. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1996.  
[12] Darehshoorzadeh A, Cerdà Alabern L, Pla V. Modeling and comparison of candidate selection algorithms in opportunistic routing[J]. Computer Networks, 2011, 55(13): 2 886-2 898.  
[13] Kemeny J G, Snell J L. Finite markov chains[M]. Princeton, NJ: Van Nostrand, 1960: 43-54.

【责任编辑: 蒋亚儒】

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0183-04

# 水中振动矩形板的附加质量研究

任惠娟<sup>1</sup>, 姚展<sup>1</sup>, 薛小庆<sup>1</sup>, 刘婷<sup>1</sup>, 雷烨<sup>2</sup>

(1. 咸阳师范学院 物理与电子工程学院, 陕西 咸阳 712000; 2. 西北工业大学 航海学院, 陕西 西安 710072)

**摘要:**从水下振动矩形板的振动响应公式出发,根据附加质量的定义,推导了水下矩形板的附加质量表达式,并进行了数值仿真.研究表明:(1)模态阶数越低,矩形板附加面密度越大.(2)当波数比 $k_w/k_{mnw}<10^{-1}$ 时,矩形板的附加面密度与波数比无关而几乎保持恒值;当 $k_w/k_{mnw}\approx 1$ 时,除过(1,1)阶模态,各阶模态附加面密度均出现了峰值;之后随着波数比的增大,模态附加面密度迅速衰减.(3)水下矩形板的附加质量不可忽略,研究水下结构的振动与声辐射必须考虑附加质量的影响.

**关键词:**矩形板;附加质量;附加阻尼  
**中图分类号:**O422.6      **文献标志码:**A

## Study on the attached mass of the rectangular plate in water

REN Hui-juan<sup>1</sup>, YAO Zhan<sup>1</sup>, XUE Xiao-qing<sup>1</sup>, LIU Ting<sup>1</sup>, LEI Ye<sup>2</sup>

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China; 2. College of Marine, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:**Starting from the vibration response formula of the rectangular plate in water and according to the definition of the attached mass, the expression of attached mass is derived for a rectangular plate in water, and the numerical simulations are implemented. The results show: First, the lower the modal order, the bigger the attached mass. Second, when  $k_w/k_{mnw}<10^{-1}$ , the attached mass almost keeps a constant value. When  $k_w/k_{mnw}\approx 1$ , the attached mass appears a peak value except the (1,1) mode, then it decays fastly. Third, the attached mass of the rectangular plate in water can not be neglected, and it should be taken into account when vestigating its vibration and sound radiation.

**Key words:**rectangular plate; attached mass; attached damping

### 0 引言

当结构在重质流体中振动时,由于流体与结构的相互耦合作用<sup>[1-6]</sup>而使其振动和声辐射变得复

杂.流固耦合问题的弱耦合研究法<sup>[7]</sup>认为流体对结构的影响是以附加质量和附加阻尼的形式体现出来的,因此围绕各种结构在流体中附加质量的研究很受人们的关注.王基盛等<sup>[7]</sup>采用弱耦合法分析

\* 收稿日期:2016-09-27  
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2011JM1017);陕西省教育厅科学研究计划项目(2013JK0618);咸阳师范学院专项科研基金项目(13XSYK016)  
作者简介:任惠娟(1972—),女,陕西周至人,副教授,博士,研究方向:结构振动与声辐射

了流体与结构的耦合作用,探讨了流体环境中影响结构附加质量的因素,并给出了流体动能的计算方法.钱勤等<sup>[8]</sup>借助 Green 公式,将结构附连水质量的计算化为一个边界积分,计算了水中圆柱体和球体的附连水质量.于丹竹等<sup>[9]</sup>通过建立带有附加质量主结构的有限元模型,将其与声流体介质的瑞利积分相互耦合以获得耦合系统的响应.马焯等<sup>[10]</sup>采用商用计算软件,运用 Fluent 非常定运动和动网格技术数值计算得到了物体六自由度运动的附加质量.刘莹等<sup>[11]</sup>在势流理论的基础上,求解了结构刚弹耦合的附加质量.李明等<sup>[12]</sup>通过建立水下航行体的梁模型,研究了其运动过程中附加质量的变化情况.以上研究针对不同水下结构采用不同方法研究了其附加质量问题,也从不同方面剖析了水下结构附加质量的产生机理,为求解结构在流体中的附加质量提供了很好的帮助.板结构是构成各种复杂结构的基本结构之一,本文则以水中点简谐力激励下的振动矩形板为研究对象,根据弱耦合研究理论,对其振动响应公式进行修正,结合振动结构附加质量的定义,推导其附加质量的计算方法.本研究为进一步研究水介质对水下振动结构声辐射的影响奠定基础.

# 1 水中振动矩形板的振动响应

当结构在水中振动时,结构会向水中辐射声场,该声场将反作用于结构本身,从而对结构自身的振动和声辐射产生影响.声场对振动结构的影响体现在两个方面<sup>[7,13]</sup>:一方面由于结构的振动带动了周围流体的运动,这相当于振动结构自身的质量产生了增量,我们称之为附加质量;另一方面,由于结构在振动的同时向周围的介质中辐射出声能量从而损耗了机械能,这部分能量的损耗可以用附加阻尼(又称为辐射阻尼)来进行描述.

设长为  $a$ 、宽为  $b$  的矩形板置于水中,板的边界条件为四边简支并且被嵌于无限大障板中(如图 1 所示).当矩形板受到作用于点  $(x_0, y_0)$  处的简谐力  $F e^{j\omega t}$  激励而发生振动时,考虑到振动过程中矩形板附加质量和附加阻尼的产生,将空气介质中点  $(x', y')$  的振速幅值表达式<sup>[14]</sup>中板的密度和阻尼分别进行修正,得到水下矩形板在点简谐激励下的振速幅值表达式为:

$$v_{m\pi w}(x', y') = j\omega L'_{mn}(\omega) \phi_{mn}(x_0, y_0) \phi_{mn}(x', y') \quad (1)$$

式(1)中: $\omega$  为振动的圆频率,  $\phi_{mn}(x', y')$  为振型函数,  $\phi_{mn}(x', y') = \sin \frac{m\pi x'}{a} \sin \frac{n\pi y'}{b}$ ,  $L'_{mn}(\omega) =$

$\frac{4F / \left[ \left( \rho_v + \frac{\Delta m_{mn}}{h_p S} \right) h_p ab \right]}{\omega_{m\pi w}^2 [1 + j(\eta + \Delta \eta_{mn})] - \omega^2}$ , 其中,  $\rho_v$  为板的体密度,  $h_p$  为板的厚度,  $S$  为板的面积,  $\eta$  为板的结构阻尼,  $\Delta \eta_{mn}$  为  $(m, n)$  模态的附加阻尼,  $\Delta m_{mn}$  为  $(m, n)$  模态的附加质量,  $\omega_{m\pi w}$  为水中板  $(m, n)$  模态的圆频率,

$$\omega_{m\pi w} = \left[ \left( \frac{m\pi}{a} \right)^2 + \left( \frac{n\pi}{b} \right)^2 \right] / \sqrt{\frac{\left( \rho_v + \frac{\Delta m_{mn}}{h_p S} \right) h_p}{D}},$$

$D$  为板的弯曲刚度.

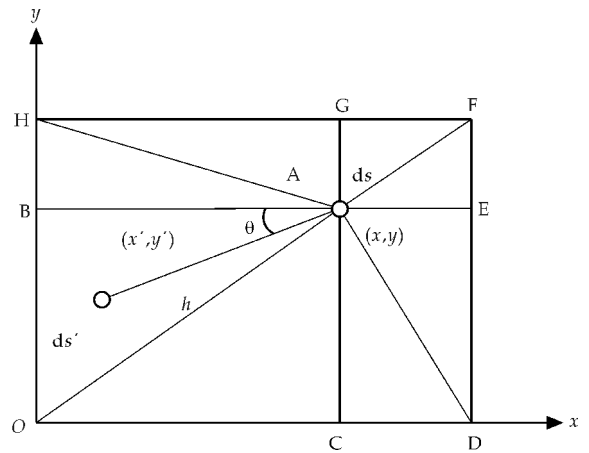


图 1 矩形板积分示意图

# 2 振动矩形板的附加质量

当矩形板受到作用于点  $(x_0, y_0)$  处的简谐力  $F e^{j\omega t}$  激励而发生振动时,面圆  $ds'$  的振动在  $ds$  处产生的声压幅值为

$$dP_{mn}(x, y) = j \frac{k_w \rho_w c_w}{2\pi h} v_{mn}(x', y') e^{-jk_w h} ds' \quad (2)$$

式(2)中: $k_w$  为水中声波波数,  $\rho_w$  为水的密度,  $c_w$  为水中的声速.将(1)式代入(2)式并对整个辐射面进行积分,得到所有面元的振动在面元  $ds$  处产生的声压为

$$P_{m\pi w}(x, y) = - \frac{k_w^2 \rho_w c_w^2}{2\pi} \int_s \frac{L'_{mn}(\omega) \phi_{mn}(x_0, y_0) \phi_{mn}(x', y')}{h} \cdot e^{-jk_w h} ds' \quad (3)$$

于是面圆  $ds$  受到声场的反作用力为

$$F_{m\pi w}(x, y) = P_{m\pi w}(x, y) \cdot ds \quad (4)$$

面元  $ds$  的辐射阻抗为

$$Z_{m\pi w}(x, y) = \frac{F_{m\pi w}(x, y)}{v_{m\pi w}(x, y)} \quad (5)$$

面元  $ds$  的附加质量<sup>[13]</sup>为

$$dm'_{mn}(x, y) = \frac{\text{Im}[Z_{m\pi w}(x, y)]}{k_w c_w} \quad (6)$$



由于板的振动,面圆的附加质量也随之一起振动,于是面元  $ds$  的附加质量对应的附加动能为

$$dt' = \frac{1}{2} \cdot dm'_{mn}(x,y) \cdot \frac{1}{2} |v_{mnw}(x,y)|^2 \quad (7)$$

