

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

陕西科技大学学报（自然科学版）

Shaanxi Keji Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)
（双月刊 1982年创刊） 第34卷 第4期 2016年8月25日出版

Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Natural Science Edition Bimonthly Started in 1982)
Vol. 34 No. 4 Aug. 2016

主管单位：陕西省教育厅
主办单位：陕西科技大学

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

主 编：李志健
副 主 编：杨 军

Chief Editor Li Zhi-jian
Associate Editor Yang Jun

编辑出版：《陕西科技大学学报》编辑部

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

国内发行：天津市大寺泉集北里别墅17号
联订服务部（邮政编码300385）

国外发行：中国国际图书贸易总公司
北京2920信箱（邮政编码100048）

Distributed Abroad By China International Book Trading Corporation
Box 2920, Beijing (100048)

通信地址：陕西省西安市未央大学园区

Address Weiyang University Park, Xi'an, Shaanxi, China

邮政编码：710021

Postcode 710021

电 话：（029）86168067

Telephone (029) 86168067

电子邮箱：xbbjb@sust.edu.cn

E-mail xbbjb@sust.edu.cn

印 刷：西安创维印务有限公司

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

国内定价：15.00元

国外定价：15.00美元

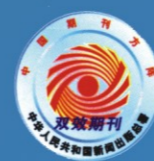
中国标准连续出版物号：ISSN 1000-5811
CN 61-1080/TS



陕西科技大学学报（自然科学版）

第三十四卷 第四期（总第167期）

二〇一六年八月



- 中国期刊方阵“双效期刊”
- 中国科技核心期刊
- 陕西省优秀科技期刊

CN 61-1080/TS

ISSN 1000-5811

CODEN XQIXE4

陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

4 自然科学版
Natural Science Edition
第34卷 第4期
VOL. 34 NO. 4
2016

陕西科技大学主办



目 次

· 轻工技术与工程 ·

- 不同碱/尿素水体系处理对纤维的影响 王志杰, 李 耀, 王 建, 等(1)
- 超声波预处理对纤维素选择性酸水解的影响 张美云, 刘 强, 吴修莉, 等(6)
- 响应面法优化纳米纤维纸基材料热压工艺的研究 修慧娟, 李金宝, 杨国鑫, 等(11)
- 阻燃型合成革湿法贝斯的制备研究 罗晓民, 曹 敏, 魏照凡, 等(16)
- 加脂剂在超细纤维合成革仿真皮中的应用研究 强涛涛, 王杨阳, 任龙芳, 等(21)
- 核桃壳添加改善污泥压缩性能研究 董凌霄, 丁绍兰, 谢林花, 等(26)
- 基于蒙版方程防近视配色模型的研究 郭凌华, 段小剑, 任龙飞, 等(31)
- 甲醛释放行为研究进展及对皮革行业的启示 袁绪政, 王学川, 姜苏杰(35)

· 材料科学与工程 ·

- Mn 掺杂对 FeAl 材料力学性能影响的第一性原理研究 王 芬, 郑义兵(41)
- 壳聚糖/氧化石墨烯磁性复合微球的制备及其性能 吕生华, 李 莹, 贺亚亚(47)
- 锶含量对钙羟基磷灰石的结构及性能影响 乔荫颇, 刘 晶, 张 攀, 等(54)
- 氧化钛/石墨烯/氧化钛核壳结构的制备及光催化性能研究
..... 吕 婷, 刘 辉, 赵 茜, 等(59)
- 五倍子/PBS 复合材料的性能研究 宋 洁, 延小雨, 王婷婷, 等(65)

· 化学与化学工程 ·

- 电化学氧化降解 2,4,6-三氯苯酚的研究 李志健, 景立明, 党一迪, 等(71)
- 基于异氰尿酸双(2-羧乙基)酯与镧系金属 Eu(III)、La(III)合成的配位聚合物结构及性能研究
..... 李运涛, 党蓓君, 张亚男, 等(76)
- 窄分散聚乙烯基倍半硅氧烷纳米微球的合成与表征 郝丽芬, 高婷婷, 许 伟, 等(84)
- SMA 增容吸水膨胀橡胶的制备及其性能 辛 华, 马凤博, 田 凯, 等(88)

丙烯酸酯含量对无 VOC 水性聚氨酯/聚丙烯酸酯材料性能的影响	赖小娟, 宋沛艳, 王 磊, 等(93)
端氟烷基超支化聚合物无皂乳液的制备及应用	许 伟, 王 莎, 王学川, 等(99)
模拟产能试井及其在气井产能评价中的应用	张凤远, 廖新维, 叶 恒, 等(104)
聚合物驱双层窜流复合模型试井分析方法	朱常玉, 程时清, 唐恩高, 等(110)
一种新型的耐温耐盐调驱体系室内评价	叶 恒, 薛 杰, 刘家乐, 等(115)
活性炭酸碱预处理最佳方案确定及性能表征	李海红, 王 宁(120)
· 生命科学与工程 ·	
影响乳清分离蛋白和酪蛋白乳液物理稳定性因素研究	朱振宝, 王艳斐, 易建华(125)
脂肪酶 <i>Palatase M. miehei</i> 的固定化及催化菜籽油水解研究	刘 宁, 李 超, 陈雪峰, 等(131)
对称双氮杂靛红席夫碱的合成及抗肿瘤活性研究	王 兰, 宋慧慧, 梁承远, 等(136)
猫儿屎内生真菌 DS58 次生代谢产物化学成分分离鉴定及活性研究	杨秀芳, 张影珍, 马养民(145)
· 机械工程 ·	
AP1000 核主泵水润滑轴承性能仿真	赵志明, 袁小阳(150)
公理设计中耦合问题的快速解耦方法研究	张彩丽, 付 宏, 任工昌, 等(156)
· 电气工程与信息技术 ·	
融合 RGB-D 相机和光度立体的三维数字化方法研究	李 健, 杜希瑞, 梁 洁, 等(161)
CDR 数字广播业务描述信息的编码调制研究设计	张俊涛, 郭 菁(166)
基于 GA-BP 神经网络的供暖期空气质量指数预测分析	杨 云, 杨 毅(171)
基于畸变补偿的飞机铆钉尺寸测量方法研究	胡江涛, 张俊涛, 汤 伟(177)
· 物理与数学科学 ·	
循环矩阵填充的均值算法	余丽峰, 王川龙(182)
基于复杂网络的交互效应下多项目组合风险优化研究	王重阳, 郑唯唯, 刘 晨(187)



Journal of Shaanxi University of Science & Technology

(Natural Science Edition)

2016

Vol. 34

No. 4

Sum No. 167

CONTENTS

Effects of the pretreatment using different alkali/urea aqueous systems on the properties of fiber	WANG Zhi-jie, LI Yao, WANG Jian, et al(1)
Effect of ultrasonic pretreatment on acid hydrolysis selectivity of cellulose	ZHANG Mei-yun, LIU Qiang, WU Xiu-li, et al(6)
Study on hot pressing process of nanofiber paper-based materials based on response surface methodology	XIU Hui-juan, LI Jin-bao, YANG Guo-xin, et al(11)
Preparation and study of flame-retarded synthetic leather base	LUO Xiao-min, CAO Min, WEI Zhao-fan, et al(16)
Application research of fatliquor in microfiber synthetic leather imitate leather	QIANG Tao-tao, WANG Yang-yang, REN Long-fang, et al(21)
Walnut shell aided to improve sludge compressibility	DONG Ling-xiao, DING Shao-lan, XIE Lin-hua, et al(26)
Research on myopia prevention color model based on masking equation	GUO Ling-hua, DUAN Xiao-jian, REN Long-fei, et al(31)
Research progress of formaldehyde release behavior and its inspiration to the leather industry	YUAN Xu-zheng, WANG Xue-chuan, JIANG Su-jie(35)
The first-principles study on the effect of mechanical properties and mechanism on account of the Mn doping on the FeAl	WANG Fen, ZHENG Yi-bing(41)
Preparation and properties of chitosan/graphene oxide magnetic composite microspheres	LV Sheng-hua, LI Ying, HE Ya-ya(47)
Effect of strontium on the luminescent properties of rare earth doped Sr-hydroxyapatite materials	QIAO Yin-po, LIU Jing, ZHANG Pan, et al(54)
Fabrication of TiO ₂ /graphene/TiO ₂ core-shell composite materials and its photocatalytic properties	LV Ting, LIU Hui, ZHAO Qian, et al(59)
Study on performance of <i>Rhus chinensis</i> Mill. /PBS composites	SONG Jie, YAN Xiao-yu, WANG Ting-ting, et al(65)
Study on degradation of 2,4,6-trichlorophenol by electrochemical oxidation	LI Zhi-jian, JING Li-ming, DANG Yi-di, et al(71)
Synthesis, crystal structures and properties of lanthanide-coordination polymers based on bis(2-carboxy-ethyl) isocyanurate	LI Yun-tao, DANG Bei-jun, ZHANG Ya-nan, et al(76)
Synthesis and characterization of narrowly dispersed polyvinylsilsesquioxane nanospheres	HAO Li-fen, GAO Ting-ting, XU Wei, et al(84)

Preparation and properties of a water-swellable rubber compatibilized by styrene-maleic anhydride copolymer	XIN Hua , MA Feng-bo , TIAN Kai , et al(88)
Effects of acrylate content on the properties of waterborne polyurethane/polyacrylate materials without VOC	LAI Xiao-juan , SONG Pei-yan , WANG Lei , et al(93)
Preparation of fluoroalkyl-terminated hyperbranched polymer soap-free latex and its application	XU Wei , WANG Sha , WANG Xue-chuan , et al(99)
Deliverability test simulation and its application in evaluating gas wells' deliverability	ZHANG Feng-yuan , LIAO Xin-wei , YE Heng , et al(104)
Pressure transient analysis of crossflow double-layer composite model by polymer flooding	ZHU Chang-yu , CHENG Shi-qing , TANG En-gao , et al(110)
Lab research on a new temperature and salt resistant displacement control agent	YE Heng , XUE Jie , LIU Jia-le , et al(115)
Characterization of activated carbon from acid-alkali pretreatment and determine the preferred plan	LI Hai-hong , WANG Ning(120)
Factors affecting physical stability of emulsions stabilized by whey protein isolate and casein	ZHU Zhen-bao , WANG Yan-fei , YI Jian-hua(125)
Immobilization of lipase Palatase <i>M. miehei</i> and hydrolysis of rapeseed oil catalyzed by this immobilized enzyme	LIU Ning , LI Chao , CHEN Xue-feng , et al(131)
Synthesis and antitumor activity evaluation of symmetrical bis-schiff base of nitrogen heterocyclic isatin	WANG Lan , SONG Hui-hui , LIANG Cheng-yuan , et al(136)
Antimicrobial activity and isolation and identifition of the secondary metabolites from endophytic fungi DS58 of <i>Decaisnea fargesii</i>	YANG Xiu-fang , ZHANG Ying-zhen , MA Yang-min(145)
Characteristics simulation of water-lubricated journal bearings in AP1000 nuclear main pump	ZHAO Zhi-ming , YUAN Xiao-yang(150)
Rapid decoupled method research for coupling problem in axiomatic design	ZHANG Cai-li , FU Hong , REN Gong-chang , et al(156)
Research on 3D digitizing method fusing RGB-D camera and photometric stereo	LI Jian , DU Xi-rui , LIANG Jie , et al(161)
Research and design of coding and modulation of CDR digital broadcasting service description information	ZHANG Jun-tao , GUO Qiang(166)
Prediction and analysis of air quality index in heating period based on GA-BP neural network	YANG Yun , YANG Yi(171)
Research on measurement method of aircraft rivet dimension based on distortion compensation	HU Jiang-tao , ZHANG Jun-tao , TANG Wei(177)
A mean value algorithm for circulant matrix completion	YU Li-feng , WANG Chuan-long(182)
The optimization research of multi-project portfolio risk based on the complex network under the interaction effect	WANG Chong-yang , ZHENG Wei-wei , LIU Chen(187)

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0001-05

不同碱/尿素水体系处理对纤维的影响

王志杰, 李耀, 王建, 李宇洁, 刘念

(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:利用不同碱/尿素水体系对纤维进行了预处理,探讨了相同摩尔比时不同碱(NaOH、LiOH 和 KOH)/尿素水体系对纤维润胀性能的影响;同时,还采用光学显微镜、纤维质量分析仪和扫描电镜等对处理前后的纤维形态进行了分析,测定了处理前后纤维聚合度的变化情况,并使用傅里叶红外光谱对其进行了结构表征.研究表明:NaOH、LiOH 和 KOH 等 3 种碱/尿素水体系均可提高纤维的润胀性能,经处理后 3 种纤维的纤维形态和各形态参数均发生了不同程度的变化,聚合度也均有降低.其中,NaOH/尿素水体系对纤维的润胀性能、纤维形态以及纤维聚合度的影响最大;经 3 种碱/尿素水体系处理后,纤维的分子结构并没有发生明显变化,但其结晶区却被部分破坏,并且 Na 纤维的结晶结构可能向纤维素Ⅱ转变.

关键词:碱/尿素水体系;润胀性能;纤维形态;红外光谱

中图分类号:TQ352 **文献标志码:**A

Effects of the pretreatment using different alkali/urea aqueous systems on the properties of fiber

WANG Zhi-jie, LI Yao, WANG Jian, LI Yu-jie, LIU Nian

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

Abstract: The fiber was pretreated by using different alkali/urea aqueous systems, and the effects of the different alkali (NaOH, LiOH and KOH)/urea aqueous systems in same mole ratio on the swelling property of fiber was discussed. At the same time, the changes of the fiber morphology before and after pretreatment were analysed by using the optical microscope, fiber quality analyzer and SEM, the changes of the degrees of polymerization of these fibers were determined, and the Fourier-IR spectrum analysis was conducted for the characterization of fiber structure. The results showed that the alkali/urea aqueous systems of NaOH, LiOH and KOH all could improve the swelling properties of the fiber, and the fiber morphology and the morphology parameters of three kinds of treated fibers had changes in varying degrees, and the degrees of polymerization of these fibers were all decreasing. Among these, the effects of NaOH/urea aqueous system on the swelling property, morphology and the degree of polymerization of fiber were all most prominent. After treatment in three kinds of alkali/urea aqueous systems, the molecular structures of treated fiber had no obvious

* 收稿日期:2016-03-24

基金项目:国家十二五科技支撑计划项目(2012BAD23B02);国家自然科学基金项目(31370578);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-16)

作者简介:王志杰(1959—),男,陕西榆林人,教授,硕士,研究方向:纤维科学及造纸技术

change, but its crystalline regions were partially destroyed, with the crystalline structure of Na-fiber transformed to cellulose II.

Key words: alkali/urea aqueous systems; swelling property; fiber morphology; Fourier-IR spectrum

0 引言

近年来,纤维素由于其具有可再生性、环境友好性和广泛存在性等优点,而日益受到人们的关注.为扩大纤维素的应用范围,通常采用化学改性的方法来改善其溶解性^[1].同时,有关纤维素溶剂的研究也处在不断发展中.溶解纤维素的传统方法有:铜氨法、酸溶剂法、黏胶法等.在生产过程中,这些溶剂体系会引发环境污染等问题,使得纤维素的应用受到限制^[2].在此背景下,一系列新型纤维素溶剂相继出现,如 NMMO 体系^[3]、氯化锂/二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)体系^[4]、离子液体^[5,6]、碱/水体系^[7],以及碱/尿素水体系.

其中,碱/尿素水体系由武汉大学张俐娜小组研发^[8].该研究发现,预冷至 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的 $7\text{ wt}\%$ NaOH/ $12\text{ wt}\%$ 尿素水溶液能迅速溶解纤维素,从而得到透明的纤维素溶液^[9].同时,通过对纤维素在 LiOH/尿素水体系中的溶解行为进行了更进一步的研究,发现在低温下 LiOH、尿素和水分子间可形成高度稳定的氢键网络,从而促进了纤维素的溶解^[10].通过对碱/尿素水体系溶解纤维素机理的研究,发现 KOH/尿素水体系也具有溶解纤维素的能力.

由于性质的差异,在利用不同种类碱/尿素水体系对纤维进行预处理时,其结果应该存在一定的差别.因此,为了研究不同碱/尿素水体系在对纤维进行预处理时的差异,并了解处理前后纤维形态和结构的变化状况,本实验分别研究了纤维在 NaOH、LiOH 和 KOH/尿素水体系中处理前后的差异,这将为利用碱/尿素水体系改性纤维起到一定的推动作用.

1 实验部分

1.1 实验材料

棉短绒纤维,纤维素含量大于 92% ,聚合度为 $1\ 620$,由昆山造纸厂提供;氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾,分析纯,由天津市致远化学药品试剂厂提供;尿素,分析纯,由天津市天力化学药品试剂厂提供.

1.2 实验仪器及设备

三口烧瓶;称量瓶;低温恒温水浴锅(型号:

DCW-2006);高速离心机(型号:800-1);分析天平(型号:PL202-S);光学显微镜(型号:DMB5-223IPL-5);纤维形态分析仪(型号:MorFi Compact);发射扫描电子显微镜(型号:S4800);傅里叶变换红外光谱仪(型号:VECTOR-22).

1.3 实验方法

在烧杯中依次加入一定质量的水、 0.175 mol 碱(氢氧化钠/氢氧化锂/氢氧化钾)和 12 g 尿素,搅拌至完全溶解,形成均匀的碱/尿素水体系,转移至三口烧瓶中(体系量为 100 g),并放入低温恒温水浴锅中预冷至设定温度($-2\text{ }^{\circ}\text{C}$);取 3.85 g (绝干)纤维,加入上述体系中,在 500 r/min 速度下搅拌 5 min 以进行处理,然后倒入滤袋($100\text{ }\mu\text{m}$)中,尽量挤压以除去纤维素溶液;用相同配比的碱/尿素水溶液将处理后的纤维洗涤 $1\sim 2$ 次,再用大量水洗涤纤维至滤水呈中性,备用.

1.4 处理前后纤维润胀性能的检测

测定保水值(WRV).取约 0.15 g (绝干)处理后的湿纤维,浸泡 10 min ,置于测定管内,在 $3\ 000\text{ r/min}$ 转速下离心 15 min 后,放入称量瓶中称其湿重,于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘 $4\sim 6\text{ h}$ 至恒重,在干燥器中冷却 15 min ,称重. WRV 的计算公式如式(1)所示:

$$WRV = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: m_1 为离心后湿纤维质量(g); m_0 为恒重后纤维质量(g).

1.5 处理前后纤维的形态分析

(1)光学显微镜分析:利用赫氏试剂对处理前后纤维分别进行染色,并制作纤维切片,放在光学多媒体显微镜下观察其纤维形态.

(2)纤维形态分析:分别取约 40 mg 处理前后的纤维样品,将其置于测量专用塑料烧杯中,加入一定量的去离子水后进行搅拌,直至形成 $1\ 000\text{ mL}$ 的均匀悬浮液,再通过 MORFI COMPACT 纤维质量分析仪进行纤维形态分析.

(3)SEM 分析:利用日本理学公司 S4800 型扫描电子显微镜观察处理前后纤维的表面形貌.加速电压为 15 kV .样品均烘干,观察前均在表面喷金.

1.6 聚合度的测定

按照 GB/T 5888-86 的方法测定纤维素的聚合度.

1.7 处理前后纤维的结构表征

采用傅里叶红外光谱进行分析. 在 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪上对纤维进行红外光谱扫描,采用 KBr 压片方式制备试样,扫描范围为4 000~400 cm⁻¹,仪器分辨率为 4 cm⁻¹,扫描 32 次.

2 结果与讨论

2.1 不同碱/尿素水体系对纤维润胀性能的影响

不同碱/尿素水体系对纤维润胀性能的影响结果见表 1 所示. 其中, #1 纤维为未处理原纤维; #2 纤维为经 NaOH/尿素水体系处理后纤维(记为 Na 纤维); #3 纤维为经 LiOH/尿素水体系处理后纤维(记为 Li 纤维); #4 纤维为经 KOH/尿素水体系处理后纤维(记为 K 纤维). 处理条件为:反应温度-2℃、体系量 100 g、体系碱摩尔量 0.175 mol.

表 1 不同碱/尿素水体系对纤维润胀性能的影响

纤维类型	保水值/%	打浆度/(°SR)	游离度/mL
#1	83.99	14	725
#2	142.43	10	820
#3	103.55	14	720
#4	100.75	13	745

纤维的润胀是指纤维细胞吸收水分发生体积膨大的现象^[11,12]. 纤维保水值可用来表征纤维的吸水润胀能力^[13]. 由表 1 可以看出,相比未处理纤维,经 3 种碱/尿素水体系处理后纤维的保水值均有所提高,说明 3 种碱/尿素水体系均可提高纤维的润胀性能.

其中,Na 纤维的保水值最大,达 142.43%,与未处理纤维相比,其保水值提高了 69.58%. 这可能是因为在此实验条件下,NaOH 能够较好地与纤维素反应生成碱纤维素,并与体系中的尿素通过氢键驱动自组装形成管状型包合物,由此以溶解纤维,破坏纤维素分子间和分子内氢键,从而有效地破坏了纤维素结晶区,较好地增加了纤维润胀能力^[14];而 LiOH 由于其自身特点(如中强碱,溶解度小),仅能破坏纤维素分子间氢键;KOH 碱性比 NaOH 强,但 K⁺半径大于 Na⁺,故不易与纤维素反应.

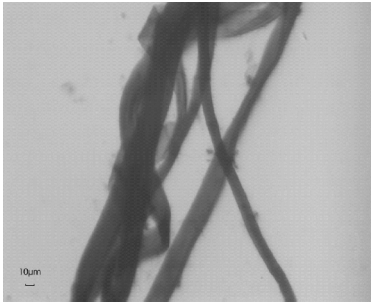
同时还可以看出,相比于未处理纤维,Li 纤维和 K 纤维的打浆度及游离度基本不变,即纤维的滤水性没有变化;而 Na 纤维的打浆度及游离度分别有所下降和上升,即该纤维滤水性有一定程度地增加. 这是因为经 NaOH/尿素水体系处理后,纤维的保水值增大,纤维吸水润胀后其表面水膜层相应较厚,同时纤维中细小纤维含量减小(由表 2 可

知),导致水分更易从纤维中脱除,从而改善了纤维的滤水性.

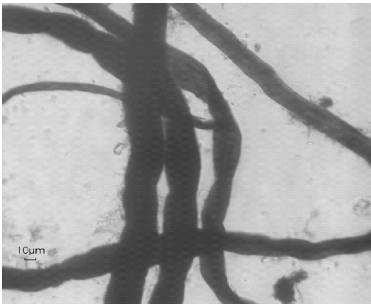
2.2 处理前后纤维的形态分析

2.2.1 光学显微镜分析

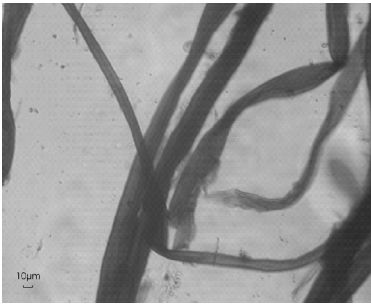
图 1 为在多媒体光学显微镜下观察到的各纤维形态,观察倍数为 400 倍.



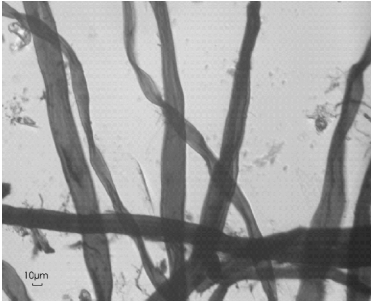
(a)原纤维



(b)Na 纤维



(c)Li 纤维



(d)K 纤维

图 1 不同碱/尿素水体系处理前后的纤维形态

从图 1 可以看出,相比于未处理纤维,Li 纤维和 K 纤维均有轻微润胀,但纤维表面形态基本没有变化;而 Na 纤维表面明显变得毛糙,纤维明显

润胀. 这说明在一定条件下, 利用 NaOH/尿素水体系处理纤维, 能使纤维表面发生一定程度的溶解, 使表面粗糙度增加, 提高纤维的润胀性能; 而利用 LiOH 和 KOH/尿素水体系处理纤维时效果不太明显, 即这两种碱/尿素水体系溶解纤维素的能力相对较小.

2.2.2 纤维形态分析

利用 MORFI COMPACT 纤维质量分析仪对处理前后纤维的各项形态参数的变化情况进行了分析, 其结果如表 2 所示.

表 2 各类纤维的形态参数

纤维类型	平均长度 /mm	平均宽度 / μ m	扭结指数 /%	卷曲指数 /%	细小组分 /%
#1	1.69	18.0	48.9	19.1	18.5
#2	1.48	26.7	68.4	25.9	10.6
#3	1.67	21.4	62.9	21.6	13.5
#4	1.62	21.2	67.9	18.8	16.3

注: 表中所示长度为重均长度

由表 2 可知, 经 3 种碱/尿素水体系处理后, 纤维的各项形态参数均产生一定的差异. 其中, NaOH/尿素水体系对纤维的形态影响最大.

与原纤维相比, Na 纤维的平均长度明显减小, 这是由于纤维在处理过程中, 受到体系的溶解作用, 两端因其帚化程度高而易被逐渐溶解; 同时, 纤维中还可能存在局部的破损、断裂等结构, 易受到体系中溶剂分子的进攻, 产生“切断”效果, 从而导致纤维长度减小; 其平均宽度有所增大, 是因为该体系能破坏纤维内的氢键缔合, 导致纤维结构变得蓬松, 从而使其宽度增加.

而 Li 纤维和 K 纤维的各项形态指标基本一致: 其平均长度略有减小, 平均宽度略有增大. 说明在相同条件下, 这两种体系对纤维的作用效果类似, 且由表 2 可知, 其处理效果均弱于 NaOH/尿素水体系.

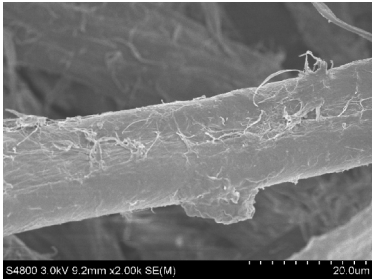
从表 2 还可看出, 经不同碱/尿素水体系处理后纤维的扭结和卷曲指数都有较大增加, 这是因为在此实验条件下, 碱/尿素水体系对纤维具有一定的溶解作用, 导致部分纤维壁受损, 从而使其扭曲指数增加. 同时, 处理后纤维中的细小纤维比例也有所降低, 这是由于体系对细小纤维的溶解作用所导致.

2.2.3 SEM 分析

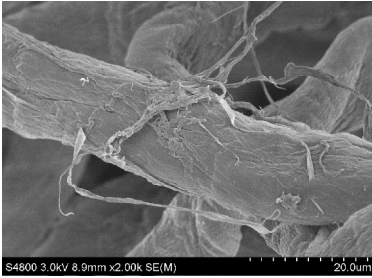
图 2 为各纤维的 SEM 表面形貌图. 从图 2 可以看出, 经过 3 种碱/尿素水体系处理后, 各纤维表面形貌发生不同变化. 与未处理原纤维的扁平状态相比, Na 纤维呈柱状, 纤维结构明显蓬松, 同时,

Na 纤维表面被一定程度地破坏, 出现缝隙、沟壑, 表面粗糙度增加; 而 Li 纤维与 K 纤维结构仍较为扁平, 纤维表面无明显变化. 并且, 3 种处理后纤维均呈现出不同程度的扭曲状态.

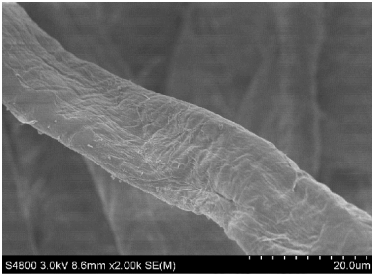
这些结果均与上述光学显微镜观察和纤维分析结果相近, 综合说明在此相同条件下, NaOH/尿素水体系具有比 LiOH/尿素水体系和 KOH/尿素水体系更强的溶解纤维的能力.



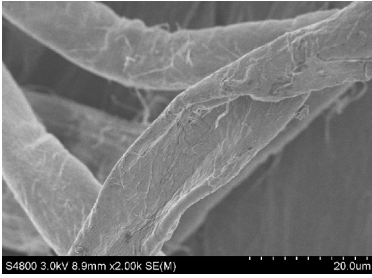
(a) 原纤维



(b) Na 纤维



(c) Li 纤维



(d) K 纤维

图 2 不同碱/尿素水体系处理前后纤维的 SEM 图

2.3 处理前后纤维聚合度的变化

利用铜乙二胺法测定原纤维和利用 3 种碱/尿

素水体系处理后各纤维的聚合度的变化情况,其结果如图 3 所示。

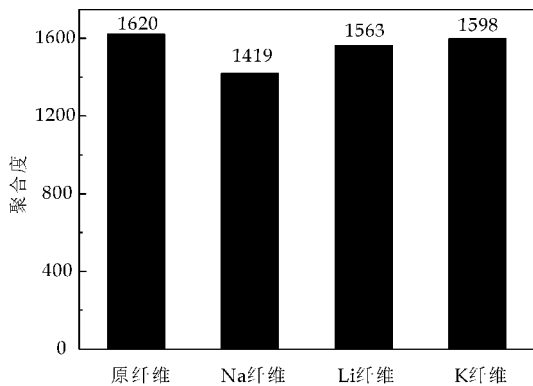


图 3 不同碱/尿素水体系处理前后纤维的聚合度变化

由图 3 可知,经 3 种碱/尿素水体系处理后,各纤维的聚合度都有不同程度地降低,即纤维在溶解过程中均发生一定程度的降解。其中,Na 纤维的聚合度下降最为明显,较原纤维下降约 12.41%;而 Li 纤维和 K 纤维的聚合度降低程度较小,分别降低了 3.52% 和 1.36%。这是因为纤维受到体系的溶解作用,纤维大分子内氢键被大量破坏,致使部分纤维大分子链断裂,导致其聚合度下降。同时,也说明在此实验条件下,3 种碱/尿素水体系溶解纤维的能力由强到弱分别为:NaOH/尿素水体系>LiOH/尿素水体系>KOH/尿素水体系。

2.4 处理前后纤维的结构表征

图 4 是未处理纤维以及分别经 NaOH、LiOH、KOH/尿素水体系处理后各纤维的傅里叶红外光谱谱图。

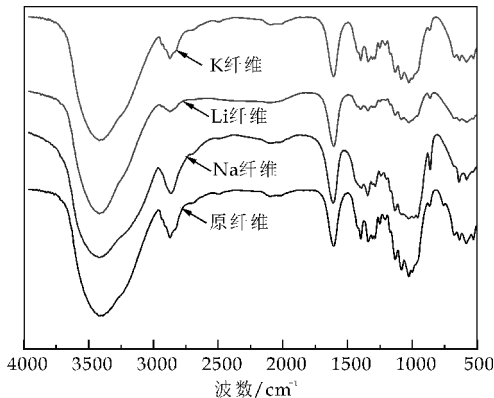


图 4 不同碱/尿素水体系处理前后纤维的红外光谱

从图 4 可以看出,经 3 种碱/尿素水体系处理后,纤维前后的傅里叶变换红外光谱谱图大致相同,没有新的吸收峰出现,证明在利用碱/尿素水体系处理纤维的过程中,纤维素分子没有产生新的官

能团,其结构也没有发生明显变化。

从图 4 还发现,处理前后各吸收峰的强度和波数略有不同。其中,3 300~3 500 cm^{-1} 处宽而强的吸收峰为纤维素分子中 O—H 键伸缩振动吸收峰^[15]。与未处理原纤维相比,处理后纤维在该处的峰型均宽而强,且峰值均向高波数移动,即发生“蓝移”现象^[16]。这说明碱/尿素水体系能破坏纤维素部分结晶区,使氢键作用受到一定程度地减弱。

同时发现,相比于其它 3 种纤维,Na 纤维在 1 112 cm^{-1} 处的吸收峰几乎消失。已有研究报道纤维素 I 在 1 112 cm^{-1} 处有一较强的峰,而纤维素 II 在此处则近于消失。Higgins 等^[17]认为这是因为六元环骨架上 C—O 伸缩振动的不同所造成,而在纤维素 II 中强度明显减弱与氢键的变化有关。这说明经 NaOH/尿素水体系处理后,纤维素的结晶结构可能由纤维素 I 向纤维素 II 发生转变。

3 结论

(1)在相同摩尔比下,经 3 种碱/尿素水体系处理后,纤维的润胀性能均有所提高;表面形貌及纤维形态均发生变化,长度、宽度、扭结和卷曲指数增加,而细小纤维含量减小;聚合度均有不同程度地降低。其中,Na 纤维的性能、形态及聚合度变化最大。

(2)3 种碱/尿素水体系溶解纤维能力的主次顺序为:NaOH/尿素水体系>LiOH/尿素水体系>KOH/尿素水体系。

(3)经 3 种碱/尿素水体系处理后,纤维的分子结构均未发生明显变化,但其结晶区被部分破坏。其中,Na 纤维可能向纤维素 II 转变。

参考文献

[1] 何爱见,宋君龙. 纤维素在氢氧化钠/尿素中的溶解[J]. 江苏造纸,2012(2):29-32.
[2] 王海云,朱永年,储富祥. 溶解纤维素的溶剂体系研究进展[J]. 生物质化学工程,2006,40(3):54-58.
[3] Johnson D L. Compounds dissolved in cyclic amine oxides [P]. US:3447939,1969-06-03.
[4] Terbojevich M, Coseni A, Conio G, et al. Mesophase formation and chain rigidity in cellulose and derivatives. 3. aggregation of cellulose in N, N-dimethylacetamide-lithium chloride[J]. Macromolecules, 1985, 18(4): 640-646.
[5] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(18): 4 974-4 975.

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0006-05

超声波预处理对纤维素选择性酸水解的影响

张美云, 刘 强, 吴修莉, 李金宝, 罗晶晶

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以阔叶木溶解浆为原料,研究了超声波预处理对纤维素选择性酸水解的影响.研究发现:在最佳超声波预处理条件下(功率为 300 W、时间为 20 min),酸水解得到的水解纤维素的结晶度为 78.92%、保水值为 179.4%、聚合度为 99、比表面积为 1.971 7 m²/g;XRD 和 FT-IR 检测分析表明,超声波预处理没有改变水解纤维素的晶型结构和化学结构,仍保持天然纤维素的纤维素 I 晶型结构;超声波预处理可提高纤维素酸水解的选择性,从而得到高结晶度的水解纤维素.

关键词:超声波预处理; 酸水解; 结晶度; 水解纤维素

中图分类号:TQ353.6 **文献标志码:**A

Effect of ultrasonic pretreatment on acid hydrolysis selectivity of cellulose

ZHANG Mei-yun, LIU Qiang, WU Xiu-li, LI Jin-bao, LUO Jing-jing

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

Abstract:In the present work,the ultrasonic pretreatment was applied to enhance the selectivity of hydrolyzing cellulose for the preparation of microcrystalline cellulose (MCC) using hardwood dissolving pulp. It was found that the crystallinity of hydrocellulose was 78.92%, water retention value was 179.4%,degree of polymerization was 99,and the specific surface area was 1.971 7 m²/g under the optimal condition of ultrasonic pretreatment process (the power was 300 W,processing time was 20 min). XRD and FT-IR results indicated that ultrasonic treatment did not change the crystalline structure and chemical structure of hydrocellulose,which still remained cellulose I structure of native cellulose. The ultrasonic pretreatment could promote the selectivity of cellulose acid hydrolysis and improve the crystallinity of hydrocellulose.

Key words:ultrasonic pretreatment; acid hydrolysis; crystallinity; hydrocellulose

* 收稿日期:2016-04-18
基金项目:教育部高等学校博士学科点基金项目(优先发展领域 20126125130001); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(20150708145); 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

纤维素是地球上含量最丰富的可再生天然高分子聚合物,广泛存在于木材、竹材、棉麻类等植物中,据估算纤维素的年产量可达到 7.5×10^{10} 吨^[1]. 因此,充分利用纤维素资源是解决能源危机和环境污染等问题的有效途径^[2,3]. 纤维素聚集态结构是由结晶区和无定形区交错结合而成,从结晶区到无定形区是逐步过渡的,无明显界限. 结晶区分子排列比较整齐、规则,呈现清晰的 X-射线图;无定形区分子链取向差、排列无序、结构疏松. 因此,反应试剂在两区域的可及度不同^[4].

微晶纤维素(Microcrystalline Cellulose,简称 MCC)是纤维素经酸水解以及后续处理得到的极细的、无味白色的结晶粉末,具有极限聚合度. 由于其具有较高的结晶度和比表面积、良好的流动性、生物相容性及可生物降解性等优点,而被广泛应用于生物医药材料、轻化工、食品工业等领域^[5].

在纤维素选择性酸水解制备 MCC 过程中,如果不加以控制,在无定形区被降解的同时,结晶区也会受到破坏,影响最终的产品质量^[6]. 因此,在纤维素酸水解过程中,如何选择性降解无定形区而保留结晶区是制备高性能 MCC 产品面临的困难之一. 目前, MCC 制备方法主要有溶剂/金属离子反应体系^[7-9]、超声波法^[10,11]和其它方法^[12]. 其中,超声波声空化作用产生的冲击波和微射流可侵蚀纤维表面,从而增加纤维与酸水解液的接触面积,加快了反应速率^[13-15].

本课题组在前期研究中发现,超声波协同处理可提高纤维素酸水解的选择性^[16]. 因此,本文在前期研究基础上,进一步研究了超声波预处理对纤维素选择性酸水解的影响. 采用扫描电镜(SEM)、X-射线谱图(XRD)、比表面积(BET)、化学结构(FT-IR)等对超声波预处理水解纤维素进行了表征,以确定最佳超声波预处理纤维素酸水解工艺.

1 实验部分

1.1 原料、药剂及设备

(1)实验原料

桉木硫酸盐溶解浆,购自山东巴普贝博浆纸有限公司,其各项质量指标如表 1 所示.

表 1 溶解浆原料质量指标

α -纤维素 含量/%	聚合度	结晶度 /%	白度 /%ISO	灰分 /%
92.66	661	58.92	86.3	0.08

(2)实验药品

37%浓盐酸;三氯化铁(分析纯,天津福晨化学试剂厂);铜乙二胺溶液(分析纯,中国制浆造纸研究院).

(3)实验仪器

超声波细胞粉碎机,BILON-1200Y 型,西安比朗生物科技有限公司;电动搅拌机,JB200-D 型,上海标本模型厂;恒温水浴锅,W201CS 型,北京科伟永兴有限公司.

1.2 实验方法和检测方法

(1)超声波预处理

当超声波预处理功率为 300 W 时,预处理时间分别为 0 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min;当超声波预处理时间为 20 min 时,预处理功率分别 0 W、100 W、200 W、300 W、400 W、500 W、600 W. 超声波预处理浓度均为 1 wt%. 纤维素原料经超声波预处理后离心脱水,并置于聚乙烯袋中平衡水分. 另称取一份纤维素原料,疏解后直接离心脱水,作为空白样.

(2)纤维素酸水解

准确称取 10 g 浆料(绝干质量)于三口烧瓶中,按照固液比 1 : 15,将 2.5 mol/L 盐酸、0.3 mol/L FeCl_3 溶液和去离子水依次加入 250 mL 碘量瓶中,于 80 °C 恒温水浴锅中加热水解 70 min,待温度达到反应温度,迅速将碘量瓶中的水解液倒入三口烧瓶与纤维素原料混合进行酸水解反应,同时用搅拌器搅拌,搅拌速度为 120 r/min. 反应结束后,立即浸于冰水浴终止反应,用蒸馏水洗涤至中性.

(3)检测与表征

得率按下式计算: $Y = M_1 / M_0 \times 100\%$,式中:Y 为得率(%); M_0 为纤维原料绝干质量(g); M_1 为水解纤维素绝干质量(g).

粒度测定采用 BT-9300H 型激光粒度仪进行测试;采用 Bruker V70 傅里叶变换红外光谱分析仪对水解纤维素进行红外光谱测定,测量范围为 $500 \sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$;水解纤维素的微观形貌采用日本 HITACHI S4800 型扫描电镜观察,水解纤维素冷冻干燥后取少量喷金处理,加速电压为 3 kV;参照 GB/T1548-2004 测定纤维素的聚合度;参照 GB/T29286-2012 测定纤维素纤维的保水值;水解纤维素的结晶度测定采用日本理学 D/max2200PC 型自动 X-射线衍射仪进行,铜靶 $\text{K}\alpha$ 射线,X-射线波长 $\lambda = 0.151\,8\text{ nm}$,Ni 滤波;采用 3H-2000BET-M 型 BET 比表面积测定仪测定水解纤维素的比

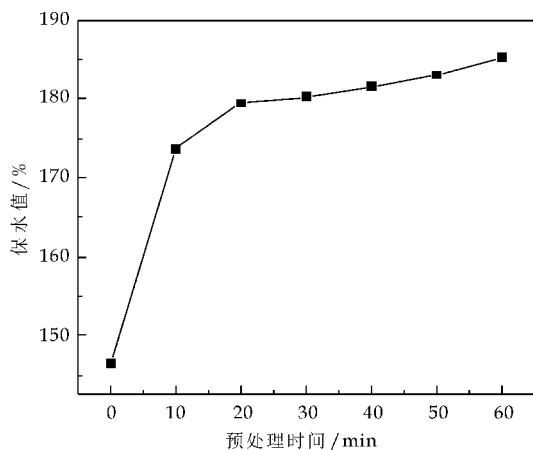
表面积.

2 结果与讨论

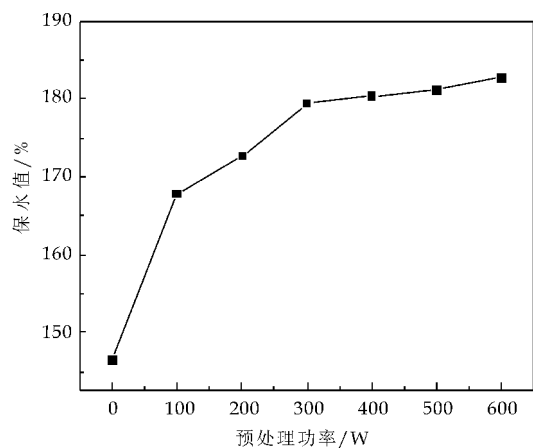
2.1 超声波预处理纤维素选择性酸水解工艺研究

图 1(a)、(b)为超声波预处理时间和功率对纤维原料保水值的影响. 由图 1(a)可以看出, 在超声波预处理功率 300 W 条件下, 随着超声波预处理时间的增加, 纤维原料的保水值先增加然后趋于稳定. 当超声波预处理 20 min 时, 纤维原料的保水值达 179.4%, 比未处理纤维提高了 32.9%; 当预处理时间为 50 min 时, 保水值达到最大值 183.1%, 与预处理 20 min 时纤维原料的保水值相差不明显.

从图 1(b)可以看出, 当超声波预处理 20 min 时, 纤维原料的保水值随着超声波预处理功率的增加而增加. 预处理功率达到 300 W 时, 纤维原料的保水值逐渐趋于稳定; 600 W 时保水值达到最大值 182.7%, 比未处理纤维提高了 36.2%.



(a) 预处理时间



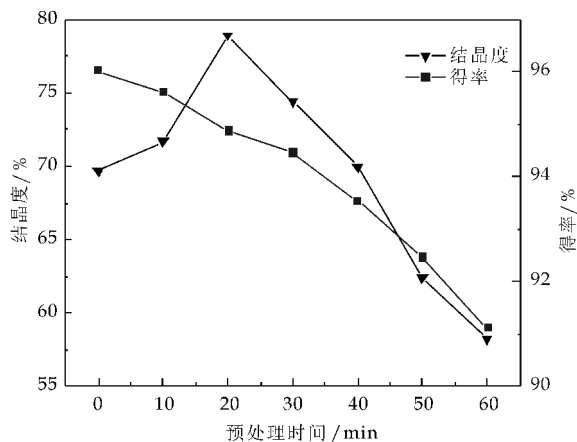
(b) 预处理功率

图 1 预处理时间和功率对纤维原料保水值的影响

图 2(a)、(b)为超声波预处理时间和功率对水解纤维素结晶度和得率的影响. 从图 2(a)可以看出, 当超声波预处理功率为 300 W 时, 水解纤维素的结晶度随着超声波预处理时间的增加呈现先增加后降低的趋势, 而得率逐渐降低. 当超声波预处理时间为 20 min 时, 水解纤维素的结晶度达到最大值 78.92%, 比未处理水解纤维素提高了 9.23%; 当超声波预处理时间为 60 min 时, 水解纤维素的结晶度为 58.24%, 比未处理水解纤维素降低了 11.45%.

从图 2(b)可以看出, 当超声波预处理 20 min 时, 水解纤维素的结晶度随着预处理功率的增加也呈现先增加后降低的趋势, 而得率则逐渐降低. 当超声波预处理功率为 300 W 时, 水解纤维素的结晶度达到最大值 78.92%, 比未处理水解纤维素提高了 9.23%; 当超声波预处理功率为 600 W 时, 水解纤维素的结晶度为 64.44%, 比未处理水解纤维素降低了 5.25%.

由图 1~2 可以得出, 超声波预处理时间对纤维素酸水解性能的影响强于预处理功率. 最佳处理条件为: 超声波预处理功率 300 W、时间 20 min. 超声波预处理可使纤维细胞壁结构和形态结构发生变化, 处理后的纤维原料变得柔软可塑, 保水值增大, 有利于提高试剂对纤维的可及度. 在纤维素的酸水解过程中, 溶液中的氢离子作用于纤维素中可及度较大的无定形区和有缺陷的结晶区表面, 使纤维发生润胀和降解, 因而水解纤维素的结晶度升高; 而随着反应的进行, 水解液也会对结晶区有一定程度的降解, 因此水解纤维素的结晶度呈现先增加后降低的趋势.



(a) 预处理时间

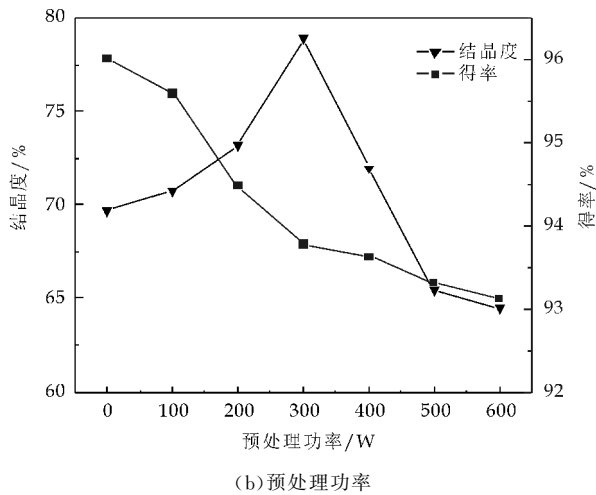
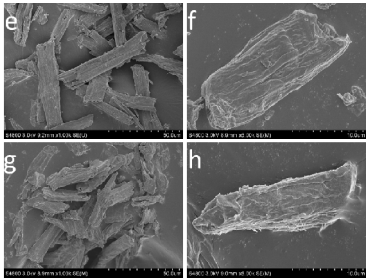
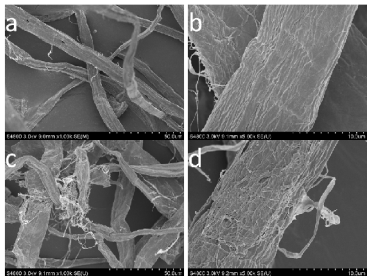


图 2 预处理时间和功率对水解纤维素结晶度和得率的影响

2.2 超声波预处理对水解纤维素微观结构的影响

图 3 为纤维原料、经超声波预处理后纤维、不同处理条件下水解纤维素的 SEM 图片. 从图 3 (a)、(b)可以看出,预处理前纤维较为完整,纤维挺硬排列规则且紧密,表面存在少量的微细纤维,基本无分丝帚化和破损迹象,平均长度分布在 610~620 μm 之间;而预处理后纤维发生明显的细纤维化现象,表面产生剥离、起毛、分丝帚化和撕裂现象(如图 3(d)所示),分离出大量细小纤维,纤维长度基本没有发生变化(如图 3(c)所示). 由此可以得出结论:超声波预处理后纤维发生了明显的细纤维化作用,有利于提高试剂的可及度,从而加快纤维素酸水解的反应速率^[11].

图 3(e)、(f)为经金属离子辅助催化选择性酸水解后得到的水解纤维素的 SEM 图,其纤维发生横向断裂,水解纤维素呈棒状结构,纤维表面也产生轻微的剥离和撕裂现象,表面不光滑,有毛刺现象,纤维长度降低,但多数纤维仍保持原有的纤维形态;图 3(g)、(h)为最优超声波预处理条件下水解得到的水解纤维素的 SEM 图,水解纤维素较多地断裂为短棒状的晶粒,表面较光滑,暴露出更多的断裂面,比表面积增加,相比于未处理水解纤维素,长度降低很多.



(a)、(b)原料 (c)、(d)预处理后原料 (e)、(f)未预处理水解纤维素 (g)、(h)预处理后水解纤维素

图 3 原料、预处理后原料、未预处理水解纤维素、预处理后水解纤维素的 SEM 图

2.3 聚合度、比表面积和粒径分布

超声波最优预处理条件下水解得到的水解纤维素粒径分布如图 4 所示. 由图 4 可知,超声波预处理水解纤维素的平均粒径为 37 μm ,比未处理水解纤维素降低了 12 μm ,且粒径分布更加集中;聚合度为 99,比未处理水解纤维素降低了 13;比表面积为 1.971 7 m^2/g ,比未处理水解纤维素的比表面积增加了 0.314 3 m^2/g . 由此可认为,超声波预处理后纤维素酸水解的程度更剧烈.

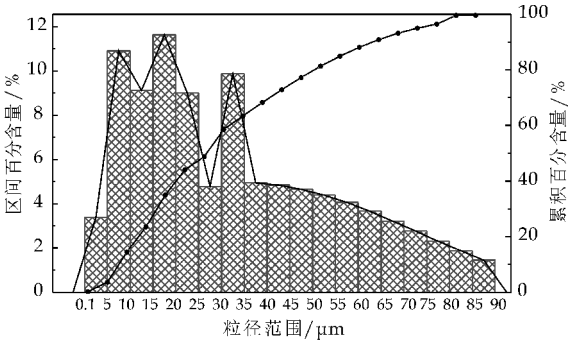


图 4 最佳预处理工艺下水解纤维素的粒径分布图

2.4 晶型结构

图 5 为未处理和超声波预处理水解纤维素的 X 射线谱图. 由图 5 可以看出,水解纤维素保持一致的衍射特征峰,衍射角 2θ 在 15.34°、16.87°、23.08°、34.92°附近出现的衍射峰分别对应纤维素的 101、10 $\bar{1}$ 、002、040 晶面,即水解纤维素的晶型结构未发生改变,仍为纤维素 I 单斜晶结构. 由此可认为,超声波预处理并未改变水解纤维素的结晶结构. 预处理水解得到的水解纤维素在 101、10 $\bar{1}$ 和 002 晶面处的衍射峰比纤维原料衍射峰强度要大,出峰更尖锐,其结晶度也更高. 由此可以得出结论,超声波预处理可提高纤维素酸水解的选择性.

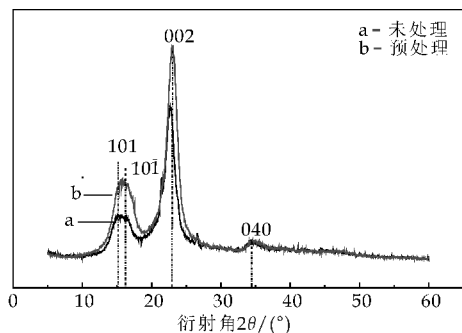


图 5 水解纤维素的 XRD 衍射图

2.5 化学结构

纤维素酸水解前后的红外吸收光谱如图 6 所示.从图 6 可以看出,水解前后纤维素的红外吸收光谱的特征峰形状基本不变,只有吸收峰强度发生变化,这表明纤维素酸水解前后化学结构没有发生改变. $3\,315\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为羟基的伸缩振动; $2\,901\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,368\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动; $1\,163\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 β -(1,4)-糖苷键上 C—O、C—O—C 的伸缩振动,这些特征吸收峰的存在表明水解纤维素仍具有糖环结构.在盐酸和 Fe^{3+} 离子催化选择性酸水解作用下,纤维素无定形区和部分结晶区被氢离子攻击,氢键断裂后暴露出更多的羟基,因此,水解纤维素在 $3\,315\text{ cm}^{-1}$ 处羟基吸收峰的强度变大.

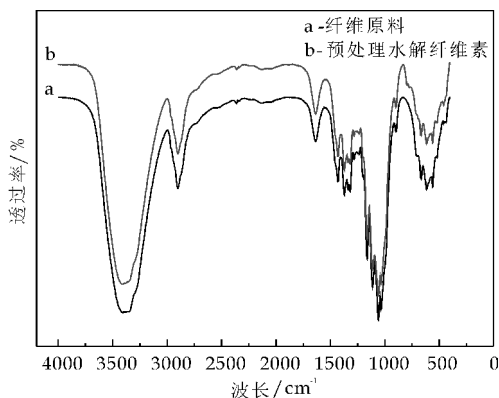


图 6 超声波处理前后水解纤维素的 FT-IR 谱图

3 结论

(1)超声波预处理可以有效地提高纤维素酸水解的选择性,有选择性地降解无定形区、保留结晶区,从而制得高结晶度的水解纤维素.

(2)超声波预处理最佳条件为:处理功率 300 W、时间 20 min.在此条件下,纤维原料表面纤维细化,保水值为 179.4%;在 2.5 mol/L 盐酸、0.3 mol/L FeCl_3 、80 °C 下水解 70 min,水解纤维素的

得率保持在 93% 以上,平均粒径为 $37\text{ }\mu\text{m}$,聚合度为 99,比表面积为 $1.9717\text{ m}^2/\text{g}$.

(3)XRD 和 FT-IR 检测分析表明,超声波处理没有改变水解纤维素的晶型结构和化学结构,仍然保持天然纤维素 I 晶型结构,但超声波处理后水解纤维素的结晶度明显升高,由 69.69% 提高到了 78.92%.

参考文献

- [1] S Beck, J Bouchard, R Berry. A new method to control iridescence colour in solid films of nanocrystalline cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(1): 167-172.
- [2] Klemm D., Heublein B., Fink H., et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44 (22): 3 358-3 393.
- [3] Wang L. S., Zhang Y. Z., Gao P. J., et al. Changes in the structural properties and rate of hydrolysis of cotton fibers during extended enzymatic hydrolysis [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 93(3): 443-456.
- [4] Jeoh T., Ishizawa C. I., Davis M. F., et al. Cellulase digestibility of pretreated biomass is limited by cellulose accessibility [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 98 (1): 112-122.
- [5] Nada A. M. A., El Kady M. Y., El Sayed E. S. A., et al. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC) [J]. *BioResources*, 2009, 4(4): 1 359-1 371.
- [6] Mohamad H. M. K., Eichhorn S. J., Hassan A., et al. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 93(2): 628-634.
- [7] Ma Y. H., Ji W. Q., Zhu X., et al. Effect of extremely low AlCl_3 on hydrolysis of cellulose in high temperature liquid water [J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, 39: 106-111.
- [8] Tao F. R., Song H. L., Chou L. J., et al. Hydrolysis of cellulose by using catalytic amounts of FeCl_2 in ionic liquids [J]. *Chem Sus Chem*, 2010, 3(11): 1 298-1 303.
- [9] Li Jinbao, Zhang Xiangrong, Zhang Meiyun, et al. Optimization of selective acid hydrolysis of cellulose for microcrystalline cellulose preparation by FeCl_3 catalytic using response surface methodology [J]. *BioResources*, 2014, 9 (1): 1 334-1 345.
- [10] Tang Y. J., Yang S. J., Zhang N., et al. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose via low-intensity ultrasonic-assisted sulfuric acid hydrolysis [J]. *Cellulose*, 2014, 21(1): 335-346.

(下转第 15 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0011-05

响应面法优化纳米纤维纸基材料热压工艺的研究

修慧娟^{1,2}, 李金宝¹, 杨国鑫¹, 强丹丹¹

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 齐鲁工业大学 制浆造纸科学与技术教育部重点实验室, 山东 济南 250353)

摘 要:采用响应面法中的 Box-Behnken 中心组合设计(BBD),研究了微纤化纤维素纳米纸基材料生产中热压工序的最佳工艺条件,并考察了热压温度、热压压力和热压次数 3 个因素对纸基材料抗张强度的影响,建立了相关的数学回归模型. 实验结果表明:各因素对纸基材料抗张强度的影响显著性顺序为热压温度>热压压力>热压次数;优化后的工艺条件为:热压温度 145 ℃,热压压力 0.45 MPa,热压次数 5 次,纳米纸基材料的抗张指数为 86.29 N·m/g,与模型的预测值基本相符.

关键词:纳米纤维纸基材料;微纤化纤维素;热压;响应面法;强度性能

中图分类号:TS75 **文献标志码:**A

Study on hot pressing process of nanofiber paper-based materials based on response surface methodology

XIU Hui-juan^{1,2}, LI Jin-bao¹, YANG Guo-xin¹, QIANG Dan-dan¹

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education of China, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

Abstract: The hot pressing process conditions of nanofiber paper-based materials by microfibri-
brillated cellulose based on response surface methodology (RSM) was investigated. The tech-
nological parameters such as hot pressing temperature, pressure and number of times were
optimized and the related model was established. The results showed that parameters influ-
ence on the tensile index of paper-based materials from significant order to hot pressing tem-
perature>pressure>number of times; The optimum hot pressing conditions for nanofiber
paper-based materials were as follows: the hot pressing temperature, pressure and number of
times were 145 ℃, 0.45 MPa and 5 times respectively. The tensile index of paper-based ma-
terials under optimized condition was 86.29 N·m/g, which was well agreed with the predic-

* 收稿日期:2016-03-28

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1105); 齐鲁工业大学制浆造纸科学与技术教育部重点实验室项目(08031352); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-14)

作者简介:修慧娟(1977—),女,山东海阳人,讲师,博士,研究方向:生物质复合材料

ted value.

Key words: nanofiber paper-based materail; microfibrillated cellulose; hot pressing; response surface methodology; tensile strength

0 引言

微纤化纤维素是一种具有纳米尺度的新型纤维素纤维,具有强度高、刚度大、重量轻、可生物降解和可再生等特点,在先进复合材料中的应用前景极为广阔^[1-6].但是经过湿法成形所获得的微纤化纤维素纳米纸基材料结构疏松,物理强度较低.需经过一定的热压处理,使纸页紧度上升,结构致密,并使得部分微细纤维软化甚至熔化将纤维黏接到一起形成稳固的黏结结构,从而赋予微纤化纤维素纳米纸基材料更优良的强度性能^[7-9].因此,热压是微纤化纤维素纸基材料生产至关重要的工序.

响应面分析法是一种对多因素实验进行优化设计的实验设计及数据处理方法^[10-12].可以在整个考察区域内对各因素进行优化组合,将复杂未知的函数关系在小区域内用简单的一次或二次多项式模型来拟合各因素与响应值之间的关系,通过回归方程和方差分析以寻求最优工艺条件,得到最优的响应值.

本实验是在前期的研究基础上,采用响应面法分析热压温度、热压次数、热压压力等对纳米纤维素纸基材料强度性能的影响,确定热压的最优工艺参数,建立相应的数学模型,为微纤化纤维素纳米纸基材料的生产提供一定的理论指导.

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

MFC,购自日本大赛璐株式会社,产品型号 Celish KY-100G;日本 KRK 公司 DCS-041PT 型 PFI 磨浆机;上海新阿波隆数控设备公司 DP-2003 型热压机;瑞典 L&W 公司 062/969921 抗张强度测试仪.

1.2 实验方法

1.2.1 纳米纤维纸基材料的制备

实验制备纳米纤维纸基材料的定量为 30 g/m².取适量 PFI 磨解(20 000 r)处理后的微纤化纤维素,稀释至质量百分比浓度为 1%,并经标准浆样疏解器充分分散,采用图 1 所示装置抽滤成形,所用网布为 200 目不锈钢网.湿样在适当温度下烘干,经热压机在不同条件下热压后测定物理性能.

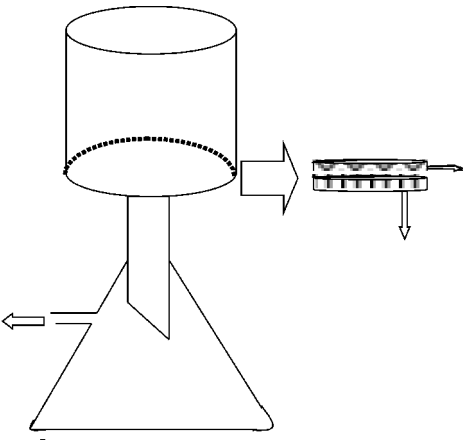


图 1 纳米纤维纸基材料成形装置示意图

1.2.2 响应面法优化实验设计

根据前期单因素实验结果,采用响应面设计中的中心组合 BBD 设计(Box-Behnken)进行实验设计与数据处理.选取热压温度、热压时间和热压压力 3 个因子为自变量,分别以 X_1 、 X_2 、 X_3 表示,其中热压时间以恒定辊速下的热压次数来表示.纳米纤维纸基材料的抗张指数作为响应值 Y .实验因素和水平编码如表 1 所示.

表 1 响应面因素编码及水平表

自变量因素	编码及水平		
	-1	0	1
热压温度 X_1 /℃	120	150	180
热压次数 X_2 /次	3	5	8
热压压力 X_3 /MPa	0.3	0.5	0.7

1.2.3 物理性能检测

热压后纸基材料的抗张指数采用 L&W 公司 062/969921 抗张强度测试仪按照国家标准 GB/T12914-2008 进行测定^[13].

2 结果与讨论

2.1 回归模型方差分析

表 2 列出了热压实验方案和结果,采用 Design Expert 8.0 对实验数据进行多元回归拟合,建立纸基材料抗张指数 Y 对自变量 X_1 、 X_2 、 X_3 的多元二次回归方程:

$$Y = -563.23 + 6.20x_1 + 288.05x_2 + 7.82x_3 - 2.74x_1x_2 + 0.03x_1x_3 + 0.18x_2x_3 - 0.84x_1^2 - 332.42x_2^2 - 0.03x_3^2$$

序号	自变量			试验值
	X_1	X_2	X_3	Y
1	150	5	0.5	86.82
2	180	5	0.3	48.82
3	120	2	0.5	61.92
4	180	2	0.5	40.60
5	180	5	0.7	31.51
6	150	5	0.5	87.44
7	120	5	0.3	65.97
8	150	8	0.3	73.16
9	120	5	0.7	44.45
10	150	2	0.3	63.12
11	150	5	0.5	85.98
12	180	8	0.5	50.34
13	150	8	0.7	63.88
14	15	5	0.5	87.99
15	120	8	0.5	60.86
16	150	2	0.7	60.30
17	150	5	0.5	81.45

由表 3 方差分析可知,二次模型 $F_{\text{回归}} = 31.02, P < 0.000\ 1$,说明此二次多项式回归模型高度显著;对二次多项式进行失拟性分析, $P_{\text{失拟}} = 0.088\ 4 > 0.05$,表明模型失拟不显著,可以用此模型对纳米纤维素纸的热压工艺进行优化.该二次模型的确定系数 R^2 值为 0.975 5,校正后 R^2 值为 0.944 1,说明模型的拟合程度较好,可以用此模型对纳米纤维素纸热压工艺参数进行分析和预测.

由二次多项式回归方程的显著性检验可以看出:一次项中热压温度、热压压力对响应值有极显著影响($P < 0.05$),热压次数对响应值影响较为显著($P < 0.1$);二次项中热压温度、热压压力、热压次数对响应值有极显著影响($P < 0.05$).综合考虑三个自变量对响应值的影响,得出其对纳米纤维素纸抗张指数的影响顺序依次为:热压温度、热压压力、热压次数.剔除二次多项式中影响不显著的因素,得到优化后的二次多项式回归方程为:

$$Y = -563.23 + 6.20X_1 + 288.05X_2 + 7.82X_3 - 0.84X_1^2 - 332.42X_2^2 - 0.03X_3^2$$

表 3 回归模型方差分析及其系数显著性检验					
方差来源	平方和	自由度	方差	F 值	P 值
模型	4 838.83	9	536.54	31.02	<0.000 1
X_1	479.42	1	479.42	27.71	0.001 2
X_2	62.83	1	62.83	3.63	0.098 4
X_3	322.71	1	322.71	18.66	0.003 5
X_1X_2	29.16	1	29.16	1.69	0.235 3
X_1X_3	4.43	1	4.43	0.26	0.628 3
X_2X_3	10.82	1	10.82	0.63	0.454 9
X_1^2	2 621.43	1	2 621.4	152.5	<0.000 1
X_2^2	240.28	1	240.28	13.89	0.007 4
X_3^2	744.44	1	744.44	43.04	0.000 3
残差	121.09	7	17.30		
失拟误差	93.70	3	31.23	4.56	0.088 4
误差	27.39	4	6.85		
总和	4 949.92	16			

注:一般 $P > 0.1$ 被认为结果差异不显著; $P \leq 0.05$ 认为结果差异显著; $P < 0.000\ 1$ 被认为结果差异极其显著.

2.2 响应面分析

将热压温度、热压压力以及热压次数中的某个因素置为零水平,响应值抗张指数对应其他两个因素在三维空间形成的相应曲面和等高线可以较直观的反应各因素及其之间的交互作用.实验各因素之间的相应曲面和对应的等高线如图 2~4 所示.

图 2 为热压温度在零水平,即在热压温度为 150 ℃的条件下热压次数与热压压力的响应曲面和等高线,该图反映热压次数与热压压力以及其交互作用对纳米纤维素纸基材料的抗张指数的影响.热压次数不变,随着压力不断增加,纸基材料的抗张指数先增大后降低,在压力为 0.5 MPa 时达到最高值.主要原因是热压压力的增大会使纤维间结合越来越紧密,在热与压力作用下软化的微细纤维对纤维间的粘结状况也就越来越好,因此抗张指数表现为不断增加.但同时纸张紧度上升,而且会逐渐丧失纸基材料原有的纤维网络状结构,致使其在承受外力作用时分散应力的能力越来越弱,当压力超过一定值时,表现为纸张的抗张强度下降^[14].

从图 2 中曲线变化可知,热压压力是纳米纤维素纸基材料抗张指数的显著影响因素,而热压次数的影响并不明显,热压压力与热压次数的交互作用较强.当热压压力为 0.5 MPa 时,随着热压次数的增加,抗张指数基本不变.这是因为当热压压力不变时,多次热压对纳米纤维素纸基材料的紧度提升幅度有限.从图 2 中还可以看出热压压力较热压次数对纸基材料的抗张指数影响显著.

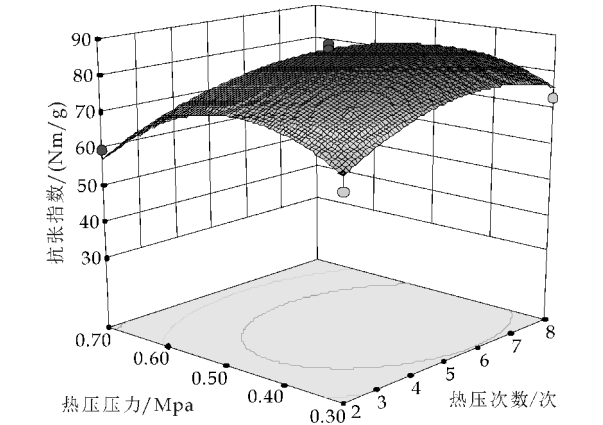


图 2 热压次数与热压压力对抗张指数的影响

图 3 为热压压力在零水平,即在压力为 0.5 MPa 的条件下,热压次数与热压温度的响应曲面和等高线,该图反映热压次数和热压温度以及其交互作用对纳米纤维纸基材料抗张指数的影响.从图 3 中可以看出,随着热压温度的增加,纳米纤维纸基材料的抗张指数呈现先增大后减小的趋势.当温

度从 120 ℃ 上升到 150 ℃ 时,纳米纤维素纸的抗张指数稍有增加,继续升高热压温度,抗张指数开始急剧下降.其原因为随着热压温度不断升高,材料表面的微细纤维发生软化,并在压力作用下与内部纤维及相互之间产生粘结而逐渐提高了材料的抗张强度^[15].但超过 150 ℃ 后,纸基材料则变成类似于透明的塑料薄膜,失去了原有的网络状结构特征.此时受到外力作用,原有的因网络产生形变而相互牵拉、扩散纸张应力分布来平衡外力的能力已不具备,应力集中则纸基材料更容易断裂,从而出现当温度超过一定值时抗张指数随温度升高不增反降的现象.在热压温度恒定时,热压次数增加所带来的抗张指数变化趋势较平缓,说明热压温度的影响更显著.

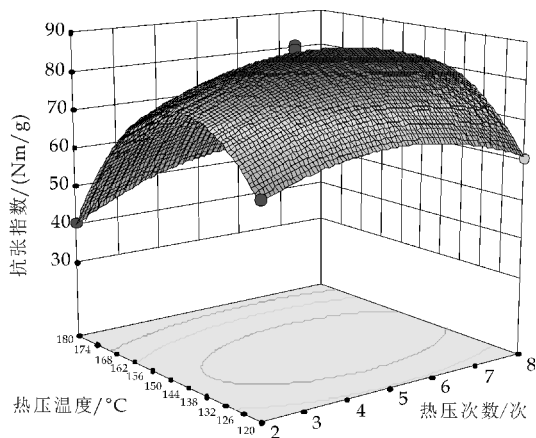


图 3 热压次数与热压温度对抗张指数的影响

图 4 为热压次数在零水平,即在热压次数为 5 次的条件下,热压压力与热压温度的响应曲面和等高线,该图反映热压压力和热压温度及其交互作用对纳米纤维纸基材料抗张指数的影响.从图 4 中曲线变化可以看出,热压温度对纳米纤维纸基材料抗张指数的影响作用较大,表现为曲线变化较陡,等高线密度也较大,即热压温度对纳米纸基材料抗张指数的影响较热压压力更显著.

2.3 热压工艺的优化确定

由图 2~4 响应曲面分析可以看出,响应值纳米纤维纸基材料抗张指数 Y 存在最大值.通过 Design-expert 软件计算分析,得到纳米纤维纸基材料的抗张指数预测值最大时的最优化条件:热压温度为 145.48 ℃,热压压力为 0.45 MPa,热压次数为 5.56 次,抗张指数的预测值为 87.59 N·m/g.考虑实际实验操作限制,将实验条件进行修正.

修正后的实验条件为:热压温度为 145 ℃,热压压力为 0.45 MPa,热压次数为 5 次.在经过修正的实验条件下进行验证实验,得到纳米纤维素纸的

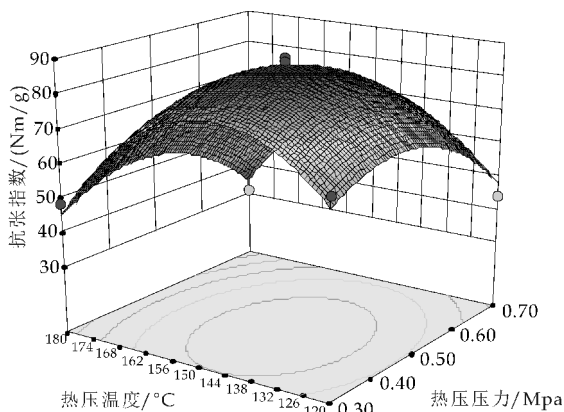


图 4 热压温度与热压压力对抗张指数的影响
抗张指数为 86.29 N·m/g,与理论预测值基本吻合,表明模型是合理有效的.

3 结论

(1)利用响应面法对高强度纳米纤维纸基材料的热压工艺条件进行了优化,结果表明:热压温度、热压压力对纸基材料的抗张指数影响显著($P < 0.05$),热压次数的影响较为显著($P < 0.1$).其影响次序为热压温度>热压压力>热压次数.

(2)建立了纳米纤维纸基材料热压工艺的二次多项式回归模型,模型预测纸基材料最佳热压工艺条件为:热压温度为 145 ℃,热压压力为 0.45 MPa,热压次数为 5 次,在此修正条件下进行验证实验,得到纳米纤维素纸基材料的抗张指数为 86.29 N·m/g,与模型的理论预测值基本吻合.

参考文献

- [1] Herrick F W, Casebier R L, Hamilton J K, et al. Microfibrillated cellulose: Morphology and accessibility[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 25(37): 797-813.
- [2] Turbak A. F., Snyder F. W., Sandberg K. R.. Microfibrillated cellulose process for preparing[P]. US Patent: US 4481077, 1984-11-06.
- [3] Svagan A J, Samir M A S A, Berglund L A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(8): 2556-2563.
- [4] Gastaldi G, Capretti G, Focher B, et al. Characterization and properties of cellulose isolated from the crambe abyssinica hull[J]. Industrial Crops and Products, 1998, 8(3): 205-218.
- [5] 修慧娟, 杨国鑫, 强丹丹, 等. 微纤化纤维素微观形态及物化特性的表征[J]. 纸和造纸, 2015, 34(7): 30-32.
- [6] 欧阳昌礼, 吴 芹, 王广河, 等. 纳米微纤化纤维素在纸张增强与涂布中的应用[J]. 中国造纸学报, 2011, 26(4): 1-4.

[7] 李金宝,张美云,修慧娟.热压工艺对芳香族聚酰胺纤维纸性能的影响[J].纸和造纸,2007,26(3):30-32.

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

[9] 何 方,张美云,张素凤.热压光对纸基芳纶纤维结构的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2008,26(1):34-37.

[10] 唐丽荣,欧 文,戴达松,等.基于响应面分析法优化酸法制备纳米纤维素工艺条件[C]//中国林学会木材科学分会第十二次学术研讨会论文集.福州:中国林学会,2010:392-397.

[11] 张成军.实验设计与数据处理[M].北京:化学工业出版社,2009.

[12] 黄 彤,李丽华,刘 蕾,等.利用响应面分析法优化葛渣异黄酮提取工艺[J].食品研究与开发,2013(10):32-37.

[13] GB/T12914-2008,纸和纸板抗张强度的测定[S].

[14] 胡开堂.纸页的结构与性能[M].北京:中国轻工业出版社,2006.

[15] 张美云.造纸技术[M].北京:中国轻工业出版社,2014.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 5 页)

[6] 任 强,武 进,张 军,等.1-烯丙基-3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对纤维素溶解性能的初步研究[J].高分子学报,2003(3):448-451.

[7] Kamide K,Okajima K,Matsui T,et al. Study on the solubility of cellulose in aqueous alkali solution by deuteration IR and ¹³C NMR[J]. Polymer J,1984,16(12):857-866.

[8] Cai J,Zhang L. Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions[J]. Macromolecule Bioscience,2005,5(6):539-548.

[9] Cai J,Zhang L. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution [J]. Biomacromolecules, 2006,7(1):183-189.

[10] Cai J,Zhang L,Chang C,et al. Hydrogen-bond-induced inclusion complex in aqueous cellulose/LiOH/urea solution at low temperature[J]. Chem Phys Chem,2007,8(10):1 572-1 579.

[11] 肖德林.打浆过程中纤维的润胀[J].湖南造纸,1994(1):34-37.

[12] 陈 港,吴严亮.钢纸生产过程中纤维润胀溶解的机理[J].华南理工大学学报(自然科学版),2011,39(11):12-16.

[13] Thode E F,Bergmli J G,Unson R E. The application of a centrifugal water-retention test to pulp evaluation[J]. Tappi J.,1960,43(5):505.

[14] 孙海燕.采用氢氧化钠/尿素/水溶液溶解体系生产纤维素纤维的工艺讨论[J].江苏纺织,2014(3):35-37.

[15] 郑明霞,李来庆,郑明月,等.碱处理对玉米秸秆纤维素结构的影响[J].环境科学与技术,2012,35(6):27-31.

[16] 许云辉,林 红,陈宇岳.选择性氧化棉纤维的聚集态结构[J].纺织学报,2006,27(11):1-5.

[17] Higgins H G,Stewart C M,Harrington K J. Infrared spectra of cellulose and related polysaccharides[J]. Journal of Polymer Science, 1961,51(155):59-84.

【责任编辑:晏如松】

(上接第 10 页)

[11] Wang X. L.,Fang G. Z.,Hu C. P.. Influence of ultrasonic wave-activating treatment on structure and oxidation reactivity of microcrystalline cellulose[J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2007,28(3):565-567.

[12] Agblevor F. A.,Ibrahim M. M.,El Zawawy W. K.. Coupled acid and enzyme mediated production of microcrystalline cellulose from corn cob and cotton gin waste[J]. Cellulose,2007,14(3):247-256.

[13] Melissa M. L.,David G.. Rapid dissolution of switchgrass in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride by ultrasonication[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2015,22:588-599.

[14] Preeti B. S.,Narmadha R. B.,Parag R. G.. Intensification of enzymatic hydrolysis of waste newspaper using ultrasound for fermentable sugar production[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2015,22:326-332.

[15] Zhou G.,Huang G. B.,Wang S. P.. Changes of structure and its dissolution in phosphoric acid of cellulose after pretreated with ultrasonic[J]. Applied Chemical Industry,2008,37(6):677-679.

[16] 李金宝,张向荣,张美云,等.超声波协同作用对纤维素选择性酸水解的影响[J].中国科技论文,2014,9(12):1 418-1 421.

【责任编辑:晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0016-05

阻燃型合成革湿法贝斯的制备研究

罗晓民^{1,2}, 曹 敏¹, 魏照凡¹, 李群群¹

(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 西安市纤维基复合材料工程实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:将几种常用无卤阻燃剂与聚氨酯树脂共混,涂覆于合成革基布制备了阻燃型合成革湿法贝斯,燃烧实验结果表明:包覆红磷和氢氧化铝协同阻燃效果最佳;通过 TGA 和 SEM 分析了包覆红磷和氢氧化铝对聚氨酯热稳定性和燃烧性能的影响;并对包覆红磷和氢氧化铝的添加配比量进行了探讨,当包覆红磷为 15%,氢氧化铝为 20%时,贝斯的极限氧指数(LOI)从 18.5%提高到 28.4%,阻燃等级达到 UL-94 V-0 级.

关键词:协效阻燃;合成革贝斯;包覆红磷;氢氧化铝

中图分类号:TS529 **文献标志码:**A

Preparation and study of flame-retarded synthetic leather base

LUO Xiao-min^{1,2}, CAO Min¹, WEI Zhao-fan¹, LI Qun-qun¹

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Engineering Laboratory of Fiber-Based Composite Materials, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:A flame-retarded synthetic leather base was prepared by mixed of some common halogen-free flame retardants and polyurethane resin and coated it on the synthetic leather substrate. The combustion experiment results show that the synergistic flame-retarding effect of the encapsulated red phosphorus and aluminium hydroxide is the optimal. In this paper, TGA and SEM are used to analyze the effects of the encapsulated red phosphorus and aluminium hydroxide on the thermostability and flammability of polyurethane (PU), and the additional matching of the encapsulated red phosphorus and aluminium hydroxide is also studied. When the encapsulated red phosphorus is 15%, aluminium hydroxide is 20%, the Limiting Oxygen Index (LOI) of the base is increased from 18.5% to 28.4% and the flame retardant rating could reach UL-94 V-0 level.

Key words:synergistic flame retardant; synthetic leather base; encapsulated red phosphorus; aluminium hydroxide

* 收稿日期:2016-02-20

基金项目:国家 863 高技术研究发展计划项目(2015AA033903); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(20150708166)

作者简介:罗晓民(1966—),女,陕西西安人,教授,研究方向:超细纤维合成革、水性聚氨酯的研究与应用

0 引言

聚氨酯合成革是目前最佳的皮革制品代用材料之一,被广泛应用于沙发、家具、服装、交通、装饰等与人们日常生活密切相关的行业^[1]. 贝斯(英文 Base 的译音)作为聚氨酯合成革的重要组成部分,通常是指浸渍过聚氨酯或带有聚氨酯微孔涂层的基布. 然而聚氨酯是一种极其易燃的有机高分子材料,且在燃烧过程中产生大量有毒烟雾和气体,这就使得合成革产品在生产和使用过程中存在很大的安全隐患. 因此,研究开发具有阻燃功能的合成革贝斯可满足市场对聚氨酯合成革产品功能性和多样化的要求^[2].

在众多的阻燃体系中,反应型阻燃剂稳定、无毒及对聚合物综合性能影响小,但其制备工艺复杂、成本较高^[3];而有机添加型阻燃剂具有发烟量大、毒气释放等安全性问题;粉末状无机阻燃剂在其添加量偏大时会影响材料的力学性能,但其具有热稳定性好、低毒、不产生腐蚀气体、不挥发性等优点,并且来源广泛、价格低廉^[4-6]. 因此,降低聚氨酯燃烧性能最为简单有效的方法就是在聚氨酯中添加无机阻燃剂.

本研究选用氢氧化镁、氢氧化铝、三氧化二锑、聚磷酸铵/三聚氰胺/季戊四醇、可膨胀石墨、包覆红磷等六种常用且廉价的无卤阻燃剂,探索合适的阻燃型合成革湿法贝斯制备方案.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚氨酯树脂(固含量为 30%), 华大化学集团有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 安徽淮化集团; 湿法泡孔调节剂(调大孔), DS-7, 韩国 Duk-sung 株式会社; 湿法泡孔调节剂(调小孔), DS-8I, 韩国 Duksung 株式会社; 超细氢氧化铝、氢氧化镁、包覆红磷(囊材为密胺树脂, 且红磷的有效含量大于 80%)、三氧化二锑、聚磷酸铵/三聚氰胺/季戊四醇(APP/PER/MEL)、可膨胀石墨, 深圳市宏泰基实业有限公司; 涤纶基布, 福建南纺集团.

1.2 主要设备与仪器

可调速搅拌机, JXZ-305-4, 江苏金鼎电动工具集团; 高速离心机, HC-3514, 安徽中科中佳科学仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥器, DHG-101A-1C, 上海沈荡中新电器厂; 数显限氧指数测试仪, YG(B)608B, 大荣纺织仪器有限公司; 织物阻燃性

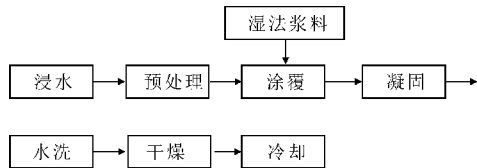
能测试仪, YG(B)815D-I, 大荣纺织仪器有限公司; 皮革拉压力试验机, DN-P520, 西安鼎诺测控技术有限公司; 同步综合热分析仪, STA409PC, 德国耐驰; 场发射扫描电镜, S4800, 北京普瑞赛司仪器有限公司.

1.3 阻燃聚氨酯浆料的制备

在常温下将计量的阻燃剂、100 g 聚氨酯树脂、50 g 二甲基甲酰胺、2.5 g DS-7 以及 1.5 g DS-8I 加入烧杯中, 在高速搅拌机下搅拌均匀后用离心机脱泡待用.

1.4 阻燃型合成革贝斯的制备

采用单涂覆法按以下流程制备厚度为 1.2 mm 的阻燃型合成革贝斯.



1.5 性能测试

阻燃性能测试: 垂直燃烧测试按照 UL94-2009 标准执行, 极限氧指数测试按照 GB/T2406. 2-2009 标准执行. 涂层 TGA 热重测试: 将样品干燥后, 进行热重分析测定. 测试条件: N₂ 氛围, 气体流速 50 mL/min, 以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 加热至 600 °C. SEM 分析: 采用场发射扫描电镜对样品的残炭形貌进行扫描分析; 合成革感官指标评价: 采用主观评判法, 由 5 名老师、同学组成客观的评判团队, 通过手摸眼看进行评价.

2 结果与讨论

2.1 合成革用阻燃剂的筛选

阻燃剂种类繁多, 对涂层的阻燃性能影响差异较大. 本实验选择了几种工业上已广泛应用的阻燃体系, 探究了不同阻燃剂对合成革湿法贝斯阻燃性能的影响. 以垂直燃烧性能和感官评价等为考察指标, 筛选出较好的阻燃剂进行后续的优化实验. 根据上述要求, 表 1 设计了不同阻燃剂及其组合所制备的 8 种阻燃合成革湿法贝斯.

从表 1 可判断出 8 种阻燃剂的阻燃性能由强到弱次序依次为: 包覆红磷/氢氧化铝 > 包覆红磷/氢氧化镁 > 包覆红磷 > APP/PER/MEL > 可膨胀石墨 > 氢氧化铝 > 氢氧化镁 > 三氧化二锑, 其中包覆红磷和氢氧化铝的协同阻燃效果最好, 可达到 UL-94 V-0 级. 通过对燃烧现象的观察和续燃时

间、燃烧长度的测定可知,选择合适的阻燃剂可很大程度地提高聚氨酯合成革的阻燃性能。

未添加阻燃剂的样品极其易燃,且在燃烧过程中产生浓密和带有刺激性气味的黑烟。添加三氧化二锑阻燃剂的样品手感柔软丰满,但单独使用时阻燃效果较差,与空白相比无明显变化。氢氧化铝、氢氧化镁等无机阻燃剂若独自使用时,添加量较少时对合成革湿法贝斯阻燃性能提高不大,而且这类无机阻燃剂会显著提高贝斯的模量,手感变硬。聚磷酸铵/三聚氰胺/季戊四醇膨胀体系阻燃效果明显,但其制备的阻燃合成革表面粗糙,手感极差,因而不选择。可膨胀石墨由于其粒径较大,形成的贝斯同样具有表面不平整等缺点。红磷是阻燃性较强的一种阻燃剂,在燃烧过程中不产生融滴,但若单一使用时,发烟量较大。当其氢氧化铝、氢氧化镁复配使用时,会显著提高贝斯的阻燃性能,同时发烟量明显降低。因此,通过对阻燃剂阻燃效能、发烟量和成本等因素进行综合考虑,本研究筛选使用包覆红磷与氢氧化铝作为复合阻燃剂,协同提高合成革贝斯的阻燃性。

表 1 几种阻燃剂对合成革湿法贝斯性能的影响

所用阻燃剂	续燃时间 /s	阴燃时间 /s	融滴	损毁长度 /cm	感官评价
未添加	16.5	0	严重	燃尽	柔软、平整
氢氧化镁	42.5	0	轻微	燃尽	较硬、平整
氢氧化铝	41.7	0	轻微	燃尽	较硬、平整
三氧化二锑	23.9	2.5	严重	燃尽	柔软、平整
APP/PER/MEL	53.1	0	轻微	燃尽	硬、不平整
包覆红磷	10.6	0	无	6.2	柔软、平整
包覆红磷/氢氧化镁	0	0	无	7.3	柔软、平整
包覆红磷/氢氧化铝	0	0	无	5.5	柔软、平整
可膨胀石墨	24.4	0	无	燃尽	较硬、粗糙

注:APP/PER/MEL 按 2:1:1 比例添加,包覆红磷/氢氧化镁、包覆红磷/氢氧化铝按 1:2 添加,所有阻燃剂添加总量为 30%(以树脂质量计)。

2.2 阻燃机理分析

2.2.1 涂层的 TGA 分析

由图 1 可知:

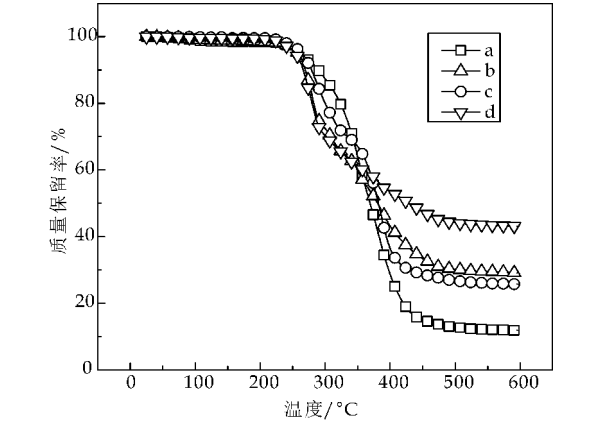
(1)聚氨酯涂层(不含任何阻燃剂)的分解过程主要分为两个阶段,第一个阶段发生在 240℃~490℃,该阶段也是涂层的主要降解阶段,第二阶段是不稳定残余物的进一步降解过程。

(2)单独添加氢氧化铝时,涂层的热分解温度未发生变化,但热降解速率却有所加快,且形成的炭残余物具有良好的热稳定性,如温度为 600℃时涂层的炭残余量为 25.73%,而纯聚氨酯涂层的炭残余物仅有 11.84%。这可能是由于在 330℃~

370℃之间,氢氧化铝快速分解,并吸收大量热量,形成稳定的三氧化二铝产物^[7]。

(3)单独添加包覆红磷时,相对于纯聚氨酯涂层,该复合涂层的起始分解温度没有变化,然而涂层的分解速率更快,并形成了更为稳定的炭残余物,如在 600℃下,阻燃涂层的炭残余量为 29.10%。原因可能是高温下包覆红磷与聚氨酯中的酯基发生反应,生成磷酸酯,因而降低了齐聚物热裂碎片的挥发,并导致它们炭化,形成稳定的炭残留物^[8]。此外,生成的聚偏磷酸玻璃状覆盖物,促进聚氨酯形成稳定的炭化层,隔绝氧气和热量,达到阻燃目的^[9,10]。

(4)当同时添加包覆红磷与氢氧化铝时,阻燃涂层的初始分解温度为 240℃,但分解速度进一步加快,炭残余量进一步提高,结构更加稳定,在 600℃时涂层的炭残余量高达 43.01%,而在此温度下添加包覆红磷涂层的炭残余量为 29.10%,添加氢氧化铝涂层的炭残余量只有 25.73%。表现出包覆红磷与氢氧化铝对合成革贝斯的协效阻燃效应。



a:未添加阻燃剂的涂层;b:添加 20%氢氧化铝的涂层;c:添加 15%包覆红磷的涂层;d:添加 15%包覆红磷和 20%氢氧化铝的涂层

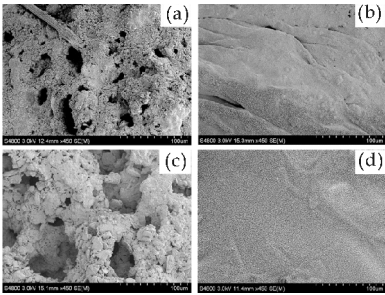
图 1 含不同阻燃剂涂层的 TGA 曲线

2.2.2 SEM 分析

采用扫描电镜观察未添加阻燃剂及添加不同配比阻燃剂的聚氨酯涂层燃烧后的残炭形貌,如图 2 所示。

由图 2(a)可知,聚氨酯涂层(未添加阻燃剂)燃烧后的炭层有大量的孔洞,这些孔洞成为热量和氧气的传输通道,有利于加速燃烧^[11];单一使用氢氧化铝阻燃时,虽能在一定程度上提高涂层的阻燃性能,但由于其无法对炭层上的孔洞有效覆盖(如图 2(c)所示),阻燃能力有限。包覆红磷在燃烧过程中形成玻璃状的聚偏磷酸物质,可对炭层上的孔

洞有效覆盖(如图 2(b)所示).当二者协同阻燃时,可在涂层表面形成致密、光滑、无孔洞的炭层,很好地隔绝了氧气和热量的传输,起到了阻燃的效果(如图 2(d)所示).其主要原因是:(1)包覆红磷在燃烧过程中生成的磷酸可进一步缩合生成聚偏磷酸玻璃状覆盖物,由于偏磷酸是强脱水剂,可使聚合物表面形成炭膜,隔绝热源和氧气,达到阻燃效果;(2)由于氢氧化铝的供水作用,包覆红磷在燃烧时可迅速水化成磷酸,进而产生聚偏磷酸覆盖物^[12].氢氧化铝可促进包覆红磷形成更为致密、光滑的聚偏磷酸覆盖物,显示出二者显著的协同阻燃效果.