将(6)式代入(7)式并对(7)式积分,得到整个板面的附加动能为

$$T' = \frac{\rho_w}{8\pi} |j\omega L'_{mn}|^2 \phi_{mn}^2(x_0, y_0) \cdot \int_s \phi_{mn}(x,y) ds \cdot \int_s \frac{\phi_{mn}(x',y')}{h} \cos(k_w h) ds' \quad (8)$$

从另一方面看,若令整个板面的  $(m,n)$  模态的附加质量为  $\Delta m_{mn}$ ,考虑到整个板面的振速均方值为

$$\overline{v_{mnw}^2} = \frac{1}{2S} \int [v_{mnw}(x,y) \cdot v_{mnw}^*(x,y)] ds \quad (9)$$

则整个板面的附加质量引起的整个板面的附加动能又可写为

$$T = \frac{1}{2} \Delta m_{mn} \overline{v_{mnw}^2} = \Delta m_{mn} \cdot \frac{1}{4S} |j\omega L'_{mn}|^2 \phi_{mn}^2(x_0, y_0) \int \phi_{mn}^2(x,y) ds \quad (10)$$

于是由  $T' = T$  得

$$\Delta m_{mn} = \frac{2\rho_w}{\pi} \cdot \iint_{s,s} \frac{\cos(k_w h)}{h} \cdot \phi_{mn}(x,y) \cdot \phi_{mn}(x',y') ds' ds \quad (11)$$

(11)式即为水中振动矩形板  $(m,n)$  模态的附加质量表达式。

### 3 数值仿真

图 2 给出了边长为 1 m 的四边简支方板前 9 阶模态的附加面密度随着波数比的变化情况。图中横坐标为辐射声波的波数  $k_w$  和矩形板  $(m,n)$  阶模态弯曲波波数  $k_{mnw}$  的比值,即波数比。

图 2 表明,在双对数坐标系下,水中简支边界方板的附加面密度随波数比的变化关系呈现出以下特点:

- (1) 模态阶数越低,方板附加面密度越大。
- (2) 当  $k_w \ll k_{mnw}$  时,方板各阶模态的附加面密度曲线近似为与横轴平行的直线,即方板的模态附加面密度几乎与波数比无关。
- (3) 当  $k_w < k_{mnw}$  时,方板的附加面密度呈现出波动变化的特点,但波动幅度总体不大。
- (4) 当  $k_w \approx k_{mnw}$  时,除  $(1,1)$  模态外,各模态的附加面密度均出现峰值,且模态阶数越高,峰值越明显。
- (5) 当  $k_w \gg k_{mnw}$  时,所有模态的附加面密度均迅速减小。

图 3 给出了边长为 1 m 的方板在简支边界条

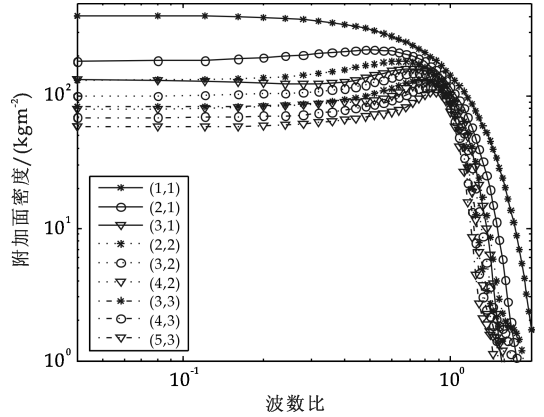


图 2 简支边界矩形板前 9 阶模态的附加面密度

件下单面临水及在空气中的附加面密度对比情况。

由图 3 可以看出,当方板在水中振动时,其附加面密度远远大于其在空气中的情形。另外,对于边长为 1 m、厚度为 6 mm 的钢质方板在空气中振动时,计算表明,其附加面密度远在 1 kg/m² 数量级以下,远远小于方板自身的面密度(约为 47 kg/m²)。这说明在空气介质中计算板的振动及声辐射时由于振动板的附加质量远远小于自身质量,因而可以完全不考虑其附加质量的影响。而当该板在水中振动时,其附加面密度在 10² kg/m² 数量级左右,远大于或接近于其自身的面密度,所以当板在水下振动时,必须考虑其附加质量的影响。

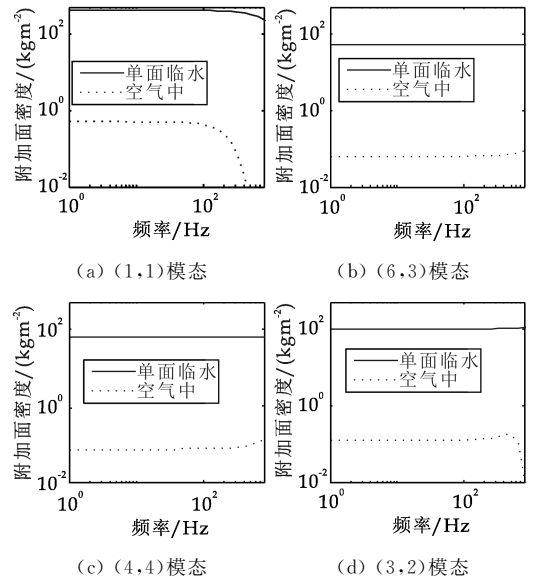


图 3 简支边界方板在空气及水中的附加面密度对比

### 4 本文附加质量与波数变换法附加质量计算结果对比

文献[15]用波数变换法推导出了临界频率以下频段简支边界矩形板的附加质量,其表达式为:

$$\Delta m_{mn} = \frac{\rho_w}{\sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2}} \tag{12}$$

文献[15]同时指出,这一表达式适用于计算较高阶模态矩形板的附加质量,当其用于计算较低阶模态的附加质量时将会有较大的误差.这里以边长为 0.5 m 的方板为例,将本文方法的低阶模态计算结果(如图 4 所示)及高阶模态计算结果(如图 5 所示)分别与上式计算结果进行对比.

对于图 4 的各低阶模态,本文的计算结果均高于(12)式的计算结果,尤其是对于(1,1)阶模态,本文的结果远远高于(12)式的结果.但是图 4 也表明随着模态阶数的逐步升高,本文的计算结果越来越接近于(12)式的计算结果.对于图 5 的各高阶模态,本文的计算结果与(12)式的结果一致性良好.

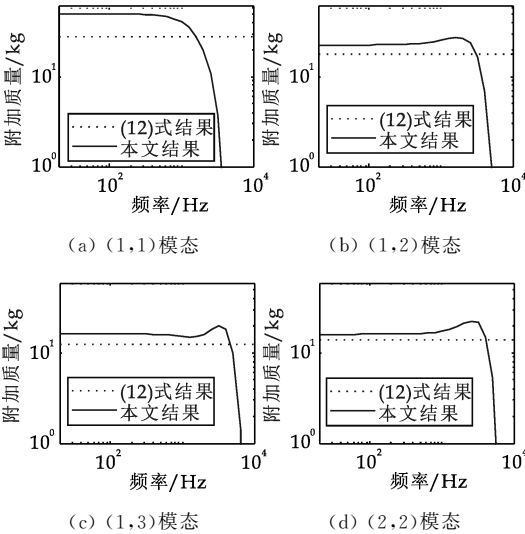


图 4 低阶模态附加质量对比

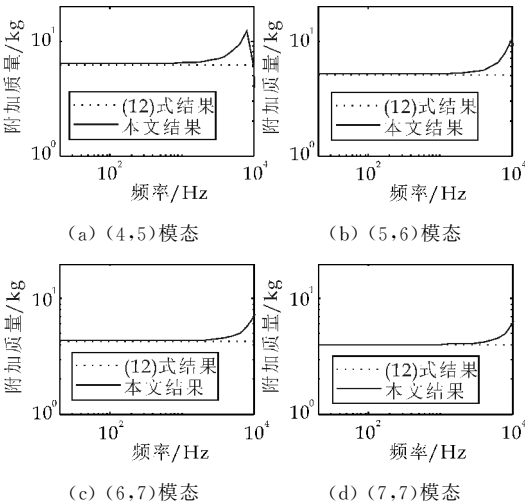


图 5 高阶模态附加质量对比

以上对比结果与文献[15]中指出的(12)式适用范围相吻合.由于(12)式在推导的过程中做了一定的近似处理,这种近似对于高阶模态是适合的,

但对于低阶模态则不适用[15],因此(12)式仅适用于计算高阶模态的附加质量.本文给出的矩形板附加质量计算公式(11)式是根据弱耦合理论严格推导得到的.(11)式和(12)式是在不同的物理模型下推导的结果,其高阶模态计算结果良好的一致性则表明了本文物理模型的有效性及推导结果正确性.另外,从仿真结果上看,对于低阶模态,随着模态阶数的逐步升高,两种计算结果的差别有逐渐缩小的趋势,到了高阶模态时则达到了完全一致的地步,而这恰恰是(12)式推导过程中所做的近似处理更适用于高阶模态的具体反映.因此,不仅由该模型所推得的高阶模态附加质量计算结果是正确的,而且其低阶模态附加质量计算结果也是可信的.

本文的附加质量计算方法由于既可用于计算高阶模态,又可用于计算低阶模态,因此较(12)式适用范围更广.

5 结论

本文从修正后的水下矩形板振动响应公式出发,推导了其附加质量表达式,并根据该表达式进行了数值仿真,结果表明:(1)模态阶数越低,矩形板附加面密度越大.(2)当波数比  $k_w/k_{mnw} < 10^{-1}$  时,矩形板的附加面密度几乎保持恒值而与波数比无关;随着波数比的增大,附加面密度逐渐波动变化;当  $k_w/k_{mnw} \approx 1$  时,除过(1,1)阶模态,其他模态的附加面密度均出现了峰值;之后随着波数比的增大,附加面密度迅速衰减.(3)水下矩形板的附加质量不可忽略,研究水下结构的振动与声辐射必须考虑附加质量的影响.