(a)未添加任何阻燃剂(b)添加 15% 包覆红磷(c)添加 20% 氢氧化铝(d)添加 15% 包覆红磷和 20% 氢氧化铝

图 2 含不同阻燃剂涂层燃烧后的残炭形貌

2.3 包覆红磷/氢氧化铝最佳配比的优选

2.3.1 包覆红磷对合成革贝斯性能的影响

本实验采用传统湿法合成革贝斯制备工艺,在湿法浆料中添加不同含量包覆红磷,考察其对合成革湿法贝斯阻燃性能、平整度及手感的影响.表 2、图 3 分别显示了包覆红磷的用量对合成革湿法贝斯垂直燃烧性能及极限氧指数的影响.

由图 3 可知,未添加阻燃剂的合成革湿法贝斯的极限氧指数仅为 18.5,属于易燃材料.随着包覆红磷的加入,贝斯的极限氧指数缓慢上升并趋于一定值.当包覆红磷的添加量达到 17%(以树脂质量计)时,贝斯的极限氧指数为 25.6,阻燃等级为 UL-94 V-1 级,仍未达到纺织品材料的阻燃标准.由此可见,对于合成革湿法贝斯,若单一使用包覆红磷为阻燃剂,合成革贝斯的阻燃性能并不能达到阻燃等级.

由表 2 可以看出,随着包覆红磷添加量的增加,贝斯始终保持较软的手感.这可能是由于密胺树脂包覆的红磷与聚氨酯树脂的相容性好,在贝斯中产生较少的应力集中点,使得红磷的加入对合成革手感影响较小^[13].综合阻燃性能和感官评价的要求,确定每 100 g 聚氨酯树脂中添加 15~17 g 包

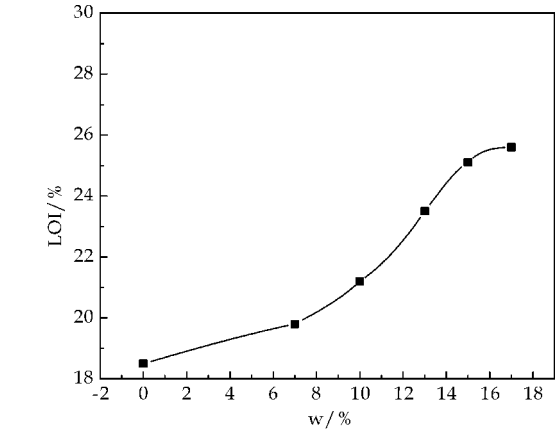


图 3 包覆红磷的添加量对贝斯的氧指数影响
覆红磷比较合适.

表 2 包覆红磷与氢氧化铝对贝斯
垂直燃烧性能、感官评价的影响

样品	树脂: 包覆 红磷: 氢氧化 铝(质量比)	续燃时间 /s	阴燃时间 /s	熔滴	损毁长度 /cm	感官评价
1#	100:0:0	34.1	0	严重	燃尽	柔软、平整
2#	100:7:0	36.3	0	无	燃尽	柔软、平整
3#	100:10:0	42.2	0	无	燃尽	柔软、平整
4#	100:13:0	18.2	0	无	9.8	柔软、平整
5#	100:15:0	16.5	0	无	9.4	柔软、平整
6#	100:17:0	12.1	0	无	7.1	柔软、平整
7#	100:15:10	1.1	0	无	6.7	柔软、平整
8#	100:15:20	0	0	无	6.7	柔软、平整
9#	100:15:30	0	0	无	5.7	较硬、平整
10#	100:15:40	0	0	无	4.3	硬、平整

2.3.2 包覆红磷/氢氧化铝对合成革贝斯的影响

图 4 显示了氢氧化铝与包覆红磷协效对贝斯氧指数的影响.实验结果表明,当包覆红磷的用量一定(加入量为树脂的 15%)时,氢氧化铝的加入显著提高了合成革贝斯的极限氧指数,表明氢氧化铝与包覆红磷对合成革贝斯具有协效阻燃作用.当氢氧化铝的加入量为 20%时,贝斯的极限氧指数达到 28.4,同时,垂直燃烧测试表明该贝斯的阻燃等级已达到 UL-94 标准中的 V-0 级.然而,当氢氧化铝的添加量超过 20%,贝斯的氧指数增加幅度开始减慢,如氢氧化铝从 0%增加到 20%时,氧指数由 25.1 增加到 28.4;氢氧化铝从 20%增加到 40%时,氧指数由 28.4 增加到 30.1.说明氢氧化铝在低添加量时与包覆红磷有较好的协同阻燃作用,而在添加量较大时,协同增效作用减弱.

由表 2 可知,当包覆红磷的加入量一定时,随着氢氧化铝的加入,贝斯的手感逐渐变硬.当氢氧化铝的添加量超过 20%时,贝斯的手感由软变硬.这可能是由于极性较大的氢氧化铝增强了聚氨酯分子链之间的相互作用,使分子链不容易滑移^[14],导致贝斯的手感变硬.

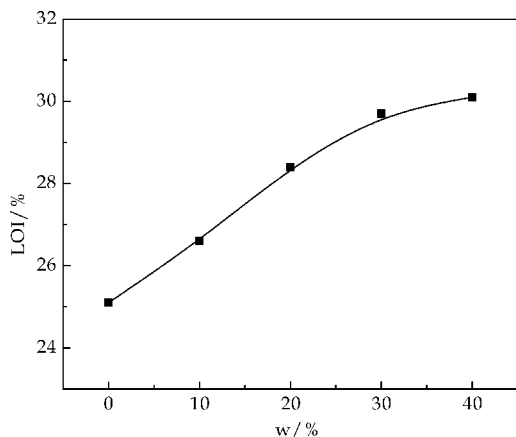


图 4 氢氧化铝的添加量对贝斯的氧指数影响(包覆红磷定量 15%)

3 结论

(1) 将包覆红磷、氢氧化铝、氢氧化镁、聚磷酸铵/三聚氰胺/季戊四醇、三氧化二锑和可膨胀石墨分散在聚氨酯湿法浆料中,制备出一系列合成革湿法贝斯样品。垂直燃烧测试表明:单独使用各种阻燃剂时,红磷阻燃性较强,与氢氧化铝复配使用,可显著提高阻燃效能。结合感官评价指标,说明包覆红磷/氢氧化铝体系最适合应用于合成革湿法贝斯阻燃改性。

(2) TAG 和 SEM 分析结果表明,在燃烧过程中,包覆红磷分解产生聚偏磷酸玻璃态致密层覆盖在可燃物表面,隔离氧气和热量,达到阻燃目的。氢氧化铝受热分解吸收大量热量,而且产生的水蒸气不仅促进了聚偏磷酸的形成,而且可对燃烧产生的粉尘有效覆盖,达到抑烟的目的。

(3) 当单一使用包覆红磷作为阻燃剂时,合成革湿法贝斯的阻燃性能有一定程度的提升,但是仍无法满足阻燃等级要求。当采用氢氧化铝与其协效阻燃时,可显著提高合成革湿法贝斯的阻燃性能。当氢氧化铝和包覆红磷分别按 20% 和 15% (以树脂质量计) 加入到合成革湿法浆料中,所制备的合成革的极限氧指数为 28.4,其阻燃性能达到 UL-94 V-0 级。此时,阻燃型贝斯仍然保持柔软的手感

和平整的表面,可进一步进行干法贴面等后续工序。

参考文献

- [1] 冯见艳,高富堂,张晓镭,等. 人工皮革的发展历程、现状及趋势[J]. 中国皮革,2005,34(15):10-13.
- [2] 常素芹,刘建辉,冯 钠. 皮革阻燃技术的研究现状及展望[J]. 中国皮革,2012,41(15):50-53.
- [3] 欧育湘,李建军. 阻燃剂-性能、制造及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [4] 张玉龙,夏裕彬. 阻燃高分子材料配方设计与加工[M]. 北京:中国石化出版社,2010.
- [5] 黄 赞,李立新,陈武勇. 皮革阻燃剂与阻燃技术的最新进展[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2004,22(3):139-142.
- [6] 欧育湘. 无卤,低烟,低毒阻燃聚氨酯泡沫塑料[J]. 江苏化工,2000,28(9):22-24.
- [7] 潘利文,肖 阳,胡治流,等. 无卤含磷阻燃剂的最新研究进展[J]. 塑料科技,2015,43(12):96-100.
- [8] 蔡挺松,郭 奋,陈建峰. 纳米改性氢氧化铝与包覆红磷协效阻燃 PET 的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(6):205-208.
- [9] Laoutid F, Ferry L, Lopez Cuesta J M, et al. Red phosphorus/aluminium oxide compositions as flame retardants in recycled poly(ethylene terephthalate) [J]. Polymer Degradation & Stability, 2003, 82(2):357-363.
- [10] 李友凤,易守军,叶红齐,等. 纳米改性氢氧化铝包覆红磷稳定性的研究[J]. 无机盐工业,2010,42(11):14-16.
- [11] 陈 妍,张鹏远,段国津,等. 纳米改性氢氧化铝与包覆红磷协效阻燃尼龙 66 的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2004,31(5):18-21.
- [12] 李 芬,罗云军,李晓萌,等. 磷-氮改性水性聚氨酯在涤纶织物上的阻燃研究[J]. 高校化学工程学报,2012,26(4):716-720.
- [13] 洪晓东,孙 超,黄金辉,等. 微胶囊红磷的制备及其阻燃环氧树脂的性能研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(8):86-89.
- [14] 吕瑞华,周昌林,雷景新,等. 软质聚氯乙烯分子网络及其 Gaussian 模量[J]. 高等学校化学学报,2008,29(5):1 050-1 055.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)04-0021-05

加脂剂在超细纤维合成革仿真皮中的应用研究

强涛涛¹, 王杨阳¹, 任龙芳¹, 王学川¹, 郑书杰²

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 天津中石油昆仑燃气有限公司, 天津 300270)

摘要:采用铝鞣剂作为交联剂, 选用常用加脂剂对超细纤维合成革基布进行后整理, 以提高仿真皮性能. 通过考察整理前后基布柔软度、吸湿性、透水汽性、抗张强度及撕裂强度, 优化加脂剂种类及用量. 与未处理基布相比, 处理后的基布柔软度明显增大, 吸湿性提高 50%~90%, 透水汽性提高 6%~30%, 机械性能也有不同程度的提高. 采用水接触角、AFM、SEM 和比表面积对处理前后的基布进行检测, 结果表明处理后基布润湿性降低, 纤维表面微观形貌明显发生变化, 纤维间隙变大, 基布比表面积增大.

关键词:加脂剂; 超细纤维合成革基布; 铝鞣剂; 卫生性能; 仿真皮

中图分类号:TS102

文献标志码:A

Application research of fatliquor in microfiber synthetic leather imitate leather

QIANG Tao-tao¹, WANG Yang-yang¹, REN Long-fang¹,
WANG Xue-chuan¹, ZHENG Shu-jie²

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Tianjin PetroChina Kunlun Gas Co., Ltd., Tianjin 300270, China)

Abstract: The leather fatliquor was selected to finish microfiber synthetic leather base to improve the skin-imitated properties, in which aluminium tanning agent was as a cross-linking agent. The softness, moisture absorption, water vapor permeability, tensile strength and tear strength of base were investigated, the type and dosage of fatliquor was optimized. Compared with that of blank base, the softness of the base increased obviously, the moisture absorption of the base which was treated by fatliquor increased by 50%~90%, the water vapor permeability increased by 6%~30% and the mechanical properties have varying degrees of increase. The bases before and after being fatliquoring were characterized by water contact angle, atomic force microscopy, scanning electron microscopy and specific surface area. The results showed that the wettability of bases decreased, the fiber surface structure changed obviously, the fiber gap became larger and the specific surface area increased.

Key words: fatliquor; microfiber synthetic leather base; aluminum tanning agent; sanitary properties; imitated leather

* 收稿日期: 2016-03-22

基金项目: 陕西省科技厅重点科技创新团队项目(2013KCT-08); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1090); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-04); 陕西科技大学研究生创新基金项目

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

0 引言

超细纤维合成革是由日本研制出来的一种人工革,它是采用线密度低于 0.55 dtex 的聚酰胺纤维制成具有三维结构的非织造基布并填充聚氨酯,再经后加工处理而成的^[1,2].但是超细纤维合成革具有如基布手感扁薄,悬垂性较差,透水汽性差等缺点.

加脂是指在一定工艺条件下用加脂剂处理坯革,使油脂填充坯革而赋予革一定的柔软度、良好卫生和机械性能的过程^[3,4].将皮革加脂剂应用于超细纤维合成革加工过程,加脂剂可通过物理和化学作用使革内纤维间被油脂包裹起来,从而改善合成革的柔软性、卫生性能及机械强度等,以期达到真皮性能^[5,6].

本文主要通过将皮革加脂剂用于超细纤维合成革基布后整理阶段,提高合成革的真皮感.以合成革基布为原材料,使用铝鞣剂为交联剂,采用九种不同加脂剂对基布进行加脂.通过化学检测与仪器表征确定加脂剂的种类和用量.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

(1)主要试剂:超细纤维合成革基布(工业品,浙江中汇合成革基布有限责任公司);铝鞣剂 TJ-T4325(工业品,四川亭江新材料股份有限公司),甲酸(AR,天津市天力化学试剂有限公司);碳酸氢钠(AR,天津市恒兴化学试剂制造有限公司).

实验选用的加脂剂如表 1 所示.

表 1 实验选用加脂剂

加脂剂	厂家
德赛宝 LQ-5	四川德赛尔化工实业有限公司
德赛宝 QL	四川德赛尔化工实业有限公司
德赛宝 SK-70	四川德赛尔化工实业有限公司
德赛宝 SO	四川德赛尔化工实业有限公司
科莱恩 NLM	荷兰斯塔尔公司
力厚 WK	山东力厚轻工新材料有限公司
亭江羊毛脂 TJ-F402	四川亭江新材料股份有限公司
亭江合成牛蹄油 TJ-F502	四川亭江新材料股份有限公司
赞成磺化油 SS	浙江赞宇科技有限公司

(2)主要仪器:红外染色小样机(IRE-24,佛山市华高自动化设备有限公司);柔软度测试仪(YN-L-051,东莞市优诺检测设备有限公司);恒温恒湿箱(HWS-150B,天津市泰斯特仪器有限公司);电子万能试验机(UTM2102,深圳三思纵横科技有限

公司).

1.2 超细纤维合成革基布加脂工艺

分别使用九种加脂剂对超细纤维合成革基布进行加脂,其用量分别为 0%、2%、10%、20%、30%、40%,采用的工艺如表 2 所示.

表 2 超细纤维合成革基布加脂工艺

工序	用料	用量 /%	温度 /℃	时间 /min	备注
水洗	水	5 000	70	30	pH:7.0
加脂	水	400	40		
	加脂剂	优化		60	
固定	甲酸	1.0	常温	30	pH:2.0~2.5
交联	铝鞣剂	20	常温	120	
提碱	小苏打	1.0	常温		pH:4.0~4.5
水洗	水	3 000	常温		晾干

备注:所有化料用量百分比均以干态基布质量计.

1.3 性能检测

参照 QB/T 2707-2005^[7]对基布试样进行空气调节;参照 QB/T 1811-1993^[8]测定透水汽性;参照 QB/T 1811-1993^[8]测定吸湿性;参照皮革检测法^[9]测定柔软度;参照 QB/T 2710-2005^[10]测定抗张强度;参照 QB/T 3812.6-1999^[11]测定撕裂强度.

1.4 仪器表征

1.4.1 水接触角检测

使用德国 OCA 20 型接触角测定仪对基布试样的润湿性进行检测.

1.4.2 原子力显微镜检测

使用日本理学 SPI3800N/SPA400 型原子力显微镜,对基布试样的表面形貌进行观察.

1.4.3 扫描电子显微镜检测

取试样进行喷金处理,使用美国 FEI Q45 型扫描电子显微镜观察基布试样的纤维形貌.

1.4.4 比表面积检测

使用麦克默瑞提克仪器有限公司 Gemini VII2390 型比表面积分析仪,通过 BET 法对基布试样的比表面积进行检测.

2 结果与讨论

2.1 加脂剂对超细纤维合成革基布性能的影响

图 1 为加脂剂用量对超细纤维合成革基布柔软度的影响.由图 1 可以看出,随着每种加脂剂用量的增加,基布的柔软度总体呈上升趋势,但增长速率不同,到达一定用量后,柔软度保持稳定.这是

因为加脂通过物理和化学作用使聚酰胺纤维被油脂包裹起来,纤维受到润滑作用,表面能量受到平衡,同时降低了纤维受力时的剪切力,增强了聚酰胺纤维间的可移动性,从而使基布变得柔软.

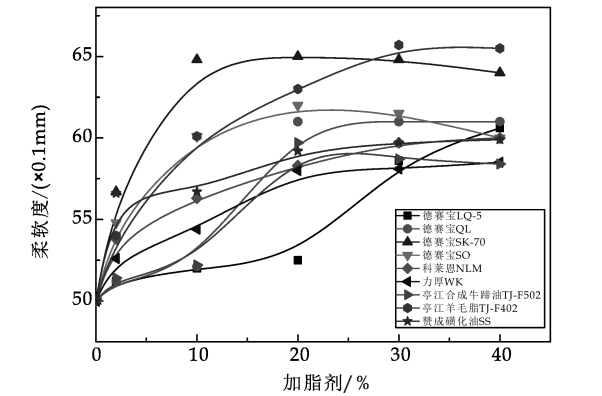


图 1 加脂剂用量对超细纤维合成革基布柔软度的影响

表 3~11 为加脂剂用量对合成革基布透水汽性、吸湿性、抗张强度及撕裂强度的影响.

表 3 德赛宝 LQ-5 用量对超细纤维合成革基布性能的影响

用量 /%	吸湿性 /%	透水汽性 /(g/10 cm ² • 24 h)	抗张强度 /(N/mm ²)		撕裂强度 /(N/mm)	
			横向	纵向	横向	纵向
0	1.55	0.72	17.59	36.29	157.14	124.04
2	1.70	0.69	18.05	37.56	157.37	126.23
10	1.78	0.72	18.19	37.68	161.47	128.87
20	2.19	0.90	19.73	39.66	169.24	129.94
30	2.12	0.78	18.39	37.91	167.08	131.64
40	2.08	0.72	18.27	38.66	165.93	116.20

表 4 德赛宝 QL 用量对超细纤维合成革基布性能的影响

用量 /%	吸湿性 /%	透水汽性 /(g/10 cm ² • 24 h)	抗张强度 /(N/mm ²)		撕裂强度 /(N/mm)	
			横向	纵向	横向	纵向
0	1.55	0.72	17.59	36.29	157.14	124.04
2	1.88	0.73	18.73	37.32	156.07	190.39
10	2.05	0.55	18.19	36.18	168.99	205.07
20	1.20	0.56	18.05	36.32	146.15	173.10
30	1.97	0.57	19.39	38.72	168.51	195.67
40	1.60	0.59	21.19	40.12	190.06	235.91

表 5 德赛宝 SK-70 用量对超细纤维合成革基布性能的影响

用量 /%	吸湿性 /%	透水汽性 /(g/10 cm ² • 24 h)	抗张强度 /(N/mm ²)		撕裂强度 /(N/mm)	
			横向	纵向	横向	纵向
0	1.55	0.72	17.59	36.29	157.14	124.04
2	1.65	0.87	17.65	34.84	171.93	130.87
10	1.82	0.81	17.64	33.52	171.19	144.69
20	1.15	0.80	18.66	33.92	209.06	168.42
30	1.02	0.80	17.38	34.54	199.73	149.68
40	0.88	0.64	17.40	34.94	178.72	152.96

表 6 德赛宝 SO 用量对超细纤维合成革基布性能的影响

用量 /%	吸湿性 /%	透水汽性 /(g/10 cm ² • 24 h)	抗张强度 /(N/mm ²)		撕裂强度 /(N/mm)	
			横向	纵向	横向	纵向
0	1.55	0.72	17.59	36.29	157.14	124.04
2	2.31	0.73	17.10	39.87	178.65	134.39
10	2.37	0.75	18.19	35.52	183.61	138.95
20	2.20	0.76	18.05	37.12	202.78	158.43
30	2.34	0.77	19.39	40.24	210.26	159.21
40	2.24	0.79	21.19	36.21	208.17	156.20

表 7 科莱恩 NLM 用量对超细纤维合成革基布性能的影响

用量 /%	吸湿性 /%	透水汽性 /(g/10 cm ² • 24 h)	抗张强度 /(N/mm ²)		撕裂强度 /(N/mm)	
			横向	纵向	横向	纵向
0	1.55	0.72	17.59	36.29	157.14	124.04
2	2.15	0.88	17.59	35.56	157.04	120.24
10	2.93	0.90	15.73	36.29	155.09	108.18
20	2.61	0.91	16.52	35.31	176.26	128.92
30	2.96	0.94	16.67	30.35	164.42	131.69
40	2.86	0.93	16.31	31.02	150.89	121.33

表 8 力厚 WK 用量对超细纤维合成革基布性能的影响

用量 /%	吸湿性 /%	透水汽性 /(g/10 cm ² • 24 h)	抗张强度 /(N/mm ²)		撕裂强度 /(N/mm)	
			横向	纵向	横向	纵向
0	1.55	0.72	17.59	36.29	157.14	124.04
2	2.14	1.02	16.37	41.38	174.59	136.30
10	1.99	0.88	16.47	34.73	177.97	138.41
20	1.90	0.93	16.05	31.93	171.32	156.03
30	1.79	0.86	16.07	33.93	177.43	167.48
40	1.80	0.86	16.01	31.02	170.89	165.33

表 9 亨江羊毛脂用量对超细纤维合成革基布性能的影响

用量 /%	吸湿性 /%	透水汽性 /(g/10 cm ² • 24 h)	抗张强度 /(N/mm ²)		撕裂强度 /(N/mm)	
			横向	纵向	横向	纵向
0	1.55	0.72	17.59	36.29	157.14	124.04
2	1.67	0.84	17.10	39.87	178.65	134.39
10	1.70	0.85	18.19	35.52	183.61	138.95
20	1.98	0.85	18.05	37.12	202.78	158.43
30	1.96	0.84	19.39	40.24	210.26	159.21
40	1.95	0.83	21.19	36.21	208.17	156.20

表 10 亨江合成牛蹄油用量对超细纤维合成革基布性能的影响

用量 /%	吸湿性 /%	透水汽性 /(g/10 cm ² • 24 h)	抗张强度 /(N/mm ²)		撕裂强度 /(N/mm)	
			横向	纵向	横向	纵向
0	1.55	0.72	17.59	36.29	157.14	124.04
2	2.85	0.92	17.34	35.56	157.04	120.24
10	3.06	0.93	17.59	36.29	155.09	108.18
20	2.30	0.93	17.52	35.31	176.26	128.92
30	1.18	0.92	16.67	30.35	164.42	131.69
40	1.22	0.90	16.31	31.02	150.89	121.33

表 11 赞成磺化油 SS 用量对超细纤维合成革基布性能的影响

用量 /%	吸湿性 /%	透水汽性 /(g/10 cm ² • 24 h)	抗张强度 /(N/mm ²)		撕裂强度 /(N/mm)	
			横向	纵向	横向	纵向
0	1.55	0.72	17.59	36.29	157.14	124.04
2	1.96	1.01	18.94	38.78	174.59	121.30
10	1.85	1.19	17.67	38.36	151.70	138.41
20	2.02	1.06	19.61	38.46	191.41	163.02
30	1.82	1.09	18.90	38.91	177.43	146.18
40	1.60	0.99	20.49	38.39	170.89	121.33

由表 3~表 11 可以看出,在一定范围内,加脂剂用量增大,吸湿性与透水汽性也会明显改善,用量到达一定值,吸湿性与透水汽性最佳.德赛宝 LQ-5 用量为 20%,德赛宝 QL 用量为 30%,德赛宝 SK-70 用量为 10%,德赛宝 SO 用量为 30%,科莱恩 NLM 用量为 30%,力厚 WK 用量为 2%,亭江羊毛脂用量为 20%,亭江合成牛蹄油用量为 10%,赞成磺化油 SS 用量为 20%时,基布卫生性能最佳.继续增大加脂剂用量,基布的吸湿性及透水汽性改善不明显.主要是因为加脂剂主要起到润滑纤维的作用,且其对基布有一定鞣制和填充作用,由于大分子加脂剂填充在聚酰胺纤维间,使纤维束内纤维间隙变大,有利于水汽的通过,另外交联剂分子上的活性基团有利于提高吸湿和透水汽性能,所以在一定范围内,加脂剂用量越多,吸湿性、透水汽性改善越明显,当加脂剂用量到达一定值,卫生性能最佳;加脂剂用量继续增大,基布中过量的亲油基团反而不利于吸湿性和透水汽性的提高,另外,基布含油量过大,其孔率变小,堵塞水蒸气传递通道,影响水蒸汽传递,使吸湿性和透水汽性降低.因此选择合适的加脂剂与用量,能有效改善基布卫生性能.

抗张强度是指纤维沿受力方向取向程度的大小,撕裂强度是指沿截面上一个点切入后,在这条线上纤维分布的均匀程度^[12].由表 3~表 11 看出,基布的抗张强度纵向总体大于横向,撕裂强度相反,横向总体大于纵向,这是由于超细纤维基布中纤维的排列方式不同造成的.而不同类型的加脂剂对基布机械强度的影响存在差异,德赛宝 LQ-5、德赛宝 SK-70、德赛宝 SO、亭江羊毛脂及赞成磺化油 SS 这几种加脂剂,随着其用量的增大,基布的抗张强度、撕裂强度呈先增大后降低的趋势,德赛宝 QL 随着用量的增大,机械性能呈增大趋势,而科莱恩 NLM、力厚 WK 及亭江合成牛蹄油这几种加脂剂,随其用量的增大,抗张强度有减小趋势.这是因为加脂剂对纤维有润滑作用,能够有效地降低纤

维间的摩擦力,有利于纤维在受力方向上的取向,使得纤维形成稳定的三维网络结构,从而提高了基布的机械强度;加脂剂过量反而会破坏纤维稳定的网络结构,使机械性能降低.因此在超细纤维合成革的加脂处理中,选择合适的加脂剂及用量,有利于改善其机械性能.

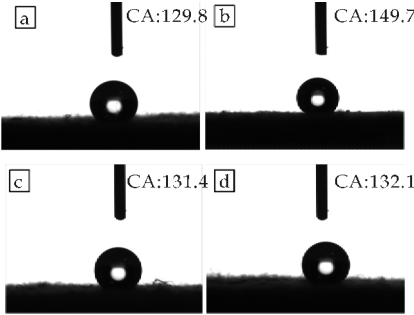
2.2 加脂前后基布的表征

不同加脂剂的用量对超细纤维合成革基布的影响程度不同,其中德赛宝 SO、科莱恩 NLM 及亭江合成牛蹄油对合成革基布的卫生性能改善最大.德赛宝 SO 加脂后基布吸湿性提高 50.97%,透水汽性提高 6.28%;科莱恩 NLM 加脂后基布吸湿性提高 90.97%,透水汽性提高 29.30%;亭江合成牛蹄油加脂后基布吸湿性提高 97.42%,透水汽性提高 28.95%.

选取以上三种加脂剂处理的基布,对其进行加脂前后的仪器表征.

2.2.1 水接触角表征

图 2(a)、(b)、(c)、(d)分别为空白基布、德赛宝 SO 加脂基布、科莱恩 NLM 加脂基布和亭江合成牛蹄油加脂基布的接触角检测图.由图 2 可以看出,经过加脂剂处理后的基布比未加脂的空白基布接触角大,这是因为油脂分子具有疏水性,因此基布表面的接触角变大.



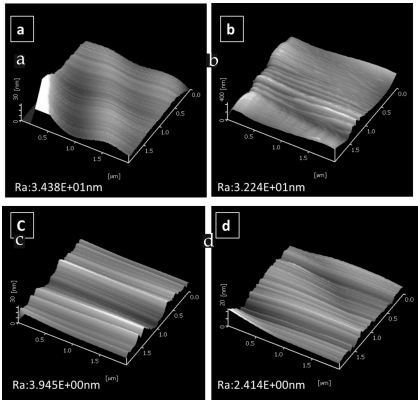
(a)空白基布 (b)德赛宝 SO 加脂剂 (c)科莱恩 NLM 加脂剂 (d)亭江合成牛蹄油加脂剂

图 2 加脂基布的接触角

2.2.2 原子力显微镜表征

图 3(a)、(b)、(c)、(d)分别为空白基布、德赛宝 SO 加脂基布、科莱恩 NLM 加脂基布和亭江牛蹄油加脂基布的三维等高 AFM 图.由图 3 可以看出,经过加脂剂处理后的基布与未加脂的空白基布相比,其表面结构发生明显变化.这是因为基布纤维间的空隙填充了大量的油脂,平衡了纤维的表面能量,导致表面结构发生显著变化,这也侧面反映了加脂剂能够均匀填充在基布内.

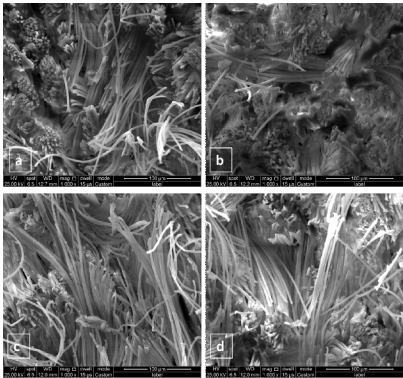
2.2.3 扫描电子显微镜表征



(a)空白基布 (b)德赛宝 SO 加脂剂 (c)科莱恩 NLM 加脂剂 (d)亨江合成牛蹄油加脂剂

图 3 加脂基布的 AFM 图

图 4(a)、(b)、(c)、(d)分别为空白基布、德赛宝 SO 加脂基布、科莱恩 NLM 加脂基布和亨江合成牛蹄油加脂基布放大 1 000 倍的 SEM 图.对比



(a)空白基布 (b)德赛宝 SO 加脂剂 (c)科莱恩 NLM 加脂剂 (d)亨江合成牛蹄油加脂剂

图 4 加脂基布的 SEM 图

表 12 不同超细纤维合成革基布的比表面积吸附参数

样品	BET Surface Area/(m ² /g)	单层饱和吸附量/(cm ³ /g STP)	线性拟合度/R	斜率/(g/cm ³ STP)	截距/(g/cm ³ STP)	吸附常数/C
空白基布	0.881 8±0.023 7	0.202 6	0.996 5	4.646 3±0.1301	0.290 5±0.024 9	16.992 1
德赛宝 SO 加脂基布	1.115 6±0.051 1	0.256 3	0.989 1	3.539 5±0.175 7	0.362 6±0.033 6	10.762 6
科莱恩 NLM 加脂基布	0.999 9±0.045 1	0.229 7	0.989 3	3.926 9±0.192 9	0.426 7±0.036 9	10.202 3
亨江合成牛蹄油加脂基布	1.136 8±0.013 5	0.261 1	0.999 3	3.536 4±0.044 6	0.293 1±0.008 6	13.063 8

2.2.4 比表面积表征

基布的比表面积越大,其单位质量的吸附量越大.图 5 及表 12 是基布试样的 N₂ 吸附比表面积测试结果.结果表明,空白基布的单层饱和吸附量为 0.202 6 cm³/g,BET 比表面积为 0.881 8 m²/g,而加脂基布的单层饱和吸附量分别为 0.256 3 cm³/g、0.229 7 cm³/g 和 0.261 1 cm³/g,其 BET 比表面积分别为 1.115 6 m²/g、0.999 9 m²/g 和 1.136 8 m²/g.可见加脂基布的单位质量吸附量大于未加脂基布的单位质量吸附量,这也从微观上佐证了基布吸湿性有所增加的规律.

3 结论

(1)将铝鞣剂作为交联剂,采用加脂剂对超细纤维合成革基布进行柔软处理,能有效地改善合成革基布卫生性能.当德赛宝 SO 用量为 30%时,基布吸湿性提高 50.97%,透水汽性提高 6.28%;当科莱恩 NLM 为 30%时,基布吸湿性提高90.97%,透水汽性提高 29.30%;当亨江合成牛蹄油用量为 10%时,基布吸湿性提高 97.42%,透水汽性提高 28.95%,且最优条件下三种加脂剂有利于合成革基布抗张强度与撕裂强度的提高.

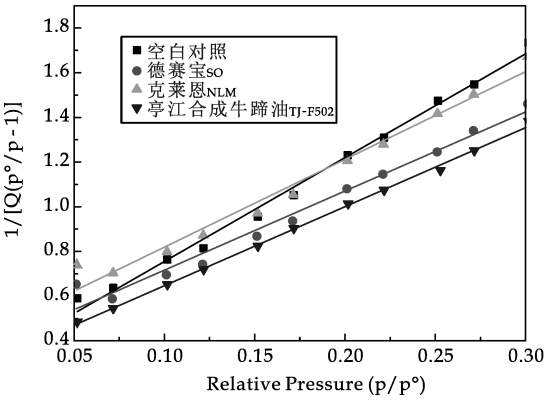


图 5 加脂基布的 BET 比表面积曲线

(2)基布经水接触角、AFM、SEM 和比表面积检测后表明,基布润湿性略微降低,纤维表面形貌发生明显变化,纤维间隙变大,基布比表面积增大.

参考文献

[1] 余 勇.产业观察:超细纤维合成革的发展动向[J].中国
 化检,2008(6):58-60.
[2] 申香英,李 涛.超细纤维合成革独树一帜[J].纺织服装
 周刊,2010(33):44-45.

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0026-05

核桃壳添加改善污泥压缩性能研究

董凌霄, 丁绍兰, 谢林花, 任文艳

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:污泥压缩阶段的高压缩性使得污泥脱水困难. 物理调理剂可以作为骨架构建剂改善污泥的紧实性和压缩性, 从而改善污泥的脱水性. 本研究采用农业废弃物——核桃壳作为物理调理剂, 对污泥进行预处理调节, 以污泥比阻、泥饼含水率、压缩系数等为测定指标, 研究了其对污泥的压缩性和脱水效果的影响. 试验结果显示:核桃壳和阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)单独或者混合使用时, 污泥比阻(SRF)和脱水后泥饼含水率相比于原泥都有所减小, 改善了污泥的压缩性能, 提高了污泥的脱水效果; 此外, 压缩系数的变化趋势进一步证实了污泥的压缩性确实得到改善. 本研究中污泥压缩性改善的最佳条件是:核桃壳的投加比例(核桃壳与干污泥质量比)为 3 : 7、粒径为 0. 25~1 mm、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)的投加量为 100 mg/L, 污泥压缩系数从原泥的 1. 576 8 增加到调理后的 1. 997 8, 抽滤后泥饼的含水率由原泥的 80. 59% 降为 73. 23%.

关键词:核桃壳; 阳离子聚丙烯酰胺(CPAM); 骨架构建剂; 污泥比阻(SRF); 污泥压缩性; 污泥脱水

中图分类号:X705 文献标志码: A

Walnut shell aided to improve sludge compressibility

DONG Ling-xiao, DING Shao-lan, XIE Lin-hua, REN Wen-yan

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

Abstract: The main difficulty in mechanical dewatering is the high compressibility of the flocculated sludge except for the block of the filter media. Physical conditioners are usually used to improve sludge dewatering by reducing the sludge compressibility and strengthening sludge permeability. In the study, walnut shell which is an agricultural waste of China was selected to condition sludge used as physical conditioner which played a role of skeleton builders. During the course of experiments, sludge resistance of filtration (simplified as SRF), water content of sludge cake, coefficient of compressibility were taken as indicative parameters of sludge compressibility. The experiment results showed that SRF and water content of sludge cake decreased when sludge was conditioned with walnut or cationic polyacrylamide (simplified as CPAM), or co-condition with walnut and CPAM. This identified that sludge compressibility was improved and so increased dewatering rate of sludge. In addition, the variation trend of compressibility coefficient also showed that sludge compressibility had

* 收稿日期:2016-04-13

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1100)

作者简介:董凌霄(1975—),女,山西万荣人,讲师,在读博士研究生,研究方向:废水生物处理技术及应用、农业废弃物在污水污泥处理中的应用

been improved. The fittest condition was that the ratio of walnut shell to dry solid (ratio of weight) was 3 : 7, particle size of walnut shell was 0.25~1 mm and the dose of CPAM was 100 mg/L. The coefficient of compressibility increased from 1.576 8 of raw sludge to 1.997 8 of treated sludge conditioned with walnut shell and CPAM. Water content of sludge cake filtered with vacuum pump decreased from 80.59% without any condition to 73.23% after conditioned under the fittest condition.

Key words: walnut shell; cationic polyacrylamide (CPAM); skeleton builder; sludge specific resistance (SRF); sludge compressibility; dewaterability

0 引言

一般污泥经过简单处理,如浓缩和消化后,污泥的含水率还会在 95%~97% 范围内,相对来说体积仍然很大,这使得污泥的处置和回收仍然达不到理想的结果^[1]。机械脱水困难的主要原因除了过滤介质堵塞之外,污泥压缩阶段的高压缩性也是一个非常重要的影响因素。物理调理剂也称为骨架构建剂或者助滤剂,已被用来改善泥饼特性。作为骨架构建剂使用的物理调理剂,可以增加污泥的紧实性,改善污泥的可压缩性,增加污泥泥饼的渗透性,从而能够较好地提高污泥的脱水性能^[2,3]。

目前,使用较广泛的物理调理剂主要是含碳材料,如焦碳和细煤粉^[4]、褐煤^[5],木片和小麦渣^[6]、蔗渣^[7]等农业废弃物质。Zall 等^[8]通过固结实验表明了污泥泥饼具有较高的可压缩性能;Thapa 等^[5]用渗透性试验测定了压缩泥饼的渗透性。污泥渗透性越大,越容易压缩,脱水效果越好。Thapa 等试验结果显示,污泥自身产生的泥饼渗透性非常低,用褐煤调理后,泥饼的渗透性得到了明显地提高。同时,通过测定泥饼性质的变化,如过滤比阻、净污泥产率等,确认了这些物理调理剂在改善污泥脱水性方面具有明显的作用。

核桃作为一种木本油料植物,在我国的种植面积十分庞大。长期以来,核桃壳处于被丢弃或者焚烧的状态,对环境造成了一定的危害性。目前,核桃壳主要用在食品、医药、工艺品和化工方面,如应用在过滤器过滤采油污水^[9]、制备活性炭^[10]、提取制备棕色素^[11]、制备抗聚剂和抗氧化剂^[12,13]等方面。在本研究中,核桃壳用来作为骨架构建剂对污泥进行调理,研究了核桃壳的添加对污泥压缩性和脱水性的影响。

1 试验部分

1.1 污泥及材料

试验污泥取自于西安市第五污水处理厂,通过重力沉降使污泥含水率达到 97.5% 左右。为了减小污泥特性变化对试验结果造成影响,污泥取回放

入 4℃ 的冰柜中保存且时间不超过一周,污泥的值 pH 为 6.71。

阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 能有效对污水中带负电荷的悬浮颗粒絮凝沉淀,取自西安市第五污水处理厂脱水间。污泥絮凝试验 CPAM 的添加量分别为 60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L。

核桃壳去中隔后,清洗去杂质晾干进行破碎、过筛,得到粒径分别为 0.25~1 mm、1~2 mm、2~2.8 mm 的核桃壳,避光防潮备用。

1.2 污泥调理和脱水试验

在一定量污泥中添加不同粒径、不同比例的核桃壳和阳离子聚丙烯酰胺对污泥进行调理。通过布氏漏斗抽滤试验确定泥饼含水率、污泥比阻和压缩系数等参数,研究了调理对污泥压缩性和脱水效果的影响,确定了在污泥压缩和脱水性能达到最佳效果时核桃壳的最佳粒径和最佳添加比例,以及阳离子聚丙烯酰胺的添加量。

1.3 污泥压缩性的评价参数

(1) 泥饼含水率

含水率通过重量法确定。将调理抽滤后的泥饼在 105℃ 烘箱内烘干 12 h 以上,通过烘干前后的重量差计算含水率。

(2) 污泥比阻

污泥比阻试验采用布氏漏斗装置法测定^[14]。

(3) 压缩系数

泥饼压缩性反映在作用压力下压缩污泥的程度^[15]。压缩系数可以由式(1)得到:

$$\frac{SRF_1}{SRF_2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^S \quad (1)$$

式(1)中:S—压缩系数; P_1 、 P_2 —不同的真空抽滤压力,Pa; SRF_1 、 SRF_2 — P_1 和 P_2 压力条件下的比阻值,m/kg。

2 结果与讨论

2.1 核桃壳单独调理对泥饼压缩性的影响

2.1.1 对 SRF 的影响

用不同粒径、不同比例的核桃壳调理污泥后,

在 0.05 Mpa 和 0.08 Mpa 下测得的污泥比阻值 (SRF) 值结果分别如图 1、图 2 所示。从图 1~2 均可以看出,在同一投加比例下,随着核桃壳粒径的增大,污泥比阻 (SRF) 随之增大,但都小于原泥的比阻值;在同一粒径下,随着核桃壳投加比例的增加,污泥比阻 (SRF) 随之减小,并且都小于原污泥的比阻值。这说明核桃壳的添加有助于改善污泥的压缩性。但随着压力的增大,污泥比阻随之增大,这是因为对于可压缩性污泥,在压力作用下,颗粒会变形。压力增加后,小颗粒污泥被压缩并挤进孔道,孔道变小,使得污泥过滤比阻随压力的增大而增加^[16]。

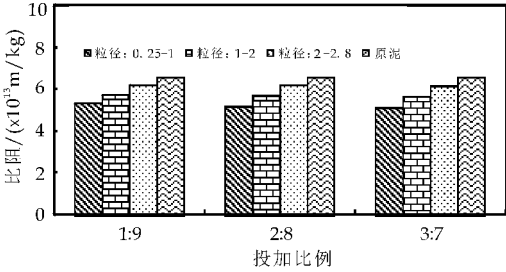


图 1 0.05 MPa 粒径和投加比例对污泥比阻的影响

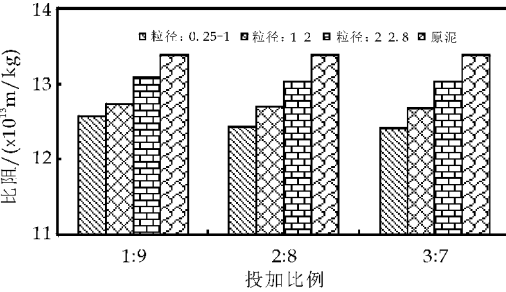


图 2 0.08 MPa 粒径和投加比例对污泥比阻的影响

2.1.2 对抽滤后泥饼含水率的影响

图 3 为用核桃壳调理抽滤后泥饼的含水率。由图 3 可以看出,在同一投加比例下,随着核桃壳粒径的增大,泥饼含水率越大,污泥的脱水效果越差,并且粒径的变化对泥饼含水率影响不大。这主要是因为同样质量的核桃壳,当粒径变大时,核桃壳颗粒数变少,在污泥中不能有效地分散,支撑作用不明显,从而对脱水效果影响不明显;在同一粒径下,随着核桃壳投加比例的增加,泥饼的含水率降低,污泥的脱水效果越好,并且都比原污泥的脱水效果好。这是因为随着添加比例的增加,核桃壳颗粒数增多,在污泥中分散的均匀性增加,从而改善了脱水效果。

2.1.3 对泥饼压缩系数的影响

图 4 为不同粒径核桃壳以不同的添加比例调理后污泥的压缩系数。从图 4 可以看出,在同一粒

径下,泥饼的压缩系数随着核桃壳投加比例的增加而增加,且都大于原泥的压缩系数;在同一投加比例下,泥饼的压缩系数随着核桃壳粒径的增加而减小,但都大于原泥的压缩系数。其原因是添加物理调理剂后,使得污泥的压缩性降低,容易压缩,对应的压缩系数增大,可压缩程度增强,从而泥饼的压缩性得到改善。

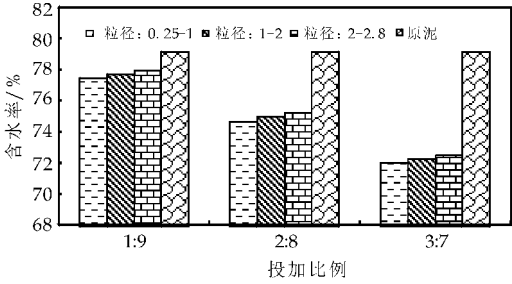


图 3 核桃壳调理后泥饼的含水率

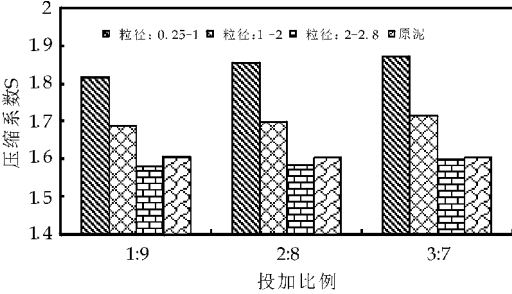


图 4 核桃壳调理后污泥的压缩系数

2.2 阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 单独调理对泥饼压缩性的影响

2.2.1 对 SRF 的影响

单独添加不同剂量的 CPAM 调理污泥,在 0.05 Mpa 和 0.08 MPa 条件下测得的污泥比阻 (SRF) 结果如图 5 所示。

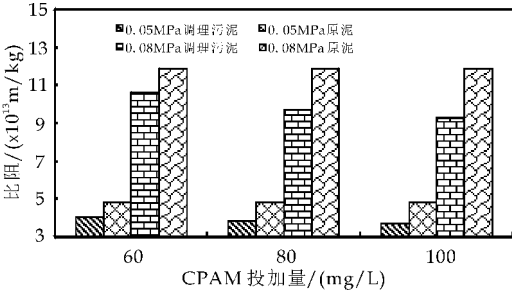


图 5 0.05 MPa 和 0.08 MPa 下 CPAM 添加量对污泥比阻的影响

从图 5 可以看出,随着 CPAM 投加量的增加,SRF 减小,并且都小于原污泥的比阻值。主要原因是阳离子聚丙烯酰胺与废水中的胶体物质通过化学吸附架桥和物理网格形式产生絮凝作用,降低了污泥比阻,从而改善了污泥的压缩性。并且在不同压力作用下,污泥颗粒会变形,随着压力的增加,颗粒被压缩并挤进孔道,孔道变小,比阻随压力的增

加而增大。但是,比阻的降低程度不是很明显,说明 CPAM 调理对泥饼的压缩性影响不大。

2.2.2 对含水率的影响

CPAM 单独调理后的泥饼含水率如图 6 所示。从图 6 可以看出,随着阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 投加量的增加,脱水后的泥饼含水率越小,并且都小于原污泥的泥饼含水率。因此,添加阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 有助于改善污泥的脱水性能。

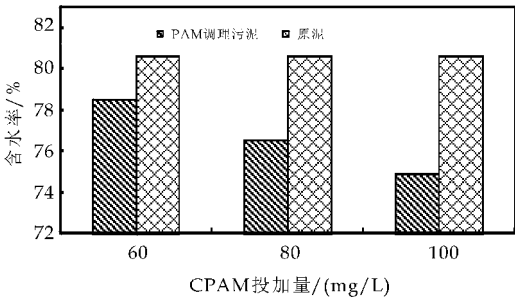


图 6 CPAM 调理后泥饼的含水率

2.2.3 对泥饼压缩系数的影响

图 7 为 CPAM 单独调理后泥饼的压缩系数。从图 7 可以看出,泥饼的压缩系数随着 CPAM 投

加量的增加而增加,且都大于原泥饼的压缩系数。这是因为添加核桃壳骨架构建剂后,使得污泥的压缩性降低,容易压缩,对应的压缩系数增大,可压缩程度增强。这也说明单独投加 CPAM 有助于改善污泥的压缩性能,但压缩系数差别较小,表明 CPAM 对污泥的压缩性改善效果不显著。

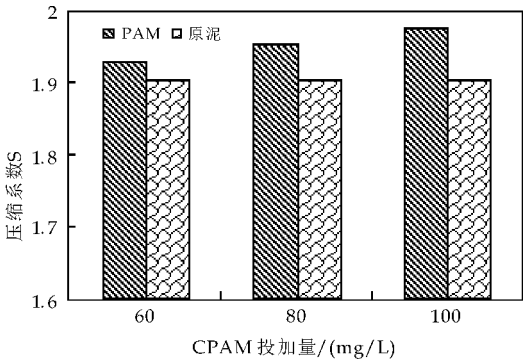


图 7 CPAM 调理后污泥的压缩系数

2.3 核桃壳+CPAM 联合调理对污泥压缩性的影响
为了确定最佳核桃壳粒径、添加比例和 CPAM 的添加量,进行了正交试验,其试验结果见表 1 所示。

表 1 正交试验结果

试验号	1 因素	2	3	4	0.05 MPa 比阻 /(×10 ¹³ m/kg)	0.08 MPa 比阻 /(×10 ¹³ m/kg)	压缩系数	含水率/%
	粒径/mm	投加比例	空白	CPAM/(mg/L)				
1	1~2	1:9	2	60	3.54	8.80	1.937 4	76.57
2	1~2	3:7	1	100	3.49	8.80	1.968 7	73.48
3	1~2	2:8	3	80	3.46	8.75	1.971 3	74.44
4	0.25~1	1:9	1	80	3.36	8.54	1.984 2	75.59
5	0.25~1	3:7	3	60	3.34	8.51	1.990 4	73.25
6	0.25~1	2:8	2	100	3.32	8.45	1.990 9	74.36
7	2~2.8	1:9	3	100	3.54	8.84	1.944 9	76.34
8	2~2.8	3:7	2	80	3.53	8.80	1.943 8	74.45
9	2~2.8	2:8	1	60	3.59	8.95	1.945 4	76.19

为使所得数据近似正态分布,将试验结果(比阻) χ 进行变换: $Y=\arcsin(\sqrt{X})$, 将变换后的结

果进行正交分析,其结果如图 8 所示。

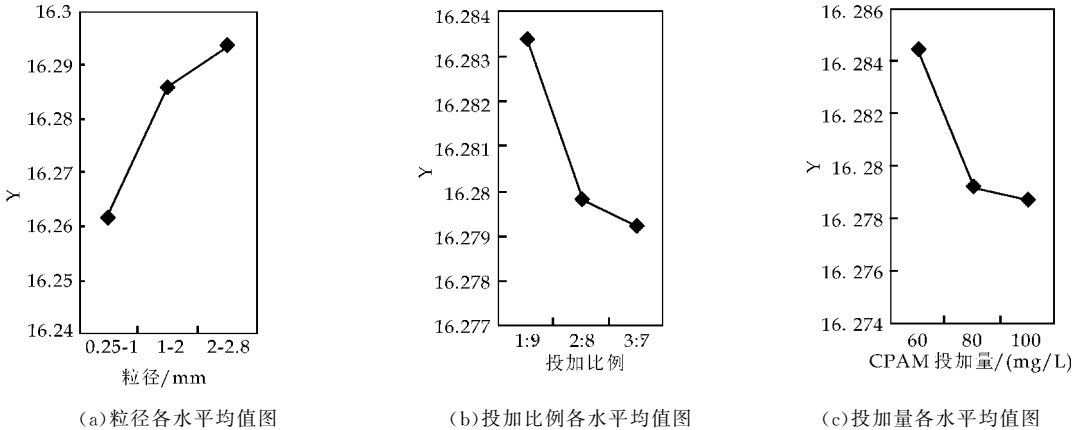


图 8 0.05 MPa 下污泥比阻的正交试验分析结果

从图 8 可以看出,使比阻达到最小水平的组合是核桃壳的粒径为 0.25~1 mm、投加比例为

3:7、阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 的投加量为 100 mg/L。从污泥比阻来看,核桃壳和阳离子聚丙烯酰

胺混合使用能够更好地改善污泥的压缩性. 其原因是化学调理剂和物理调理剂结合使用时, 调理剂和污泥固体之间由于它们的带电特性而发生相互作用, 有助于形成一个均一的渗透性固体结构, 比单独使用调理剂改善时效果更好.

对 0.08 MPa 条件下的 SRF、抽滤后泥饼的含水率和压缩系数进行正交分析, 亦得出了相同的结果: 即核桃壳的粒径为 0.25~1 mm、投加比例为

3 : 7、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)的投加量为 100 mg/L, 在此条件下, 污泥的脱水效果最好, 压缩系数最大, 污泥压缩性改善效果最佳.

正交试验的验证实验结果见表 2 所示. 实验结果也表明: 当核桃壳的粒径为 0.25~1 mm、投加比例为 3 : 7、阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)的投加量为 100 mg/L 时, 污泥的压缩系数达到最大值 1.997 8.

表 2 验证实验结果

粒径/mm	投加比例	CPAM/(mg/L)	比阻 0.05 MPa /($\times 10^{13}$ m/kg)	比阻 0.08 MPa /($\times 10^{13}$ m/kg)	含水率/%	压缩系数
0.25~1	3:7	100	3.29	8.43	73.23	1.997 8

3 结论

使用农业废弃物核桃壳作为物理调理剂预调理污泥后, 可得到以下结论:

(1)使用核桃壳和阳离子聚丙烯酰胺作为调理剂处理污泥后, 污泥比阻值和脱水后泥饼含水率都小于原泥比阻值和原泥的泥饼含水率. 并且, 当核桃壳和阳离子聚丙烯酰胺混合使用后, 比其单独使用时的改善效果更好.

(2)在核桃壳的三种粒径和三种投加比例中, 对污泥压缩性改善效果最佳的粒径是 0.25~1 mm, 最佳的投加比例是 3 : 7; 在阳离子聚丙烯酰胺的三种投加量中, 对污泥压缩性改善最佳的投加量是 100 mg/L.

(3)在最佳组合条件时, 0.05 MPa 压力下污泥比阻从原泥的 5.68×10^{13} m/kg 降低到 3.29×10^{13} m/kg; 在 0.08 MPa 压力下污泥比阻从原泥的 10.82×10^{13} m/kg 降低到 8.43×10^{13} m/kg; 抽滤后泥饼含水率由原泥的 80.59% 降低至 73.23%.

(4)当核桃壳粒径为 0.25~1 mm、添加比例为 3 : 7、CPAM 添加量为 100 mg/L 时, 污泥的压缩系数改善最明显, 从原泥的 1.576 8 增加到 1.997 8. 在其它调理条件下, 污泥压缩系数相比于原泥也有所提高.

参考文献

[1] 王睿韬, 汪 澜, 马忠诚. 市政污泥脱水技术进展[J]. 中国水泥, 2012(4): 57-61.
[2] 贾新宁. 城镇污水污泥的处理处置现状分析[J]. 山西建筑, 2012, 38(5): 220-224.
[3] 朱 伟, 林 城, 李 磊, 等. 以膨润土为辅助添加剂固化/

稳定化污泥的试验研究[J]. 环境科学, 2007(5): 1 020-1 025.
[4] Albertson O. E., Kopper M. Fine-coal-aided centrifugal dewatering of waste activated sludge[J]. Journal of Water Pollution Control Federation, 1983, 55(2): 145-156.
[5] K. B. Thapa, Qi Y., S. A. Clayton, et al. Lignite aided dewatering of digested sewage sludge[J]. Water Research, 2009, 43(3): 623-634.
[6] Y. F. Lin, S. R. Jing, D. Y. Lee. Recycling of wood chips and wheat dregs for sludge processing[J]. Bioresource Technololy, 2001, 76: 161-163.
[7] Benitez Jaime, Rodriguez Abraham, Suárez Alejandro. Optimization technique for sewage sludge conditioning with polymer and skeleton builders[J]. Water Research, 1994, 28(10): 2 067-2 073.
[8] Zall Jonathan, Galil Noah, Rehbum Menahem. Skeleton builders for conditioning oily sludge[J]. Water Pollution Control Federation, 1987, 59(7): 699-706.
[9] 张瑞成, 薛家惠, 谷玉洪, 等. 核桃壳过滤器设计参数试验研究[J]. 石油机械, 2001, 29(7): 33-34.
[10] 张晓昕, 郭树才, 邓贻钊, 等. 高表面积活性炭的制备[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(4): 34-37.
[11] 陈志勇, 薛灵芬. 核桃壳棕色素的提取及性能研究[J]. 信阳师范学院学报, 2001, 14(1): 99-101.
[12] 孙忠玺. 蒸馏法制取核桃壳焦油抗聚剂的工艺[J]. 林产化工通讯, 1992, 26(5): 19-2.
[13] 胡博路, 杭 瑚. 核桃壳抗氧化作用的研究[J]. 中国油脂, 2002, 27(2): 22-23.
[14] 黄廷林, 聂小保, 张 刚. 水厂生产废水污泥过滤比阻测定的影响因素分析及方法改进[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2005, 37(3): 297-300.
[15] Qi Ying, Thapa Khagendra B., Hoadley Andrew F. A.. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 17: 373-384.
[16] 赵庆祥. 污泥资源化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

【责任编辑: 晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)04-0031-04

基于蒙版方程防近视配色模型的研究

郭凌华, 段小剑, 任龙飞, 刘国栋

(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:基于蒙版方程机理,对防近视颜色进行分析,根据防近视光谱的颜色范围,建立基于蒙版方程的防近视配色模型,并利用色差法对防近视配色模型进行验证,达到了配色精度要求.通过印刷的方法替代了用制浆造纸方法生产防近视纸张,生产工艺简单,成本低,达到了绿色环保的目的.

关键词:蒙版方程; 配色; 防近视; 色差

中图分类号:TS853⁺.6 **文献标志码:**A

Research on myopia prevention color model based on masking equation

GUO Ling-hua, DUAN Xiao-jian, REN Long-fei, LIU Guo-dong

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

Abstract: Myopia prevention color was analyzed based on masking equation theory at first, then the myopia prevention color model based on masking equation was built according to the color gamut of myopia prevention spectral and was verified using color difference method, which achieved successful accuracy of color matching. Myopia prevention paper was produced by printing technique instead of pulp and papermaking in the end, which has an easier producing technique and lower cost and was environmentally friendly to the society.

Key words: masking equation; color matching; myopia prevention; color difference

0 引言

随着工作和学习压力增大,近视患者也越来越多.造成近视眼的原因主要有两种:一种是由遗传导致;另一种是由后天不正确的阅读习惯引起.根据人眼分辨颜色的理论,人眼视网膜上^[1]含有三种不同类型的锥体细胞,这三种锥体细胞中分别含有三种不同的视色素,分别称为感蓝、感绿、感红视色素.外界光辐射进入人眼时被这三种锥体细胞按它们各自的吸收特性所吸收,三种色素吸收光后产生

光化学反应,引起神经活动,经双极细胞和神经节细胞传至神经中枢,大脑将这些信息综合产生颜色感觉.通常白色纸张的反射光,会使三种锥体细胞长时间的同时兴奋,所以极易引起视觉疲劳,进而抑制色觉功能、降低视觉能力,进而导致近视.白纸具有白色全频反射,对眼睛有刺激,而淡黄色的防近视纸,能反射出特定的频谱色光,与其他色光相配,反差适宜,从而能有效改善白色全频光对视力的影响,达到防近视的作用.现有的生产防近视纸^[2]所采取的主要方法是通过造纸工艺将纸张漂

* 收稿日期:2016-03-11

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1071)

作者简介:郭凌华(1970—),女,山东烟台人,副教授,博士,研究方向:防伪印刷及颜色科学

白到一定颜色,达到预防近视的目的.但是,这种方法的缺点是工艺复杂、成本高,同时容易对环境造成污染.因此,寻找一种绿色环保的生产防近视纸张^[3]方法已迫在眉睫.

1 实验原理

1.1 蒙版方程的原理

蒙版方程是在假设油墨密度比例性和叠加性成立的基础上建立的,用于专色油墨^[4,5]的调配,尤其是防近视的黄绿色油墨调配,是一种新型的配色方法,如公式(1)所示:

$$\begin{cases} C = \frac{1 - m_b y_g}{X} \left(D_r + \frac{m_b y_r - m_r}{1 - m_b y_g} D_g + \frac{y_g m_r - y_r}{1 - m_b y_g} D_b \right) \\ M = \frac{1 - y_r c_b}{X} \left(D_g + \frac{c_b y_g - c_g}{1 - c_b y_r} D_r + \frac{y_r c_g - y_g}{1 - c_b y_r} D_b \right) \\ Y = \frac{1 - y_b c_b}{X} \left(D_b + \frac{c_g y_b - c_b}{1 - c_g m_r} D_r + \frac{m_r c_b - m_b}{1 - c_g m_r} D_g \right) \\ X = 1 - m_b y_g - c_b y_r - c_g m_r + c_g m_b b_r + c_b y_g m_r \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: c_g 、 c_b 分别为青油墨在绿、蓝滤色片下的密度与红滤色片下的密度的比值; m_r 、 m_b 分别为品红油墨在红、蓝滤色片下的密度与绿滤色片下的密度的比值; y_r 、 y_g 分别为黄油墨在红、绿滤色片下的密度与蓝滤色片下的密度的比值; C 、 M 、 Y 为青、品、黄三原色油墨的主密度,即在补色滤色片下的密度; D_r 、 D_g 、 D_b 为印刷品上任意一点分别在红、绿、蓝滤色片下的密度值.

1.2 防近视光谱范围

黄绿色是对眼睛最好的颜色,555 nm 的反射光谱是视觉最敏感的光谱^[6],观察该颜色时眼睛疲劳最少,看得最清楚,并且有利于减轻视觉疲劳的效果,其光颜色波长范围为 500~590 nm.

2 基于蒙版方程防近视配色模型建立

2.1 查找光谱三刺激值

在防近视光谱 500~590 nm 范围内 510~550 nm 作为研究对象,通过查找表查找 510~550 nm 对应的颜色三刺激值^[7,8],如表 1 所示.

表 1 CIE1931 标准色度观察者光谱三刺激值

波长/nm	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}
500	0.004 900	0.323 000	0.272 000
505	0.002 400	0.407 300	0.212 300
510	0.009 300	0.503 000	0.158 200
515	0.029 100	0.608 200	0.111 700
520	0.063 270	0.710 000	0.078 250
525	0.109 600	0.793 200	0.057 250
530	0.165 500	0.862 000	0.042 160
535	0.225 75 0	0.914 850	0.029 840
540	0.290 400	0.954 000	0.020 300
545	0.359 700	0.980 300	0.013 400
550	0.433 450	0.994 950	0.008 750

2.2 构建 8 个基础颜色

在定量为 157 g/m² 的铜版上,选取天狮胶版印刷油墨,用 IGT 印刷适性仪打出 8 个基本色块,测量得到 8 种纽介堡^[9]基色实地印刷色块的三刺激,在测量时采取的测量模式为减去纸张颜色,测量所得数值如表 2 所示.

表 2 8 种纽介堡基色实地印刷色块三刺激值平值

序号	颜色	X	Y	Z
1	白	78.85	82.73	93.06
2	黄	59.85	67.68	6.64
3	品红	33.54	18.57	26.10
4	青	17.42	23.61	66.32
5	红	27.45	16.99	3.15
6	绿	8.30	17.03	5.97
7	蓝	7.09	6.02	23.10
8	黑	1.84	1.94	2.18

2.3 求解三原色油墨网点面积百分比

借助纽介堡方程,然后根据方程逆向求解印刷品上所需青、品红、黄三原色网点面积率 c 、 m 、 y . 如公式(2)所示.

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^8 f_i \begin{bmatrix} X_i \\ Y_i \\ Z_i \end{bmatrix} \quad (2)$$

式(2)中: X 、 Y 、 Z 为所生成色的三刺激值; f_i 为各色在单位面积上所占的比例; X_i 、 Y_i 、 Z_i 为各色元的三刺激值,如表 3 所示.

表 3 各波长光谱色对应三原色油墨面积率的比值

波长/nm	c	m	y
500	3.360 662 2	0.093 856 5	9.570 960 1
505	3.359 180 2	0.092 293 4	9.582 315 7
510	3.357 680 3	0.090 663 3	9.573 990 0
515	3.356 243 3	0.089 058 7	9.566 773 1
520	3.355 095 0	0.087 744 1	9.562 240 7
525	3.354 420 6	0.086 972 8	9.561 668 6
530	3.354 099 1	0.086 629 6	9.564 250 0
535	3.354 071 7	0.086 658 5	9.569 286 2
540	3.354 306 6	0.087 017 2	9.576 540 8
545	3.354 793 4	0.087 692 4	9.585 967 1
550	3.355 510 3	0.088 656 0	9.597 404 2

2.4 构建模拟色块

按照表 3 的数据利用 coredraw 构 510~550 nm 颜色效果图,并通过 HP 数码设备进行输出,如图 1 所示.

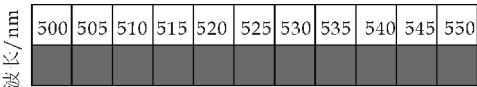


图 1 510~550 nm 对应的配色图

2.5 测试三原色密度值

用密度计测试色块的密度值,测试结果如表 4 所示.

表 4 各波长光谱色对应的三原色油墨密度						
波长/nm	c_g	c_b	m_b	m_r	y_r	y_g
500	0.425	0.159	0.629	0.238	0.044	0.127
505	0.427	0.160	0.631	0.240	0.044	0.128
510	0.427	0.162	0.633	0.241	0.045	0.129
515	0.430	0.166	0.638	0.252	0.046	0.130
520	0.431	0.165	0.641	0.251	0.048	0.130
525	0.444	0.168	0.640	0.249	0.049	0.133
530	0.445	0.167	0.639	0.249	0.049	0.133
535	0.439	0.159	0.630	0.241	0.046	0.128
540	0.443	0.164	0.634	0.253	0.050	0.131
545	0.450	0.165	0.643	0.254	0.050	0.132
550	0.492	0.163	0.630	0.259	0.049	0.134
平均值	0.441	0.163	0.634	0.248	0.043	0.130

将表 4 中的数据带入蒙版方程中,得到简化的蒙版方程配墨系数方程,如公式(3)所示:

$$\begin{cases} C=1.072\ 9(D_r-0.146\ 1D_g-0.027\ 7D_b) \\ M=-1.161\ 8(0.415\ 7D_r+D_g+0.111\ 6D_b) \\ Y=1.087\ 7(0.120\ 6D_r-0.657\ 9D_r+D_b) \end{cases} \quad (3)$$

3 基于蒙版方程的防近视配色模型验证

3.1 模型验证点选取

在波长为 500~590 nm 范围内,任意取非建模光谱色点进行模型验证.

通过上述算法将 500~590 nm 光谱色的密度值带入到蒙版方程配色模型中,计算出待配色的主密度值 C、M、Y.

3.2 求出待配色比例

带入尤尔尼尔逊公式(4)中,求出待配色的配色比例.

$$\begin{cases} Y:a=\frac{1-10^{\frac{-D_l}{n}}}{1-10^{\frac{-D_v}{n}}} \\ C:a=\frac{1-10^{\frac{-D_l}{n}}}{1-10^{\frac{-D_v}{n}}} \\ M:a=\frac{1-10^{\frac{-D_l}{n}}}{1-10^{\frac{-D_v}{n}}} \end{cases} \quad (4)$$

按照间隔为 5 nm 分别求出 555~590 nm 的光谱色的配色比例如表 5 所示.

表 5 光谱色对应的三原色的比例

波长/nm	C	M	Y
555	3.358 102 3	0.090 432 5	9.619 985 2
560	3.357 542 4	0.091 335 9	9.625 757 2
565	3.402 132 1	0.091 145 6	9.612 345 1
570	3.360 264 0	0.094 884 5	9.659 865 9
575	3.372 351 0	0.095 142 3	9.675 241 3
580	3.421 568 0	0.092 314 1	9.687 412 3
585	3.402 361 2	0.091 234 12	9.670 152 3
590	3.425 361 2	0.090 912 36	9.701 256 3

3.3 色差评价

根据纽介堡方程得到的光谱色的配色比例,按照 C、M、Y 进行配色,用 IGT 印刷适性仪打出样条,对样条进行测试色度值,并通过如下算法完成颜色评价和验证.

CIE1976L*a*b* 均匀颜色空间是由 CIEXYZ 色度系统经过非线性转换得到的,它用明度指数 L*,色品指数 a* 和 b* 构成的三维坐标系来表示颜色感觉,其转换公式如(5)所示.

$$\begin{cases} L^*=116*(Y/Y_n)^{\frac{1}{3}}-16 \\ a^*=500*[(X/X_n)^{\frac{1}{3}}-(Y/Y_n)^{\frac{1}{3}}] \\ b^*=200*[(Y/Y_n)^{\frac{1}{3}}-(Z/Z_n)^{\frac{1}{3}}] \end{cases} \quad (5)$$

式(5)中:X、Y、Z 为颜色样品的三刺激值;X_n、Y_n、Z_n 为 CIE 标准照明体^[9]照射到完全漫反射体表面的三刺激值,代表光源的颜色.文中所涉及到的 CIE 标准照明体均为 D65 光源,并且所有的测量得到的三刺激值^[10]均是在 D65 光源照射条件下测得的.已知 D65 光源的三刺激值为 X_n=95.23,Y_n=100.00,Z_n=108.88.

使用 MATLAB 软件编写算法,完成由三刺激值 XYZ 向 L*a*b* 转换,其输入变量为 X、Y、Z,输出变量为 L*、a*、b*.算法如下所示:

```
% 光谱颜色三刺激值 XYZ 数据转换为 Lab 数据
% 输入原始 XYZ 数据
% 输入使用的光源的三刺激值 XnYnZn
X,Y,Z;
Xn,Yn,Zn;

L=116*(Y/Yn)1/3-16;
a=500*((X/Xn)1/3-(Y/Yn)1/3);
b=200*((Y/Yn)1/3-(Z/Zn)1/3);
Lab(:,1)=L;
```

据

Lab(,2)=a;
Lab(,3)=b
% 样条颜色三刺激值 XYZ 数据转换为 Lab 数据
% 输入原始 XYZ 数据
% 输入使用的光源的三刺激值 $X_nY_nZ_n$
 X,Y,Z ;
 X_n,Y_n,Z_n ;
 $L=116 * (Y/Y_n)^{\frac{1}{3}} - 16$;
 $a=500 * ((X/X_n)^{\frac{1}{3}} - (Y/Y_n)^{\frac{1}{3}})$;
 $b=200 * ((Y/Y_n)^{\frac{1}{3}} - (Z/Z_n)^{\frac{1}{3}})$;
Lab(,1)=L;
Lab(,2)=a;
Lab(,3)=b

执行上述算法,分别得到波长 560 nm,570 nm 光谱色和对应样条颜色的 $L^*a^*b^*$ 值,结果如表 6 所示.

表 6 波长光谱颜色和样条颜色的 $L^*a^*b^*$ 值

波长 /nm	光谱色			样条色		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
555	50.7,	-52.5,	37.0	46.5,	-52.9,	47.9
560	50.6,	-50.5,	37.0	46.9,	-53.9,	48.4
565	50.5,	-48.9,	38.4	47.5,	-53.7,	49.1
570	50.7,	-43.2,	38.8	48.2,	-53.9,	49.6
575	51.7,	-43.8,	39.8	48.1,	-53.6,	50.6
580	51.7,	-40.2,	39.6	47.9,	-54.1,	52.1
585	50.5,	-40.8,	40.5	50.2,	-54.6,	53.6
590	52.1,	-38.9,	42.3	51.1,	-55.6,	52.8

若两个颜色样品都以 L^*,a^*,b^* 值来标定,其颜色值分别为 $(L1^*,a1^*,b1^*)$ 和 $(L2^*,a2^*,b2^*)$,两者之间的色差 ΔE_{ab}^* 用两颜色在色空间中位置的距离来计算:

$$\Delta E_{ab}^* = ((L1^* - L2^*)^2 + (a1^* - a2^*)^2 + (b1^* - b2^*)^2)^{\frac{1}{2}}$$

使用 MATLAB 软件编写算法^[11-13],完成 ΔE_{ab}^* 的求解(具体算法如下),其输入变量为 $L1^*,a1^*,b1^*$ 和 $L2^*,a2^*,b2^*$,输出变量为 E_{ab}^* ,

% 输入两个颜色样品的 Lab 值
 $L1,a1,b1$;
 $L2,a2,b2$;
 $E_{ab}^* = ((L1 - L2)^2 + (a1 - a2)^2 + (b1 - b2)^2)^{\frac{1}{2}}$

计算结果如表 7 所示.

表 7 光谱颜色与样条颜色的色差

波长/nm	ΔE_{ab}^*
555	10.231 2
560	10.560 8
565	9.561 4
570	11.379 2
575	10.231 4
580	8.524 1
585	9.230 2
590	10.231 0
平均色差	9.99

所配油墨打样得到的颜色与真实的颜色存在一定色差.根据实际配墨经验^[14]可知,非专业人员配墨时,得到的目标颜色与理想颜色的色差一般控制在 15 NBS 左右时,即可视为较好的颜色再现.此次配墨结果得到的平均色差为 9.99 NBS,因此,配墨结果相对较好.但与国标要求的一般印刷产品色差控制在 5~6 NBS 相比,此次配墨结果的色差偏大.经分析导致色差偏大的因素有配色油墨类型、纸张的各种性质、实验条件以及个人配墨经验不足.在今后的研究工作中,重点探讨影响配墨精度的重要因素,对影响因素进行权重分析,对基于蒙版方程的配色模型进行修正^[15],以提高配墨精度,最终达到生产可用的目的.

4 结束语

目前印刷企业如何提高产品的科技含量,最终达到提高产品高附加值成为行业竞争的热点.在印刷品尤其是包装印刷产品中显得尤其重要.建立基于蒙版方程的防近视配色模型,并对配色模型进行了色差验证,方法可行.应用印刷的方式替代造纸工艺来完成防近视纸张的制作,对成本要求低,对操作人员没有特殊要求,能够有效地实现节能环保,该生产防近视纸张的方法是一种有广泛应用前景的新技术.

参考文献

[1] 刘武辉.印刷色彩学[M].北京:化学工业出版社,2011:10.
[2] 曹平.防近视簿册及印刷工艺[P].中国专利:CN1537733A,2004-10-20.
[3] 王忠厚.制浆造纸工艺[M].北京:中国轻工业出版社,2011:26-28.
[4] 刘际闹.专色油墨的调配方法[J].印刷技术,2010(17):59-60.

(下转第 53 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0035-06

甲醛释放行为研究进展及对皮革行业的启示

袁绪政^{1,2}, 王学川¹, 姜苏杰²

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 嘉兴市皮毛和制鞋工业研究所, 浙江 桐乡 314500)

摘 要:综述了国内外人造板材和纺织品领域甲醛释放行为的研究进展,阐述了皮革的多尺度孔隙结构,皮革中甲醛的来源与存在形式、可逆结合的化学原理、限量标准、释放介质与模拟方法等相关基础理论.借鉴相关研究,首次提出了皮革中甲醛释放行为的研究内容、方法和意义.
关键词:甲醛; 释放行为; 研究进展; 皮革
中图分类号:TS513;TS563 **文献标志码:** A

Research progress of formaldehyde release behavior and its inspiration to the leather industry

YUAN Xu-zheng^{1, 2}, WANG Xue-chuan¹, JIANG Su-jie²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Jiaxing Fur and Shoes Industry Research Institute, Tongxiang 314500, China)

Abstract: The research progress of formaldehyde release in the field of artificial board and textile field was summarized. The basic theory of multi-scale porous structure for leather, the source and existing form of formaldehyde, the chemical principle of reversible binding, the limited standards, and the release medium and simulation method were elaborated. Draw on previous experience, the research content, method and meaning of leather formaldehyde release behaviours were proposed first time.
Key words: formaldehyde; release behavior; research progress; leather

0 引言

甲醛作为基础的化工原料,在皮革化学品的制备和毛皮加工生产中有一定应用,尤其醛及衍生物作为(复)鞣剂,其鞣革具有优异的耐氧化、耐汗、耐溶剂等化学稳定性^[1],且成本低廉,在一定时间内不可能完全被替代.这与包括我国在内的大部分国家对皮革制品中可释放甲醛量严格限制形成了突出的矛盾,因此有效解决甲醛释放和防治问题显得十分重要.

目前,使用甲醛捕获剂进行终端治理是皮革中甲醛防治的主要手段.王学川等^[2-4]对氨及衍生物甲醛捕获剂在皮革工业中的应用进行了探讨,取得了阶段性的理论成果和实际应用效果.应用实践表

* 收稿日期:2016-01-10
基金项目:国家自然科学基金项目(21476134)
作者简介:袁绪政(1983—),男,安徽六安人,工程师,在读博士研究生,研究方向:皮革制品有害物质检测方法

明,使用甲醛捕获剂处理过的皮革,在一定时间内其甲醛含量可以达到相应的生态标准要求,但是随着使用条件、储存状态及周边环境的变化,皮革制品中的游离甲醛及可逆结合的甲醛又会重新释放,甲醛含量出现反弹.在国内检测合格的皮革制品,到了对方港口检测就可能不合格,而被扣押或被销毁,严重制约着我国皮革制品的出口.因此,基于上述研究成果,继续开展皮革中甲醛释放行为相关基础理论的研究,指导甲醛防治,具有重要的理论研究价值和实际意义.

1 甲醛释放行为研究进展

目前,甲醛释放行为的研究主要集中在人造板材行业和纺织品行业,但是对于皮革中甲醛的释放行为的研究,无论国内还是国外均未见相关文献,尚属空白.通过研究相近行业中甲醛释放行为,可以为皮革中甲醛释放行为的研究提供良好的借鉴.

1.1 人造板材中甲醛释放行为

人造板主要包括胶合板、刨花板和纤维板三类板材^[5],是以木材或非木纤维为原料,经过机械加工、施加胶粘剂、加热、加压等工序而制成.人造板材中甲醛释放来自木材自身和人造板中胶粘剂,其中以后者居多.

研究发现人造板甲醛释放是一个受多因素影响的非稳态过程^[6].国外,对人造板甲醛释放影响因素作了系统的研究. S. Boran 等^[7]发现在人造板生产过程中,往脲醛树脂中添加适量质量分数的尿素、甲胺、乙胺、丙胺以及环戊胺溶液,均可使得板材的甲醛释放量降低,其中环戊胺的效果最好.

另外,胺类化合物的添加还可以提高板材的物理机械性能. Zhongkai He 等^[8]研究了木基板材在不同生产阶段的甲醛和挥发性有机物的释放情况,结果表明木基板材中的甲醛主要来自脲醛树脂,树脂的甲醛含量与木基板材的甲醛释放量存在一定的线性关系,干燥和热处理可以促进板材中甲醛和挥发性有机物的释放. Martin 等^[9]监测了建筑和装修用板材中甲醛释放行为,结果表明:木材品种、胶粘剂种类、板材厚度显著影响甲醛释放,板材制成后一周内,甲醛释放量最大,两周内所有板材甲醛释放量均明显下降,特别是油漆过的夹芯板.

国内,石克虎等^[10]利用自制的小型环境测试舱模拟室内条件,测量了中密度板等在舱中甲醛的释放浓度,并考察了温度、换气速率以及相对湿度等环境因子对释放的影响;建立并验证了甲醛释放

模型. 张文婷^[11]研究了中纤板不同部位的甲醛释放规律,发现中纤板表面的甲醛释放浓度仅为边部的一半,且经三聚氰胺、油漆等饰面处理后,甲醛释放浓度降低 50% 以上,温度能够促进试件甲醛释放,温度越高甲醛浓度越高. 周连等^[12]基于环境测试舱研究了温度、湿度对木质人造板甲醛释放影响,建立了不同条件下的甲醛释放预测模型,结果表明:温度和释放量呈线性相关,湿度和释放量符合抛物线关系. 张浩等^[13]研究了细木工板自身结构对甲醛释放的影响,试验表明甲醛主要通过其端面释放,结构疏松、品质较差的木板更容易释放甲醛.

1.2 纺织品中甲醛释放行为

纺织品中甲醛释放行为的研究比较复杂,同皮革一样,可将其释放介质分为空气和水两大类,其不同介质中,释放行为完全不同.

1.2.1 在空气介质中的释放研究

国外,Roberts 等^[14]使用空气流动的模拟舱,在指定温度、湿度及空气交换次数的情况下,研究了棉纤维中甲醛的释放情况. Kamath 等^[15]研究了经脲醛树脂衍生物(DMDHEU,下同)整理过的防皱纤维中的甲醛释放情况,揭示了甲醛释放的物理化学机理,并建立了纤维在使用环境中甲醛释放的测定方法. Andrews 等^[16]研究了经 N-羟甲基防皱整理过的纤维中甲醛释放情况,建立了测定空气中甲醛含量的动态方法,使用该方法可以评估防皱剂类型、防皱剂改性、催化剂种类和捕获剂的添加对甲醛释放的影响,并以商品化的纤维为例,比较了动态法与静态法的区别.

国内,王利平等^[17]采用纯棉织物为测试对象,置放于大气中,进行跟踪测试,研究了试样中甲醛含量与衰减时间的关系,指出了纺织品中甲醛的释放阶段及特征. 何陆春等^[18]指出纺织品释放甲醛主要来源于后整理剂和印染助剂,包括耐久压烫整理剂、固色剂、涂料印花黏合剂等,另外,温度、湿度、空气流速、织物组织结构及烘焙工艺等都不同程度影响甲醛释放. 刘瑛等^[19]认为甲醛衰减是逐渐进行的,初期衰减很快,而后逐渐减缓,直到释放到某一数值而平衡,所以,甲醛的释放具有潜伏性、长期性的特点.

1.2.2 在水介质中的释放研究

国外,Reinhardt 等^[20]重点研究了经 DMDHEU 整理过的棉纤维在水洗过程中甲醛释放情况,考察了水量、清洁剂种类、水的硬度、漂白剂、pH 及缓冲盐对甲醛释放的影响,并给出了能够促

进甲醛释放的影响因素。Kamath Y. K. 等^[21]研究了经 DMDHEU 防皱整理的纺织品中甲醛释放的影响因素,认为纺织品自身的 pH 是影响甲醛释放的主要因素。在中性状态下,甲醛的释放比较少,在酸性条件下,C—O 键的水解速率比 C—N 速率快,增加了纺织品中甲醛释放的可能性。

S. Christian 等^[22]研究了经 DMDHEU 整理过的纺织品在水和人工汗液萃取下,游离和水解甲醛的含量情况。研究发现,纺织品中水解甲醛含量远大于游离甲醛含量,随着整理温度的提高可以促进甲醛的释放。杨栋梁^[23]认为整理后的纺织品,其甲醛的释放主要来自纤维吸附的游离甲醛,以及未反应和交联的整理剂等组分的水解所致。与整理剂的耐水解性密切相关。顾振亚等^[24]比较了不同醚化整理剂的抗酸、碱水解的稳定性与释放甲醛的内在联系,实验证明,整理剂的自身耐水解稳定性增加,则处理后织物的甲醛释放量下降。董永春等^[25]将防皱处理过的织物分别在蒸馏水以及人造汗液中进行甲醛释放试验,调节蒸馏水使其具有不同 pH 值。结果表明:碱性水溶液比酸性水溶液更易于甲醛释放,同时蒸馏水中的释放量都高于他们在汗液中的对应量。孙洁等^[26]以超低甲醛树脂为整理剂,对棉织物进行防缩处理,通过试验筛选出了整理剂用量、催化剂用量、pH 等能够降低甲醛释放的最佳工艺条件,此时整理的织物甲醛含量低于 75 mg/kg,符合生态标准的质量要求。

2 皮革中甲醛释放相关基础理论

2.1 皮革的多尺度孔隙结构

作为制革原料的生皮是一种复杂的动物皮肤组织,来自生命体,具有生命体的多尺度结构,由其制成的皮革,也就延续继承了多尺度的特点。依据胶原化学、生皮化学及生皮组织学的相关理论,由碳、氢、氧、氮、磷、硫等有关元素通过化学键形成氨基酸等化学小分子物质,化学小分子再通过化学键并按照一定的次序结合成生物大分子——蛋白质。生物大分子排列成一定形态构成原胶原分子,原胶原分子首尾一致地排列成一行,形成一根初原纤维,众多的初原纤维侧向聚集形成胶原纤维,如图 1 所示。

胶原纤维再侧向聚集形成纤维,纤维进而形成纤维束。纤维束分而合,合而分编织成一种立体网状结构即构成皮革的主体,最终形成皮革的宏观构貌,并且从粒面层到网状层由于胶原纤维及纤维束编织方式和紧实程度的不同,形成了由微观到介观

的多尺度的纤维孔隙结构特征。皮革纤维编织结构扫描电镜图如图 2 所示。

2.2 皮革中甲醛的来源与存在方式

在制革过程中,甲醛及其衍生物(如以甲醛为原料合成的复鞣剂)作为基础的化工材料,主要用于或制备皮革加工中的(复)鞣剂。常用的醛类(复)鞣剂主要有:甲醛、戊二醛、改性戊二醛等;常用的醛衍生物鞣剂主要有:噁唑烷鞣剂、有机膦鞣剂、双氰胺、三聚氰胺等^[27]。皮革中甲醛除了上述主要来源外,还包括涂饰固定、交联以及羊剪绒直毛固定等工序^[28]。必须提醒的是,即使在加工过程中不使用甲醛作为助剂,而是作为一种生物制品,也可能产生甲醛^[29]。

由于皮革的多尺度孔隙结构,甲醛在皮革中的存在方式比较复杂,如图 3 所示,包括:游离的、毛细管吸附的、可逆和不可逆键合的甲醛分子^[30]。前三种结合方式的甲醛在皮革制品使用或存放过程中一旦释放出来并达到一定量时,会对人体和环境造成危害。

2.3 皮革中甲醛可逆结合的化学原理

根据经典有机化学和鞣制化学理论^[31,32],氨基是醛鞣时主要反应结合点,氨基与羰基的反应是两步完成的,即亲核加成与 β -消除反应,首先由氨基上的孤对电子对羰基进攻发生亲核加成,并很快发生质子转移,最后则脱水形成稳定的烯胺键(希夫碱),反应过程如图 4 所示。

显然这是一可逆反应,反应过程与介质的 pH 关系很大,pH 不仅影响反应速度,也决定了反应的方向。在强酸性介质中由于氨基的质子化而无孤对电子可向羰基进攻,反应受到抑制,碱可催化这一反应,不过太强的碱会引起醛的聚合、歧化等副反应,在稀酸水溶液中,可将烯胺水解,又得到羰基化合物及二级胺,这就是皮革中甲醛可逆释放的化学原理。

2.4 皮革中甲醛的限量标准

甲醛是一种无色的气体,具有强烈的刺激性,严重的可致人头痛、失明、呼吸困难,甚至诱发癌症。因此许多发达国家对皮革和毛皮产品中游离甲醛含量提出了严格的限量标准^[33]。如欧盟指令 2009/563/EC 规定^[34],皮革制品中游离甲醛含量不得大于 150 mg/kg。

为了保证皮革及毛皮产品的质量和行业的可持续发展,我国有关部门也相继出台了有关皮革和毛皮制品中甲醛限量要求的文件。2006 年 4

月出台了国家强制标准 GB 20400-2006《皮革和毛皮有害物质限量》^[35],对皮革和毛皮制品中甲醛含量有严格限定:婴幼儿用品(24 个月以内)≤20 mg/kg;直接接触皮肤的产品≤75 mg/kg;非直接接触皮肤的产品≤300 mg/kg. 2008 年,我国国家

质量监督检验检疫总局发布紧急通知,要求对列入《出入境检验检疫机构实施检验检疫的进出境商品目录》中的所有进出口皮革、毛皮及其制品的检验,增加禁用偶氮染料和甲醛等两个项目,检验不合格的产品不允许进出口.