参考文献

[1] 沈惠明,赵德有.流固耦合振动问题的特征值解法[J].大连理工大学学报,1990,30(3):369-371.  
[2] 吴芳,赵德有.水对船舶与海洋建筑物结构振动影响的研究[J].中国海洋平台,2007,22(3):22-26.  
[3] K. H. Jeong. Free vibration of two identical circular plates coupled with bounded fluid[J]. Journal of Sound and Vibration, 2003, 260: 653-670.  
[4] K. H. Jeong, K. J. Kim. Hydroelastic vibration of acircular plate submerged in a bounded compressible fluid[J]. Journal of Sound and Vibration, 2005, 283: 153-172.  
[5] Kyeong Hoon Jeong, Gyu Mahn Lee, Tae Wan Kim. Free vibration analysis of a circular plate partially in contact with a liquid[J]. Journal of Sound and Vibration, 2009, 324: 194-208.  
[6] Kenneth D. Frampton. Radiation efficiency of convected fluid-loaded plates[J]. J. Acoust. Soc Am, 2003, 113(5): 2 663-2 673.

\* 文章编号:1000-5811(2016)06-0187-10

# 环境污染下具有脉冲扩散的近远海渔业系统连续优化收获问题

吴艳梅, 窦家维\*, 马 丽

(陕西师范大学 数学与信息科学学院, 陕西 西安 710062)

**摘 要:**研究了一类在污染环境中具有周期脉冲扩散以及对近海鱼群进行连续收获的近远海渔业系统的动力学行为和优化控制问题. 首先, 利用脉冲微分方程理论获得了系统正周期解存在性和稳定性的充分条件. 其次, 在保证系统全局渐近稳定发展的基础上, 考虑收获成本因素, 以收获努力量函数  $E=E(t)$  为控制变量, 以一个周期内近海鱼群的经济净收益最大为管理目标, 利用脉冲微分系统的极值原理研究控制问题的最优收获策略, 获得了最优收获策略的具体表达式及实现条件.

**关键词:**污染环境; 近远海渔业系统; 脉冲扩散; 连续收获; 周期解; 最优收获策略

**中图分类号:**O175.1      **文献标志码:**A

## Optimal harvesting problem for a class of inshore-offshore fishery system with impulsive diffusion in a polluted environment

WU Yan-mei, DOU Jia-wei\*, MA Li

(School of Mathematics and Information Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

**Abstract:**In this paper, the dynamic behavior and optimal control problem for a class of inshore-offshore fishery system with periodic impulsive diffusion and continuous harvesting in a polluted environment is studied. Firstly, the sufficient conditions for existence and stability of the positive periodic solution are investigated by using impulsive differential equation theory. Moreover, under the condition ensuring that the system is globally asymptotically stable, a related optimal control problem is investigated by applying the maximum principle of impulsive differential systems, the purpose is to control the harvesting effort to maximize the inshore subpopulation's harvesting profit which is the difference between economic revenue and cost. The exact expression and realization condition of the optimal harvesting policy are given explicitly.

**Key words:**polluted environment; inshore-offshore fishery system; impulsive diffusion; continuous harvesting; periodic solution; optimal harvesting policy

\* 收稿日期:2016-08-22

基金项目:国家自然科学基金项目(61272435)

作者简介:吴艳梅(1991—),女,山西吕梁人,在读硕士研究生,研究方向:脉冲微分方程理论及应用

通讯作者:窦家维(1963—),女,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:脉冲微分方程理论及应用,jiawei@snnu.edu.cn

0 引言与模型描述

近年来,对于如何有效利用有限的可再生资源的问题受到学术界的广泛关注.众所周知,渔业资源是一种重要的可再生资源,尤其是海洋渔业资源.随着人们生活水平的提高,人类对鱼类的需求量不断增加,这使得对海洋渔业资源的开发需要更加科学有效的管理,目的在于使其在可持续发展的基础上,创造出最优经济效益.关于种群模型的优化开发问题,无论是连续收获,还是脉冲收获都获得了广泛的研究<sup>[1-6]</sup>.近年来,由于沿海工业污染物以及沿海生活污染物的排放导致近海水域生态恶化,渔业资源不断减少,此前建立的关于海洋渔业种群生长的很多数学模型在污染环境中不再适用.文献[7]考虑了环境污染对种群生长的影响,建立了污染环境中单种群连续收获模型:

$$\begin{cases} \frac{dN}{dt} = rN(t)\left(1 - \frac{N(t)}{K}\right) - \alpha C_0(t)N(t) - EN(t), \\ \frac{dC_0}{dt} = kC_e(t) - (g + m)C_0(t) + k_0\beta\theta, \\ \frac{dC_e}{dt} = u(t) - hC_e(t). \end{cases} \quad (1)$$

受到文献[1]中所建立的海洋渔业扩散模型的启发,并考虑到实际种群的扩散常常是在很短时间内完成的,可看成脉冲式的,在文献[8]中作者建立了连续污染情形下具有脉冲扩散的近远海渔业资源的连续收获模型:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = r_1N_1(t)\left(1 - \frac{N_1(t)}{K}\right) - \alpha C_0(t)N_1(t) - EN_1(t), \quad t \neq n\tau, \\ \frac{dN_2}{dt} = -r_2N_2(t), \quad t \neq n\tau, \\ \frac{dC_0}{dt} = kC_e(t) - (g + m)C_0(t) + k_0\beta\theta, \\ \frac{dC_e}{dt} = u(t) - hC_e(t), \\ N_1(n\tau^+) - N_1(n\tau) = D_1(N_2(n\tau) - N_1(n\tau)), \\ N_2(n\tau^+) - N_2(n\tau) = D_2(N_1(n\tau) - N_2(n\tau)). \end{cases} \quad (2)$$

文献[8]主要研究了模型(2)的动力学行为,并在保证种群可持续发展的条件下,以捕获努力量  $E$  为控制变量,以一个周期内对近海鱼群收获量最大为目标,研究获得了最优收获策略.

注意到,在模型(2)中,系统参量及其收获努力量都被限定为常数.但在实际中,由于受到季节性变化及种群的生物异质性等因素的影响,系统参数

经常随时间  $t$  周期性变化,因此考虑具有周期系数的模型更符合实际.进一步,在考虑优化收获问题时,如果允许收获努力量依赖于时间  $t$ ,这时由于控制变量  $E=E(t)$  的允许范围扩大,可以获得更优的收获策略.考虑这些因素在内,本文研究下面的环境污染条件下近远海脉冲扩散模型:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = r_1(t)N_1(t)\left(1 - \frac{N_1(t)}{K(t)}\right) - \alpha C_0(t)N_1(t) - E(t)N_1(t), \quad t \neq n\tau, \\ \frac{dN_2}{dt} = r_2(t)N_2(t), \quad t \neq n\tau, \\ \frac{dC_0}{dt} = kC_e(t) - (g(t) + m(t))C_0(t) + k_0\beta\theta, \\ \frac{dC_e}{dt} = u(t) - h(t)C_e(t), \\ N_1(n\tau^+) - N_1(n\tau) = D_1(N_2(n\tau) - N_1(n\tau)), \\ N_2(n\tau^+) - N_2(n\tau) = D_2(N_1(n\tau) - N_2(n\tau)). \end{cases} \quad (3)$$

在模型(3)中,  $N_1(t)$  和  $N_2(t)$  分别表示  $t$  时刻同一鱼种群分布在近海和远海的生物量,  $C_0(t)$  和  $C_e(t)$  分别表示  $t$  时刻生物体内污染物浓度和环境中的污染物浓度.  $r_i(t)$  ( $i=1,2$ ) 分别表示近海和远海鱼群  $t$  时刻的内禀增长率,  $K(t)$  表示  $t$  时刻近海种群的环境容纳量,  $E(t)N_1(t)$  项表示对近海鱼群以努力量  $E(t)$  进行比例收获.  $kC_e(t)$  ( $0 < k < 1$ ) 和  $g(t)C_0(t)$  分别表示  $t$  时刻种群个体对源自于环境中污染物的吸收率和对污染物的排泄率,  $m(t)C_0(t)$  表示个体体内由于新陈代谢作用对污染物的净化率.  $u(t)$  和  $h(t)C_e(t)$  分别表示  $t$  时刻外源性污染物输入环境的速率和由于生物转移、挥发、细菌的退化与死亡,以及光合作用等因素引起的环境中污染物浓度损失率.

进一步,  $\alpha, k_0, \beta, \theta$  均为正常数,其中  $\alpha$  表示由于种群体内残留毒素而导致内禀增长率线性降低的比例常数;  $k_0\beta\theta$  表示源自于生物体内污染物的转化率.这里  $k_0 = d_1/k$  是每单位质量食物中污染物的转化率,  $\theta$  是来自于生物资源中污染物的浓度,  $\beta$  是生物体对每单位质量食物的平均摄取率.系统(3)的最后两式表示近海和远海鱼群每隔时间  $\tau$  进行一次扩散,假设扩散时间很短,可看成是脉冲扩散,  $D_1, D_2$  为扩散系数,由于近海水域生存环境较差且动物具有趋利避害的本能,本文假设  $0 \leq D_1 \leq D_2 < 1$ .

注意到在文献[8]所研究的模型(2)中要求  $r_2$  为常量且  $-r_2 < 0$ ,考虑到环境的周期变化因素,模型(3)中,我们以  $\tau$ -周期函数  $r_2(t)$  替代模型(2)中的一  $r_2$ ,并允许  $r_2(t)$  可以变号.进一步,本文所涉



及的系统参数  $r_1(t) > 0, K(t) > 0$  为连续可微的  $\tau$ -周期函数,  $u(t) > 0, g(t), m(t), h(t)$  为  $\tau$ -周期连续函数, 收获努力量  $E(t)$  为分段连续的非负  $\tau$ -周期函数.

本文的主要目的是研究连续污染条件下具有收获的远海渔业系统的变化规律, 进一步确定最优收获策略. 在第 1 节中应用脉冲微分方程理论研究系统(3)正周期解的存在性与稳定性. 在第 2 节, 首先应用脉冲微分方程极值原理研究控制问题的奇异收获策略, 进一步, 结合周期条件及脉冲条件研究了周期脉冲控制问题的最优收获策略. 第 3 节通过一个具体实例, 验证了文中主要结论所需的条件, 并获得了具体的优化控制策略. 第 4 节总结了全文.