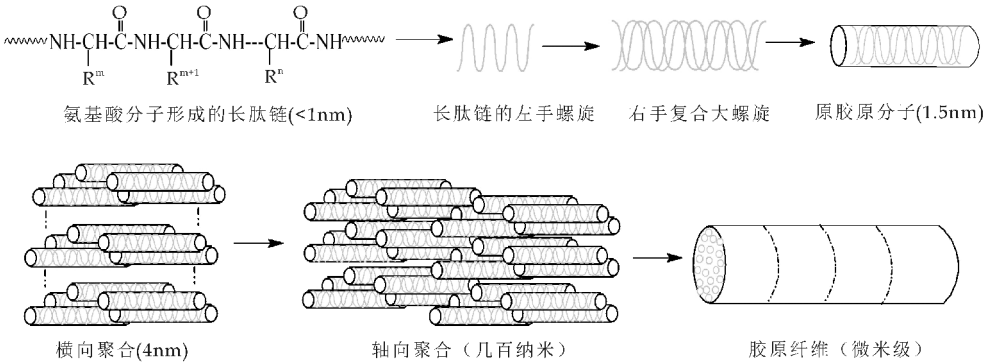


图 1 胶原纤维形成示意图

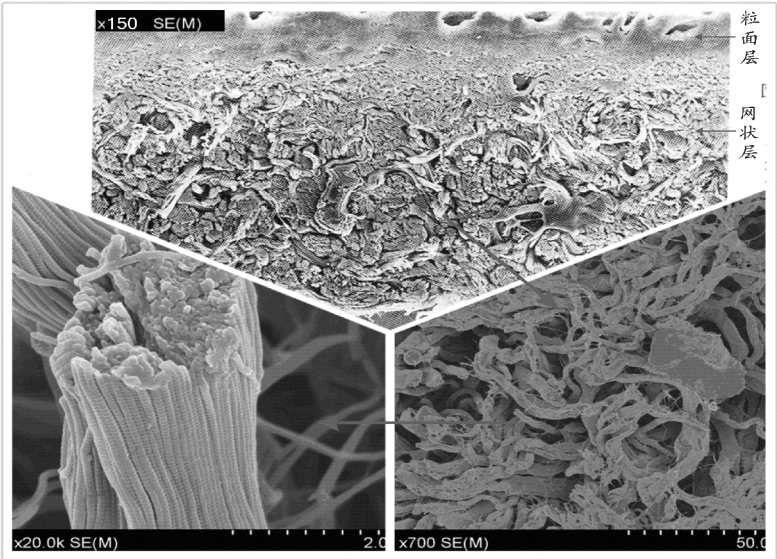


图 2 山羊皮铬复鞣坯革纤维编织结构扫描电镜

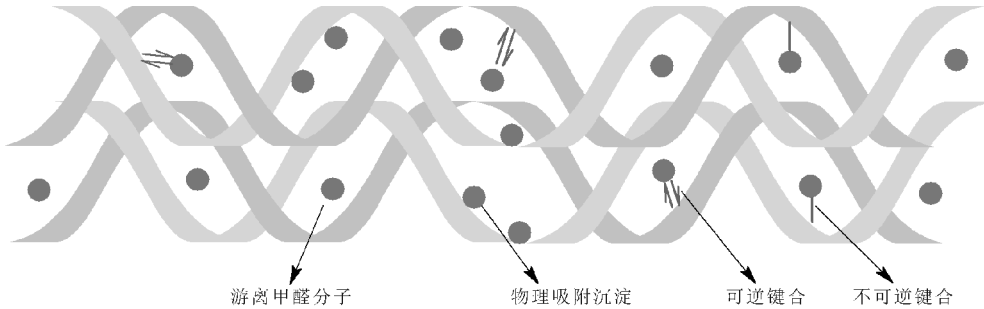


图 3 皮革中甲醛的存在方式示意图

2.5 皮革中甲醛的释放介质及模拟方法

皮革制品在使用过程中主要有以下两种情况:一是穿着时,影响其释放的主要因素为使用者所分泌的汗液,然而大部分时间是放置在成品仓库(未

销售出去的)、商店衣架(销售中的)、家庭衣柜中(销售后的),此时不与人体接触,影响其释放行为的主要因素为储存环境. 综上,并结合皮革中甲醛含量的测定方法^[36,37],可知皮革中甲醛的释放介

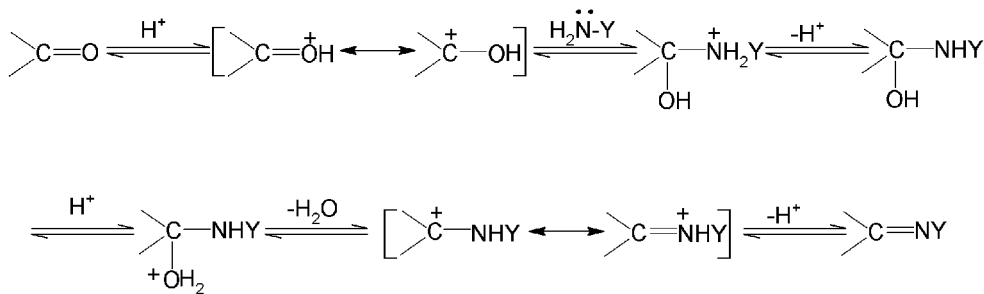


图 4 醛鞣剂鞣制反应机理示意图

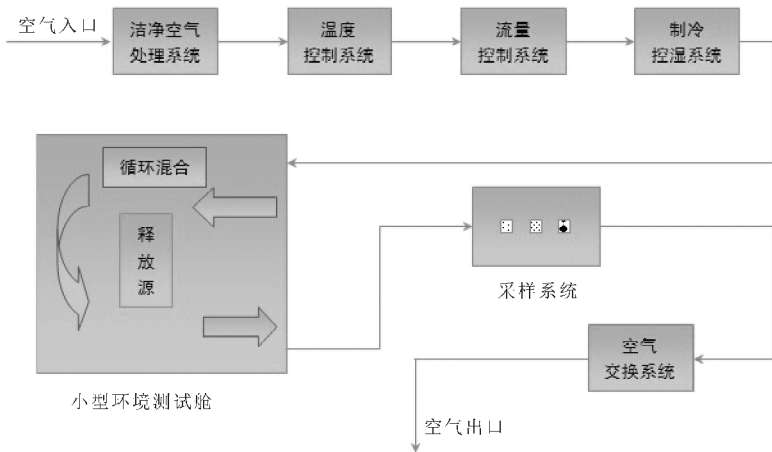


图 5 小型环境测试舱系统示意图

质主要有液相介质和气相介质。

液相介质中甲醛的释放主要来自样品中游离的和经水解后产生的游离甲醛,用以考察皮革制品在穿着和使用过程中因出汗或淋湿等因素可能造成的游离甲醛逸出对人体的危害.可通过人工汗液模拟皮革在使用过程中的环境因素.人体汗液与人种,不同人群有很大的相关性,虽然大多数人的汗液 pH 在 5.5 左右,但是也有少数的人的汗液 pH 达到 8.0,一般在实验过程中需要分别配制酸性人工汗液和碱性人工汗液,具体操作参照 GB/T 3922《纺织品色牢度试验耐汗渍色牢度》^[38].

气相介质中甲醛的释放主要来自样品在一定温、湿度条件下释放出的游离甲醛含量,用以考察皮革制品在储存、运输、陈列和压烫过程中所能释放出的甲醛的量,以评估其对环境和人体可能造成的危害.可借鉴人造板材行业广泛使用的环境测试舱模拟皮革在存放过程中的环境因素,在其运行条件下检测皮革的甲醛释放量.环境测试舱^[39],主要包括如图 5 所示的功能系统。

3 结论

综上所述,影响人造板材中甲醛的释放因素主

要包括:木材品种和自身结构、胶粘剂种类、板材厚度、温度、换气速率、相对湿度等.影响纺织品中甲醛的释放因素主要包括:织物组织结构、烘焙工艺、纺织品自身的 pH、整理剂类型、整理剂改性方法、整理剂自身耐水解稳定性、催化剂种类、捕获剂的添加、温度、湿度、空气流速等.上述经国内外学者筛选出来的因素尤其是两者的共同因素可以给研究皮革中甲醛释放行为提供良好的借鉴与启示。

结合皮革自身多尺度孔隙结构的特点,开展皮革中甲醛释放行为研究关键在于弄清楚皮革胶原纤维与甲醛的结合形式、各形式甲醛对释放量的贡献率;明确醛及衍生物鞣制皮革中甲醛对不同释放介质的释放过程、衰减方式、平衡条件及主要影响因素(皮革种类、加工工艺、放置时间、环境温度、环境湿度,等);探讨释放动力学、揭示释放机理,建立基于释放行为的甲醛源头控制方法(通过改变影响其释放的主要因素,达到加速释放和平衡的目的).从而丰富皮革中甲醛的防治理论,指导醛及衍生物鞣剂的生态鞣制、甲醛捕获剂的高效利用、皮革制品的安全使用,促进皮革行业的可持续发展。

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, 2008: 200-201.
- [2] Ren Longfang, Wang Xuechuan, Qiang Taotao. Synthesis, characterization and application of novel aminated gelatin hydrolysate[J]. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2009, 31(3): 447-452.
- [3] Wang Xuechuan, Ren Longfang, Qiang Taotao. Synthesis of hyperbranched polymer with terminal amidogen and its application as formaldehyde scavenger in leather[J]. Journal of American Leather Chemists and Association, 2008, 103(12): 416-420.
- [4] Wang Xuechuan, Ren Longfang, Qiang Taotao. Novel way of transformation tannery waste to environmentally friendly formaldehyde scavenger[J]. Environmental Progress and Sustainable Energy, 2009, 28(2): 285-290.
- [5] 邱娟. 室内甲醛污染现状及控制措施研究[J]. 中国高新技术企业, 2009(10): 129-131.
- [6] 徐信武, 周定国. 国内外胶合板甲醛散发研究[J]. 世界林业研究, 2000, 13(3): 38-41.
- [7] S. Boran, M. Usta, E. Gumuskaya. Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2011, 31(7): 674-678.
- [8] Zhongkai He, Yinping Zhang, Wenjuan Wei. Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels[J]. Building and Environment, 2012, 47: 197-204.
- [9] Martin Bohm, Mohamed Z. M. Salem, Jaromir Srba. Formaldehyde emission monitoring from a variety of solid wood, plywood, blockboard and flooring products manufactured for building and furnishing materials[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012(221-222): 68-79.
- [10] 石克虎, 杨正宏, 孙媛. 木质人造板材中甲醛释放特征的研究[J]. 建筑材料学报, 2005, 8(1): 47-48.
- [11] 张文婷. MDF基材家具室内空间甲醛释放规律的研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2007.
- [12] 周连, 陈晓东, 陈宇炼, 等. 温、湿度变化对木质人造板材甲醛释放影响[J]. 中国公共卫生, 2007, 23(2): 172-173.
- [13] 张浩, 钱付平, 刘秀玉, 等. 细木板结构对甲醛释放规律的影响及其控制[J]. 过程工程学报, 2012, 12(5): 882-887.
- [14] Roberts E. C., Rossano Jr., Anthony J. Characteristics of formaldehyde release from cotton fabric in dynamic chambers[C]//National Technical Conference-AATCC. USA: American Assoc of Textile Chemists & Colorists, 1983: 97-106.
- [15] Kamath Y. K., Harnby S. B., Weigmann H. D. Formaldehyde release from textile substrates under ambient conditions[C]//Association of the Nonwoven Fabrics Industry. USA: Assoc of the Nonwoven Fabrics Industry, 1984: 277-286.
- [16] Andrews, Trask Morrell, Pakarinen D. R. Formaldehyde release in dynamic chamber testing of cotton fabrics finished for durable press[J]. Textile Chemist and Colorist, 1994, 26(4): 13-16.
- [17] 王利平, 徐彦龙, 吴薇. 纺织品的甲醛问题及其控制[J]. 内蒙古工业大学学报, 2007, 26(2): 136-141.
- [18] 何陆春, 董永春. 纺织品甲醛释放规律的研究进展[J]. 针织工业, 2005(8): 49-51.
- [19] 刘瑛, 罗楚成, 张晓利, 等. 纺织品中甲醛释放机理的研究[J]. 检验检疫科学, 2002, 12(4): 21-23.
- [20] Reinhardt R. M., Andrews B. A. Effects of variations in washing on the formaldehyde release properties of durable press cottons[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1987, 26(5): 894-899.
- [21] Kamath Y. K., Weber R. U., Hornby S. B., et al. Factors controlling formaldehyde release from durable press cotton[J]. Textile Research Journal, 1985, 55(9): 519-529.
- [22] S. Christian, B. Thomas. Mobile and hydrolysable formaldehyde in low formaldehyde finishing of cellulose textiles[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2005, 39(5-6): 593-604.
- [23] 杨栋梁. 免烫整理中的甲醛问题[J]. 纺织导报, 1999(5): 94-96.
- [24] 顾振亚, 肖月华. 不同醚化基的醚化2D整理剂水解稳定性的研究[J]. 纺织学报, 1992, 13(5): 205-208.
- [25] 董永春, 孙伟, 易世雄. 防皱整理棉织物释放甲醛规律的研究[J]. 天津工业大学学报, 2007, 26(2): 27-30.
- [26] 孙洁, 贺江平. 棉织物超低甲醛防皱整理工艺的探讨[J]. 染整技术, 2013, 35(5): 36-39.
- [27] 桑军, 郑超斌, 强西怀. 醛及其衍生物鞣剂研究进展[J]. 皮革与化工, 2009, 26(3): 19-20.
- [28] 程风侠, 周永香, 朱前鹏. 解决产品中游离甲醛含量超标问题的方法及研究进展[J]. 中国皮革, 2006, 35(23): 34-35.
- [29] 李芳, 王全杰. 皮革中甲醛的产生和控制[J]. 皮革与化工, 2011, 28(3): 32-33.
- [30] 妙凤, 金月华. 皮革中甲醛含量的测定和控制[J]. 中国皮革, 2003, 32(3): 33-34.
- [31] 高鸿宾. 有机化学[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 395-396.
- [32] 陈武勇, 李国英. 鞣制化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 199-200.
- [33] 林志勇, 陈绍华, 程群. 我国皮革、毛皮及制品中部分有毒有害物质限量及检出[J]. 皮革科学与工程, 2013, 23(1): 60-62.
- [34] 石诗琦, 董伟, 罗杨, 等. 皮革及制品中有毒物质限量标准及部分检测方法[J]. 皮革科学与工程, 2013, 23(1): 43-47.
- [35] GB 20400-2006, 皮革和毛皮有害物质限量[S].
- [36] ISO 17226-2-2008, Leather chemical determination of formaldehyde content part 2: Method using colorimetric analysis[S].
- [37] ISO 17226-3-2011, Leather chemical determination of formaldehyde content part 3: Determination of formaldehyde emissions from leather[S].
- [38] GB/T 3922-2013, 纺织品色牢度试验耐汗渍色牢度[S].
- [39] 张浩, 刘秀玉, 朱庆明, 等. 环境测试舱表面吸附甲醛的规律[J]. 过程工程学报, 2013, 13(1): 61-62.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0041-06

Mn 掺杂对 FeAl 材料力学性能影响的 第一性原理研究

王 芬¹, 郑义兵^{1,2}

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 许昌电气职业学院, 河南 许昌 461000)

摘 要:为了研究第三元素 Mn 的掺杂对 B2 型 FeAl 力学性能的影响,采用基于密度泛函理论(density functional theory,DFT)广义梯度近似(generalized gradient approximation,GGA)的第一性原理方法,在对超晶胞优化的基础上,对 Mn 原子可能置换的 Fe 和 Al 原子分别进行了形成焓的计算,确定了 Mn 原子容易置换 Al 原子.接着进行了弹性常数的计算,获得了 FeAl-Mn 的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 的值($C_{11}=305.06$ GPa, $C_{12}=145.76$ GPa 和 $C_{44}=132.32$ GPa)并判断该体系是机械稳定的.通过 Voigt-Reuss-Hill(VRH)近似,进一步得到了体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 及 B/G 的值($B=198.86$ GPa, $G=107.95$ GPa, $E=274.22$ GPa, $\nu=0.27$, $B/G=1.84$).最后,通过能带结构、态密度、布居分析及差分电荷密度对 Mn 掺杂 FeAl 的增强机理进行了详细分析.得出了 Mn 的固溶增加了原子间电荷转移量、参与了杂化、增强了结合能力、提高了 FeAl 的稳定性等结论.

关键词:第一性原理; FeAl 金属间化合物; 置换固溶; 弹性常数; 电子结构

中图分类号:TG146.2 **文献标志码:**A

The first-principles study on the effect of mechanical properties and mechanism on account of the Mn doping on the FeAl

WANG Fen¹, ZHENG Yi-bing^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xuchang Electric Vocational College, Xuchang 461000, China)

Abstract:In order to study the effect on the mechanical behavior of B2 type FeAl on account of doping the third element Mn, and chosen the first principles method which based on the generalized gradient approximation(GGA) of density functional theory (DFT). On the basis of the optimization of FeAl supercell, the formation enthalpy of the Fe or Al atom replaced by Mn atom were calculated respectively, and determined the latter was likely to occur. Then the calculation of elastic constants was carried out, the elastic constants($C_{11}=305.06$ GPa, $C_{12}=145.76$ GPa and $C_{44}=132.32$ GPa) of FeAl-Mn were got and made a judgment of the stability of FeAl-Mn system. The bulk modulus B (198.86 GPa), shear modulus G (107.95 GPa), young's modulus E (274.22 GPa), poisson's ratio ν (0.27) and B/G (1.84) were ob-

* 收稿日期:2016-04-12
基金项目:国家自然科学基金项目(51171096)
作者简介:王 芬(1959—),女,陕西富平人,教授,博士生导师,研究方向:陶瓷/金属复合材料、陶瓷色釉料及古陶瓷科学

tained further by using the Voigt-Reuss-Hill (VRH) approximation. Finally, the enhancement mechanism of Mn doping on FeAl were analyzed in detail through the band structure, density of states, population analysis and differential charge density. It is concluded that the solid solution of Mn increases the charge transfer between atoms, participated in the hybrid, enhanced the combining ability, improve the stability of FeAl etc.

Key words: first-principles; FeAl intermetallics; displacement solution; elastic constants; electronic structure

0 引言

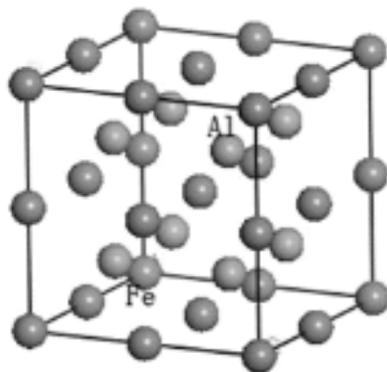
B2 型 FeAl 的优点诸如高硬度、低密度、出色的抗氧化、耐腐蚀^[1,2]等使其有望成为新一代的中高温结构材料并能替代不锈钢,但其在室温下脆性大和超过 600 °C 后强度急剧下降、抗蠕变性能变差的缺点^[3]限制了其大规模工业应用。

在过去的数十年里,研究者从理论和实验两方面对固溶合金元素改善 FeAl 材料的性能进行了广泛的研究^[4-8],尤其是在材料性能计算方面取得了长足发展。赵荣达等^[9]利用第一性原理进行的研究发现,稀土元素 La、Ac、Sc 和 Y 的加入可以改善 FeAl 的脆性。陈煜等^[10]用第一性原理研究了 Cr、Mo 和 W 对 FeAl 电子结构和力学性能的影响,得出了 3 种元素中 Mo 的添加对 FeAl 的增韧效果最好、提高了机械稳定性等结论。Guillermo H. Bozzolo 等^[11]用 Bozzolo-Ferrante-Smith (BFS) 方法研究了合金元素三元添加 FeAl、NiAl 等 B2 合金的优先占位情况,发现 Ti、V、Cr、W、Zr、Hf 和 Ta 倾向于置换 Al,而 Ni、Si 和 Ru 则容易替换 Fe。N. I. Medvedeva 等^[12]用 local density linear muffin-tin orbital (LMTO) 方法研究了第三元素单独添加对于 FeAl 的固溶强化,表明 La、Zr、Mo、Ti、V 和 Cr 易于置换 Al 原子,三元添加强化的机理在于原子的尺寸差异、弱化化学键等。但这些研究对于 Mn 掺杂对 FeAl 增强的微观理论研究还很有限。因此,本文采用基于密度泛函理论广义梯度近似的第一性原理方法,研究了合金元素 Mn 的加入对 FeAl 力学性能的影响及其机理,对固溶强化后的电子结构进行了分析,从微观角度揭示了 Mn 元素对 FeAl 的影响机制。

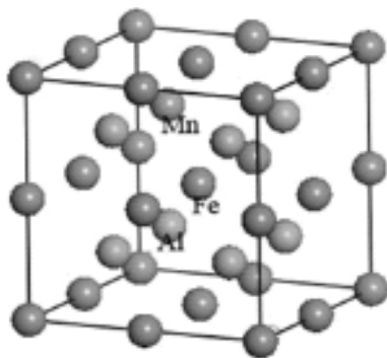
1 晶体结构和计算方法

B2 型 FeAl 属于空间点群为 pm-3m (NO. 221) 的立方晶系结构,晶胞中包含 1 个 Fe 原子和 1 个 Al 原子。Fe 原子和 Al 原子分别占据 1a(0,0,

0) 和 1b(0.5,0.5,0.5) 位置。晶格参数为 $a=b=c=2.909\text{\AA}$ ^[3]。本文采用包含 16 个原子的 $2\times 2\times 2$ 超晶胞进行研究,如图 1(a) 所示。图 1(b) 为 1 个 Mn 原子置换 Al 原子时超晶胞的结构图。文中用 FeAl 及 FeAl-Mn 表示铁铝超晶胞及 Mn 掺杂后的超晶胞。为了方便分析,第 2 部分在计算形成焓及进行布居分析时采用 Fe₈Al₈ 来表示 FeAl 超晶胞,用 Fe₈Al₇Mn 表示 Mn 原子置换 Al 原子之后的超晶胞,用 Fe₇Al₈Mn 表示 Mn 原子置换 Fe 原子之后的超晶胞。



(a) FeAl 超晶胞



(b) FeAl-Mn 超晶胞

图 1 FeAl 和 FeAl-Mn 的超晶胞模型

计算采用基于密度泛函理论平面波赝势方法^[13-15]的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包,使用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 Perdew-Burke-Eruzerhof (PBE) 算法^[16]来描述交换关联

能. 平面截断能为 350.0 eV, 使用 Monkhorst-Pack 方案^[17]在第一布里渊区 $8 \times 8 \times 8$ k 点的网格上进行能量计算. 使用密度混合^[18]的 Pulay 方案和有限基设置矫正^[19]来评估能量和压力. 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 技术^[20]对所有原子的位置进行弛豫以获得最小的结构能. 几何优化的收敛条件如下: 总能量收敛值为 5.0×10^{-6} eV/atom, 每个原子的受力小于 0.01 eV/Å, 应力偏差小于 0.02 GPa, 最大公差偏移小于 5.0×10^{-4} Å, SCF 收敛能量为 1.0×10^{-6} eV/atom. 除此之外, 考虑到 Fe 有磁性, 计算中设置了电子自旋.

2 结果与讨论

2.1 晶格参数和稳定性

对 FeAl 和 FeAl-Mn 超晶胞几何优化之后, 由最小总能量所得的晶格常数为: $L_{\text{FeAl}} = 5.706$, $L_{\text{FeAl-Mn}} = 5.682$. 其中计算所得的 L_{FeAl} 接近实验值 5.818^[3], 偏差为 1.899%, 在采用赝势的正常误差范围 1%~2% 之内. 表明文中所选的计算参数是合适的.

FeAl-Mn 的热力学稳定性通过形成焓 ΔH 的计算来反映, 具体的计算公式如式(1)^[21]所示.

$$\Delta H = \frac{1}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Al}} + N_{\text{X}}} [E_{\text{total}} - (N_{\text{Fe}} E_{\text{Fe(atom)}} + N_{\text{Al}} E_{\text{Al(atom)}} + N_{\text{Mn}} E_{\text{Mn(atom)}})] \quad (1)$$

式(1)中: E_{total} 是固溶体的总能量; $E_{\text{Fe(atom)}}$ 、 $E_{\text{Al(atom)}}$ 、 $E_{\text{Mn(atom)}}$ 表示 Fe、Al、Mn 的原子能量; N_{Fe} 、 N_{Al} 、 N_{X} 分别是 Fe、Al、Mn 原子的个数. 用 E_{Fe7Al8Mn} 、 E_{Fe8Al7Mn} 分别表示 Fe 原子和 Al 原子被 Mn 原子置换之后的化合物 Fe7Al8Mn 和 Fe8Al7Mn 的总能量. E_{Fe} 、 E_{Al} 分别表示由公式(1)计算得到的 Fe7Al8Mn 和 Fe8Al7Mn 的形成焓. E_{site} 为替代形成焓, 计算公式如式(2)所示.

$$E_{\text{site}} = E_{\text{Fe}} - E_{\text{Al}} \quad (2)$$

如果 $E_{\text{site}} > 0$, Mn 原子将优先取代 Al 原子. 反之, Mn 原子将优先取代 Fe 原子.

计算结果: $E_{\text{Fe7Al8Mn}} = -7167.85$ eV, $E_{\text{Fe8Al7Mn}} = -7976.61$ eV, $E_{\text{Fe}} = -6.90$ eV, $E_{\text{Al}} = -7.25$ eV, $E_{\text{site}} = 0.35$ eV. 故 Mn 原子将优先置换 Al 原子, 这与文献[12]中的计算结果也是一致的.

2.2 弹性常数和力学性能

固体的弹性常数作为力学和动态特性的链接,

起到重要的作用, 并且提供材料刚度和稳定性的重要信息. 文中, 弹性常数 C_{ij} 通过应力应变方法得到, 并通过广义胡克定律来描述, 如式(3)^[22]所示.

$$\{\sigma_i\} = \sum_{j=1}^6 [C_{ij}] \{\epsilon_j\} \quad (3)$$

式(3)中: $\{\sigma_i\}$ 代表应力; $\{\epsilon_j\}$ 代表应变; $[C_{ij}]$ 是弹性常数矩阵 C 的元素. 对于立方晶系, C 为 6×6 的矩阵, 具体如式(4)^[23]所示.

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (4)$$

如公式(4)所示, 矩阵 C 里有 3 个独立的弹性常数 (C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44}), 计算结果为: $C_{11} = 305.06$ GPa, $C_{12} = 145.76$ GPa 和 $C_4 = 132.32$ GPa. 利用弹性常数的计算结果, 可以判断立方晶体结构的机械平衡, 条件如式(5)^[24]所示.

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, \\ C_{11} > C_{12}, C_{11} > B > C_{12} \end{aligned} \quad (5)$$

带入验证发现 FeAl-Mn 体系满足条件, 其在基态下是机械稳定的.

利用弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 的计算结果, 通过 Voigt-Reuss-Hill (VRH)^[25] 近似, 可以得到体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 以及泊松比 ν . 对于立方晶系, 具体的计算公式如式(6)~(11)所示.

$$B = \frac{(B_V + B_R)}{2} \quad G = \frac{(G_V + G_R)}{2} \quad (6)$$

$$B_R = B_V = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (7)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (8)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (9)$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (10)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (11)$$

在外部压力为 0 GPa 时的计算结果为: $B = 198.86$ GPa, $G = 107.95$ GPa, $E = 274.22$ GPa, $\nu = 0.27$, $B/G = 1.84$. 根据 Pugh 准则^[26], 体积模量 B 和剪切模量 G 的比值 B/G 可以作为判断材料是脆性或者延性的条件. 如果 B/G 大于 1.75, 则这种材料为延性, 否则为脆性. 此外, 如果泊松比 ν 大

于 0.26,则材料为延性,否则也为脆性. 基于以上两个条件判断,可以发现 FeAl-Mn 体系为延性. 这意味着 Mn 的加入,改善了 FeAl 的本征脆性.

2.3 电子结构

能带结构和态密度用于描述固溶 Mn 元素的增强机理. 图 2 为 FeAl(图 2(a))和 FeAl-Mn(图 2(b))在布里渊区沿着高对称方向的能带结构图. 图中的水平虚线表示费米能级(E_F),并且价带穿过费米能级进入导带,这暗示着在费米能级附近存在自由电子. 结合图 3 中的分波态密度,能够发现 FeAl 的自由电子主要来源于 Fe-3d 和 Al-3p 轨道,FeAl-Mn 的自由电子主要来源于 Fe-3d、Al-3p 和 Mn-3d 轨道. 此外,FeAl-Mn 在费米能级附近能带的数目明显多于 FeAl,这意味着 Mn 的置换固溶增加了 FeAl 金属键的强度,也就相当于弱化了 FeAl 中的共价键,从而增加了 FeAl 的机械稳定性.

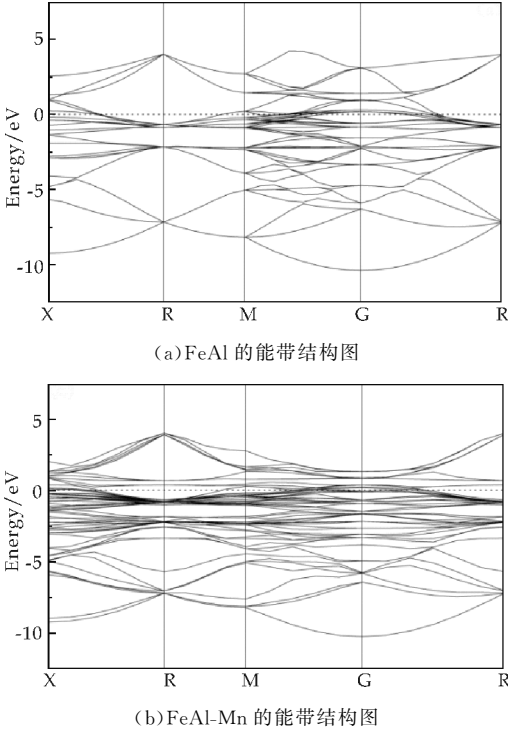


图 2 FeAl 和 FeAl-Mn 的能带结构图

图 3 展示了 FeAl(图 3(a))和 FeAl-Mn(图 3(b))的总态密度(Total Density of States, TDOS)和分波态密度(Partial Density of States, PDOS),可以反映能带结构中电子态的特定组成. PDOS 还可以使原子对于每个能带的贡献归结到特定的原子轨道. 图中,垂直的虚线表示费米能级(E_F),并且可以发现 TDOS 中的费米能级是非零的,这表示 FeAl 金属间化合物整体上呈现了金属的特点.

图 3(a)中,成键峰($-4.0\sim 2.7$ eV)主要是来自于 Fe-3d 轨道电子的贡献,但 FeAl 电子结构的主要特性是由 Fe-3d 和 Al-3p 轨道电子的杂化决定的. 图 3(b)显示键合不仅仅来自于 Fe-3d 和 Al-3p 轨道的电子,而且 Mn-3d 轨道的电子也参与了杂化. 由此,可以得出结论:Mn 的掺杂增强了 FeAl 的结合能力.

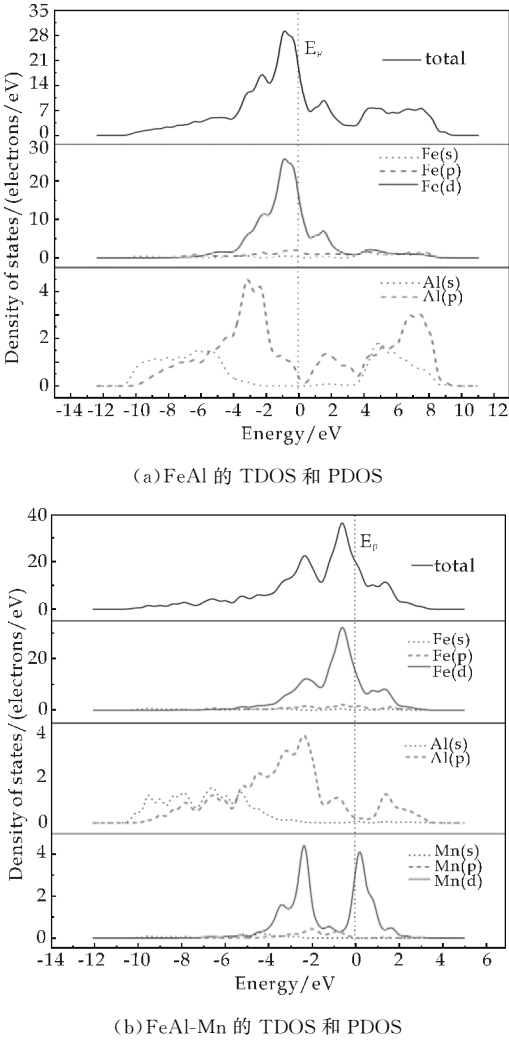


图 3 FeAl、FeAl-Mn 的 TDOS 和 PDOS

布居分析能够提供关于化学键合定量的结果和更有深度的信息,以便于确定一些状态特性. Mulliken 布居分析的结果如表 1 和表 2 所示. 表 1 为 FeAl 超晶胞的 Mulliken 布居分析结果. 从表 1 中可以看到,FeAl 超晶胞中 Fe 原子和 Al 原子之间存在电荷转移,也即 Al 原子失去电荷,总量为 1.12(0.14×8),而 Fe 原子得到 Al 原子失去的电荷. 经过 Mn 元素的合金化后,电荷转移总量为 1.36(0.17×8),比合金化前的电荷转移增加了 0.24. 各原子之间电荷转移情况表明,Mn 加入后,Fe 与 4 个 Al 原子之间的电荷转移总量略微减少

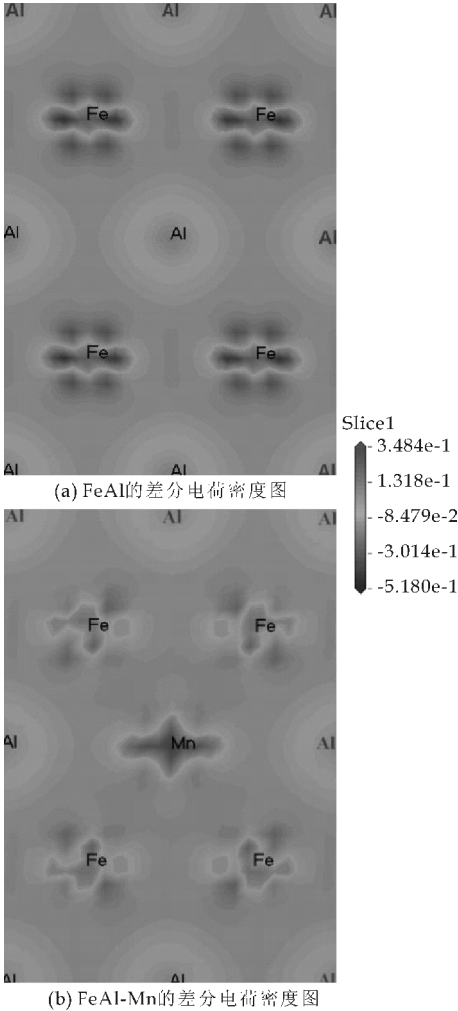
(0.08),与 3 个 Al 原子之间的电荷转移总量则增加了 0.03,而与 Mn 的电荷转移量则很大(0.41). 这表明 Mn 的加入,增强了 Fe-Mn 间金属键作用,减弱了 Fe-Al 之间的共价键作用. 这就是 Mn 对 FeAl 脆性有所改善的微观结构原因. 表 3 为 FeAl 和 FeAl-Mn 晶胞里最近邻的键长和键布居的计算结果. 文献[27]表明,键布居值的正、负分别表示处于键合和反键合状态. 并且,键布居值的高、低分别暗示着化学键展现强烈的共价键合或者离子键合. 由此可知,Al-Al 和 Fe-Al 键处于键合状态,而 Fe-Mn、Al-Mn 和 Fe-Fe 处于反键合状态. Al-Mn 键的数值为负但接近为 0,暗示虽然其处于反键化状态,但 Al 原子和 Mn 原子之间没有强烈的相互作

用. 同理,FeAl 超晶胞里的 Fe-Al 键作用类似. 综合键布居分析的结果可以发现,FeAl 里起主要作用的是 Fe-Fe 键和 Al-Al 键,FeAl-Mn 里起主要作用的是 Fe-Mn、Al-Al、Fe-Al 和 Fe-Fe 键.

表 1 Fe8Al8 的 Mulliken 电子布居						
Species	Number	s	p	d	Total	Charge(e)
Fe	8	0.34	0.75	7.06	8.14	-0.14
Al	8	0.88	1.97	0.00	2.86	0.14

表 2 Fe8Al7Mn 的 Mulliken 电子布居						
Species	Number	s	p	d	Total	Charge(e)
Fe	8	0.39	0.77	7.00	8.17	-0.17
Al	3	0.89	1.96	0.00	2.85	0.15
Al	4	0.90	1.98	0.00	2.88	0.12
Mn	1	0.50	0.29	5.80	6.59	0.41

Species	Bond length					Bond population				
	Fe-Fe	Fe-Al	Fe-Mn	Al-Mn	Al-Al	Fe-Fe	Fe-Al	Fe-Mn	Al-Mn	Al-Al
FeAl	2.853	2.471	—	—	2.853	-0.20	0.09	—	—	0.21
FeAl-Mn	2.803	2.450	2.428	2.841	2.841	-0.12	0.14	-0.38	-0.07	0.30



出了 FeAl 和 FeAl-Mn 沿着(110)平面的差分电荷密度图. 标尺中的密度范围为-0.5180 e/ \AA^3 到 0.3484 e/ \AA^3 ,红色和蓝色分别表示电荷密度的增加和减少. 如图 4(a)中所示,Fe 原子和 Al 原子的电子云没有重叠,并且 Fe-Fe 之间的电子密度值高于 Al-Al 和 Fe-Al,这表明 Fe-Fe 键强于 Al-Al 键和 Fe-Al 键. 从图 4(b)中可以发现,Fe 原子和 Mn 原子之间的电子密度明显高于图 4(a)中 Fe 原子和 Al 原子之间的电子密度. 表明 Mn 的掺杂增强了原子间的结合力从而提高了 FeAl 的机械稳定性. 并且,Fe 原子和 Mn 原子之间的电子云发生了一定程度的畸变,Mn 原子周围电荷的重新分布展示出一种纺锤形的蓝色内核和围绕着的四片淡红色的花瓣. Mn 原子的特殊形状及其很强的键角特点源于不同元素之间的电负性差^[28],这种键角特点有可能导致延展性的降低.

3 结论

通过第一性原理对 Mn 掺杂 FeAl 的计算与分析,可以得出如下结论:

- (1)Mn 原子容易置换 Al 原子.
- (2)对力学相关模量的计算显示,Mn 的加入改善了 FeAl 本征脆性($B/G=1.84,v=0.27$),均大于判断条件($B/G>1.75,v>0.26$),并符合机械稳定的条件.
- (3)Mn 固溶之后,其 3d 轨道的电子也参与了 FeAl 成键的杂化,增强了原子间的结合能力.