## 1 系统正周期解的存在性及稳定性

由于系统(3)的第三、四两式独立于  $N_1, N_2$ , 因此可将系统(3)分解为下面两个子系统:

$$\begin{cases} \frac{dC_0}{dt} = kC_e(t) - (g(t) + m(t))C_0(t) + k_0\beta\theta, \\ \frac{dC_e}{dt} = u(t) - h(t)C_e(t), \end{cases} \quad (4)$$

及

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = r_1(t)N_1(t)\left(1 - \frac{N_1(t)}{K(t)}\right) - \alpha C_0(t)N_1(t) - E(t)N_1(t), \quad t \neq n\tau, \\ \frac{dN_2}{dt} = r_2(t)N_2(t), \quad t \neq n\tau, \\ N_1(n\tau^+) - N_1(n\tau) = D_1(N_2(n\tau) - N_1(n\tau)), \\ N_2(n\tau^+) - N_2(n\tau) = D_2(N_1(n\tau) - N_2(n\tau)). \end{cases} \quad (5)$$

首先讨论子系统(4)的解的性质, 并给出下面的引理.

**引理 1** 如果

$$\int_0^\tau h(t)dt > 0, \int_0^\tau [g(t) + m(t)]dt > 0 \quad (6)$$

成立, 则系统(4)存在正的  $\tau$ -周期解  $(C_e^*(t), C_0^*(t))$ , 并且  $(C_e^*(t), C_0^*(t))$  是全局渐近稳定的.

**证明:** 直接对系统(4)的第二式在  $t \in [n\tau, (n+1)\tau]$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) 上进行求解, 得到

$$C_e(t) = C_e(n\tau) \exp\left\{-\int_{n\tau}^t h(s)ds\right\} +$$

$$\int_{n\tau}^t u(s) \exp\left\{-\int_s^t h(\sigma)d\sigma\right\}ds,$$

令  $C_e((n+1)\tau) = C_e(n\tau)$ , 即可得到

$$C_e(n\tau) = \frac{\int_0^\tau u(s) \exp\left\{\int_{n\tau}^s h(\sigma)d\sigma\right\}ds}{\exp\left\{\int_0^\tau h(t)dt\right\} - 1}$$

结合上式与(6)中第一式, 当  $t \in [n\tau, (n+1)\tau]$  时, 得到  $\tau$ -周期函数  $C_e^*(t)$  为:

$$C_e^*(t) = \frac{\int_0^\tau u(s) \exp\left\{-\int_s^t h(\sigma)d\sigma\right\}ds}{\exp\left\{\int_0^\tau h(t)dt\right\} - 1} + \int_{n\tau}^t u(s) \exp\left\{-\int_s^t h(\sigma)d\sigma\right\}ds > 0. \quad (7)$$

将  $C_e^*(t)$  代入系统(4)中第一式, 类似地, 由(6)中第二式, 即可求得当  $t \in [n\tau, (n+1)\tau]$  时,  $\tau$ -周期函数  $C_0^*(t)$  为:

$$C_0^*(t) = \frac{\int_0^\tau u(s) \exp\left\{-\int_0^\tau [g(t) + m(t)]dt\right\}ds}{\exp\left\{\int_0^\tau [g(t) + m(t)]dt\right\} - 1} + \int_{n\tau}^t [k_0\beta\theta + kC_e^*(s)] \exp\left\{-\int_s^t [g(\sigma) + m(\sigma)]d\sigma\right\}ds > 0. \quad (8)$$

因此得到系统(4)的正的  $\tau$ -周期解为  $(C_e^*(t), C_0^*(t))$ . 又注意到系统(4)是一个线性系统, 由引理条件可知该周期解还是全局渐近稳定的.

下文中, 总假设条件(6)成立. 将引理 1 中所得的系统(4)的正周期解  $(C_e^*(t), C_0^*(t))$  代入系统(5), 得到下面的二维系统:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = r_1(t)N_1(t)\left(1 - \frac{N_1(t)}{K(t)}\right) - \alpha C_0^*(t)N_1(t) - E(t)N_1(t), \quad t \neq n\tau, \\ \frac{dN_2}{dt} = r_2(t)N_2(t), \quad t \neq n\tau, \\ N_1(n\tau^+) - N_1(n\tau) = D_1(N_2(n\tau) - N_1(n\tau)), \\ N_2(n\tau^+) - N_2(n\tau) = D_2(N_1(n\tau) - N_2(n\tau)). \end{cases} \quad (9)$$

下文主要研究系统(9)中种群的可持续发展问题, 首先讨论系统(9)具有正初值的解的有界性.

**定理 1** 若  $(N_1(t), N_2(t))$  为系统(9)的具有正初值  $N_1(0^+) > 0, N_2(0^+) > 0$  的解, 则对于任意的  $t \geq 0$ , 均有  $N_1(t) > 0, N_2(t) > 0$ . 且当  $B = \exp\left\{\int_0^\tau r_2(t)dt\right\} < 1$  时,  $(N_1(t), N_2(t))$  是有界的.

**证明:** 首先当  $0 < t \leq \tau$  时, 易解得

$$N_1(t) = N_1(0^+) \exp\left\{\int_0^t [r_1(s)(1 - \frac{N_1(s)}{K(s)}) - \alpha C_0^*(s) - E(s)]ds\right\},$$

$$N_2(t) = N_2(0^+) \exp\left\{\int_0^t r_2(s)ds\right\}.$$

显然, 当  $0 < t \leq \tau$  时,  $N_1(t) > 0, N_2(t) > 0$ . 由于  $0 \leq D_1 \leq D_2 < 1$ , 则由脉冲条件可知  $N_1(\tau^+) > 0, N_2(\tau^+) > 0$ . 归纳推理可知, 对于任意的  $t \geq 0$ , 均有  $N_1(t) > 0, N_2(t) > 0$ .

进一步,令  $V(t)=D_2N_1(t)+D_1N_2(t)$ , 对于每一个  $n \in N$ , 当  $t=n\tau$  时, 显然有  $V(n\tau^+) \leq V(n\tau)$ ; 当  $t \in (n\tau, (n+1)\tau]$  时, 则有

$$\frac{dV}{dt} - r_2(t)V(t) = -\frac{D_2r_1(t)}{K(t)}N_1^2(t) + [D_2(r_1(t) - r_2(t)) - E(t) - \alpha C_0^*(t)]N_1(t) - \alpha(t)[N_1(t) - \frac{b(t)}{2a(t)}]^2 + \frac{b^2(t)}{4a(t)} \leq G,$$

其中

$$a(t) = \frac{D_2r_1(t)}{K(t)}, b(t) = D_2((r_1(t) - r_2(t)) - E(t) - \alpha C_0^*(t)), G = \max_{t \in (n\tau, (n+1)\tau]} \frac{b^2(t)}{4a(t)}.$$

当  $B < 1$  时, 直接求解下面方程

$$\frac{dx}{dt} - r_2(t)x(t) = G, \tag{10}$$

可知(10)有唯一的  $\tau$ -正周期解, 并且是全局渐近稳定的, 因此(10)的所有正解具有上界. 根据微分方程比较定理知,  $V(t)$  也具有上界, 即存在一个常数  $Z > 0$ , 使得  $V(t) \leq Z (t \in [0, \infty))$ . 因此(9)的所有正解均有界.

下面讨论系统(9)正周期解的存在性. 当  $t \in (n\tau, (n+1)\tau]$  时, 直接求解系统(9)的前两个方程得到

$$\begin{cases} N_1(t) = \frac{N_1(n\tau^+)e^{\int_{n\tau}^t [r_1(s)-E(s)-\alpha C_0^*(s)]ds}}{1 + N_1(n\tau^+)\int_{n\tau}^t \frac{r_1(s)}{K(s)}e^{\int_{n\tau}^s [r_1(\sigma)-E(\sigma)-\alpha C_0^*(\sigma)]d\sigma}ds}, \\ N_2(t) = N_2(n\tau^+)\exp\{\int_{n\tau}^t r_2(s)ds\}. \end{cases} \tag{11}$$

为了表述简便, 下文中共

$$A = \exp\{\int_0^\tau [r_1(t) - E(t) - \alpha C_0^*(t)]dt\}, F = \int_0^\tau \frac{r_1(s)}{K(s)} \exp\{\int_0^s [r_1(\sigma) - E(\sigma) - \alpha C_0^*(\sigma)]d\sigma\}ds.$$

显然有  $A, F$  均为正值, 进而可得到

$$\begin{cases} N_1((n+1)\tau) = \frac{AN_1(n\tau^+)}{1 + FN_1(n\tau^+)}, \\ N_2((n+1)\tau) = BN_2(n\tau^+). \end{cases} \tag{12}$$

若记  $N_1(n\tau^+) = N_{1n}, N_2(n\tau^+) = N_{2n}$ , 结合上式及(9)的脉冲条件即可得到系统(9)的频闪映射为:  $T = (T_1, T_2) : (N_{1n}, N_{2n}) \rightarrow (N_{1(n+1)}, N_{2(n+1)})$

$$\begin{cases} N_{1(n+1)} = \frac{A(1-D_1)N_{1n}}{1 + FN_{1n}} + BD_1N_{2n}, \\ N_{2(n+1)} = \frac{AD_2N_{1n}}{1 + FN_{1n}} + B(1-D_2)N_{2n}. \end{cases} \tag{13}$$

因此, 有关系统(9)的正周期解的存在性与稳定性研究可转化为对映射  $T$  的正不动点的相关问题来研究, 下面主要研究  $T$  的非零不动点的相关性质.

令  $N_{1(n+1)} = N_{1n} = N_1^*, N_{2(n+1)} = N_{2n} = N_2^*$ , 则当  $1 - B(1 - D_2) \neq 0$  时, 结合(13)式即可求得  $T$  的非零不动点  $(N_1^*, N_2^*)$ :

$$\begin{cases} N_1^* = \frac{(1-D_1)A + (1-D_2)B - (1-D_1-D_2)AB - 1}{F[1 - (1-D_2)B]}, \\ N_2^* = \frac{D_2[(1-D_1)A + (1-D_2)B - (1-D_1-D_2)AB - 1]}{F[1 - (1-D_2)B][1 - D_1 - (1-D_1-D_2)B]}. \end{cases} \tag{14}$$

**定理 2** 映射  $T$  具有正不动点的充要条件是下面两式成立:

$$1 - (1 - D_2)B > 0, \tag{15}$$

$$(1 - D_1)A + (1 - D_2)B - (1 - D_1 - D_2)AB - 1 > 0. \tag{16}$$

**证明:** 首先证明充分性. 显然, 在定理条件成立时,  $N_1^* > 0$ . 下面只需证明在(15)式成立时,  $1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B > 0$  成立即可.