图 4 FeAl 和 FeAl-Mn 的差分电荷密度图
差分电荷密度能进一步说明成键特征. 图 4 给

(4) Mn 元素的微合金化,增加了原子间电荷的转移量(从 1.12 增加到 1.36),削弱了原子间的共价键作用,从而提高了 FeAl 的稳定性。

参考文献

- [1] Z. Liu, W. Gao, F. Wang. Oxidation behaviour of FeAl intermetallic coatings produced by magnetron sputter deposition[J]. *Scr. Mater.*, 1998, 39(11): 1 497-1 502.
- [2] M. Rudy, G. Sauthoff. Dislocation creep in the ordered intermetallic (Fe, Ni) Al phase[J]. *Mater. Sci. Eng.*, 1986, 81(8): 525-530.
- [3] 孙康宁, 尹衍升, 李爱民. 金属间化合物/陶瓷基复合材料[M]. 北京: 中国机械工业出版社, 2002.
- [4] C. T. Liu, E. P. George, P. J. Maziasz, et al. Recent advances in B2 iron aluminide alloys: Deformation, fracture and alloy design[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 1998, 258(12): 84-98.
- [5] David Colas, Anna Fraczkiewicz, Francois Louchet. Nickel induced strengthening of boron-doped FeAl (B2) alloys[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(1): 85-92.
- [6] T. L. Lin, Dingqiang Li, Yi Liu. Superplasticity in large grained FeAl-based intermetallic alloys[J]. *Intermetallics*, 1998, 6(4): 243-256.
- [7] R. S. Sundar, S. C. Deevi. High-temperature strength and creep resistance of FeAl[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, 357(9): 124-133.
- [8] M. Eumann, M. Palm, G. Sauthoff. Alloys based on Fe₃Al or FeAl with strengthening Mo₃Al precipitates[J]. *Intermetallics*, 2004, 12(6): 625-633.
- [9] 赵荣达, 朱景川, 刘勇, 等. FeAl(B2)合金 La、Ac、Sc 和 Y 元素微合金化的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(13): 137 102-137 107.
- [10] 陈煜, 姚正军, 张平则, 等. Cr、Mo 和 W 对 FeAl 金属间化合物电子结构和力学性能影响的第一性原理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(9): 2 112-2 117.
- [11] Guillermo H. Bozzolo, Ronald D. Noebe, Carlos Amador. Site occupancy of ternary additions to B2 alloys[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(2): 149-159.
- [12] N. I. Medvedeva, YU. N. Gornostyrev, D. L. Novikov, et al. Ternary site preference energies, size misfits and solid solution hardening in NiAl and FeAl[J]. *Acta mater.*, 1998, 46(10): 3 433-3 442.
- [13] M. Pang, Y. Zhan, H. Wang, et al. Ab initio study of Al-Cu₂M (M = Sc, Ti and Cr) ternary compounds under pressures[J]. *Comput. Mater. Sci.*, 2011, 50(10): 2 930-2 937.
- [14] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, et al. First principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 2002, 14(11): 2 717.
- [15] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41(12): 7 892-7 899.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(6): 3 865-3 870.
- [17] H. J. Monkhorst. Hartree-Fock density of states for extended systems[J]. *Phys. Rev. B*, 1979, 20(4): 1 504-1 510.
- [18] H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin zone integrations[J]. *Phys. Rev. B*, 1976, 13(12): 5 188-5 195.
- [19] G. P. Francis, M. C. Payne. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations[J]. *J. Phys. Condens. Matter*, 1990, 2(5): 4 395-4 401.
- [20] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørkov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals[J]. *Phys. Rev. B*, 1999, 59(11): 7 413-7 419.
- [21] B. R. Sahu. Electronic structure and bonding of ultralight LiMg[J]. *Mater. Sci. Eng. B*, 1997, 49(1): 74-78.
- [22] V. B. Deyirmenjian, V. Heine, M. C. Payne, et al. Ab initio atomistic simulation of the strength of defective aluminum and tests of empirical force models[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, 52(21): 15 191-15 198.
- [23] J. F. Nye. *Physical properties of crystals*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1985.
- [24] Y. Pan, W. M. Guan, K. H. Zhang. First-principles calculation of the phase stability and elastic properties of ZrPt compounds at ground state[J]. *Physica B*, 2013, 427(10): 17-21.
- [25] R. Hill. The elastic behavior of a crystalline aggregate[J]. *Proc. Phys. Soc. Sect. A*, 1952, 65(3): 349-352.
- [26] S. F. Pugh. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. *Philos. Mag.*, 1954, 45(3): 823-843.
- [27] Y. Cao, J. C. Zhu, Y. Liu, et al. First-principles studies of the structural, elastic, electronic and thermal properties of Ni₃Si[J]. *Comput. Mater. Sci.*, 2013, 69(3): 40-45.
- [28] J. Hafner. Charge-density analysis of bonding in Laves phases[J]. *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1985, 15(3): 1 879-1 886.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0047-07

壳聚糖/氧化石墨烯磁性复合微球的制备及其性能

吕生华, 李莹, 贺亚亚

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为了获得一种高效可回收再生利用的染料废水吸附剂,用壳聚糖、氧化石墨烯(GO)和磁性 Fe_3O_4 粒子通过反相乳液交联法制备出壳聚糖/GO 磁性复合微球(MCGO). 研究了油水比例对 MCGO 的粒径、形貌的影响,对 MCGO 的结构、形貌、热性能、磁性能等进行了表征. 结果表明,MCGO 平均粒径为 $1\sim5\ \mu\text{m}$,饱和磁化强度(M_s)为 $18.35\ \text{emu/g}$. 通过考察 GO 含量、溶液 pH 值、溶液初始浓度以及吸附时间对吸附性能的影响,研究 MCGO 对甲基橙水溶液的吸附性能,研究结果对于制备高效和可回收利用的染料废水用吸附剂具有积极意义.

关键词:氧化石墨烯; 壳聚糖; 磁性复合微球; 吸附

中图分类号:TB33 **文献标志码:** A

Preparation and properties of chitosan/graphene oxide magnetic composite microspheres

LV Sheng-hua, LI Ying, HE Ya-ya

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

Abstract: The chitosan/graphene oxide (GO) magnetic composite microsphere (MCGO) with an efficient and reusable adsorbent for dye wastewater was prepared using chitosan and GO and magnetic Fe_3O_4 by inverse emulsion crosslinking. The effects of water-oil proportion on the particle size and morphology was investigated. The chemical structure and microphology as well as thermal stability and magnetic property of the MCGO were characterized. The results show that the MCGO has an average particle size of $1\sim5\ \mu\text{m}$, and the magnetization (M_s) is $18.35\ \text{emu/g}$. The effects of GO content, solution pH, initial concentration and adsorption time on the adsorption performance were evaluated. The adsorption behavior of MCGO was investigated by studying adsorption of methyl orange. The research results have great positive significance to prepare efficient and reusable adsorbent for dye wastewater.

Key words: graphene oxide; chitosan; magnetic composite microspheres; adsorption

* 收稿日期:2016-01-19
基金项目:国家自然科学基金项目(21276152)
作者简介:吕生华(1963—),男,陕西乾县人,教授,博士生导师,研究方向:功能高分子材料

0 引言

染料在为人们带来一个绚丽多彩的世界的同时也产生了染料废水及污染. 染料废水具有 COD 高、色度深、毒性大、有机成分复杂、微生物降解困难、难处理等特点^[1,2], 利用吸附法处理废水具有快速高效的特点. 国内外许多学者对用活性炭、改性粘土以及生物质材料等^[3-5]作为吸附剂处理染料废水做了大量的研究, 这些吸附剂或因成本高, 或因吸附能力弱及回收再生困难而受到限制^[6]. 寻找一种高效快速可反复再生利用的染料废水吸附剂是目前研究的热点.

壳聚糖(CS)是天然多糖中唯一含有氨基的碱性多糖, 具有良好的生物相容性、生物降解性以及绿色无毒的特点^[7], 其结构中含有大量的氨基和羟基, 具有吸附作用^[8]. 但是壳聚糖不溶于水, 只能溶解在弱酸性水中^[9], 制备成吸附材料其机械性能较差^[10], 限制了壳聚糖作为染料废水吸附剂的应用. 氧化石墨烯(GO)是一种纳米片层材料, 结构中含有羧基、羟基、环氧基等含氧官能团^[11], 具有超大比表面积($2\,630\text{ m}^2/\text{g}$)^[12], 具有优异的吸附性能, 将其与壳聚糖复合制备具有优异吸附性能的复合材料是国内外学者研究的热点. Wang 等^[13]用多孔壳聚糖掺杂少量 GO 通过交联和低温冷冻制得气凝胶, 将其用于甲基橙和氨基黑 10B 等染料废水的处理, 吸附效果好, 多孔气凝胶无毒、高效且具有生物降解性, 对水溶液中重金属污染物的吸附去除效果明显, 与其他吸附剂相比具有明显的优势. Chen 等^[14]通过将 GO 与壳聚糖链进行自组装形成三维网状结构的水凝胶, 实现了对亚甲基蓝和曙红 Y 等染料废水的吸附处理, 吸附容量分别为 390 mg/g 和 326 mg/g .

目前, 壳聚糖/GO 复合物存在的问题是难以回收利用. 本研究以壳聚糖、GO 和磁性 Fe_3O_4 为原料, 通过反相乳液交联法制备出壳聚糖/GO 磁性复合微球(MCGO), 利用其磁性可以方便地实现壳聚糖/GO 复合吸附材料在吸附后的分离及回收利用. 研究中探索了油水比例对 MCGO 粒径、形貌等的影响, 表征了 MCGO 的粒径、结构、热性能和磁性能, 同时通过 MCGO 对甲基橙的吸附研究了 GO 含量、pH 值、初始浓度、吸附时间对吸附性能的影响及其吸附动力学及吸附等温方程.

1 实验部分

1.1 主要化学试剂及原料

石墨粉、高锰酸钾(KMnO_4)、浓硫酸(H_2SO_4 , 98%)、浓磷酸(H_3PO_4 , 85%)、双氧水(H_2O_2 , 30%)、N, N-二甲基甲酰胺(DMF)、三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氨水、壳聚糖(CS)、冰醋酸、液体石蜡、Span-80、Tween-80、环氧氯丙烷、无水乙醇、丙酮等, 均为化学纯, 天津科泰化学试剂公司.

1.2 MCGO 的制备

1.2.1 GO 的制备

将 1 g 石墨粉、40 g 浓 H_2SO_4 及 10 g 浓 H_3PO_4 依次加入三口烧瓶中, 保持温度为 $0\sim 4\text{ }^\circ\text{C}$, 在 1 h 内加入 6 g KMnO_4 , 保温搅拌 4~5 h. 升温至 $35\text{ }^\circ\text{C}\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 3~4 h, 在 30 min 内将 200 mL 去离子水滴加到反应体系中, 保持温度在 $80\text{ }^\circ\text{C}\sim 85\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 40 min. 降温到 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 在 30 min 内滴加 7 g H_2O_2 , 溶液变为金黄色后继续反应 30 min, 然后在常温下对产物进行离心沉淀、水洗直至 pH 为 $6.5\sim 7$, 加入一定量的去离子水和 DMF 溶液控制 GO 质量分数为 0.1%, 用频率 50 Hz、功率 500 W 超声波处理 1 h, 得到 GO 纳米片层悬浮液.

1.2.2 磁性 Fe_3O_4 粒子的制备

将 2.32 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.20 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入到盛有 100 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 调节水温为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌 30 min 使其溶解. 滴加氨水使溶液 pH 值为 9.2, 升温至 $85\text{ }^\circ\text{C}$, 继续反应 30 min. 反应过程通氮气进行保护, 所得产物经磁铁分离, 用无水乙醇和水反复洗涤至溶液呈中性, 真空干燥 24 h 得 Fe_3O_4 粉体.

1.2.3 MCGO 的制备

0.5 g 壳聚糖溶解在含有 1 g 乙酸与 30 g 水的溶液中, 与 GO 混合并用超声波处理 30 min 制备壳聚糖/GO 插层复合物, 再加入 10 mL 含有磁性 Fe_3O_4 的聚乙二醇溶液, 混合并超声处理 30 min 制备壳聚糖/GO 磁性复合物. 将壳聚糖/GO 磁性复合物缓慢滴加至含有 Span-80、Tween-80 和液体石蜡的混合溶液中, 搅拌 1 h 后加入 10 mL 5% 的环氧氯丙烷溶液, 控制反应温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌 3 h 后用 20% NaOH 溶液破乳沉淀, 沉淀物分别用丙酮、无水乙醇洗涤 3~4 次, 真空 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 8 h 得到 MCGO.

1.3 测试与表征

用 NANO-ZS 激光粒度仪(英国 Malvern,

Zetasizer 公司)测定 MCGO 的平均粒径大小及分布.用 VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪(FTIR,德国 Bruker 公司)测定 MCGO 的化学结构.用 D/max2200PCX 衍射仪(XRD,日本 Rigaku 公司)测定样品的晶相结构.用 S4800 场发射电子显微镜(SEM,日本日立公司)观察 MCGO 的微观形貌.用 TGA Q500 热分析仪(TG,美国 TA 公司)对样品进行热性能测定及分析,升温速率为 10 ℃/min.用 2900-04C 交变梯度磁强计(美国 PMC 公司)对样品的磁性能进行测定.

1.4 吸附性能实验

配制甲基橙溶液(1.0~5.0 mg/mL),用紫外可见分光光度计测定在 464 nm 处吸光度值,以甲基橙质量浓度为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制标准工作曲线并得到线性回归方程为 $y = 0.121\ 3x + 0.010\ 2$.由相关系数 $R^2 = 0.998\ 3$ 可知,甲基橙质量浓度在 1.0~5.0 mg/mL 范围线性关系良好,符合朗伯-比尔定律.考察 pH 值,初始浓度,吸附时间对吸附率的影响.按照式(1)计算吸附容量 Q .

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

(1)

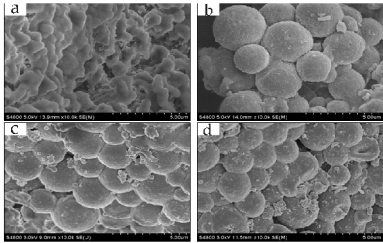
式(1)中: Q 为吸附量/(mg/g); C_0 为吸附前溶液中甲基橙浓度/(mg/g); C 为吸附后溶液中甲基橙浓度/(mg/g); V 为溶液体积/L; m 为 MCGO 的质量/g.

2 结果与讨论

2.1 油水比对 MCGO 粒径的影响

用激光粒度仪和 SEM 分别测定了在不同油水比例下 MCGO 的粒径,结果见表 1 和图 1 所示.结果表明,随着油相所占比例增大,MCGO 的平均粒径减小,当油水比为 2 : 1、3 : 1 和 4 : 1 时,激光粒度仪测定 MCGO 的平均直径分别为 2.28 μm、1.85 μm 和 1.19 μm,依据 SEM 图像统计得到的 MCGO 的平均直径分别为 2.80 μm、2.10 μm 和 1.74 μm.油与水的比例对于 MCGO 有很重要的影响,油水比过小时,反相乳液体系不稳定,形成的复合颗粒在聚合过程中相互碰撞粘合,无法形成稳定的微球,图 1(a)表明当油水比例为 1 : 1 时,不能形成稳定的微球.表明了油水用量相等时,MCGO 的稳定性变差,微球容易粘合.图 1(b)表示了在油水比例为 2 : 1 时形成了稳定的微球.图 3(c)

为油水比例为 3 : 1 时的 MCGO 形貌,可以看到在此比例下形成了规整稳定的微球.图 3(d)是油水比例为 4 : 1 时的 MCGO 形貌,可以看到在此比例下形成的微球规整且直径较小.



(a) 油水比为 1 : 1 (b) 油水比为 2 : 1 (c) 油水比为 3 : 1 (d) 油水比为 4 : 1

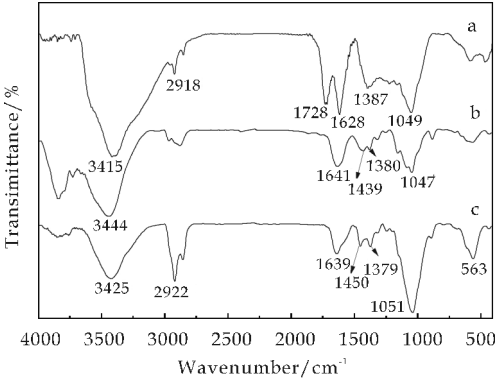
图 1 不同油水比例下 MCGO 的 SEM 图

表 1 油水比例对 MCGO 平均粒径的影响

油水比例	MCGO 平均粒径/μm	
	激光粒度仪测定	SEM 图像测定
2 : 1	2.28	2.80
3 : 1	1.85	2.10
4 : 1	1.19	1.74

2.2 红外光谱分析

图 2 为 GO、壳聚糖以及 MCGO 的红外光谱图.图 2 中 a 曲线,1 049 cm⁻¹、1 387 cm⁻¹、1 628 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为 C—O—C、C—OH、C—C 键的弯曲振动峰,1 728 cm⁻¹ 对应—COOH 的 C—O 伸缩振动峰,3 415 cm⁻¹ 处是—OH 的伸缩振动峰;图 2 中 b 曲线,3 444 cm⁻¹ 处是—OH 和—NH 的伸缩振动峰,1 641 cm⁻¹ 是乙酰基中 C=O 的伸缩振动吸收峰,1 439 cm⁻¹ 处为酰胺的特征吸收峰,1 380 cm⁻¹ 为 C—OH 的弯曲振动吸收峰,1 047 cm⁻¹ 处为伯醇和仲醇的 C—O 的伸缩振动峰.图 2 中 c 曲线,1 639 cm⁻¹、1 450 cm⁻¹ 分别表示—NHCO—中的 C—O 伸缩振动峰和—NH₂ 中的 N—H 弯曲振动峰,563 cm⁻¹ 为 Fe₃O₄ 的特征峰.



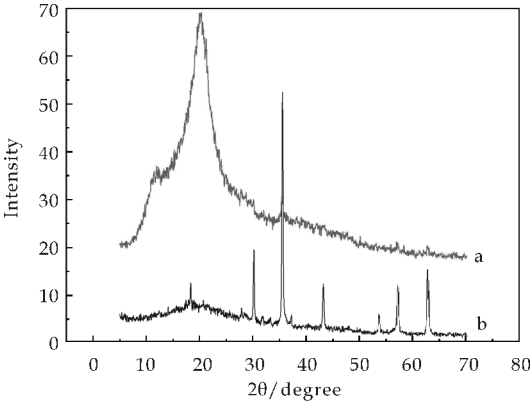
a:GO 的 FTIR; b:CS 的 FTIR; c:MCGO 的 FTIR

图 2 GO、CS 和 MCGO 的 FTIR 谱图

2.3 XRD 分析

图 3 是壳聚糖和 MCGO 的 XRD 谱图.由图 3

中 a 曲线可以看出,壳聚糖在 $2\theta=12.24^\circ$ 和 20.18° 处有两个衍射峰. 由图 3 中 b 曲线可以看到,MC-GO 在 $2\theta=20.18^\circ$ 、 30.22° 、 35.48° 、 43.26° 、 53.54° 、 57.04° 、 62.64° 处有衍射峰,与文献中 Fe_3O_4 粒子的衍射峰基本相一致^[15],同时壳聚糖在 $2\theta=20.18^\circ$ 处的衍射峰消失,在 $2\theta=30.22^\circ$ 处的衍射峰变弱,这是由于壳聚糖交联后分子链的规整性变差,导致其结晶能力降低.

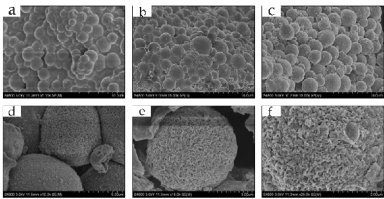


a:CS 的 XRD; b:MCGO 的 XRD

图 3 CS 和 MCGO 的 XRD 谱图

2.4 形貌分析

图 4 为 MCGO 的 SEM 图. 从图 4(a)、图 4(b) 和图 4(c)可以看出,在油水比例分别为 2 : 1、3 : 1 和 4 : 1 时,MCGO 形貌规整. 图 4(d)、图 4(e) 和图 4(f) 为油水比为 3 : 1 时,MCGO 大倍数的 SEM 图,可以看出 MCGO 具有良好的球形形貌,粒径大小为 $1\sim5\ \mu\text{m}$,同时微球表面是由许多微小片层状形成的皱褶状,具有较大的比表面积,这是吸附材料特有的一种结构.



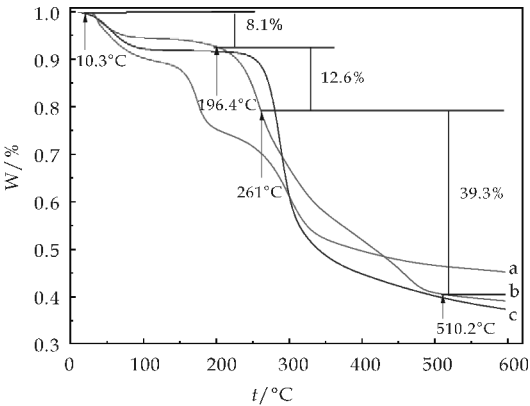
(a)油水比为 2 : 1(b)油水比为 3 : 1(c)油水比为 4 : 1(d)油水比为 3 : 1,放大 10 000 倍(e)油水比为 3 : 1,放大 15 000 倍(f)油水比为 3 : 1,放大 20 000 倍

图 4 不同油水比例下 MCGO 的 SEM 图

2.5 热重分析

图 5 为 GO、MCGO 和 CS 的热重曲线. 从图 5 中 b 曲线可以看出,从 10.3°C 加热至 196.4°C 为 MCGO 表面水和结合水的失重,失重约为 8.1%; 从 196.4°C 至 261°C 损失的质量为 GO 的失重,大约为 12.6%. 自 261°C 至 510.2°C 损失的质量为壳聚糖的失重,含量大约为 39.3%. 样品受热分解后

剩余的为 Fe_3O_4 粒子,其质量分数约为 40%. 结果说明了 MCGO 的耐热性比起 CS 有了明显的提高.

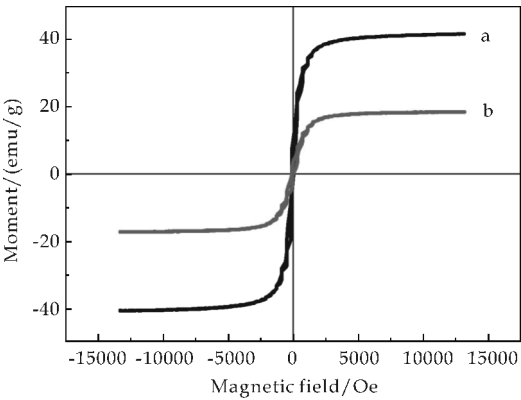


a:GO 热重曲线; b:MCGO 热重曲线; c:CS 的热重曲线

图 5 MCGO 的热重分析

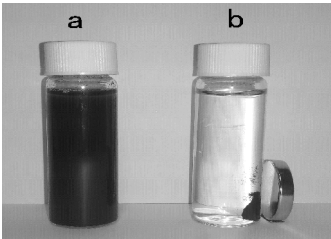
2.6 磁性分析

图 6 为 300 K 下 Fe_3O_4 纳米粒子和 MCGO 磁滞回线. 由图 6 可以看出,GO 与 MCGO 的饱和磁化强度 M_s 分别为 41.48、18.35 emu/g,MCGO 饱和磁化强度比 Fe_3O_4 纳米粒子低,这是由于 Fe_3O_4 纳米粒子被壳聚糖及 GO 包裹引起的. 图 7 分别为 MCGO 用磁铁分离前后的情况,从图 7(a) 和图 7(b) 中可以看出 MCGO 在外磁场下能够快速被分离.



a: Fe_3O_4 的磁滞回线; b:MCGO 的磁滞回线

图 6 300 K 下 MCGO 的磁滞回线



(a)分离前示意(b)用磁铁分离后示意

图 7 MCGO 的磁性

2.7 MCGO 吸附甲基橙的影响因素

2.7.1 GO 含量对 MCGO 吸附性能的影响

固定甲基橙溶液的体积为 100 mL,质量浓度为 100 mg/L,温度为 25 ℃,吸附剂的量为 0.06 g,吸附时间为 120 min. 图 8 是 GO 含量对 MCGO 吸附容量的影响. 结果表明随着 GO 含量的增加, MCGO 对甲基橙的吸附容量逐渐增大,当 GO 含量为 5 wt% 时,最大饱和吸附容量达到 164. 79 mg/g,比不含 GO 提高了 48. 3%. 原因在于加入 GO 提高了 MCGO 的比表面积和基团数目,提高了微球的吸附性能;另一方面,GO 含量过高时,GO 容易凝聚,影响了 GO 在磁性微球中的分散,GO 含量为 5 wt% 时,吸附效果最佳.

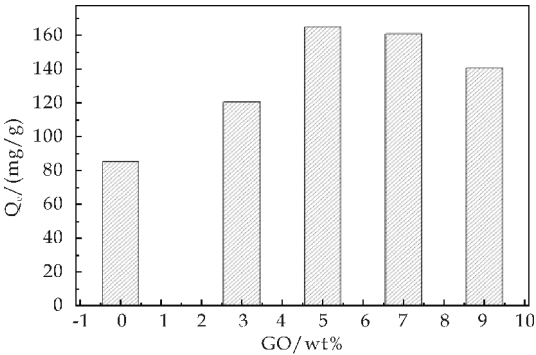


图 8 GO 含量对 MCGO 吸附容量的影响

2.7.2 溶液 pH 值对 MCGO 吸附性能的影响

图 9 是 pH 对 MCGO 吸附性能的影响, MCGO 在弱酸条件下对甲基橙有较好的吸附作用,这是由于此时壳聚糖结构中的氨基被质子化,成为带正电荷的 $-NH_3^+$,与甲基橙结构中的 $-SO_3^-$ 存在静电吸引作用,有利于甲基橙的吸附. 在碱性条件下, MCGO 对甲基橙的饱和吸附容量急剧下降,这是由于溶液中的 $-OH$ 与甲基橙结构中的 $-SO_3^-$ 存在竞争吸附,不利于甲基橙的吸附. 因此实验较佳 pH 值为 5.

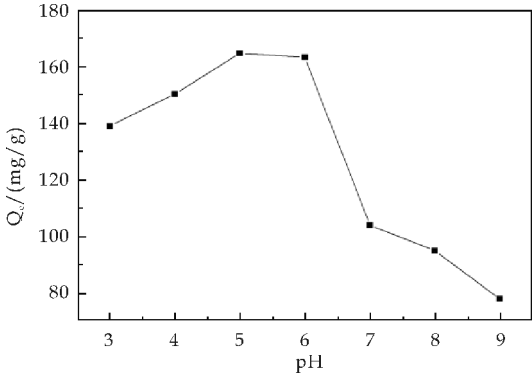


图 9 溶液 pH 值对 MCGO 吸附容量的影响

2.7.3 初始溶度对 MCGO 吸附性能的影响

固定甲基橙溶液的体积为 100 mL,温度为 25 ℃,溶液 pH 值为 5,吸附时间为 120 min,吸附剂投加量为 0.06 g. 由图 10 可知, MCGO 对甲基橙的平衡吸附量随溶液初始浓度的增加而增大,增加到一定浓度达到最大饱和吸附. 这是由于随着甲基橙溶液浓度的增加,浓度梯度升高,增加了吸附剂表面和溶液之间的推动力,有利于甲基橙的吸附. 由于在 MCGO 质量一定情况下,其饱和容量是一定的,甲基橙溶液浓度增加,饱和吸附量不再变化.

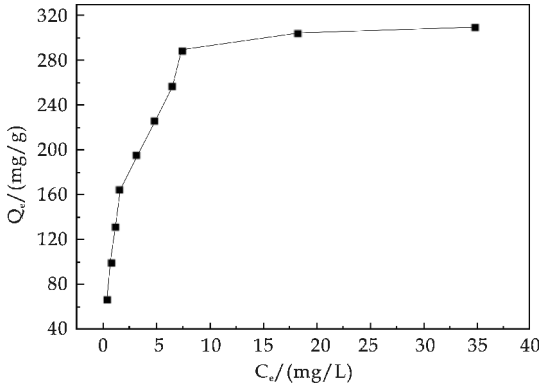


图 10 溶液初始浓度对 MCGO 吸附容量的影响

2.7.4 时间对 MCGO 吸附性能的影响

固定甲基橙溶液的体积为 100 mL,质量浓度为 100 mg/L,温度为 25 ℃,溶液 pH 值为 5,吸附剂用量为 0.06 g. 吸附时间对吸附量的影响如图 11 所示. 随着吸附时间的增加,吸附量逐渐增加,主要是因为初始吸附阶段吸附剂有较多活性位点,吸附较为容易,从而使吸附速率增加. 随着吸附的进行,活性位被越来越多的甲基橙离子占据,溶液中甲基橙浓度也越来越小,吸附推动力减小,吸附速率减慢,120 min 后吸附趋于平缓,吸附量基本不发生变化,说明吸附达到平衡. 因此实验较佳吸附时间为 120 min.

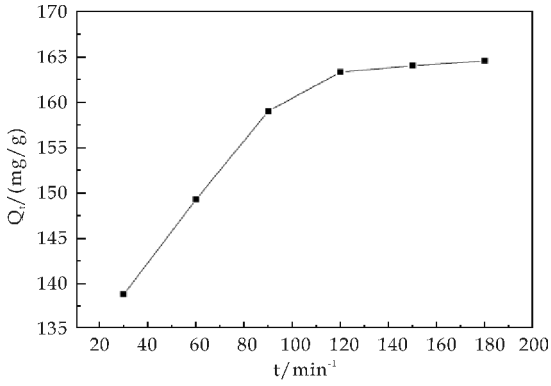


图 11 吸附时间对 MCGO 吸附容量的影响

2.7.5 MCGO 吸附等温线

吸附剂对甲基橙的吸附等温线模型有 Lang-

muir 吸附模型和 Freundlich 吸附模型. 对吸附数据进行线性拟合, 得到热力学参数如表 2 所示. 结果表明, 温度 25 ℃ 时, 甲基橙的吸附行为较符合 Langmuir 吸附等温式, 这表明 MCGO 对甲基橙的吸附是一个单组分的单层均匀吸附过程.

表 2 吸附模型的参数比较

Langmuir 吸附等温式 $C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/(Q_m b)$			Freundlich 吸附等温式 $\lg Q_e = \lg k_F + \lg C_e/n$		
Q_m /(mg/g)	b /(L/g)	R^2	k_F /(L/g)	n	R^2
312.5	0.571	0.992 3	109.29	2.039	0.954 3

注: 式中 b 为 Langmuir 平衡常数(L/g); Q_m 为 MCGO 的最大吸附量(mg/g); n 为强度系数; k_F 为 Freundlich 平衡常数(L/g).

2.7.6 MCGO 吸附甲基橙动力学分析

吸附剂的动力学吸附模型有准一级动力学吸附模型和准二级动力学吸附模型, 对数据进行拟合, 计算出的动力学参数如表 3 所示. 由表 3 可知, 由准二级动力学模型拟合计算出的相关系数 R^2 为 0.999 7, 且理论计算的平衡吸附量 Q_e' 与实际吸附量更接近, 说明准二级动力学方程能够很好地解释 MCGO 对甲基橙染料的吸附动力学行为.

表 3 动力学吸附模型的参数比较

准一级动力学 $\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - k_1 t/2.303$			准二级动力学 $t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 Q_e^2)$		
k_1 /(min ⁻¹)	R_1^2	Q_e' /(mg/g)	k_2 /(g/(mg · min))	R_2^2	Q_e' /(mg/g)
0.033	0.98	91.85	0.000 75	0.99	172.41

注: Q_e' 为理论计算的平衡吸附量, 式中 Q_t 为 t 时刻 MCGO 的吸附量(mg/g); Q_e 为平衡吸附量(mg/g); k_1 为准一级动力学速率常数(min⁻¹); k_2 为准二级动力学速率常数(g/(mg · min)).

2.8 MCGO 的再生回收使用

由图 12 可知, 随着重复使用次数的增加, MCGO 的饱和吸附量有所下降, 在第 5 次吸附量仍然可以达到 91.56 mg/g, 故 MCGO 具有很好的再生性.

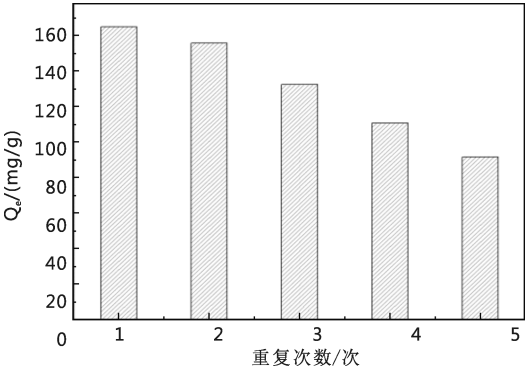


图 12 MCGO 的重复使用性

3 结论

(1) 以壳聚糖、GO 和 Fe_3O_4 粒子为原料通过

反相乳液交联法制备了 MCGO. 结果表明, MCGO 为表面粗糙的球形, 平均粒径为 3~5 μm , 微球中的 Fe_3O_4 的质量分数为 40%, 饱和磁化强度 M_s 为 18.35 emu/g.

(2) 当 GO 含量为 5 wt%、溶液 pH 值为 5、吸附时间为 120 min、吸附剂用量为 0.06 g 时, MCGO 对甲基橙的吸附性最好, 最大饱和吸附容量为 164.79 mg/g.

(3) 在 25 ℃ 的条件下, MCGO 对溶液中甲基橙的吸附行为符合 Langmuir 型吸附等温式, 是一个单分子层均匀吸附过程; 动力学研究表明, MCGO 对溶液中甲基橙的吸附过程符合准二级动力学方程. 研究结果对于将 MCGO 用于染料废水吸附具有指导意义.

参考文献

[1] Saratale R, Saratale G, Chang J, et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2011, 42(1): 138-157.

[2] Chu H, Chen K. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass[J]. Process Biochemistry, 2002, 37(6): 595-600.

[3] Auta M, Hameed B. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 198: 219-227.

[4] Vimonses V, Lei S M, Jin B, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of congo red adsorption by clay materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 148(2): 354-364.

[5] Kumar P, S, Ramalingam S, Senthamarai C, et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions[J]. Desalination, 2010, 261(1-2): 52-60.

[6] Salleh M. A. M, Mahmoud D. K, Karim W. A. W. A, et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review[J]. Desalination, 2011, 280(1): 1-13.

[7] Lou M. M, Zhu B, Muhammad I, et al. Antibacterial activity and mechanism of action of chitosan solutions against apricot fruit rot pathogen burkholderia seminalis[J]. Carbohydrate Research, 2011, 346(11): 1 294-1 301.

[8] Chatterjee S, Woo S. H. The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2-3): 1 012-1 018.

[9] Pillai C. K, Paul W, Sharma C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(7): 641-678.

[10] He L. H, Wang H. F, Xia G. M, et al. Chitosan/graphene oxide nanocomposite films with enhanced interfacial in-

teraction and their electrochemical applications[J]. Applied Surface Science,2014,314:510-515.

[11] Stoller M. D, Park S. J, Zhu Y. W, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. Nano Letters, 2008, 8 (10): 3 498-3 502.

[12] Ramesha G. K, Kumara A. V, Muralidhara H. B, et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 361(1): 270-277.

[13] Wang Y, Xia G. M, Wu C, et al. Porous chitosan doped with graphene oxide as highly effective adsorbent for methyl orange and amido black 10B[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 686-693.

[14] Chen Y. Q, Chen L. B, Bai H, et al. Graphene oxide-chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(6): 1 992-2 001.

[15] Shen W, Shi M. M, Wang M, et al. A simple synthesis of Fe₃O₄ nanoclusters and their electromagnetic nanocomposites with polyaniline [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122: 588-594.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 25 页)

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

[4] 黄新霞, 陈 慧. 加脂对成革机械性能影响[J]. 皮革科学与工程, 2006, 16(5): 28-30.

[5] 王文慧. 皮革加脂剂对皮革性能的影响[J]. 安徽化工, 2000(3): 7.

[6] 辛中印, 张 帆, 单志华, 等. 加脂对成革物性的影响[J]. 中国皮革, 2003, 32(5): 30-31.

[7] QB/T 2707-2005, 皮革-物理和机械试验-试样的准备和调节[S].

[8] QB/T 1811-1993, 皮革透水汽性试验方法[S].

[9] 俞从正, 丁绍兰, 孙根行. 皮革分析检验技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.

[10] QB/T 2710-2005, 皮革-物理和机械试验-抗张强度和伸长率的测定[S].

[11] QB/T 3812. 6-1999, 皮革-撕裂力的测定[S].

[12] 蒋维祺. 皮革成品理化检验[M]. 北京:中国轻工业出版, 1999.

[13] 杨宗遂, 马建中, 吕庆强, 等. 加脂剂对铬革耐湿热稳定性及物理-机械性能的影响[J]. 中国皮革, 2004, 33(7): 14-18.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 34 页)

[5] Kuehni Rolf G. The CMC(l; c) color difference formula and the values for the weights l and c[J]. AATCC Review, 2005, 5(11): 25-26.

[6] 周春霞, 唐正宁. 包装印刷专色油墨的计算配色理论研究[J]. 包装工程, 2006, 27(5): 121-123.

[7] 曹 前. 专色印刷的特点及应用[J]. 印刷世界, 2005(10): 1-3.

[8] 祁永清. 凹版印刷专色配色数学模型及应用的研究[D]. 西安:西安理工大学, 2004.

[9] 徐艳芳. 色彩管理原理与应用[M]. 北京:印刷工业出版社, 2011.

[10] 汪荣鑫. 数理统计[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1986.

[11] 成刚虎, 王西珍. 组介堡方程应用误差的理论探析[J]. 西安理工大学学报, 2011, 27(1): 74-78.

[12] 刘江浩, 魏先福. 专色油墨配色数据库的建立[J]. 北京印刷学院学报, 2010, 18(2): 6-8.

[13] 罗如柏, 周世生, 蒋 楠, 等. 基于密度的计算机凹印专色配色理论及其系统开发[J]. 中国印刷与包装研究, 2010, 2(s1): 76-78.

[14] 郭凌华. 蒙版方程配墨精度的分析研究[J]. 包装工程, 2007, 28(6): 73-75.

[15] 胡新月. 基于墨量计算的专色配色系统[D]. 南京:南京林业大学, 2009.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0054-05

锶含量对钙羟基磷灰石的结构及性能影响

乔荫颇, 刘 晶, 张 攀, 殷海荣, 周 沁, 仵婉晨

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以锶(Sr)为置换原子,采用化学共沉淀法制备了 Sr 含量不同的钙羟基磷灰石粉体(Ca_x-Sr_y-HAp),通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)和荧光分析(PL)等研究了锶含量对钙羟基磷灰石晶体结构和发光性能的影响. XRD 分析表明,锶在钙羟基磷灰石中的掺杂对样品的结构、结晶性、晶粒尺寸和晶面间距等影响较大,随着锶含量增加,XRD 图谱中主特征峰位置逐渐向小角度偏移. FT-IR 图谱也表明了晶体中锶含量的增加会引起内部键合强度的变化,并引起磷酸根的振动峰红移. 光谱分析表明,不同锶含量的稀土掺杂锶钙羟基磷灰石样品(Ca_x-Sr_y-HAp:Eu)的荧光发射强度及荧光寿命等均呈现随基质中锶含量的增加先增加后减小的变化,在锶含量约为 70 mol%处出现最大值,这种荧光性能的改变是锶对钙的掺杂引起的基质晶格及结构变化所致.

关键词:羟基磷灰石; 共沉淀法; Sr²⁺; 光致发光

中图分类号:TB34;O433.4 **文献标志码:**A

Effect of strontium on the luminescent properties of rare earth doped Sr-hydroxyapatite materials

QIAO Yin-po, LIU Jing, ZHANG Pan, YIN Hai-rong, ZHOU Qin, WU Wan-chen

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

Abstract:A series of strontium (Sr) doped Ca-hydroxyapatite (Ca-HAp) materials with different content of Sr were prepared using simple chemical co-precipitation method herein. The effect of doped Sr ions on the crystalline structure, bonding state and luminescent property of materials was studied by X-ray diffraction (XRD),infrared spectrophotometer (IR) and fluorescence spectrophotometer (PL). It is found that the crystalline structure,crystalline size,interplanar spacing and peak position of powders were influenced and changed by increasing of Sr content in the Ca-HAp as a result of difference in atoms radius. The FT-IR spectrum of Sr doped HAPs contain the featured peaks of HAp and a little shift from Ca-O banding to Sr-O banding. Furthermore,the photoluminescent intensity (*I*) and fluorescent lifetime (*τ*) were both enhanced firstly and decreased subsequently according to the increasing of Sr in HAp matrix. The maximum of both *I* and *τ* were reached in the samples containing

* 收稿日期:2016-03-24
基金项目:国家自然科学基金项目(51472151); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(201510708156)
作者简介:乔荫颇(1981—),男,河南孟津人,讲师,博士,研究方向:纳米功能材料、生物环境材料、光功能玻璃材料

70 mol% Sr. It is indicated that the change in the crystalline structure and bonding resulted from heterogeneous doping is the main reason to the PL property of Sr and Eu codoped Ca-Hap materials.

Key words: hydroxyapatite; co-precipitation; Sr^{2+} ; photoluminescent

0 引言

羟基磷灰石(HAp)是脊椎动物骨骼和牙齿的主要无机组成成分,具有优良的生物相容性和生物活性,而通过化学方法合成的羟基磷灰石材料具有与生物材料相同的化学组成,可作为具有生物相容性和生物可降解性的人工骨骼替代物、药物和蛋白质的载体而广泛应用于生物医学领域^[1-3]. 研究表明,在羟基磷灰石中用其他原子置换其中的钙原子会引起其结构和性能的改变,如影响其结晶度、形态和晶格参数等,同时也会提高其机械强度^[4,5]. 同时,在羟基磷灰石基质中掺杂稀土元素以制备生物荧光材料作为生物荧光探针的研究具有很好的研究价值和意义^[6-8].

锶(Sr)是人体中不可或缺的一种微量元素,在元素周期表中与钙同族,可以取代羟基磷灰石中的钙以形成置换固溶体. 这个置换系统的生物毒性小于其他离子替代系统,即使锶置换了羟基磷灰石中的全部钙元素,其对细胞的增殖生长也仅有轻微的抑制作用,其细胞毒性分级为 0 级和 1 级^[9-11].

虽然 Sr 掺杂的羟基磷灰石材料的相关研究已有部分报导,但是前期的研究也未明确揭示基体内部锶的引入对其晶体结构和光谱性质的影响^[12]. 本课题组在前期研究了稀土 Eu 掺杂的羟基磷灰石中的稀土离子浓度及后续的煅烧处理对其结构及光学性能的影响^[13,14],并有效地揭示及认识了掺杂离子在羟基磷灰石基质中的取代位置及其影响. 但是,如何通过组分控制及制备条件调节而获得高性能、高应用稳定性的掺杂羟基磷灰石材料来用于生物荧光领域仍然是相关研究需要解决的主要问题.

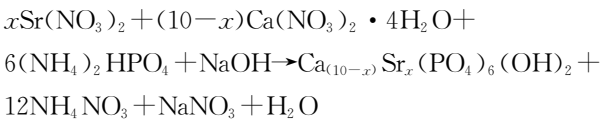
基于仿生材料的功能设计原理,通过湿化学共沉淀法,以锶(Sr)作为置换原子,在反应中对羟基磷灰石中的钙进行置换,从而制备了一系列不同锶含量的钙羟基磷灰石样品,通过结构及光谱表征分析手段研究了锶含量对钙羟基磷灰石的结构组成、形貌及发光性能等影响,为进一步设计和制备出具有优异和可调高性能的生物相容材料提供可行方法.

1 实验部分

1.1 样品制备

实验使用四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)和磷酸氢二铵($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)等试剂分别作为 Ca 源、Sr 源和 P 源,氢氧化钠(NaOH)作为 pH 调节剂和反应物,蒸馏水作为溶剂配制溶液. 所有试剂均为分析纯,使用时不用经过进一步提纯.

实验中采用化学共沉淀法制备含锶的钙羟基磷灰石样品,涉及的基本反应方程式如下:



实验制备材料的基本过程如下:首先,分别称取适量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等原料并加入蒸馏水配制成 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液. 然后,将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液混合,在室温及搅拌条件下,将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液逐滴滴入混合溶液中,在滴加过程中逐渐出现白色沉淀,直至混合液变为白色的乳浊液. 其中, $\text{Sr}^{2+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+})$ 的比例从 0 逐步增大到 100 mol%. 随后,用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节乳浊液的 pH 值为 14,直至溶液 pH 在 0.5 h 内无较大波动,连续搅拌 1 h. 将溶液在 80 °C 下陈化 24 h,洗涤、抽滤、干燥并研磨即得到锶掺杂钙羟基磷灰石样品.

在此实验基础上,先制备得到硝酸锶水溶液,再将其与 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液混合,其余步骤与上述步骤类似,即得到锶掺杂钙羟基磷灰石样品.

实验制得的掺杂锶的钙羟基磷灰石样品命名为 $\text{Ca}_x\text{-Sr}_y\text{-HAp}$,其中 $x+y=10$, x 表示样品中 $\text{Sr}^{2+}/(\text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+})$ 的摩尔比. 当制备过程中不加入 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 及其溶液时,即制备得到钙羟基磷灰石样品(不含有锶),将其命名为 $\text{Ca}_{10}\text{-HAp}$;当制备过程中不加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 及其溶液时,即制备得到锶羟基磷灰石样品(不含有钙),命名为 $\text{Sr}_{10}\text{-HAp}$. 实验制备得到的锶掺杂钙羟基磷灰石样品命名为 $\text{Ca}_x\text{-Sr}_y\text{-HAp}$:

Eu,其中 Eu 的掺杂量固定.

1.2 样品性能表征

不同锶含量的钙羟基磷灰石样品的 X 射线衍射 (XRD)图谱使用日本理学 D/max2200PC X 射线衍射分析仪(Cu K α 靶)测定,管电压为 40 kV,管电流为 4 mA,步长 0.02°,扫描速度为 6°/min,扫描范围为 20°~70°.样品的红外光谱分析采用德国布鲁克的 EQUINOX55 红外分光光度计进行,使用 KBr 作为参比物,测试波数范围为 400~1 200 cm⁻¹.样品的表面形貌采用扫描电子显微镜(SEM)观测.样品的荧光光谱性能分析使用日本日立 Hitachi F-4600 荧光分光光度计测试.测试发光图谱时使用波长扫描模式,固定激发波长,扫描其发射范围;测试激发光谱时固定发射波长,扫描其激发范围.测定荧光衰减曲线时同时固定激发和发射波长,从而得到荧光强度随时间的衰减曲线,最后经由软件拟合即可得到样品的荧光寿命值.