考虑下面函数

$$f(B) = 1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B - B | 1 - D_1 - D_2 | [1 - (1 - D_2)B] = (1 - D_2) | 1 - D_1 - D_2 | B^2 - [1 - D_1 - D_2 + | 1 - D_1 - D_2 |]B + 1 - D_1,$$

显然, 当  $1 - D_1 - D_2 = 0$  时,  $f(B) = 1 - D_1 > 0$ ; 当  $1 - D_1 - D_2 \neq 0$  时, 下面分两种情形讨论  $f(B)$  的取值情况:

(i) 当  $1 - D_1 - D_2 < 0$  时,  $f(B) = 1 - D_1 - (1 - D_2)(1 - D_1 - D_2)B^2$ , 显然,  $f(B) > 1 - D_1 > 0$ ;

(ii) 当  $1 - D_1 - D_2 > 0$  时,  $f(B) = 1 - D_1 + (1 - D_2)(1 - D_1 - D_2)B^2 - 2(1 - D_1 - D_2)B$ . 由二次函数的性质可知, 当  $B = \frac{1}{1 - D_2}$  时,  $f(B)$  取到最小

$$\text{值, 即 } f(B) \geq f(\frac{1}{1 - D_2}) = \frac{D_1D_2}{1 - D_2} > 0.$$

由上述讨论可知,  $f(B) > 0$ , 即

$$1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B > B | 1 - D_1 - D_2 | [1 - (1 - D_2)B] \geq 0, \tag{17}$$

从而  $1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B > 0$ , 因此有  $N_2^* > 0$ .

其次证明必要性. 利用反证法, 需要证明在下面三种假设情形之下,  $(N_1^*, N_2^*)$  均是非正的.

情形 1:  $1 - (1 - D_2)B < 0$  且  $(1 - D_1)A + (1 - D_2)B - (1 - D_1 - D_2)AB - 1 > 0$ ;

情形 2:  $1 - (1 - D_2)B > 0$  且  $(1 - D_1)A + (1 - D_2)B - (1 - D_1 - D_2)AB - 1 \leq 0$ ;

情形 3:  $1 - (1 - D_2)B < 0$  且  $(1 - D_1)A + (1 - D_2)B - (1 - D_1 - D_2)AB - 1 \leq 0$ .

在前两种假设条件下, 显然有  $N_1^* \leq 0$ ; 在情形 3 条件下, 由于

$$(1 - D_1)A + (1 - D_2)B - (1 - D_1 - D_2)AB - 1 = [1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B]A - [1 - (1 - D_2)B] \leq 0,$$

结合条件(15)可知,  $1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B < 0$ , 因此  $N_2^* \leq 0$ .

在(15)式成立的条件下, 记

$$R = \int_0^\tau [r_1(t) - \alpha C_0^*(t)]dt + \ln \frac{(1 - D_1) - (1 - D_1 - D_2)B}{1 - (1 - D_2)B},$$

关于  $T$  的不动点  $(N_1^*, N_2^*)$  的稳定性有如下结论.

**定理 3** 假设(15)及下面不等式成立:

$$\int_0^\tau E(t)dt < R, \tag{18}$$

则  $T$  的不动点  $(N_1^*, N_2^*)$  是正的且是局部渐近稳定的.

**证明:** 首先易知, 在条件(15)之下, (18)式与(16)式等价. 因此由定理 2, 定理条件保证了  $(N_1^*, N_2^*) > (0, 0)$ . 其次, 求得映射  $T$  在  $(N_1^*, N_2^*)$  处的线性近似系统为:

$$\begin{pmatrix} N_{1(n+1)} \\ N_{2(n+1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{(1 - D_1)A}{(1 + FN_1^*)^2} & D_1 B \\ \frac{D_2 A}{(1 + FN_1^*)^2} & (1 - D_2)B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{1n} \\ N_{2n} \end{pmatrix} := A_0 \begin{pmatrix} N_{1n} \\ N_{2n} \end{pmatrix}$$

由 Jury 判据可知, 如果下面三个条件(19)~(21)成立, 则  $(N_1^*, N_2^*)$  是局部渐近稳定的:

$$1 - trA_0 + \det A_0 > 0, \tag{19}$$

$$1 + trA_0 + \det A_0 > 0, \tag{20}$$

$$1 - |\det A_0| > 0. \tag{21}$$

下面证明在定理条件下, (19)~(21)成立. 首先有

$$trA_0 = \frac{(1 - D_1)A}{(1 + FN_1^*)^2} + (1 - D_2)B > 0,$$

$$\det A_0 = \frac{(1 - D_1 - D_2)AB}{(1 + FN_1^*)^2}.$$

由于  $trA_0 > 0$ , 如果(19)式成立, 则(20)式一定成立, 因此只需证明在定理条件下(19)和(21)式成立即可.

首先将  $trA_0, \det A_0$  的表达式代入(19)式, 经化简可知(19)式与(18)式等价, 因而(19)式成立.

其次将  $\det A_0$  的表达式代入(21)式, 当  $1 - D_1$

$- D_2 = 0$  时, (21)式显然成立; 当  $1 - D_1 - D_2 \neq 0$  时, 在条件(15)下对(21)式进行化简得到

$$A > |1 - D_1 - D_2| B \left[ \frac{1 - (1 - D_2)B}{1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B} \right]^2,$$

上式等价于:

$$\int_0^\tau E(t)dt < R_1 \tag{22}$$

其中

$$R_1 = \int_0^\tau [r_1(t) - \alpha C_0^*(t)]dt - \ln \{ |1 - D_1 - D_2| B \left[ \frac{1 - (1 - D_2)B}{1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B} \right]^2 \},$$

为了比较  $R$  与  $R_1$ , 计算

$$R - R_1 = \ln \frac{B |1 - D_1 - D_2| [1 - (1 - D_2)B]}{1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B} \tag{23}$$

由于条件(15)保证了(17)式是成立的, 而由(17)可知,  $R < R_1$ . 进一步结合定理条件(18)可知(21)式成立.

为了讨论  $T$  的不动点  $(N_1^*, N_2^*)$  的全局吸引性质, 给出下面引理(参见文献[9]).

**引理 2** 设算子  $T: R_+^n \rightarrow R_+^n$  连续, 并且在  $\text{int } R_+^n$  内是  $C^1$  的, 记  $\lambda = \rho(DT(0))$ . 如果

- (a)  $T(0) = 0, DT(0)$  存在, 并且对于任意的  $x > 0$ , 有  $\lim_{x \rightarrow 0} DT(x) = DT(0)$  成立;
- (b) 当  $x > 0$  时,  $DT(x) > 0$ ;
- (c) 当  $0 < x < y$  时,  $DT(y) \leq DT(x) (\neq DT(x))$ , 则有以下结果:

(I) 如果  $\lambda \leq 1$ , 对于任意的  $x \geq 0$ , 有  $\lim_{n \rightarrow \infty} T^n(x) = 0$  成立;

- (II) 如果  $\lambda > 1$ , 则有以下(i)或(ii)成立:
  - (i) 对任意的  $x > 0$ , 有  $\lim_{n \rightarrow \infty} T^n(x) = \infty$  成立;
  - (ii) 算子  $T$  存在唯一的非零不动点  $q > 0$ , 使得对任意的  $x \geq 0 (x \neq 0)$ , 有  $\lim_{n \rightarrow \infty} T^n(x) = q$  成立.

关于算子  $T$  的不动点  $(N_1^*, N_2^*)$  的全局渐近稳定性, 我们有下面结论:

**定理 4** 如果  $B < 1$ , 并且(18)式成立, 则  $T$  的不动点  $(N_1^*, N_2^*)$  是正的且是全局渐近稳定的.

**证明:** 首先条件  $B < 1$  保证了(15)成立, 结合(18)式, 由定理 3 可知  $(N_1^*, N_2^*)$  是正的且是局部渐近稳定的. 下面只需应用引理 2 证明  $T$  的不动点  $(N_1^*, N_2^*)$  的全局吸引性. 考虑系统(9)的频闪映射  $T = (T_1, T_2)$ :

$$\begin{cases} T_1 = \frac{(1 - D_1)AN_1}{1 + FN_1} + D_1BN_2, \\ T_2 = \frac{D_2AN_1}{1 + FN_1} + (1 - D_2)BN_2, \end{cases}$$

首先验证引理 2 的条件:

显然,映射  $T:R_+^2 \rightarrow R_+^2$  是连续的,并且在  $\text{int } R_+^2$  内是  $C^1$  的.

(a)  $T(0,0)=(0,0)$ , 由于

$$DT(N_1,N_2)=\begin{pmatrix} \frac{(1-D_1)A}{(1+FN_1)^2} & D_1B \\ \frac{D_2A}{(1+FN_1)^2} & (1-D_2)B \end{pmatrix},$$

则

$$DT(0,0)=\begin{pmatrix} (1-D_1)A & D_1B \\ D_2A & (1-D_2)B \end{pmatrix},$$

并且对于任意的  $(N_1,N_2)>(0,0)$ , 有

$$\lim_{(N_1,N_2)\rightarrow(0,0)}DT(N_1,N_2)=DT(0,0) \text{ 成立};$$

(b) 当  $(N_1,N_2)>(0,0)$  时,  $DT(N_1,N_2)>(0,0)$ ;

(c) 当  $0<(N'_1,N'_2)<(N''_1,N''_2)$  时,  $DT(N'_1,N'_2)<(N''_1,N''_2)$ .

令  $|\mu E-DT(0,0)|=0$ , 得到

$$\begin{aligned} \mu^2 - [(1-D_1)A + (1-D_2)B]\mu + \\ (1-D_1-D_2)AB = 0. \end{aligned} \tag{24}$$

由于

$$\begin{aligned} \Delta &= ((1-D_1)A + (1-D_2)B)^2 - \\ &4(1-D_1-D_2)AB = \\ &[(1-D_1)A - (1-D_2)B]^2 + \\ &4D_1D_2AB > 0, \end{aligned}$$

求解(24)式, 得到  $DT(0,0)$  的两个实特征根为:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{(1-D_1)A + (1-D_2)B + \sqrt{\Delta}}{2}, \\ \mu_2 &= \frac{(1-D_1)A + (1-D_2)B - \sqrt{\Delta}}{2}, \end{aligned} \tag{25}$$

显然  $|\mu_2| \leq \mu_1$ , 因此  $\lambda = \rho(DT(0,0)) = \mu_1$ .