2 结果与讨论

2.1 锶含量对钙羟基磷灰石结构的影响

图 1 为不同锶含量的钙羟基磷灰石的 X 射线衍射图谱(XRD).由图 1 可以看出,样品 Ca₁₀-HAp 的 XRD 衍射图谱在衍射角(2 θ)约为 26.6°,27.8°,31.7°和 32.4°处观察到主要的、尖锐的晶体衍射峰,分别对应于其(102),(210),(211)和(112)晶面,并与纯羟基磷灰石样品的标准卡片较好地对应(PDF09-0432).

随着钙羟基磷灰石中锶的引入,Ca₁₀-HAp 的(102)晶面和(210)晶面处的特征峰逐渐清晰并锐化,而(112)晶面处的特征峰强度则先变弱后增强,也出现锐化现象;而(211)晶面处特征峰强度明显增大并逐渐向小角度偏移.并且随着锶含量的增加,主特征峰的偏移量也随之增大,从 31.7°(Ca₁₀-HAp)逐渐变化至 30.6°(Sr₁₀-HAp),偏移量约为 1.1°,偏移比例约为 3.5%.

同时,随着锶在钙羟基磷灰石中的掺入,各衍射峰逐渐变得尖锐,并且半高宽减小.这表明样品的结晶程度逐渐增高,而晶粒尺寸却在变大.上述现象可能是由于 Ca²⁺ 离子半径(0.099 nm)小于 Sr²⁺ 离子半径(0.118 nm),当 Sr²⁺ 取代 Ca²⁺ 时会使羟基磷灰石的晶格发生畸变,一方面,原子堆积更加紧密从而导致 XRD 衍射角向小角度方向移动;另一方面,较大半径离子的引入也会导致晶面间距扩大,结晶度变化,使得晶粒尺寸变化^[15].此外,图 1 插图中掺杂与未掺杂 Eu 样品的 XRD 图谱几乎一致也表明 Eu 的掺杂并未

引起锶钙羟基磷灰石样品晶体结构的较大变化^[16].

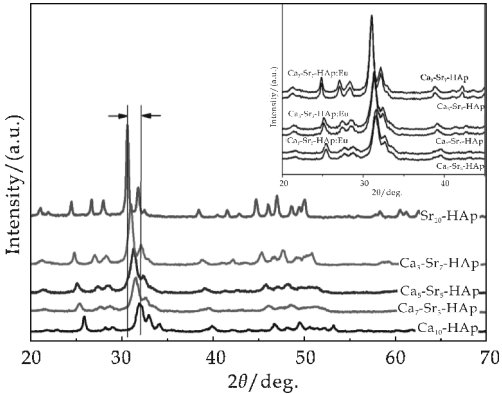


图 1 不同锶含量的锶钙羟基磷灰石样品的 XRD 图(插图为掺杂与未掺杂锶钙羟基磷灰石样品的 XRD 图)

表 1 列出了制备得到的掺杂锶的钙羟基磷灰石样品的晶粒尺寸与晶面间距数据.从表 1 中的数据可以看出,随着 Sr 的引入,样品的晶粒尺寸和晶面间距随之发生变化.Sr 含量较小时,沿 c 轴方向的晶粒尺寸随 Sr 含量的增加呈减小趋势,而沿 a 轴方向的晶粒尺寸变化不大;Sr 含量较大时,沿 c 轴方向和 a 轴方向的晶粒尺寸随 Sr 含量的增加均呈增大趋势.同时可以看出,掺杂 Sr 样品的晶面间距随 Sr 含量的增加逐渐增大.这表明 Sr 离子对 Ca 离子的取代置换的比例会影响 HAp 晶体的生长;Sr 含量较小时,抑制作用较明显;而当 Sr 含量增加到一定程度时,对晶体生长的抑制作用则会减弱.同时,Ca²⁺ 离子半径小于 Sr²⁺ 离子半径也会导致 Sr 含量较大,样品的晶粒尺寸也相对较大^[9-11,14].实验还表明,Eu 的掺杂并未造成锶钙羟基磷灰石样品的平均晶粒尺寸和晶面间距的较大变化,且对样品晶体结构影响较小^[16].

表 1 不同锶含量的锶钙羟基磷灰石样品的晶粒尺寸与晶面间距

	Ca ₁₀ - HAp	Ca ₇ -Sr ₃ - HAp	Ca ₅ -Sr ₅ - HAp	Ca ₃ -Sr ₇ - HAp	Sr ₁₀ - HAp
Crystal Size of c axis/nm	25.6	18.0	17.6	27.7	55.9
Crystal Size of a axis/nm	10.4	10.3	10.4	15.5	31.0
Ave. Crystalline Size/nm	17.7	12.1	14.1	17.6	32.1
Interplanar Distance/nm	2.78	2.83	2.85	2.88	2.92

2.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

图 2 为不同锶含量的钙羟基磷灰石 (Ca-HAp)样品的红外透过光谱图.理论分析表明,钙羟基磷灰石中存在的磷酸根有 4 种振动方式,分别为强的不对称伸缩振动(位于红外波数 1 100~1 050 cm⁻¹ 范围)、强的对称伸缩振动 970~940

cm^{-1} (位于红外波数 $970\sim 940\text{ cm}^{-1}$ 范围)、较弱的不对称变角振动 $630\sim 540\text{ cm}^{-1}$ (位于红外波数 $630\sim 540\text{ cm}^{-1}$ 范围) 和对称变角振动 $470\sim 410\text{ cm}^{-1}$ (位于红外波数 $470\sim 410\text{ cm}^{-1}$ 范围)^[15]. 由图谱可知, 波数位于 569 和 604 cm^{-1} 处的峰是磷酸根的弯曲振动峰, 波数位于 $1\ 088$ 和 $1\ 039\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰是磷酸根的不对称伸缩振动峰, 波数为 964 cm^{-1} 处的峰可归结为磷酸根的对称伸缩振动, 而波数为 873 cm^{-1} 处的峰则隶属于磷酸氢根的振动.

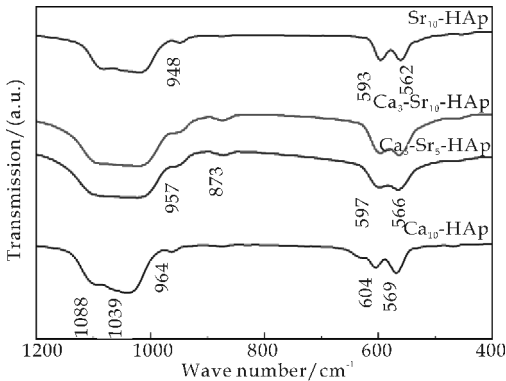


图 2 不同锶含量的锶钙羟基磷灰石样品的红外光谱图

随着锶含量的增多, 位于 $569, 604, 964\text{ cm}^{-1}$ 处磷酸根的振动峰均逐渐向低波数方向有较小的移动, 而 $1\ 088\sim 1\ 039\text{ cm}^{-1}$ 处两峰逐渐融合. 这种红外光谱的红移表明晶体内部化学键振动所需的能量变低, 基团变得较不稳定. 产生这种现象的原因是由于 Ca^{2+} 离子半径 (0.099 nm) 小于 Sr^{2+} 离子半径 (0.118 nm) 且有一定差距, $\text{Ca}-\text{O}$ 相互作用要强于同条件下的 $\text{Sr}-\text{O}$ 相互作用, 且进一步导致 $\text{Ca}-\text{O}$ 键键长小于 $\text{Sr}-\text{O}$ 键键长, 即可以认为 $\text{Ca}-\text{O}$ 键键能大于 $\text{Sr}-\text{O}$ 键键能, 故而锶的加入会使原体系中电子云密度降低, 力常数减小. 且随锶含量逐步增多, 体系内部基团键合作用会明显减弱, 结构变得愈加不稳定, 导致其红外特征峰出现红移^[16]. 此外, 实验也表明 Eu^{3+} 的加入对 $\text{Ca}_{10}\text{-HAp}$ 和 $\text{Sr}_{10}\text{-HAp}$ 结构影响不明显, 并且也不会较强烈影响 Ca-Sr-HAp 的结构^[17].

2.3 锶含量对样品的发光性能影响

图 3 为实验制备得到的掺杂 Eu 的锶钙羟基磷灰石样品的荧光激发和发射光谱图 (测试时激发波长为 394 nm , 监测发射波长为 618 nm). 所有的掺杂 Eu 的样品均表现出相类似的荧光激发和发射行为. 样品的激发光谱包含了五个主要的激发峰, 其激发位置范围在 $360\sim 460\text{ nm}$ 之间. 这五个激发峰分别对应于作为发光中心的 Eu^{3+} 中电子的 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_1$ 、 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_7$ 、 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{L}_6$ 、 ${}^7\text{F}_0\rightarrow{}^5\text{D}_3$ 和 ${}^7\text{F}_0$

$\rightarrow{}^5\text{D}_1$ 电子能级跃迁, 其大部分处于可见光区. 可以看出, 这些线状激发峰中的最强峰位于 394 nm 左右.

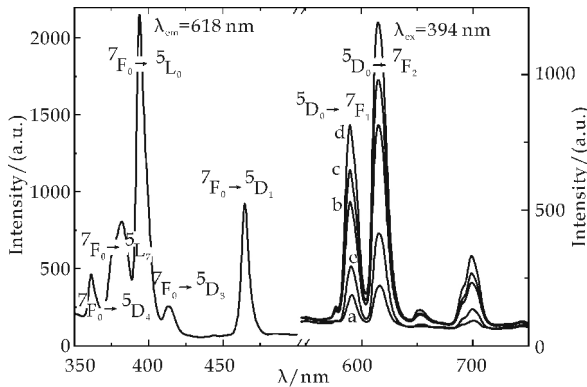


图 3 掺杂 Eu 的锶钙羟基磷灰石样品的荧光激发和发射光谱图 (其中 a~e 分别代表样品中 Sr/Ca 分别为 $0, 0.3, 0.5, 0.7$ 和 1.0)

在 394 nm 波长激发下, 样品的发射光谱出现五个主要的荧光发射峰, 分别位于 $580\text{ nm}, 595\text{ nm}, 620\text{ nm}, 655\text{ nm}$ 和 705 nm 处, 这些发射峰分别对应于作为发光中心的 Eu^{3+} 中 4f 电子的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ ($J=0\sim 4$) 跃迁. 理论研究表明, Eu^{3+} 离子常见的两个较明显的荧光发射带源于 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 跃迁, 前者属于磁偶极跃迁, 发射波长在 595 nm 附近, 而后者则属于电偶极跃迁, 其发射波长位于 620 nm 附近. 其余的较弱的发射峰位于激发能级 ${}^5\text{D}_1$ ($J=1\sim 3$) 上, 由于材料中较高的声子能量造成这几个位置发射强度较弱. 同时, 由于存在于基质晶格中的氧化性组分有利于 Eu^{3+} 的稳定, 所以样品中并未出现由铕离子的价态变化引起的发光.

图 4 为掺杂 Eu 的锶钙羟基磷灰石样品的荧光强度随时间的衰减曲线. 研究表明, 样品的荧光强度与时间表现为指数衰减形式, 初始强度在短时间内即发生迅速降低, 最后达到弛豫、衰减缓慢并趋于平稳. 由公式 $I = I_0 + A e^{-t/\tau}$ 可计算得到样品的荧光寿命 (τ , 其中 I 是时间 t 时的荧光强度, I_0 是强度弥补参数, A 是时间衰减常数, t 是衰减时间).

图 5 中曲线 a 为不同锶含量的 Eu 掺杂锶钙羟基磷灰石样品的荧光发射强度 (618 nm) 与其中锶含量的关系曲线; 曲线 b 则为在 394 nm 波长激发, 618 nm 波长监测时, 不同锶含量的 Eu 掺杂锶钙羟基磷灰石样品的荧光寿命与其中锶含量的关系曲线. 由图 5 可知, 随着样品中锶含量的增大, 掺杂 Eu 的锶钙羟基磷灰石样品的荧光发射强度出现先增大后降低的变化. 在样品中锶含量从 0 增加到 $70\text{ mol}\%$ 时, 样品的荧光强度逐渐增大, 锶含量为 $70\text{ mol}\%$ 附近的样品 ($\text{Ca}_3\text{-Sr}_7\text{-Hap:Eu}$) 其荧光

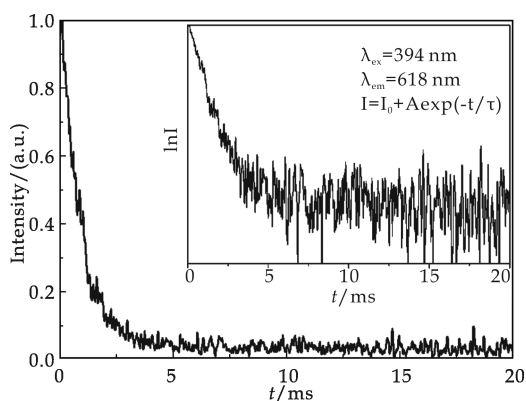


图 4 掺杂 Eu 的锶钙羟基磷灰石样品的荧光强度随时间的衰减曲线(插图为相应的对数-时间曲线)强度达到最大,约为不含锶样品的荧光强度的 2.5 倍;样品中锶含量进一步增大时,样品的荧光发射强度则随着锶含量的增大出现减小的趋势,在 Sr-HAP:Eu 样品中的荧光发光强度则与 Ca-HAP:Eu 近似。

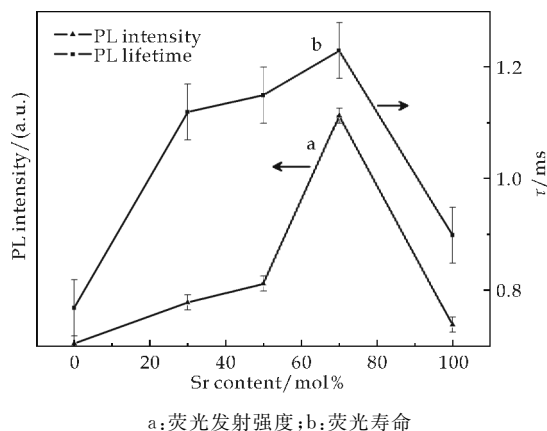


图 5 不同锶含量样品的荧光发射强度和荧光寿命随锶含量的变化关系

这主要归因于锶在钙羟基磷灰石结构中的掺杂引起的晶格结构变化所致。基质中晶体的结构和晶体场对发光中心的发光有一定的影响。在锶含量较小时,基体中的发光中心离子附近的晶体结构的完整性及晶粒尺寸均发生变化,同时,晶体结构中较多的异质掺杂会使得发光中心周围的结构对称性改变,而发光中心的局部对称性会极大影响其发光行为和过程,从而导致发光强度的相应变化。而进一步增加锶含量则会使得材料中的晶体长大,晶体场结构遭到一定的破坏,使得材料的发光性能变差^[18,19]。

由图 5 中曲线 b 可以看出,随着样品中锶含量的增加,掺杂锶钙羟基磷灰石样品的荧光寿命呈现先增大后减小的变化趋势,在锶含量为 70 mol% 样品中达到最大,其寿命约为 1.23 ± 0.05 ms,较不含锶样品的荧光寿命增加约 60%。随着锶含量的进一步增大,样品的荧光寿命呈现下降的趋

势,至锶含量为 100 mol% 时,样品的荧光寿命又降低至约为 0.90 ± 0.05 ms。这种荧光寿命的变化产生的原因主要是随着掺杂样品中锶含量的增加,基质内部的能级之间受到晶体场的影响增大,相邻发光中心在光发射过程中相互影响,导致电子的跃迁行为发生改变,进而对电子在激发态的寿命产生影响^[20]。

3 结论

采用化学沉淀法制备了不同锶含量的钙羟基磷灰石材料,并对基质中锶含量对其结构及性能的影响进行了研究。

XRD 分析表明,制备得到的含锶的钙羟基磷灰石具有晶态结构,晶型单一且结晶程度良好。随着锶含量的增加,位于(211)晶面的主特征峰出现向小角度的偏移,同时其晶粒尺寸与晶面间距也随锶含量发生变化。样品的红外光谱测试出现隶属于 OH^- 、 PO_4^{3-} 的吸收及弯曲振动峰。随着锶含量的增多,磷酸根的振动峰均逐渐向低波数方向移动,这种红外光谱的红移表明晶体内部化学键振动所需的能量变低,基团变得较不稳定。

光谱分析结果表明,在掺杂浓度一定时, Eu 掺杂羟基磷灰石样品的荧光发光强度和荧光寿命均表现出随基体中锶含量增加先增加后减小的趋势,且均在锶含量为 70 mol% 样品中达到最大。分析表明,由于锶在钙羟基磷灰石中的掺杂引起的基质内部结构变化及结合能变化是引起其荧光性能变化的主要原因。

参考文献

- [1] Hench L L, Wilson J. Surface-active biomaterials[J]. Science, 1984, 226: 630-636.
- [2] LeGeros R Z, LeGeros J P. Biphasic calcium phosphate bioceramics: Preparation, properties and applications[J]. Key Eng. Mater, 2003, 14: 201-209.
- [3] Zhao Y Z, Huang Y Y, Zhu J, et al. Characteristics of functionalized nano-hydroxyapatite and internalization by human epithelial cell[J]. Nanoscale Res Lett, 2011, 6: 1-8.
- [4] Hou Z Y, Yang P P, Lian H Z. Multifunctional hydroxyapatite nanofibers and microbelts as drug carriers[J]. Chem. Eur. J, 2009, 15(28): 6 973-6 982.
- [5] Liao J G, Zuo Y, Zhang L, et al. Study on bone-like nanoapatite crystals[J]. J. Funct. Mater, 2009, 40(5): 877-880.
- [6] Zheng X Y, Liu M Y, Hui J F, et al. Ln^{3+} -doped hydroxyapatite nanocrystals: Controllable synthesis and cell imaging [J]. Chem. Phys, 2015, 17 (31): 20 301-20 307.
- [7] Pham V H, Trung N N. Luminescence of europium doped silicon-substituted hydroxyapatite nanobiophosphor via a coprecipitation method[J]. Mater. Lett, 2014, 136: 359-361.

(下转第 70 页)



* 文章编号:1000-5811(2016)04-0059-06

氧化钛/石墨烯/氧化钛核壳结构的制备及光催化性能研究

吕 婷, 刘 辉*, 赵 茜, 朱振峰

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以钛酸丁酯为钛源,采用简单的可控水解法制备了氧化钛/石墨烯/氧化钛三层核壳结构复合光催化剂,并讨论了最外层不同二氧化钛负载量对复合光催化剂光催化性能的影响.通过 XRD、SEM、EDX 和 Raman 等对最终产物进行了表征,同时测试了不同样品对甲基橙(MO)的光催化降解性能.结果表明:二氧化钛核材料的粒径约为 800 nm,最外层负载的二氧化钛颗粒的尺寸约为 30~50 nm.所制备的三层核壳结构复合光催化剂表现出对甲基橙模拟污染物优异的光催化降解性能.一方面,石墨烯的存在,不仅能够增强复合光催化剂在可见光区的吸收,而且促进光生电子-空穴对的分离,提高了其量子效率;另一方面,石墨烯表面适量的二氧化钛的存在在保证有效光能吸收的基础上促进了污染物和催化剂的有效接触,从而提高了复合光催化剂的光催化性能.

关键词:二氧化钛;石墨烯;核壳结构;光催化

中图分类号:O64

文献标志码:A

Fabrication of TiO_2 /graphene/ TiO_2 core-shell composite materials and its photocatalytic properties

LV Ting, LIU Hui*, ZHAO Qian, ZHU Zhen-feng

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

Abstract: In this work, TiO_2 /graphene/ TiO_2 three layers core-shell structural composite catalysts were successfully fabricated via a simple controlled hydrolysis method in which the tetrabutyl titanate was used as titanium source, and the effect of the different amounts of the outermost layer of TiO_2 were discussed. The final product particle size and morphology were characterized by XRD, SEM, EDX, and Raman, respectively. And the photocatalytic activity of the different samples was evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange (MO) aqueous solution. The results show that the particle size of the TiO_2 core is about 800 nm, and the size of the outermost layer is about 30~50 nm. It's also found that the TiO_2 /graphene/ TiO_2 three layers core-shell structural composite catalysts exhibited a much better photocatalytic activity for the degradation of MO. On one hand, the existence of graphene

* 收稿日期:2016-03-10

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

作者简介:吕 婷(1989—),女,陕西铜川人,在读硕士研究生,研究方向:纳米复合光催化材料

通讯作者:刘 辉(1976—),男,陕西周至人,副教授,博士,研究方向:纳米能源与环境材料, liuhui@sust.edu.cn

can not only improve the absorption of composite photocatalyst in the visible region, but also promote the separation of photo-induced electron-hole pairs, improve its quantum efficiency; on the other hand, the presence of appropriate amount of TiO_2 on the surface of graphene can promote the effective contact of the pollutants and the catalysts on the basis of ensuring the effective light absorption, thus improving the photocatalytic performance of the composite photocatalysts.

Key words: TiO_2 ; graphene; core-shell structure; photocatalytic

0 引言

近年来,半导体光催化技术因其在清洁环境、光解水制氢及绿色有机合成等领域的潜在应用而备受关注。在众多的半导体光催化材料中,二氧化钛因其价廉、易得、无毒无害、高的化学稳定性、强的抗光腐蚀性等优点,成了到目前为止研究最广泛也最深入的一种半导体光催化剂^[1-4]。然而,二氧化钛是一种宽禁带半导体材料,一方面,它对太阳能的利用率很低,只能吸收波长较短的部分紫外光($<387\text{ nm}$);另一方面,在光催化反应过程中光生载流子和空穴的复合率较高,导致光量子的效率低。这些都是导致 TiO_2 基光催化剂在实际应用中受到限制的主要原因^[5,6]。为解决上述问题,目前多采用对二氧化钛进行掺杂、包裹、负载等不同的修饰改性方法,以提高其可见光区应用和光催化反应量子效率。其中,石墨烯改性 TiO_2 基光催化剂因其能够有效拓展光催化剂的应用范围并防止光生电子-空穴的复合而成为一个研究热点^[7,8]。前期研究^[9]表明,通过构建石墨烯包裹二氧化钛形成的复合光催化剂能有效提高 TiO_2 基光催化剂的催化效率,然而片层状结构石墨烯包裹在二氧化钛表面后会减小二氧化钛与污染物的接触,从一定程度上来说也抑制了二氧化钛对污染物的降解和催化剂本身对光能的吸收。

因此,本文以钛酸丁酯为钛源,采用简单的原位水解法制备了氧化钛/石墨烯/氧化钛三层核壳结构,通过 XRD、SEM 和 UV-vis 等分析手段对产物进行了表征,测试了该复合光催化剂在紫外光和可见光下对甲基橙(MO)的光催化降解性能,并研究了这种独特的三层核壳结构在提高二氧化钛光催化性能方面起到的作用。

1 实验部分

1.1 实验药品

钛酸正丁酯($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, AR),天津市富宇精细化工有限公司;无水乙醇(EtOH , $\geq 99.5\%$),

西安化学试剂厂;石墨($\geq 99.5\%$, AR),国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸(H_2SO_4 , AR),北京化工厂;高锰酸钾(KMnO_4 , AR),国药集团化学试剂有限公司;硝酸钠(NaNO_3 , AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;实验中所用水均为去离子水。

1.2 氧化钛/石墨烯/氧化钛核壳结构的制备

(1)氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨^[10],然后取 1 g 预先制备好的氧化石墨,分散于 40 mL 去离子水中,超声 3 h,离心后取上清液即得到氧化石墨烯分散液(GO)。

(2)氧化钛/石墨烯/氧化钛核壳结构的制备

取 300 mL 无水乙醇,加入 1.2 mL 去离子水,磁力搅拌 20 min,然后缓慢滴加 5 mL 钛酸丁酯(TBOT),再磁力搅拌 10 min,陈化 4 h 后所得产物离心、洗涤,并重新分散在 100 mL 去离子水中,加入 100 mL 氧化石墨烯分散液,常温下搅拌 12 h,再次离心、洗涤后分散于 200 mL 无水乙醇中,缓慢滴加一定量(0 mL, 0.5 mL, 1 mL 和 2 mL)的 TBOT,常温搅拌 12 h,离心、洗涤、干燥,最后将粉体在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下微波水热 90 min,即得到氧化钛/石墨烯/氧化钛核壳结构材料,分别标记为 TRG, TRGT-1, TRGT-2 和 TRGT-3。

1.3 样品的分析与表征

(1)样品的表征

使用日本 Rigaku 的 D/Max-2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)对样品的成分和结晶度等进行分析, ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418\text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 狭缝 DS, RS 和 SS 分别为 1° , 0.3 mm 和 1°);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;利用 ALMEGA-TM 激光拉曼光谱仪(ALMEGA Dispersive Raman spectrometer, 美国 Therm Nicolet 公司)对样品的物质结构的变化和微区形貌进行表征;采用紫外可见吸收光谱仪 UV-vis(Lambda 950, PerkinElmer)对样品的

吸附和催化降解性能进行分析。

(2)光催化性能研究

将 10 mg 氧化钛/石墨烯/氧化钛核壳结构材料加入 10 mL,10 mg/L 的甲基橙(MO)溶液,置于 70 mL 的石英管中.在黑暗条件下搅拌暗反应 30 min,使悬浮液达到吸附-脱附平衡.使用 500 W 的 Xe 灯($\lambda>400\text{ nm}$)作为模拟可见光光源,使用最长波长 365 nm 的高压汞灯作为紫外光光源.光源使用循环冷却水冷却,在整个实验过程中保持温度不变.以相等的时间间隔从混合液中取部分样品并将其立刻离心分离.将所分离的样品使用紫外-可见分光光度计分析其在 464 nm 处的吸光度变化.

2 结果与讨论

2.1 XRD 的测试

图 1 分别为 GO, TiO_2 , TRG, TRGT-1, TRGT-2, TRGT-3 的 XRD 图谱.从图 1 中氧化石墨烯的衍射曲线可知,其(002)层间距的衍射峰 $2\theta=10.2^\circ$ 左右,而石墨的衍射峰 $2\theta=26.4^\circ$,强度比石墨大幅度降低.这是因为经过强氧化作用后,氧与碳原子发生了多种键合作用,使得石墨片层之间以及层边缘等位置引入了 C=C, -OH, -COOH 等官能团以及其他缺陷,最终导致层间距扩大.从二氧化钛的衍射曲线可知,其主要为锐钛矿型二氧化钛^[11].其较高的峰强和较窄的半高宽显示了其良好的结晶性.当二氧化钛被氧化石墨烯包裹并经水热处理后,和纯的二氧化钛衍射峰相比,峰强降低,结晶度变差,这是因为氧化石墨烯包裹二氧化钛的过程中将缺陷引入二氧化钛晶体使其结晶度变低.另外,氧化石墨烯的衍射峰未能显示出来,可能是由于其较低的峰值强度被二氧化钛的衍射峰遮盖.

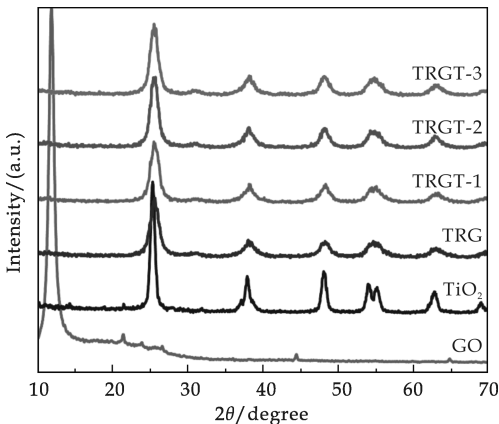
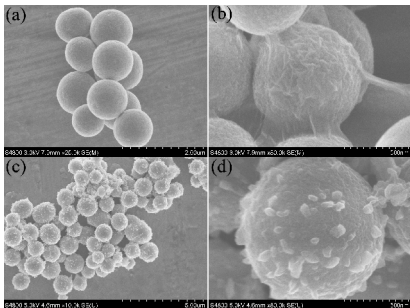


图 1 不同样品的 XRD 图谱:GO; TiO_2 ; TRG; TRGT-1; TRGT-2; TRGT-3

当最外层滴加不同量的钛酸丁酯时,均显示出标准的锐钛矿相的二氧化钛的衍射峰,随着钛酸丁酯含量的增加,二氧化钛的峰强没有明显的变化,这可能是由于外层的二氧化钛负载量相对于内层二氧化钛纳米微球来说,含量还是很小的,所以它的峰值没有太明显的增强.

2.2 SEM 的表征结果

图 2 为整个实验过程中不同阶段产物的 SEM 照片.其中图 2(a)为二氧化钛微球,由图可知, TiO_2 微球呈完整的球形,单分散性较好,且粒径分布范围较窄,平均直径约为 800 nm.图 2(b)为 $\text{TiO}_2@ \text{RGO}$ 微球,氧化石墨烯片层很薄,且均匀地包裹在二氧化钛的表面,形成网状结构.由于石墨烯片层很薄,而二氧化钛的平均直径较大,且含量较高,因此在 XRD 中没有发现明显的石墨烯的衍射峰出现.图 2(c)和(d)分别为 $\text{TiO}_2@ \text{RGO}@ \text{TiO}_2$ 核壳结构的低倍照片和高倍照片.由图可知,二氧化钛小颗粒均匀地负载在石墨烯表面,且粒径约为 30~50 nm.

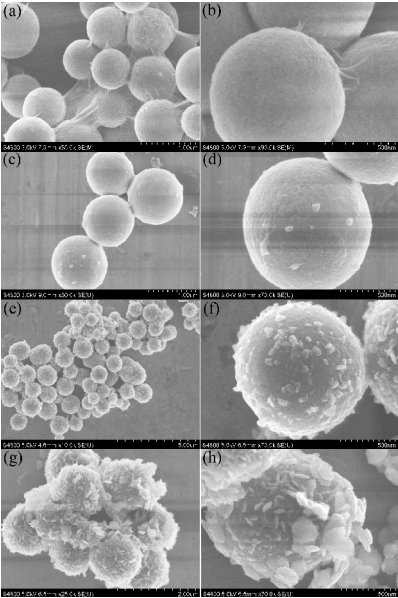


(a) TiO_2 (b) TRG (c) TRGT-2 低倍照片 (d) TRGT-2 高倍照片

图 2 实验过程中各样品的 SEM 照片

图 3 为最外层不同 TiO_2 负载量的 $\text{TiO}_2@ \text{RGO}@ \text{TiO}_2$ 核壳结构的 SEM 照片.其中图 3(a)、(b)为滴加 0 mL TBOT 的 $\text{TiO}_2@ \text{RGO}@ \text{TiO}_2$ 核壳结构.由图可知,石墨烯成功地包裹在了二氧化钛纳米微球表面,从二氧化钛微球之间的缝隙处可以观察到石墨烯片层的存在.图 3(c)、(d)为滴加 0.5 mL TBOT 的 $\text{TiO}_2@ \text{RGO}@ \text{TiO}_2$ 核壳结构,由于钛酸丁酯的滴加量较少,水解生成的二氧化钛小颗粒也较少,所以二氧化钛纳米颗粒较为稀疏地随机分布在石墨烯表面.图 3(e)、(f)为滴加 1.0 mL TBOT 的 $\text{TiO}_2@ \text{RGO}@ \text{TiO}_2$ 核壳结构;从图中可以看出,二氧化钛小颗粒较均匀地分布在石墨烯表面.这种结构的形成,有利于光催化反应的进行.一方面,石墨烯较大的比表面积使其具有很强的吸附性能,在光催化反应过程中可以吸附大量的

有机染料;另一方面,内部和表面二氧化钛的存在能够更快的将染料降解掉,提高了光催化反应的速率.图 3(g)、(h)为滴加 2.0 mL TBOT 的 $\text{TiO}_2@\text{GO}@\text{TiO}_2$ 核壳结构.从图中可得,由于钛酸丁酯的量过多,不仅生成了过多的二氧化钛小颗粒,而且水解生成了二氧化钛纳米片,这些二氧化钛较为致密地包裹在石墨烯表面,会降低石墨烯的比表面积,从而在一定程度上影响石墨烯的吸附性能和载流子迁移率,对光催化反应不利.



(a)、(b) 0 mL TBOT (c)、(d) 0.5 mL TBOT (e)、(f) 1.0 mL TBOT (g)、(h) 2.0 mL TBOT

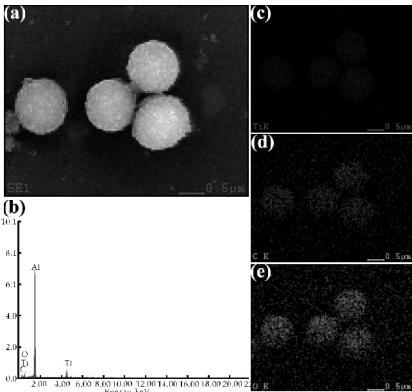
图 3 不同 TBOT 滴加量的 $\text{TiO}_2@\text{RGO}@\text{TiO}_2$ 核壳结构的 SEM 图

2.3 能谱分析

图 4 为 TRGT-2 核壳结构的 EDX 图谱及元素面扫照片.图 4(a)对应于 TRGT-2 核壳结构样品的扫描图片,由图可以看出,TRGT-2 核壳结构球形度较好,且粒径分布范围窄.图 4(b)为相应的能谱分析,可知,TRGT-2 核壳结构样品中主要含有 Ti、C、O 等组成元素.另外,图中含量较高的 Al 元素是在制样的过程中引入的.图 4(c)、(d)和(e)分别对应于 Ti、C、O 三种元素的面扫描图片,可知,主体元素为 Ti、C、O 元素,并且在复合催化剂中的分布较为均匀.

2.4 拉曼光谱分析

图 5 为纯相的二氧化钛纳米微球、氧化石墨烯以及 TRGT-2 的拉曼光谱图.对于纯相二氧化钛来说,153,401,516 和 638 cm^{-1} 处的峰分别对应于锐钛矿相二氧化钛的特征峰^[12,13].其中, 153 cm^{-1}



(a)选区 TRGT-2 核壳结构样品的扫描电镜照片 (b)选区 TRGT-2 核壳结构样品的能谱图片 (c)、(d)、(e) 分别为 Ti、C、O 元素的面扫图片

图 4 TRGT-2 核壳结构的 EDX 图谱及元素面扫照片

处的峰是 E_g 对称类型的 O—Ti—O 角振动峰,强度最大.401,516,和 638 cm^{-1} 这三处的谱峰分别属于 B_{1g} , $B_{1g} + A_{1g}$ 和 E_g 振动模^[14].对于氧化石墨烯,在 1354 cm^{-1} 和 1599 cm^{-1} 处的两个谱峰是石墨烯的两个典型的吸收带,分别为 D 带和 G 带^[15,16].从 TRGT-2 的拉曼图谱中可以看出,二氧化钛和石墨烯的特征吸收峰依然存在,这说明二氧化钛和石墨烯很好的结合在了一起.但是石墨烯的 D 带与 G 带强度的比值增大.这是由于在微波水热的过程中,氧化石墨烯的含氧官能团被拆除,与 G 带中的 sp^2 杂化碳重新构建,并且重新建立的网络小于之前的 G 带网络,这导致 D 带与 G 带强度的比值增大.

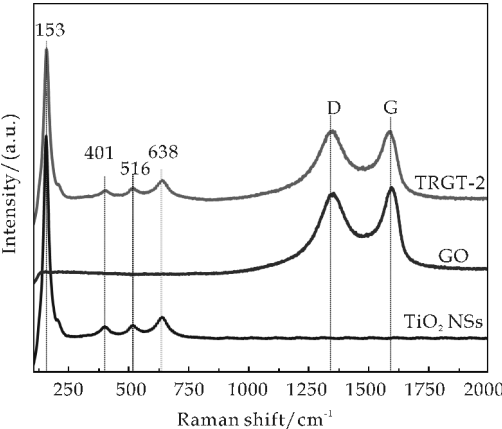
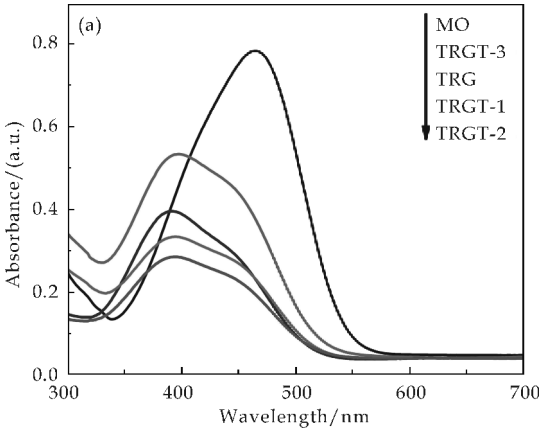


图 5 TRGT-2 核壳结构的拉曼光谱图

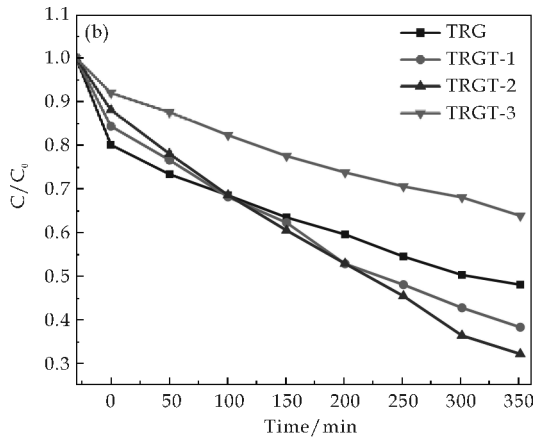
2.5 不同实验产物的光催化活性分析

图 6 为不同样品在氙灯和汞灯激发下光降解甲基橙(MO)的紫外-可见吸收光谱.从图 6(a)、(b)可以看出,在暗反应 30 min 内,TRG、TRGT-1、TRGT-2、TRGT-3 对 MO 的吸附量分别为

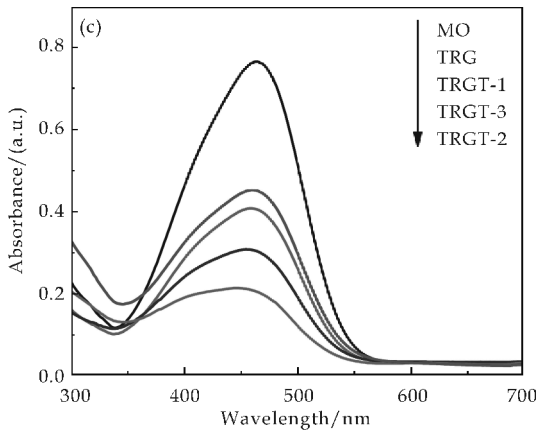
19.99%、15.72%、11.94%、8.04%，由此可知，TRG 对 MO 的吸附量最大，这是由于，石墨烯本身较大的比表面积使其具有很强的吸附能力，在光催化反应过程中能够吸附大量的甲基橙染料。在可见光反应 350 min 时，TRGT-2 对 MO 的降解率最大，为 67.88%。从图 6(c)、(d)可以看出，在紫外光反应 9 min 时，仍然是 TRGT-2 对 MO 的降解率最大，为 87.05%，这是由于石墨烯的存在促进了电子-空穴对的分离，而且当适量的 TiO_2 小颗粒负



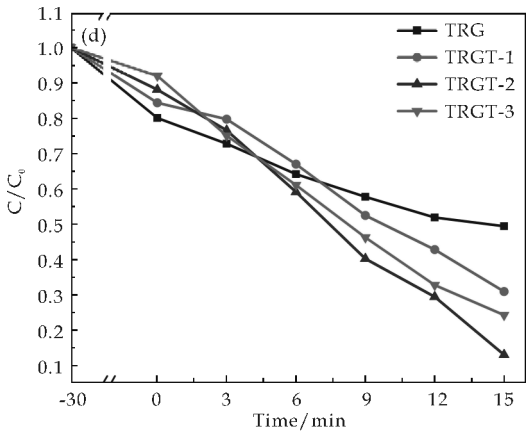
(a)不同样品分别在 500 W 氙灯下照射 300 min



(b)不同样品分别在 500 W 氙灯照射下的降解曲线图



(c)不同样品分别在 500 W 汞灯下照射 9 min

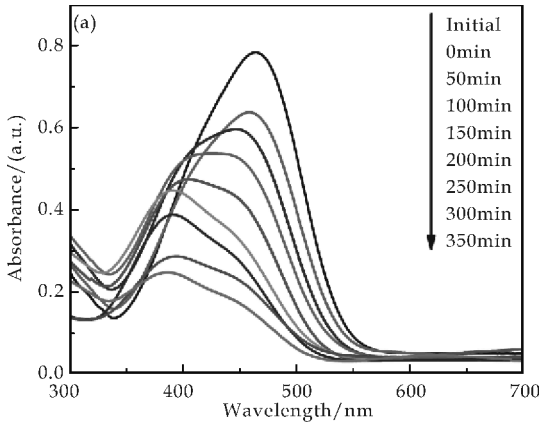


(d)不同样品分别在 500 W 汞灯照射下的降解曲线图

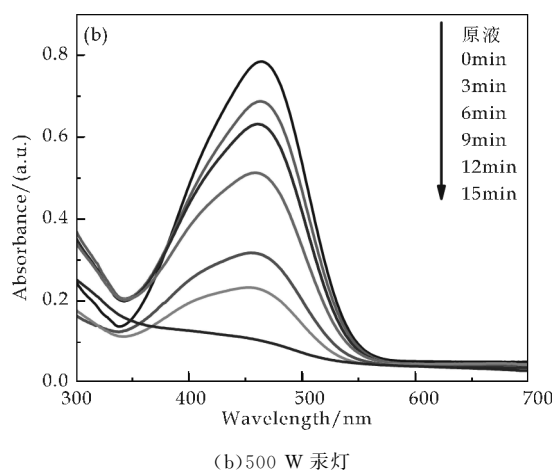
图 6 100 mg 样品光降解 MO 的紫外-可见吸收光谱

载在石墨烯表面后，内部的二氧化钛微球和表面的二氧化钛小颗粒能够高速降解甲基橙，有效的提高了光催化性能。当最外层的 TiO_2 颗粒的含量过多时，多余的 TiO_2 颗粒和片残留在样品中，影响了石墨烯的性能，当最外层的 TiO_2 颗粒的含量过少时，光催化剂的比表面积没有 TRGT-2 的比表面积大，因此降解速率也不如 TRGT-2。

图 7 为 TRGT-2 光降解 MO 的紫外-可见吸收光谱，其中图 7(a)为 500 W 氙灯；图 7(b)为 500 W 汞灯。从图 7(a)中可以看出，在可见光照射下，TRGT-2 降解 MO 的速率较慢，随着时间的推移，MO 的吸收峰虽然不断的减小，但是 350 min 后仍然没有降解完全。除此之外，MO 的吸收峰还发生了蓝移，这是由于在光催化的过程中，MO 中间产物的生成和染料的矿化所造成的。而从图 7(b)中可以看出，在紫外光照射下，TRGT-2 降解 MO 的速率很快，只需要 15 min 就基本可以将 MO 降解完全，15 min 时，MO 的吸收峰已经基本消失。



(a)500 W 氙灯



(b) 500 W 汞灯

图 7 TRGT-2 光降解 MO 的
紫外-可见吸收光谱

3 结论

采用简单的可控水解法制备了二氧化钛/石墨烯/二氧化钛三层核壳结构复合光催化剂,二氧化钛核材料的粒径约为 800 nm,最外层负载的二氧化钛颗粒的尺寸约为 30~50 nm.并将所制得的复合光催化剂用于以甲基橙为模拟污染物的催化降解过程,研究了石墨烯壳层表面不同二氧化钛负载量对光催化性能的影响.实验结果表明:所制备的三层核壳结构复合光催化剂表现出对甲基橙模拟污染物优异的光催化降解性能.这是由于,一方面,石墨烯的存在,不仅能够增强复合光催化剂在可见光区的吸收,而且促进光生电子-空穴对的分离,提高了其量子效率;另一方面,石墨烯表面适量的二氧化钛的存在在保证有效光能吸收的基础上促进了污染物和催化剂的有效接触,从而提高了复合光催化剂的光催化性能.

参考文献

- [1] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO_2 : Principles, mechanisms, and selected results[J]. Chem. Rev., 1995, 95: 735-758.
- [2] Yan X L, Jia L H, Guo X F. Synthesis and photocatalytic activities of chlorine-doped TiO_2 pillared montmorillonite[J]. Chinese J. Appl. Chem., 2011, 28(3): 278-283.
- [3] 周庆芳, 吕生华, 崔亚亚. 二氧化钛/氧化石墨烯纳米复合材料光催化还原六价铬[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(4): 51-55.
- [4] 高淑雅, 刘杰, 董亚琼, 等. 铬银共掺杂改性纳米 TiO_2 光催化剂及其光催化性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(4): 36-39.