由于条件(18)蕴含着

$$A > \frac{1 - (1-D_2)B}{1 - D_1 - (1-D_1-D_2)B},$$

进一步, 可得  $\Delta > [2 - (1-D_1)A - (1-D_2)B]^2$ , 其等价于

$$\sqrt{\Delta} > |2 - (1-D_1)A - (1-D_2)B|, \tag{26}$$

结合(25)和(26)得到

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{(1-D_1)A + (1-D_2)B + \sqrt{\Delta}}{2} > \\ &\frac{(1-D_1)A + (1-D_2)B + |2 - (1-D_1)A - (1-D_2)B|}{2}. \end{aligned} \tag{27}$$

下面分三种情形讨论  $\lambda$  的取值情况:

(i) 当  $2 - (1-D_1)A - (1-D_2)B < 0$  时, 整理(27)式得到  $\lambda > (1-D_1)A + (1-D_2)B - 1 > 1$ ;

(ii) 当  $2 - (1-D_1)A - (1-D_2)B = 0$  时, 整理(27)式得到  $\lambda > \frac{(1-D_1)A + (1-D_2)B}{2} = 1$ ;

(iii) 当  $2 - (1-D_1)A - (1-D_2)B > 0$  时, 整理(27)式得到  $\lambda > 1$ .

因此, 在定理条件下  $\lambda = \rho(DT(0,0)) > 1$  成立.

又由定理 1 可知, 系统(9)的所有正解均有界. 因此由引理 2 II (ii) 可知, 算子  $T$  存在唯一非零点  $q=(q_1,q_2)>(0,0)$ , 使得对于任意的  $(N_1,N_2)>(0,0)$ ,  $\lim_{n \rightarrow \infty} T^n((N_1,N_2))=(q_1,q_2)$ .

由上述讨论可知  $q=(N_1^*,N_2^*)$ , 从而  $(N_1^*,N_2^*)$  是全局吸引的. 进一步, 结合  $(N_1^*,N_2^*)$  的渐近稳定性, 故  $(N_1^*,N_2^*)$  是全局渐近稳定的.

由于系统(9)的正周期解的存在性和稳定性等价于算子  $T$  的正不动点的相应性质, 综上所述, 关于系统(9)可得到下面结论:

**定理 5** 如果条件(15)和(18)成立, 则系统(9)存在局部渐近稳定的正  $\tau$ -周期解  $(N_1^*(t),N_2^*(t))$  满足  $N_1^*(0)=N_1^*,N_2^*(0)=N_2^*$  (其中  $(N_1^*,N_2^*)$  由(14)式给出). 进一步, 如果  $B < 1$  成立, 系统(9)的正周期解  $(N_1^*(t),N_2^*(t))$  是全局渐近稳定的.

## 2 优化控制策略

在近远海鱼群保持全局稳定发展的基础上, 本部分考虑收获成本因素, 研究系统(9)的最优收获策略, 目的是使得近海鱼群在一个收获周期内的经济净收益达到最大.

选择收获努力力量函数  $E(t)$  作为控制变量, 其允许集是由满足下面条件的函数  $E(t)$  所构成的集合  $M$ :  $E(t)$  为分段连续的非负  $\tau$ -周期函数且满足  $\int_0^\tau E(t)dt < R$ .

我们将以近海鱼群在一个收获周期内的经济净收益最大为控制目标, 因此定义目标函数为:

$$J[E(t)] = \int_0^\tau [PE(t)N_1(t) - CE(t)]dt, \tag{28}$$

其中  $P, C$  均为正常数, 分别表示近海鱼群的单价及单位收获努力力量成本,  $(N_1(t), N_2(t))$  为以  $E(t)$  为收获函数时系统(9)所对应的正周期解.

如果存在  $E^*(t) \in E$ , 使得

$$J[E^*(t)] = \sup_{E(t) \in M} J[E(t)], \tag{29}$$

则称  $E^*(t)$  为优化控制问题的最优收获策略, 而对应的周期解  $(N_1^*(t), N_2^*(t))$  为最优轨线 (即最优种群水平).



## 2.1 优化系统的奇异控制策略

本小节首先应用脉冲微分系统的极值原理<sup>[10,11]</sup>求解控制问题(9),(28),(29)的奇异控制策略.

根据[10]中的记号,令

$$\begin{aligned} f_0 &= PE(t)N_1(t) - CE(t), g_0 = 0 \\ f_1 &= N_1(t)[r_1(t) - \alpha C_0^*(t) - E(t) - \\ &\quad \frac{r_1(t)N_1(t)}{K(t)}], \\ g_1 &= D_1(N_2(t) - N_1(t)), \\ f_2 &= r_2(t)N_2(t), g_2 = D_2(N_1(t) - N_2(t)). \end{aligned}$$

若用  $H$  表示“连续”Hamilton 函数,  $H_c$  表示“脉冲”Hamilton 函数,则有

$$\begin{aligned} H(\lambda_1, \lambda_2, N_1, N_2, E(t)) &= E(t)[PN_1(t) - C - \\ &\quad \lambda_1 N_1(t)] + \lambda_1 N_1(t)[r_1(t) - \alpha C_0^*(t) - \\ &\quad \frac{r_1(t)N_1(t)}{K(t)}] + \lambda_2 r_2(t)N_2(t), \\ H_c(\lambda_1, \lambda_2, N_1, N_2) &= D_1 \lambda_1(\tau^+)(N_2(t) - \\ &\quad N_1(t)) + D_2 \lambda_2(\tau^+)(N_1(t) - N_2(t)). \end{aligned}$$

若记  $E(t) \in M$  是优化控制问题的最优收获策略,  $(N_1(t), N_2(t))$  是在该收获策略下系统(9)所对应的最优轨线,则由文献[10]所给的极值原理([10, 定理 1.2])可知,存在协态变量  $\lambda_i = \lambda_i(t)$  ( $i = 1, 2$ ) 满足下面的协态方程:

$$\begin{cases} \frac{d\lambda_1}{dt} = -PE(t) - \lambda_1(r_1(t) - \alpha C_0^*(t) - E(t)) + \\ \quad \frac{2\lambda_1 r_1(t)N_1(t)}{K(t)}, t \neq \tau, \\ \frac{d\lambda_2}{dt} = -\lambda_2 r_2(t), t \neq \tau, \\ \lambda_1(\tau) = (1 - D_1)\lambda_1(\tau^+) + D_2\lambda_2(\tau^+), \\ \lambda_2(\tau) = D_1\lambda_1(\tau^+) + (1 - D_2)\lambda_2(\tau^+), \\ \lambda_1(0^+) = \lambda_1(\tau^+), \lambda_2(0^+) = \lambda_2(\tau^+). \end{cases} \quad (30)$$

并且对每一个  $t \in [0, \tau]$ , 最优控制  $E = E(t)$  应使得  $H$  取最大值. 令  $\partial H / \partial E = 0$ , 即可得到

$$C - PN_1(t) + \lambda_1 N_1(t) = 0.$$

由上式可得  $\lambda_1 = P - C/N_1(t)$ , 将其代入(30)的第一式中, 得到

$$N_1(t) = \frac{K(t)}{2} + \frac{C}{2P} - \frac{\alpha C_0^*(t)K(t)}{2r_1(t)} := \hat{N}_1(t) \quad (31)$$

进一步, 将(31)代入(9)的第一式中, 解得

$$E(t) = \frac{r_1(t)}{2} - \frac{\alpha C_0^*(t)}{2} - \frac{Cr_1(t)}{2PK(t)} -$$

$$\begin{aligned} &\frac{PK'(t)r_1(t)[r_1(t) - \alpha C_0^*(t)]}{r_1(t)\{Cr_1(t) + PK(t)[r_1(t) - \alpha C_0^*(t)]\}} - \\ &\frac{\alpha PK(t)[C_0^*(t)r_1'(t) - C_0^{*'}(t)r_1(t)]}{r_1(t)\{Cr_1(t) + PK(t)[r_1(t) - \alpha C_0^*(t)]\}} \\ &:= \hat{E}(t) \end{aligned} \quad (32)$$

直接求解(9)的第二式, 又可得到

$$N_2(t) = N_2(0^+)e^{\int_0^t r_2(s)ds} := \hat{N}_2(t). \quad (33)$$

注意到当条件

$$\alpha C_0^*(t) < r_1(t), t \in [0, \tau] \quad (34)$$

成立时,  $\hat{N}_1(t) > 0$ . 此时, 若不考虑系统(9)的脉冲及其周期条件, 则由(32)给出的函数  $E = \hat{E}(t)$  为使  $J[E(T)]$  取得最大值的控制函数, 称其为奇异控制; 而由(31),(33)给出的函数  $N_1 = \hat{N}_1(t)$ ,  $N_2 = \hat{N}_2(t)$  为在该收获策略下系统(9)相应的解, 称其为奇异解.

## 2.2 最优控制策略

本小节假设条件(34)以及  $\hat{E}(t) \geq 0$  成立, 结合系统(9)的脉冲条件和周期条件确定控制问题的最优收获策略.

下面主要考虑在系统保持全局稳定条件下的优化控制问题, 下文中总假设  $B < 1$ . 进一步, 由于这里的控制问题是一个周期线性优化控制问题, 其最优控制应该是奇异控制与砰砰控制的组合, 因此只需确定一个收获周期  $[0, \tau]$  内的控制策略, 再进行周期延拓即可.

不失一般性, 按照下面方式确定优化策略: 假设从  $t = 0$  开始, 应用奇异控制策略(即取控制函数  $E = \hat{E}(t)$ ), 这时种群  $N_1$  按照  $N_1 = \hat{N}_1(t)$  轨线变化, 下式显然满足:

$$N_1(0^+) = \hat{N}_1(0), \hat{N}_1(\tau) = BN_2(0^+) \quad (35)$$

为了满足系统(9)的脉冲条件(36)和周期条件(37):

$$\begin{aligned} N_1(\tau^+) - N_1(\tau) &= D_1(N_2(\tau) - N_1(\tau)) \\ N_2(\tau^+) - N_2(\tau) &= D_2(N_1(\tau) - N_2(\tau)), \end{aligned} \quad (36)$$

与

$$N_1(0^+) = N_1(\tau^+), N_2(0^+) = N_2(\tau^+), \quad (37)$$

周期结束之前, 利用砰砰控制进行调整.

具体地, 将(35)代入脉冲条件(36)中, 得到

$$N_1(\tau) = \frac{[1 - (1 - D_2)B]\hat{N}_1(0)}{1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B}, \quad (38)$$

$$N_2(0^+) = \frac{D_2\hat{N}_1(0)}{1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B}. \quad (39)$$

进一步, 由于  $B < 1$ , 故  $N_2(\tau) < N_2(0^+)$ , 结合周期条件, 即有:

$$N_1(\tau^+) - N_1(\tau) = N_1(0^+) - N_1(\tau) =$$

$$\frac{D_1(B-1)\hat{N}_1(0)}{1-D_1-(1-D_1-D_2)B} < 0,$$

$$N_2(\tau^+) - N_2(\tau) = N_2(0^+) - N_2(\tau) > 0.$$

由上式可知,为了保证  $N_2$  种群的周期性,在  $t = \tau$  时刻,  $N_2$  种群需要从  $N_1$  种群中得到一定的补充量,与此同时  $N_1$  种群则要减少同等生物量以补充  $N_2$  种群. 为了使得种群  $N_1$  在输出给  $N_2$  种群部分量的条件下仍能保证其周期性,则需要利用砰砰控制,即对  $N_1$  种群在  $t = \tau$  之前停止收获一段时间(应用  $E = 0$  进行收获),假设停止收获的时刻为  $t = t_1$ ,  $t_1$  应由下式确定:

$$N_1(t_1) = \frac{N_1(\tau)}{F_1 + B_1 N_1(\tau)} = \hat{N}_1(t_1), \quad (40)$$

其中

$$B_1 = \int_{\tau}^{t_1} (r_1(s)/K(s)) \exp\left\{\int_s^{t_1} [r_1(\sigma) - \alpha C_0^*(\sigma)] d\sigma\right\} ds,$$

$$F_1 = \exp\left\{-\int_{\tau}^{t_1} [r_1(s) - \alpha C_0^*(s)] ds\right\},$$

$$N_1(\tau) = \hat{N}_1(\tau) + N_2(0^+)(1-B) = \frac{[1-(1-D_2)B]\hat{N}_1(0)}{1-D_1-(1-D_1-D_2)B}.$$

最后,收获控制策略应取为

$$E(t) = \begin{cases} \hat{E}(t_1), & 0 \leq t \leq t_1 \\ 0, & t_1 < t \leq \tau \end{cases} \quad (41)$$

我们注意到当(34)成立时,

$$C + PK(t)(1 - \alpha C_0^*(t)/r_1(t)) > 0,$$

又由于

$$\frac{1-D_1-(1-D_1-D_2)B}{1-(1-D_2)B} = 1 + \frac{(1-D_1)B}{1-(1-D_2)B} > 1,$$

从而

$$\int_0^{\tau} [r_1(t) - \alpha C_0^*(t)] dt < \int_0^{\tau} [r_1(t) - \alpha C_0^*(t)] dt + \ln \frac{(1-D_1)-(1-D_1-D_2)B}{1-(1-D_2)B} = R. \quad (42)$$

结合(34),(42)及系统(9)的周期性,可知

$$\begin{aligned} \int_0^{\tau} E(t) dt &\leq \int_0^{\tau} \left[ \frac{r_1(t)}{2} - \frac{\alpha C_0^*(t)}{2} - \frac{Cr_1(t)}{2PK(t)} - \frac{PK'(t)r_1(t)[r_1(t) - \alpha C_0^*(t)]}{r_1(t)\{Cr_1(t) + PK(t)[r_1(t) - \alpha C_0^*(t)]\}} - \right. \\ &\quad \left. \frac{\alpha PK(t)[C_0^*(t)r_1'(t) - C_0'^*(t)r_1(t)]}{r_1(t)\{Cr_1(t) + PK(t)[r_1(t) - \alpha C_0^*(t)]\}} \right] dt = \\ &\int_0^{\tau} \left\{ \frac{r_1(t)}{2} - \frac{\alpha C_0^*(t)}{2} - \frac{Cr_1(t)}{2PK(t)} - \frac{[C + PK(t)(1 - \alpha C_0^*(t)/r_1(t))']}{C + PK(t)(1 - \alpha C_0^*(t)/r_1(t))} \right\} dt = \end{aligned}$$

$$\int_0^{\tau} \left[ \frac{r_1(t)}{2} - \frac{\alpha C_0^*(t)}{2} - \frac{Cr_1(t)}{2PK(t)} \right] dt <$$

$$\int_0^{\tau} [r_1(t) - \alpha C_0^*(t)] dt < R.$$

从而  $\hat{E}_1(t) \in \text{int} M \subseteq M$ .

为了保证上面的最优控制策略(41)能够实现,则需要由(40)式确定的  $t_1$  满足  $0 < t_1 < \tau$ . 下面给出一组保证优化策略(41)可以实现的充分条件,有下面结论:

**定理 6** 假设  $B < 1$  以及(34)式成立,如果有

$$\frac{1-(1-D_2)B}{1-D_1-(1-D_1-D_2)B} < \frac{2e^{\int_0^{\tau} [r_1(t) - \alpha C_0^*(t)] dt}}{2 + [K(0) + \frac{C}{P} - \frac{\alpha C_0^*(0)K(0)}{r_1(0)}] \int_0^{\tau} \frac{r_1(s)}{K(s)} e^{\int_0^s [r_1(u) - \alpha C_0^*(u)] du} ds} \quad (43)$$

成立,则优化收获策略(41)可以实现.

**证明:** 首先(34)式成立保证了  $\hat{N}_1(t) > 0 (t \geq 0)$ . 进一步从(40)式中解出  $N_1(\tau)$ ,得到

$$N_1(\tau) = \frac{F_1 \hat{N}_1(t_1)}{1 - B_1 \hat{N}_1(t_1)}.$$

记  $L(t) = \frac{F_1 \hat{N}_1(t)}{1 - B_1 \hat{N}_1(t)}$ , 结合  $B < 1$ , 经计算可知:

$$\begin{aligned} L(\tau) &= \hat{N}_1(\tau) = \frac{[(1-D_2)(1-B) + BD_2]\hat{N}_1(0)}{1-D_1-(1-D_1-D_2)B} > 0, \\ L(0) &= \frac{\hat{N}_1(0)e^{\int_0^{\tau} [r_1(t) - \alpha C_0^*(t)] dt}}{1 + \hat{N}_1(0) \int_0^{\tau} \frac{r_1(s)}{K(s)} e^{\int_0^s [r_1(u) - \alpha C_0^*(u)] du} ds} > 0. \end{aligned}$$

显然,如果  $\hat{N}_1(\tau) < N_1(\tau) < L(0)$ , 即如果下面两式成立:

$$\begin{aligned} \frac{[(1-D_2)(1-B) + BD_2]\hat{N}_1(0)}{1-D_1-(1-D_1-D_2)B} &< \\ \frac{[1-(1-D_2)B]\hat{N}_1(0)}{1-D_1-[1-D_1-D_2]B}, \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \frac{[1-(1-D_2)B]\hat{N}_1(0)}{1-D_1-[1-D_1-D_2]B} &< \\ \frac{\hat{N}_1(0)e^{\int_0^{\tau} [r_1(t) - \alpha C_0^*(t)] dt}}{1 + \hat{N}_1(0) \int_0^{\tau} \frac{r_1(s)}{K(s)} e^{\int_0^s [r_1(u) - \alpha C_0^*(u)] du} ds}, \end{aligned} \quad (45)$$

则存在  $t_1 \in (0, \tau)$  使得(40)式成立.  $B < 1$  保证了(44)式成立,把  $\hat{N}_1(0)$  代入(45)式,变形即可知其等价于(43)式.

### 3 应用举例

考虑下面的连续收获系统  $\tau = 1$ :

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -0.5C_0(t)N_1(t) - E(t)N_1(t) + \\ (0.8 + 0.01\sin(2\pi t) + 0.005\cos(2\pi t))N_1(t)(1 - \frac{N_1(t)}{0.8}), \\ t \neq n\tau, \\ \frac{dN_2}{dt} = (-0.1 + 40\sin(2\pi t))N_2(t), t \neq n\tau, \\ \frac{dC_0}{dt} = C_e(t) - \frac{\pi}{2}C_0(t) + 0.036, \\ \frac{dC_e}{dt} = \frac{4\pi}{9}(0.1\pi - 0.036) - \frac{85\pi^2}{900}\sin(2\pi t) - \frac{4\pi}{9}C_e(t), \\ N_1(n\tau^+) - N_1(n\tau) = 0.3(N_2(n\tau) - N_1(n\tau)), \\ N_2(n\tau^+) - N_2(n\tau) = 0.5(N_1(n\tau) - N_2(n\tau)), \end{cases} \quad (46)$$

取目标函数为

$$J[E(t)] = \int_0^1 [2E(t)N_1(t) - 0.6E(t)]dt, \quad (47)$$

首先由于引理 1 的条件:

$$\int_0^1 h(t)dt = \frac{4\pi}{9} > 0, \int_0^1 [g(t) + m(t)]dt = \frac{\pi}{2} > 0$$

满足,因此下面系统

$$\begin{cases} \frac{dC_0}{dt} = C_e(t) - \frac{\pi}{2}C_0(t) + 0.036, \\ \frac{dC_e}{dt} = \frac{4\pi}{9}(0.1\pi - 0.036) - \\ \frac{85\pi^2}{900}\sin(2\pi t) - \frac{4\pi}{9}C_e(t), \end{cases}$$

在  $t \in [0, 1]$  上存在全局渐近稳定的 1-周期解  $(C_e^*(t), C_0^*(t))$ , 其中

$$C_e^*(t) = 0.1\pi - 0.036 + 0.045\pi\cos(2\pi t) - 0.01\sin(2\pi t),$$

$$C_0^*(t) = 0.2 + 0.02\sin(2\pi t) + 0.01\cos(2\pi t),$$

进一步,用  $C_0^*(t)$  替代(46)中的  $C_0(t)$ ,下面研究优化问题(46)~(47)在一个收获周期  $[0, 1]$  内的最优收获策略.

由于  $r_2(t) = -0.1 + 0.4\sin(2\pi t)$ , 故  $B = e^{\int_0^1 r_2(t)dt} = e^{-0.1} < 1$ . 又由计算可知当  $t \in [0, 1]$  时,  $r_1(t) - 0.5C_0^*(t) = 0.7 > 0$ , 并且

$$1.0551 = \frac{1 - (1 - D_2)B}{1 - D_1 - (1 - D_1 - D_2)B} <$$

$$\frac{2e^{\int_0^1 [r_1(t) - 0.5C_0^*(t)]dt}}{2 + [K(0) + \frac{C}{P} - \frac{aC_0^*(0)K(0)}{r_1(0)}] \int_0^1 \frac{r_1(s)}{K(s)} e^{\int_0^s [r_1(u) - 0.5C_0^*(u)]du} ds} = 1.1708.$$

故定理 6 的条件满足,则由定理 6 可知,存在  $t_1 = 0.7 \in (0, 1)$ , 使得目标函数(47)在一个收获周期  $[0, 1]$  内的最优收获策略为:

$$E(t) = \begin{cases} \hat{E}(t), & 0 \leq t \leq 0.7 \\ 0, & 0.7 < t \leq \tau \end{cases} \quad (48)$$

这里

$$\hat{E}(t) = \frac{1}{5} - \frac{3}{1600}\sin(2\pi t) - \frac{3}{3200}\cos(2\pi t) - \frac{0.0112\pi[-2\cos(2\pi t) + \sin(2\pi t)]}{r_1(t)[0.6r_1(t) + 1.12]} > 0,$$

$r_1(t) = 0.8 + 0.01\sin(2\pi t) + 0.005\cos(2\pi t)$ , 经计算可知,  $\hat{E}(t) \in [0.1388, 0.2615]$ , 从而  $\hat{E}(t) > 0$ .

下面验证在策略(48)下,种群  $N_1, N_2$  是全局渐近稳定的. 首先,  $B < 1$  保证了(15)是成立的,又计算得到  $R = 0.6464$ , 进一步

$$\int_0^1 E(t)dt = \int_0^{0.7} \hat{E}(t)dt \leq \int_0^{0.7} 0.2615dt = 0.1830 < 0.6464 = R.$$

即(18)式成立. 又由于(18)式与(16)等价,从而定理 5 条件满足,因此在以  $E = E(t)$  为收获策略时种群  $N_1, N_2$  是全局渐近稳定的.

#### 4 结论

本文主要研究了一类在污染环境中,对近海鱼群进行比例收获的近远海周期脉冲扩散系统(3)的动力学行为和最优收获问题. 注意到,只要模型(3)的系统参数  $h(t), g(t), m(t)$  满足(6)式,模型(4)即存在全局渐近稳定的正周期解  $(C_e^*(t), C_0^*(t))$ . 由于本文主要目的是研究长期稳定状态下系统的动力学行为及最优控制问题,因此对模型(3)的研究可转化为对系统(9)的研究. 定理 2~定理 5 主要研究系统(9)的正周期解的存在性及稳定性. 本文还通过应用脉冲微分系统的极值原理研究了周期控制问题的最优收获策略. 首先研究了优化控制问题的奇异控制策略,进一步结合奇异控制和砰砰控制,获得了最优控制策略的确切表达式及其实现条件,即定理 6. 本文所获得的研究结果为资源管理者制定优化管理决策提供了理论依据,具有重要的实际意义.

#### 参考文献

[1] Clark C W. Mathematical bioeconomics: The optimal management of renewable resources[M]. 2nd edition. New York: John Wiley and Sons, 1976.  
[2] Xiao Yanni, Chen Lansun. Optimal impulsive control in periodic ecosystem[J]. Systems Control Lett., 2006, 55(7): 558-565.  
[3] Kang Baolin, Liu Bing, Xu Ling. Dynamics of an inshore-offshore fishery model with impulsive pollutant input in inshore area[J]. Nonlinear Dyn., 2012, 67(4): 2253-2362.  
[4] 黄灿云, 李雨佳. 局部区域保护下生物资源的最优脉冲收

获策略[J]. 兰州理工大学学报, 2014, 40(5): 140-144.

[5] Dong Lingzhen, Chen Lansun, Sun Lihua. Optimal harvesting policy for inshore-offshore fishery model with impulsive diffusion[J]. Acta Mathematica Scientia, 2007, 27B(2): 405-412.

[6] Zhao Zhong, Zhang Xuiquan, Chen Lansun. The effect of pulsed harvesting policy on the inshore-offshore fishery model with impulsive diffusion[J]. Nonlinear Dyn., 2011, 63(4): 537-545.

[7] Liu Bing, Chen Lansun, Zhang Yujuan. The effects of toxicant input on a polluted environment[J]. Journal of Biological Systems, 2003, 11(3): 265-274.

[8] Kang Baolin, Liu Bing, Ma Yi. Dynamics of inshore-offshore fishery concerning optimal harvesting policy in a

polluted environment[J]. Journal of Biomathematics, 2010, 25(4): 583-592.

[9] Smith H L. Cooperative systems of differential equations with concave nonlinearities[J]. Nonlinear Analysis, 1986, 10(10): 1 037-1 052.

[10] Blaquiere A. Differential games with piece-wise continuous trajectories[J]. Lecture Notes in Control and Information Science, 1977, 3: 34-69.

[11] Rempala R, Zabczyk J. On the maximum principle for deterministic impulse control problems[J]. Journal of Optimization Theory and Applications, 1988, 59(2): 281-288.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 163 页)

参考文献

[1] 王 获, 喻志强. MS6000B 型燃气轮机振动故障分析及处理[J]. 广东电力, 2003, 16(2): 29-30, 62.

[2] 巩桂亮, 喻志强. MS6001B 燃气轮机发电机组轴向振动故障的分析处理[J]. 华东电力, 2003, 31(5): 45-48.

[3] 饶柱石. 拉杆组合式特种转子力学特性及其接触刚度的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1992.

[4] 施丽铭, 张艳春. 拉杆式模型转子固有频率的实验与计算研究[C]//第 8 届全国转子动力学学术讨论会论文集. 湘潭: 中国振动工程学会转子动力学专业委员会, 2008: 47-49.

[5] 黄 锐, 邓 博. 国内外燃气轮机转子结构特点及 9FA 型燃气轮机的模态分析[J]. 中国电力教育, 2006(S3): 60-64.

[6] 高 锐, 袁 奇, 高 进. 燃气轮机拉杆转子有限元模型研究及临界转速计算[J]. 热能动力工程, 2009, 24(3): 305-308, 408.

[7] Kim S M, Ha J H, Jeong S H, et al. Effect of joint condition son the dynamic behavior of a grinding wheel spindle[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2001, 41(12): 1 749-1 761.

[8] Lu Mingjian, Geng Haipeng, Xu Guohui, et al. Analytical and experimental study of dynamic characteristics of rod fastened rotor-bearing system under preload saturation

[R]. San Antonio, TX, United States: ASME Turbo Expo 2013; Turbine Technical Conference and Exposition, 2013.

[9] 施丽铭, 张艳春. 拉杆式模型转子固有频率的试验与研究[J]. 振动与冲击, 2008, 27(8): 47-49.

[10] 施丽铭, 张艳春. 燃气轮机转子模态试验与分析[J]. 燃气轮机技术, 2007, 20(4): 47-49.

[11] 何 鹏. 分布式拉杆转子动力学特性分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.

[12] 骆 舟. 综合接触效应的盘式拉杆转子轴向振动与扭转振动动力学特性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.

[13] Yuan Qi, Gao Rui, Feng Zhenping, et al. Analysis of dynamic characteristics of gas turbine rotor considering contact effects and pre-tightening force[C]//Proceedings of ASME Turbo Expo. 2008; Power for Land, Sea and Air. Berlin: American Society of Mechanical Engineers, 2008: 983-988. .

[14] 方 兵. 精密数控机床及其典型结合面理论建模与实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.

[15] 张学良, 黄玉美, 傅卫平, 等. 粗糙表面法向接触刚度的分形模型[J]. 应用力学学报, 2000, 17(2): 31-35, 144.

[16] 张学良, 温淑花, 徐格宁, 等. 结合部切向接触刚度分形模型研究[J]. 应用力学学报, 2003, 20(1): 70-72, 162.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 186 页)

[7] 王盛基, 杨庆山. 流体环境中结构附加质量的计算[J]. 北方交通大学学报, 2003, 27(3): 40-43.

[8] 钱 勤, 黄玉盈, 刘忠族. 求附连水质量的一种直接方法[J]. 力学与实践, 1996, 18(5): 19-21.

[9] 于丹竹, 黎 胜. 附加质量对于水中平板振动噪声特性的影响[J]. 舰船科学技术, 2015, 37(6): 26-29.

[10] 马 烨, 单雪雄. 数值计算复杂外形物体附加质量的新方法[J]. 计算机仿真, 2007, 24(5): 75-78, 113.

[11] 刘 莹, 杨 衡, 王毅娜, 等. 三维结构水中刚弹耦合运动附加质量特性分析[J]. 江苏船舶, 2014, 31(5): 5-9.

[12] 李 明, 尹云玉. 水下航行体动态响应计算的附加质量探

讨[J]. 导弹与航天运载技术, 2008(4): 16-18.

[13] 杜功焕, 朱哲民, 龚秀芬. 声学基础[M]. 南京: 南京大学出版社, 2001.

[14] G. Xie, D. J. Thompson, C. J. C. Jones. The radiation efficiency of baffled plates and strips[J]. Journal of Sound and Vibration, 2005, 280: 181-209.

[15] Fahy F. Sound and structural vibration: Radiation, transmission and response[M]. London: Academic Press, 1985.

【责任编辑: 蒋亚儒】