- [5] Lwasaki M, Hare M. Cobalt ion-doped TiO_2 photocatalyst response to visible light[J]. J. Colloid Interface Sci., 2000, 224(1): 202-204.
- [6] Zhang Y H, Tang Z R, Fu X Z, et al. Engineering the unique 2D mat of graphene to achieve graphene TiO_2 nanocomposite for photocatalytic selective transformation: What advantage does graphene have over its forebear carbon nanotube[J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 7 426-7 435.
- [7] Kang H, Kim M, Kang H P. Effective immobilization of gold nanoparticles on core-shell thiol-functionalized GO coated TiO_2 and their catalytic application in the reduction of 4-nitrophenol[J]. Appl. Catal. A: General, 2015, 502(5): 239-245.
- [8] Zhang L X, Zhang J, Jiu H F, et al. Graphene-based hollow TiO_2 composites with enhanced photocatalytic activity for removal of pollutants[J]. J. Phys. Chem. Solids, 2015, 86: 82-89.
- [9] Liu H, Lv T, Zhu Z F. Template-assisted synthesis of hollow TiO_2 @ rGO core-shell structural nanospheres with enhanced photocatalytic activity[J]. J. Mole. Catal. A: Chem., 2015, 404: 178-185.
- [10] Liu H, Dong X N, Wang X C, et al. A green and direct synthesis of graphene oxide encapsulated TiO_2 core/shell structures with enhanced photoactivity[J]. Chem. Eng. J., 2013, 230(15): 279-285.
- [11] Liu H, Dong X N, Liu T T, et al. Silver-modified colloidal-aggregated TiO_2 microstructures with enhanced visible photocatalytic activities[J]. Mater. Lett., 2014, 115: 219-221.
- [12] Peng S, Zhang X Y, Sun M X, et al. Graphene oxide modified TiO_2 nanotube arrays: Enhanced visible light photoelectrochemical properties[J]. Nanoscale, 2012, 4: 1 800-1 804.
- [13] Palmisano G, Loddo V, Nazer H H E, et al. Graphite supported TiO_2 for 4-nitrophenol degradation in a photo-electrocatalytic reactor[J]. Chem. Eng. J., 2009, 155(1/2): 39-46.
- [14] 王健强, 辛柏福, 于海, 等. 二氧化钛系列光催化剂的拉曼光谱[J]. 高等学校化学学报, 2013, 24(7): 1 237-1 240.
- [15] Yu J G, Ma T T, Liu G, et al. Enhanced photocatalytic activity of bimodal mesoporous titania powders by C_{60} modification[J]. Dalton Trans., 2011, 40(25): 6 635-6 644.
- [16] Xiang Q J, Yu G, Jaroniec M. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H_2 -production activity of graphene/ C_3N_4 composite[J]. J. Phys. Chem. C, 2013, 115(15): 7 355-7 363.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0065-06

五倍子/PBS 复合材料的性能研究

宋 洁¹, 延小雨¹, 王婷婷², 张 敏¹, 许小玲¹, 李 虎¹

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

摘 要:将天然植物五倍子粉碎并对其进行提取,再分别将粉碎粉末及其提取物与可生物降解材料 PBS 共混. 研究了五倍子粉末/PBS 复合材料(F/PBS)及五倍子提取物/PBS 复合材料(T/PBS)等的结晶性能、断面形貌、热性能、力学性能及抗菌性能. 结果表明:五倍子粉末和提取物的添加对 PBS 的晶型几乎没有影响,小比例添加时均能起到成核剂的作用;五倍子粉末镶嵌在 PBS 当中,而五倍子提取物易产生颗粒状应力集中,使得五倍子粉末/PBS 复合材料的热性能、力学性能均优于五倍子提取物/PBS 复合材料,而五倍子提取物/PBS 复合材料的抗菌性能相对更好. 因此,根据各种复合材料的优势,可将其应用于不同场合.

关键词:聚丁二酸丁二醇酯; 五倍子; 复合材料; 性能
中图分类号:TQ323.4 **文献标志码:**A

Study on performance of *Rhus chinensis* Mill./PBS composites

SONG Jie¹, YAN Xiao-yu¹, WANG Ting-ting², ZHANG Min¹, XU Xiao-ling¹, LI Hu¹

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

Abstract:Crushed and extracted the natural plant *Rhus chinensis* Mill. and compound its powders and extracts with PBS respectively. The crystallinity, fracture surface morphology, thermal stability, mechanical property and antibacterial property of the *Rhus chinensis* Mill. powders/PBS (F/PBS) composites and *Rhus chinensis* Mill. extracts/PBS (T/PBS) were studied. The results showed; *Rhus chinensis* Mill. powders and its extracts both had almost no impact on the crystalline of PBS. When adding a small proportion, they both could play the role as a nucleating agent. The powders embedded in PBS, but the extracts as kernel easy to produce concentrate, which led the thermal stability and the mechanical property of the *Rhus chinensis* Mill. powders/PBS composites are better than the *Rhus chinensis* Mill. extracts/PBS composites. But the antibacterial ability of the *Rhus chinensis* Mill. extracts/PBS composites were relatively good. Depending on the advantages of various composite materials, they could apply in different situations.

* 收稿日期:2016-03-28
基金项目:国家 863 科技计划项目子项目(2011AA100503); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1090); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-01)
作者简介:宋 洁(1982—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:环境友好高分子材料

Key words: poly (butylene succinate); *Rhus chinensis* Mill. ; composites; performance

0 引言

可生物降解塑料是指由天然高分子或农副产品经微生物发酵或合成制得的具有生物降解性的高分子材料. 其使用后, 能在堆肥、土壤、水或活化污泥等环境下被微生物或动植物体内的酶最终分解为二氧化碳和水, 具有良好的生物相容性和生物可吸收性, 对环境友好^[1-3]. 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)即为其中的一种, 与其它可生物降解材料相比, PBS 价格相对较低, 综合性能优良, 备受国内外学者的关注^[4-6].

植物染料在我国具有悠久的历史^[7,8]. 天然植物提取物用于染色, 不仅可以弥补合成染料有毒物质排放的弊端, 而且许多植物来源于我国传统的中草药, 本身就具有特殊的药物保健功能, 如抗菌、消炎、防虫、抗过敏等功效^[9-11]. 在染色过程中, 这些中草药天然提取物的染色成分和药效活性成分一起被染色材料所吸收, 可达到制备功能性环保材料的效果.

五倍子(*Rhus chinensis* Mill.), 又名百虫仓、百药煎、楮子, 为漆树科植物盐肤木、青麸杨或红麸杨叶上的干燥虫瘿, 主要由五倍子蚜寄生而形成, 具有多重功效. 其对金黄色葡萄球菌、乙型溶血性链球菌、肺炎球菌、绿脓杆菌、痢疾杆菌、炭疽杆菌、白喉杆菌、大肠杆菌等均具有明显的抑菌和杀菌作用^[12,13].

在前期研究中, 笔者利用五倍子制备了鞣花酸酯化产物并与可生物降解材料复合, 改善了 PBS 的综合性能, 但合成产品的产率较低、生产成本较高, 且破坏了植物提取物原本的抗菌功能性. 因此, 本研究直接将五倍子粉末和其提取物分别与 PBS 复合, 比较了两种添加物对复合材料结晶性能、热稳定性、力学性能、抗菌性能的影响, 可为后续的实际应用提供理论支持.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

(1)主要原料: PBS, 日本昭和和高分子株式会社, $M_n=1\times10^5$; 五倍子, 市售; 丙酮, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司.

(2)主要仪器: 开放式炼塑机, SK-160 型, 上海齐才液压机械有限公司; X 射线衍射仪, AD/Max-

3c 型, 日本理学株式会社; 接触角测定仪, FM40MR2 Easydrop 型, 德国 Kruss 公司; 扫描电镜, S-4800 型, 日本日立公司; 热重分析仪, Q600 型, 美国 TA 公司; 差式扫描量热仪, Q2000 型, 美国 TA 公司; 万能实验机, XWW-20 型, 承德市金建检测仪器有限公司.

1.2 试样制备

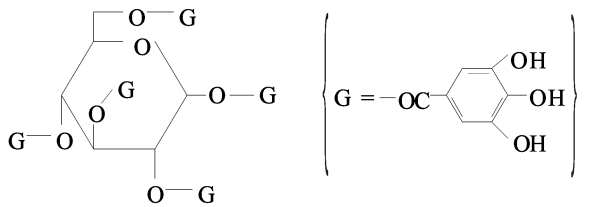
(1) 植物提取物的提取及粉末的制备

将五倍子干燥后粉碎, 过 200 目筛备用. 以 60% 丙酮为溶剂, 采用超声波辅助法对粉碎后的五倍子进行提取, 滤液浓缩后, 冷冻干燥, 得到黄色粉末状五倍子提取物. 其提取工艺如表 1 所示.

表 1 五倍子提取工艺

影响因素	料液质量比	超声温度 /℃	超声时间 /min	旋转蒸发温度 /℃
工艺条件	1:15	35	30	50

根据文献, 五倍子提取物中可能含有的染色及有效抗菌成分为由大量“酚核”串联形成的五倍子鞣质, 属 β -苷键衍生物, 由 1 分子 D-葡萄糖与 6~8 分子没食子酸缩合而成^[14-16]. 其中: 1,2,3,4,6-五-O-没食子酰基- β -D-葡萄糖(β -PGG)是可水解单宁在植物体内合成的共同中间体, 其结构如下所示:



(2)复合材料的制备

采用开放式炼塑机, 辊子温度 110 ℃. 开启滚筒, 将 PBS 颗粒逐渐放入两辊之间, 完全熔融后将五倍子粉末或其提取物分别按照质量比 1%、5%、9% 的比例与 PBS 混炼, 均匀后, 将辊子距离调整至一定厚度, 自然冷却后取下备用.

1.3 性能测试

(1)X 射线衍射分析: 扫描速度 6 °/min, 40 kV, 40 mA, Cu 靶.

(2)SEM 观察: 加速电压为 15 kV, 喷金厚度为 10 nm.

(3)热重分析: N_2 气氛 100 mL/min, 升温速度 20 ℃/min, 三氧化二铝坩埚.

(4)差式扫描量热测试: N_2 保护, 测试范围 -50 ℃~150 ℃.

(5)力学性能测试:按照 GB/T 1040-2006 测试待测样品的拉伸性能。

(6)抗菌性能测试:采用中华人民共和国轻工行业标准 QB/T 2591-2003 进行测试. 抗菌率计算如式(1)所示:

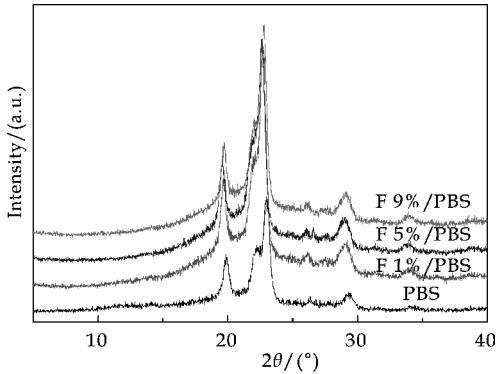
$$R = (A - B) / A \times 100 \% \tag{1}$$

式(1)中: R 为抗菌率; A 为空白对照试样平均回收菌数; B 为抗菌塑料试样平均回收菌数. 菌种为金黄色葡萄球菌、大肠杆菌,由陕西科技大学食品与生物工程学院提供。

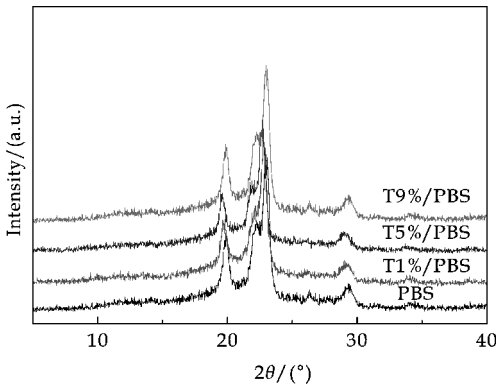
2 结果与讨论

2.1 五倍子/PBS 复合材料的结晶性能

图 1 为五倍子/PBS 复合材料的 WAXD 分析.从图 1 可以看出,五倍子/PBS 复合材料与纯 PBS 相比,均在(020)、(021)和(110)的晶面显示出较强的特征衍射峰.这说明五倍子粉末和提取物的添加对 PBS 的晶型几乎没有影响。



(a)五倍子粉末/PBS

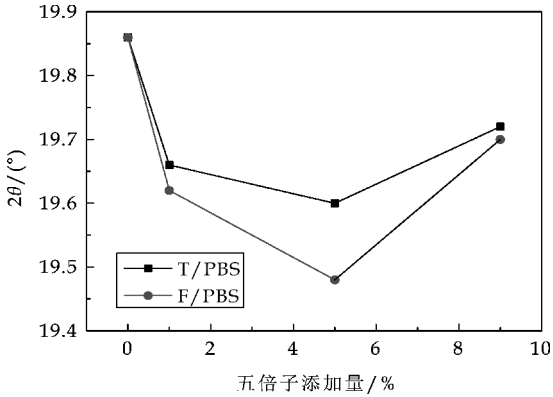


(b)五倍子提取物/PBS

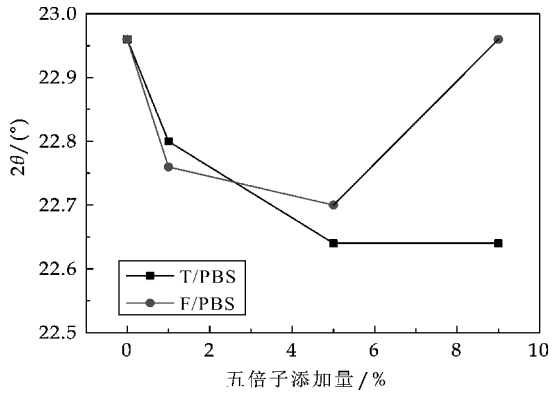
图 1 五倍子/PBS 复合材料的结晶性能
以共聚物 X 射线衍射峰的最高强度(2θ 在 $19.4^{\circ}\sim19.9^{\circ}$ 、 $22.5^{\circ}\sim23.0^{\circ}$ 、 $29.0^{\circ}\sim29.4^{\circ}$ 处的三组峰值)和五倍子粉末或其提取物添加的变化量做图,其结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着五倍子粉末和提取物含

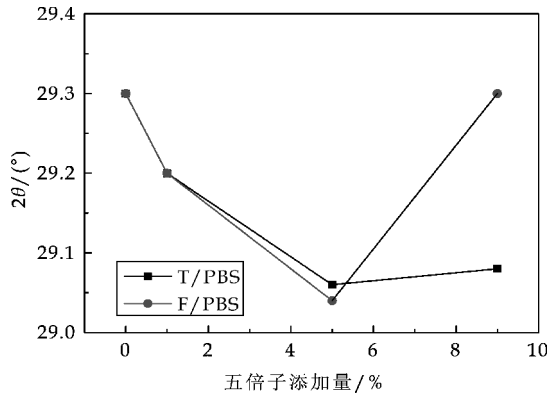
量的增加,各种比例复合材料衍射角 2θ 在比例添加较小时复合材料在相同晶面的衍射角 2θ 均向小角度方向产生了移动.这说明五倍子粉末和提取物的添加使得复合材料的晶面间距增大,晶粒尺寸相对减小,能够起到成核剂的作用,且两种添加物均在添加量为 5% 时成核作用最强.但当五倍子粉末和提取物的添加量持续增大时,过量的五倍子粉末和提取物均会阻碍分子链的移动和伸展,使得成核作用降低。



(a) $2\theta=19.4^{\circ}\sim19.9^{\circ}$



(b) $2\theta=22.5^{\circ}\sim23.0^{\circ}$



(c) $2\theta=29.0^{\circ}\sim29.4^{\circ}$

图 2 五倍子添加量~ 2θ 变化图

2.2 五倍子/PBS 复合材料的断面形态

图 3 为五倍子/PBS 复合材料的断面形貌.从

图 3 可以看出,五倍子粉末以纤维状镶嵌在 PBS 当中起到连接基材的“桥梁”作用,当粉末添加量较小时,五倍子粉末在基材中的分布均匀,但当五倍子粉末的添加量持续增大时,其分布开始出现部分集中,且纤维的方向更加凌乱。

而五倍子提取物在 PBS 中为颗粒状结构,在添加比例较小时分散较均匀,同样在添加比例增大时,提取物颗粒会出现大小不一的团聚,这也进一步说明五倍子提取物中的主要成分为大量“酚核”串联成的亲水性物质。

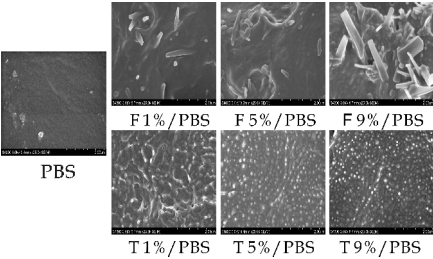
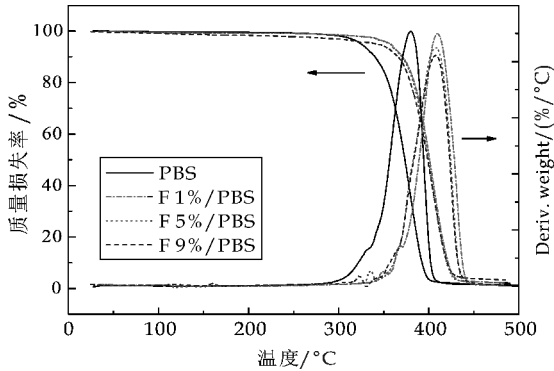


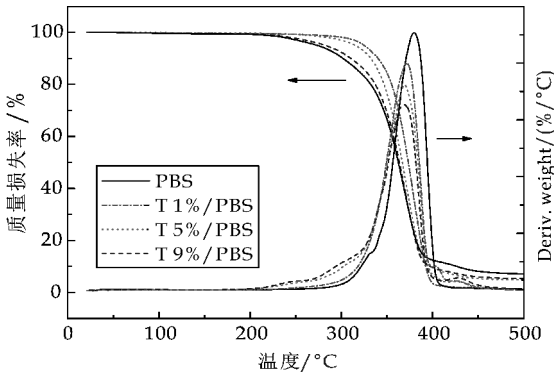
图 3 五倍子/PBS 复合材料的断面形貌

2.3 五倍子/PBS 复合材料的热性能

图 4 为五倍子/PBS 复合材料的热重分析,表 2 为复合材料在失重 5%、失重 50%和最大失重速率所对应的热失重温度。



(a) 五倍子粉末/PBS



(b) 五倍子提取物/PBS

图 4 五倍子/PBS 复合材料的 TG 和 DTG 图

表 2 五倍子/PBS 复合材料的热稳定性

复合材料	T/℃		最大失重率的温度 $T_{max}/℃$
	质量损失 5%	质量损失 50%	
PBS	325	373	380
F 1%/PBS	358	401	409
F 5%/PBS	357	399	408
F 9%/PBS	342	399	408
T 1%/PBS	315	367	370
T 5%/PBS	282	364	368
T 9%/PBS	274	363	369

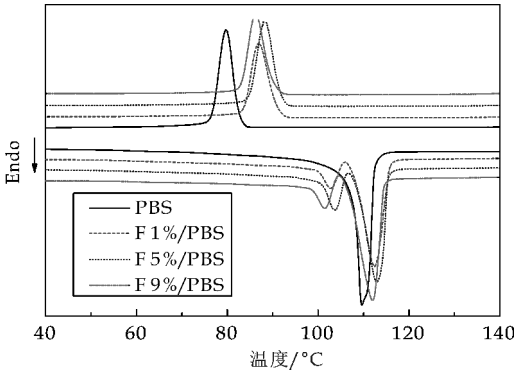
从图 4 及表 2 可以看出,与 PBS 相比,五倍子粉末/PBS 复合材料的热稳定性均有所提高,在五倍子粉末添加量较小时,热稳定性提高较多,同样说明五倍子粉末在添加比例较小时,能够均匀地分散在 PBS 当中,两者相容性更好,这与 SEM 结论一致.但随着五倍子粉末添加量的增加,植物粉末对基材热性能的影响会大于其相容性良好产生的优势,最终使得五倍子粉末在添加比例较高时的热稳定性较添加比例较小时产生了一定地下降,但仍高于 PBS 基材本身,即五倍子粉末与 PBS 的直接复合充分提高了复合材料的热性能。

从图 4 及表 2 还可以看出,将五倍子提取物与 PBS 复合时,五倍子提取物/PBS 复合材料的热稳定性较 PBS 均有不同程度地下降,随着五倍子提取物含量的不断增加其下降更为明显,说明五倍子提取物中含有的大量酚羟基与 PBS 之间可能产生的分子间作用,不足以抑制提取物本身热稳定性缺陷对复合材料热性能的影响,从而使得热性能下降。

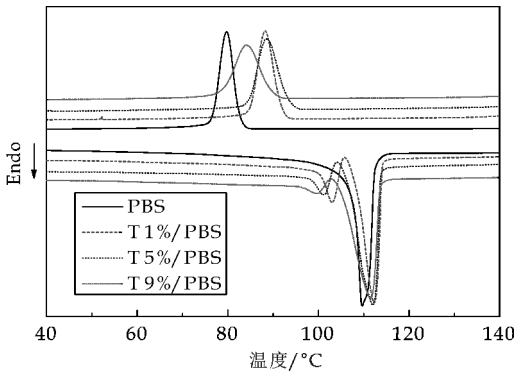
总体比较,五倍子粉末/PBS 复合材料的热性能优于五倍子提取物/PBS 复合材料的热性能,应用范围更加广泛。

图 5 和表 3 分别为五倍子/PBS 复合材料的 DSC 分析及数据.由图 5 及表 3 可知,两种五倍子/PBS 复合材料均呈现两个熔融峰, T_{m1} 与纯 PBS 相比没有发生明显的变化,而 T_{m2} 为五倍子粉末或提取物的熔融峰,随着五倍子粉末或提取物添加量的增加,其变化量也较小,说明五倍子/PBS 复合材料均有较好的热稳定性.而对于两种五倍子/PBS 复合材料的结晶峰来说,均向高温方向发生了明显的偏移,说明五倍子粉末或提取物使得复合材料的结晶温度升高,过冷度降低,进一步证明了五倍子粉末或提取物的添加起到了成核剂的作用.两种添加物均在添加量为 5% 时过冷度达到最低,再次说明在添加量为 5% 时两种添加物促进了复合材料的结晶,缩短了复合材料的结晶过程,这

一结论与 WAXD 吻合. 两种复合材料比较, 五倍子提取物/PBS 复合材料的过冷度低于同比例添加下的五倍子粉末/PBS 复合材料, 因而五倍子提取物的成核效应更强.



(a) 五倍子粉末/PBS



(b) 五倍子提取物/PBS

图 5 五倍子/PBS 复合材料的 DSC 图

表 3 五倍子/PBS 复合材料的 DSC 数据

复合材料	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	ΔT
PBS	109.6	—	79.7	29.9
F 1%/PBS	112.4	102.9	87.0	25.4
F 5%/PBS	112.9	103.6	88.2	24.7
F 9%/PBS	112.0	101.4	86.3	29.7
T 1%/PBS	112.3	103.1	88.3	24.0
T 5%/PBS	112.0	101.1	88.6	23.4
T 9%/PBS	111.5	99.5	84.4	27.1

2.4 五倍子/PBS 复合材料的力学性能

表 4 为五倍子/PBS 复合材料的力学性能分析. 从复合材料的断面形貌已经看出, 五倍子粉末镶嵌在 PBS 当中, 而五倍子提取物以颗粒状结构团聚在 PBS 内部. 同样从表 4 可以看出, 五倍子粉末/PBS 复合材料的拉伸强度较 PBS 均有所升高, 再次说明由于 PBS 的双螺旋结构使得五倍子粉末在 PBS 基材当中能够与 PBS 发生缠绕, 镶嵌在其中, 拉伸过程中起到了“桥梁”性作用. 但随着五倍子粉末含量的进一步增加, 复合材料的相容性会由于粉末的部分集中等因素而遭到破坏, 因而复合材

料的断裂伸长率在五倍子粉末添加比例较大时呈现逐渐减小的趋势.

当添加五倍子提取物时, 五倍子提取物/PBS 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率均随五倍子提取物含量的增加依次下降, 同样是由于五倍子提取物为颗粒状结构, 将其与 PBS 复合时, 复合材料的致密性较 PBS 本身大幅下降, 在拉伸过程中复合在其中的提取物颗粒会产生应力集中, 使得复合材料的力学性能下降. 两者比较, 五倍子粉末/PBS 复合材料的力学性能更优.

表 4 五倍子/PBS 复合材料的力学性能

复合材料	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PBS	32.9	21.6
F 1%/PBS	40.6	22.8
F 5%/PBS	37.1	19.4
F 9%/PBS	33.5	18.1
T 1%/PBS	28.5	8.5
T 5%/PBS	25.0	3.5
T 9%/PBS	21.9	1.8

2.5 五倍子/PBS 复合材料的抗菌性能分析

表 5 为五倍子/PBS 复合材料的抗菌性能及抗菌效果. 由表 5 可以看出, 复合材料对金黄色葡萄球菌及大肠杆菌均具有一定的抑制作用. 其中, 五倍子提取物/PBS 复合材料的抗菌性能优于五倍子粉末/PBS 复合材料的抗菌性能; 两种复合材料对大肠杆菌的抗菌能力均大于对金黄色葡萄球菌的抗菌能力; 五倍子提取物 9%/PBS 复合材料具有强抗细菌作用.

表 5 五倍子/PBS 复合材料的抗菌性能

复合材料	测试菌种			
	金黄色葡萄球菌		大肠杆菌	
	菌落数/ 10^5	抗菌率/%	菌落数/ 10^5	抗菌率/%
PBS	183	0	174	0
F 1%/PBS	89	51.4	81	53.4
F 5%/PBS	78	57.4	63	63.8
F 9%/PBS	54	70.5	47	73.0
T 1%/PBS	18	90.2	15	91.4
T 5%/PBS	7	96.2	4	97.7
T 9%/PBS	1	99.4	—	100

3 结论

- (1) 五倍子粉末和提取物的添加对 PBS 的晶型几乎没有影响. WAXD 及 DSC 数据均证明, 两者在添加比例较小时能够起到成核剂的作用, 其中提取物的成核效应更强.
- (2) 五倍子粉末以纤维状镶嵌在 PBS 当中起到连接基材的“桥梁”作用, 而五倍子提取物在 PBS 中以颗粒状结构团聚在 PBS 内部, 使得五倍子粉

末/PBS 复合材料的热稳定性、力学性能均优于五倍子提取物/PBS 复合材料。且五倍子粉末/PBS 复合材料的综合性能均高于 PBS 本身。

(3) 五倍子粉末和提取物均赋予了复合材料抗菌功能性,五倍子粉末/PBS 复合材料的抗菌效果低于五倍子提取物/PBS 复合材料。各种复合材料可根据其综合性能而应用于不同场合。

参考文献

- [1] François Touchaleaume, Lluís Martin Closas, Hélène Angellier Coussy, et al. Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films[J]. *Chemosphere*, 2016(2): 433-439.
- [2] Thomas Malwela, Suprakas Sinha Ray. Enzymatic degradation behavior of nanoclay reinforced biodegradable PLA/PBSA blend composites[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 77(6): 131-142.
- [3] 谭志坚, 王朝云, 易永健, 等. 可生物降解材料及其在农业生产中的应用[J]. *塑料科技*, 2014, 42(2): 83-89.
- [4] Elisabete Frollini, Nadia Bartolucci, Laura Sisti, et al. Bio-composites based on poly(butylene succinate) and curaua: Mechanical and morphological properties [J]. *Polymer Testing*, 2015, 45(8): 168-173.
- [5] Zhang Xuzhen, Zhang Yong. Poly (butylene succinate-co-butylene adipate)/cellulose nanocrystal composites modified with phthalic anhydride[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134(10): 52-59.

- [6] 魏志勇, 周 城, 宋 平, 等. 聚丁二酸丁二醇酯/笼型低聚倍半硅氧烷纳米复合材料的结晶行为研究[J]. *高分子学报*, 2013(10): 1 253-1 261.
- [7] 何秋菊. 一组古代丝织品上蓝色植物染料的分析鉴定[J]. *文物保护与考古科学*, 2012, 24(3): 59-65.
- [8] 刘 剑, 陈 克, 周 旸, 等. 微型光纤光谱技术在植物染料鉴别与光照色牢度评估中的应用[J]. *纺织学报*, 2014, 35(6): 85-88.
- [9] 路振翔. 天然植物染料的应用及发展[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2015, 32(4): 106-110.
- [10] 张晓盼. 近 30 年国内植物染色研究分析综述[J]. *染整技术*, 2014, 36(6): 9-11.
- [11] 傅瑞春, 左国营, 王根春, 等. 20 种中草药提取物的体外抗菌作用研究[J]. *时珍国医国药*, 2013, 24(5): 1 025-1 027.
- [12] Fa Xiang, Lianci Peng, Zhongqiong Yin, et al. Acute and subchronic toxicity as well as evaluation of safety pharmacology of galla chinensis solution[J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2015, 162(3): 181-190.
- [13] 付雪艳, 康小兰, 李婷婷, 等. 不同产地五倍子体外抗菌作用研究[J]. *药物评价研究*, 2013, 36(6): 439-441.
- [14] 乔彩云, 李建科. 五倍子及五倍子单宁的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(7): 458-462.
- [15] 闵凡芹. 五倍子单宁酸的提取、降解菌株筛选及代谢产物研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2014.
- [16] 杨 云, 张 晶, 陈玉婷. 天然药物化学成分提取分离 [M]. 2 版. 北京: 中国中医药出版社, 2003.

【责任编辑: 晏如松】

(上接第 58 页)

- [8] Lebugle A, Pelle F, Charvillat C, et al. Colloidal and monocrySTALLINE Ln^{3+} doped apatite calcium phosphate as bio-compatible fluorescent probes[J]. *Chem. Commun*, 2006, 6: 606-608.
- [9] 张玉梅, 王勤涛, 付 涛, 等. 含镧羟基磷灰石的湿法合成与结构稳定性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(10): 1 049-1 050.
- [10] 李志宏, 武继民, 黄姝杰, 等. 掺镧羟基磷灰石的制备与性能研究[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(1): 49-54.
- [11] 邱雯青, 王德平, 陈文娟, 等. 镧羟基磷灰石的荧光性能及药物缓释性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(12): 1 749-1 754.
- [12] 赵 欣, 王德平, 邱雯青, 等. 掺镧量对羟基磷灰石形貌及其荧光特性的影响[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(1): 45-50.
- [13] 殷海荣, 赵高扬, 乔荫颇, 等. Eu 在羟基磷灰石中的掺杂及其发光性能研究[J]. *功能材料*, 2014, 45(23): 23 142-23 151.
- [14] 乔荫颇, 李思媛, 殷海荣, 等. 烧结温度对 Eu^{3+} 在羟基磷灰石中发光性能的影响[J]. *发光学报*, 2015, 36(2): 169-175.
- [15] Zhang C M, Yang J, Quan Z W, et al. Hydroxyapatite

- nano- and microcrystals with multiform morphologies: Controllable synthesis and luminescence properties[J]. *Cryst. Growth Des*, 2009, 9(6): 2 725-2 733.
- [16] Koutsoukos P G, Nancollas G H. Influence of strontium ion on the crystallization of hydroxyapatite from aqueous solution[J]. *J Phys Chem*, 1981, 85: 2 403-2 408.
- [17] Zhang C M, Li C X, Huang S S, et al. Self-activated luminescent and mesoporous strontium hydroxyapatite nanorods for drug delivery[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(12): 3 374-3 383.
- [18] Ternane R, Panczer G, Cohen-Adad M T, et al. Relationships between structural and luminescence properties in Eu^{3+} doped new calcium borohydroxyapatite[J]. *Opt. Mater*, 2001, 16: 291-300.
- [19] Bao Z W, Sun R X, Chen K Z. Enhanced red emission in $\text{Ca}_{2.96}\text{Eu}_{0.04}(\text{PO}_4)_2$ phosphor by charge compensation [J]. *Chin. J. Lumin*, 2014, 35(9): 1 071-1 075.
- [20] Serret A, Cabanas M V, Vallet-Regi M. Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III)-created anionic vacancies[J]. *Chem. Mater*, 2000, 12: 3 836-2 838.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0071-05

电化学氧化降解 2,4,6-三氯苯酚的研究

李志健, 景立明, 党一迪, 马 兰, 杜 飞

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 Ti/IrO₂-RuO₂ 涂层电极对 2,4,6-三氯苯酚(TCP)溶液进行电化学氧化降解,研究了溶液初始 pH、溶液初始浓度、外加电压、电解质的质量浓度等对电解效果的影响,分析了在最佳参数下电化学氧化降解 TCP 的中间产物. 结果表明:在初始 pH=3、初始浓度 0.025 g·L⁻¹、外加电压 7 V、Na₂SO₄ 质量浓度 10 g·L⁻¹ 的条件下,当电解 TCP 溶液 150 min 时, TCP 的去除率达到了 99.3%;TCP 的去除主要是因为体系中产生的·OH 自由基和在阳极表面直接失电子氧化共同作用的结果;降解过程中产生了氯苯醌和不饱和含氯羧酸等物质.

关键词:Ti/IrO₂-RuO₂ 涂层电极; 2,4,6-三氯苯酚; 电化学氧化; 中间产物

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A

Study on degradation of 2,4,6-trichlorophenol by electrochemical oxidation

LI Zhi-jian, JING Li-ming, DANG Yi-di, MA Lan, DU Fei

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

Abstract: The study presents the electrochemical oxidation degradation of 2,4,6-trichlorophenol solution with Ti/IrO₂-RuO₂ coating electrodes, investigates the influences that the initial pH and concentration of solution, the electrolysis time, the external potential, the amount of electrolyte impact on the electrolysis effect, and analyses the intermediate products of TCP with electrochemical oxidation under the optimum parameters. Results show that removal rates of TCP reach 99.3% under the conditions of external potential of 7 V, pH of 3, Na₂SO₄ of 10 g·L⁻¹, the initial concentration of 0.025 g·L⁻¹ after 150 min. It shows that TCP is degraded by the combined action of ·OH and the anode surface's directed oxidation, the productions consist of chloranil, unsaturated chlorine carboxylic acids and other substances in the oxidation process.

Key words: Ti/IrO₂-RuO₂ coating electrode; 2,4,6-trichlorophenol; electrochemical oxidation; inter-mediate products

* 收稿日期:2016-02-19

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1109)

作者简介:李志健(1964—),男,陕西蓝田人,教授,博士生导师,研究方向:轻工业污染控制与节能减排新技术

0 引言

卤代酚是一类具有环境毒性的难降解有机化合物,在化工产品合成中常作为一种有机化工中间体应用于杀菌剂、防腐剂的生產^[1].其中,2,4,6-三氯苯酚(TCP)是常见的一种卤代酚,也是制浆造纸工业采用含氯漂剂进行纸浆漂白过程中的副产物^[2],也少量存在于饮用水氯化消毒过程中的副产物^[3].由于其氯原子的 p 电子和苯环上的 π 电子形成稳定共轭体系的缘故,导致其成为毒性最强的氯酚类化合物之一^[4].因此,探讨 2,4,6-三氯苯酚物质的脱毒、降解新方法对环境生态保护具有重要意义.

目前,对氯酚类化合物的处理方法主要有物理吸附法、微生物降解法、光催化氧化法、电化学降解法等^[5-10].其中,电化学氧化法因降解彻底、无二次污染等特点,已成为了近几年的研究热点.目前,采用不同电极材料对含氯有机物的电化学降解研究已取得了较好进展.随着电极材料的发展,新型电极材料的引入对含氯有机物的电化学降解开辟了新的途径.

Upendra 等^[11]采用石墨电极处理水中五氯酚(PCP)和纸浆漂白废水中可吸附的有机氯化物(AOX),发现 PCP 的去除率在酸性介质下比碱性介质好.在纸浆漂白废水中加入明矾絮凝剂,经电化学处理 60 min 后,其 AOX、色度、COD 和 PCP 去除率达到了 90% 以上;Samet 等^[12]考察了 Nb/PbO₂ 电极处理废水中 4-氯邻甲氧基苯酚时,发现高温、低 pH 及低初始浓度更有利于 4-氯邻甲氧基苯酚的降解;马淳安等^[13]采用循环伏安法和原位红外光谱技术研究了 2,4-二氯苯酚在 Pt 电极上的电化学氧化降解反应,检测出了最终产物中有 CO₂,说明经电化学氧化后,2,4-二氯苯酚可碳化.

本文以 TCP 为目标污染物,采用析氧电位高、催化性能好、稳定性能高、耐酸碱寿命长的 Ti/RuO₂-IrO₂ 涂层电极作为阳极,以钛板作为阴极,考察了 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极对 TCP 的降解效果,并对 TCP 在最佳条件下降解的中间产物及降解规律进行了初步分析与探讨.

1 实验部分

1.1 实验仪器与药品

(1)实验仪器:RXN-1510D 型直流稳压电源,深圳兆信电子仪器设备厂;Lambda 25 型紫外-可见分光光度计,美国 Perkinelmer 公司;HPLC-

1525 型高效液相色谱仪,美国 Waters 公司;Agilent5977A 型气相-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;PHS-3C 型精密酸度计,上海仪电科学仪器股份有限公司.

(2)实验药剂:2,4,6-三氯苯酚(纯度>98%)固体、Na₂SO₄、H₂SO₄、NaOH、二氯甲烷等,均为市售分析纯试剂,购于国药集团;流动相甲醇、乙酸铵,为色谱级,购于德国 Merck 公司;配制溶液用水,为高纯去离子水;Ti/RuO₂-IrO₂、钛板,购自宝鸡隆盛有色金属有限公司.

1.2 实验方法

配制浓度为 0.25 g·L⁻¹ 的 TCP 储备液,稀释成浓度为 0.025 g·L⁻¹、0.05 g·L⁻¹、0.1 g·L⁻¹ 的待测液. Ti/IrO₂-RuO₂ 电极为阳极, Ti 板为阴极,电极有效极板面积为 11.5 cm²,在 1 000 mL 无隔膜的烧杯中进行电化学降解反应.具体做法:将实验水样 300 mL 倒入电解槽中,用有机玻璃条将阴阳极固定(距离为 1 cm),接通电源,磁力搅拌器搅拌,每隔 30 min 取样.

1.3 分析方法

1.3.1 2,4,6-TCP 的质量浓度分析测定方法

2,4,6-TCP 的质量浓度采用高效液相色谱仪测定.使用 Waters Symmetry® C18 (4.6 mm×75 mm, 3.5 μ m) 柱;柱温为 40℃;流速为 1.0 mL·min⁻¹;检测器为紫外检测器(检测波长 289 nm);流动相为甲醇和水(体积比=90:10);进样量为 10 μ L;运行时间为 10 min.

1.3.2 TCP 降解产物的检测方法

利用紫外-可见分光光度计和气相-质谱联用仪(GC-MS),分析 TCP 降解过程的中间产物,并推测反应途径.

采用 GC-MS 对 TCP 降解产物进行分析.载气为氦气,流速为 1.0 mL/min,色谱柱为 HP-5Ms 石英毛细管柱.

升温程序:初始柱温 50℃,然后以 20℃/min 升温到 70℃,保持 2 min;再以 5℃/min 的速度升温到 260℃,保持 2 min,进样口温度为 250℃,进样量 1 μ L,无分流,溶剂延迟 2 min.

样品预处理方法:将 300 mL 反应液等分为 2 份,并分别调 pH>12 和 pH<2,再用 50 mL、30 mL、20 mL 的二氯甲烷进行萃取 3 次,合并 3 次有机相,并经无水硫酸钠除水,然后通过旋转蒸发仪浓缩至 1 mL,收集待测.

2 结果与讨论

2.1 溶液初始 pH 对电解效果的影响

取 300 mL 0.05 g · L⁻¹ 的 TCP 溶液,在外加电压 7 V、10 g · L⁻¹ Na₂SO₄ 的条件下调节溶液初始 pH,经电解 150 min 后得到溶液初始 pH 与电解效果的关系,其结果如图 1 所示。

由图 1 可知,TCP 去除率随 pH 的升高,呈先增加后降低的趋势。酸性条件下的降解效果明显优于碱性条件。当 pH 值为 3 时,TCP 去除率最高达 97.86%。Ti/IrO₂-RuO₂ 电极在低 pH 值下能够有效抑制阳极的析氧副反应,有利于有机污染物的电化学氧化降解,从而提高了 TCP 的去除率。但在强酸条件下,电极基体很容易钝化,影响了催化性能,从而降低电极寿命。故本研究选择溶液初始 pH=3。

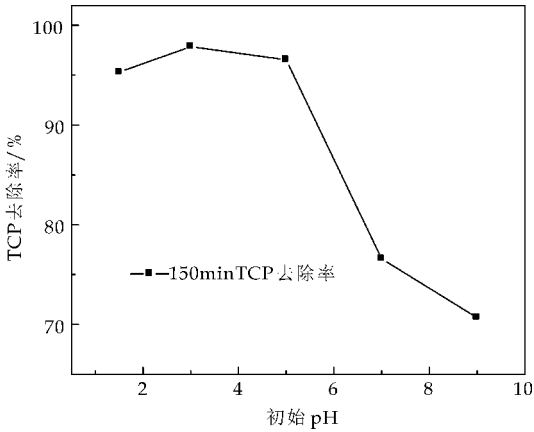


图 1 溶液初始 pH 对 TCP 去除率的影响

2.2 TCP 初始质量浓度对电解效果的影响

取 300 mL 不同质量浓度的 TCP 溶液,在外加电压 7V、初始 pH=3、10 g · L⁻¹ Na₂SO₄ 的条件下电解 150 min 后,得到了质量浓度变化与电解效果的关系,其结果如图 2 所示。

由图 2 可知,TCP 去除率随着初始浓度的增加而下降。表明在电解电压一定的条件下,电解过程中产生的活性物质的量近似相同,因而与有机物作用的活性离子数的量也一定;另外,反应在电极的表面进行,浓度较高时产生的中间产物较容易吸附在电极表面,与 TCP 互相竞争被氧化,导致 TCP 去除率下降。故随着反应物质量浓度的增加,其降解效果下降。在该实验参数下,当初始浓度为 0.025 g · L⁻¹,经电化学氧化法处理 150 min 后,TCP 的去除率达 99.3%。因此,当初始浓度相对较小时,电化学可以更有效地进行。故本研究选用溶液初始浓度为 0.025 g · L⁻¹。

2.3 外加电压对电解效果的影响

取 0.025 g · L⁻¹ 的 TCP 溶液,在初始 pH=

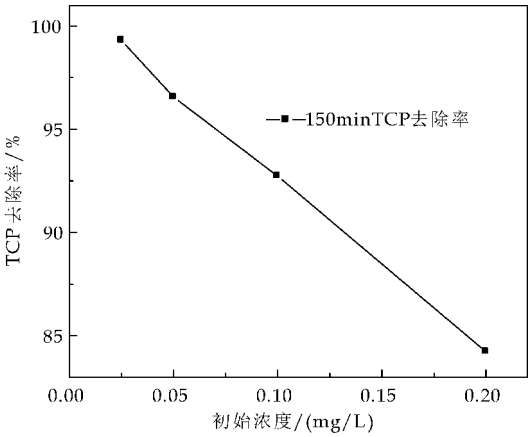


图 2 初始质量浓度对 TCP 去除率的影响

3、10 g · L⁻¹ Na₂SO₄ 的条件下,经电解 150 min 后,得到了电压变化与电解效果的关系,其结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着外加电压的升高,TCP 去除率先升高后下降。这是因为外加电压的增大,增加了电极与溶液之间电子数量的传递和活性物质的产生,促进了反应进行,提高了反应效率。然而,如果一味地增大外加电压,阳极会发生析氧副反应,阻碍了电极表面对 TCP 污染物的吸附降解,而且影响活性物质产生,最终影响了溶液中 TCP 的去除。因此,外加电压过高不利于 TCP 的降解。故本研究选用外加电压为 7 V。

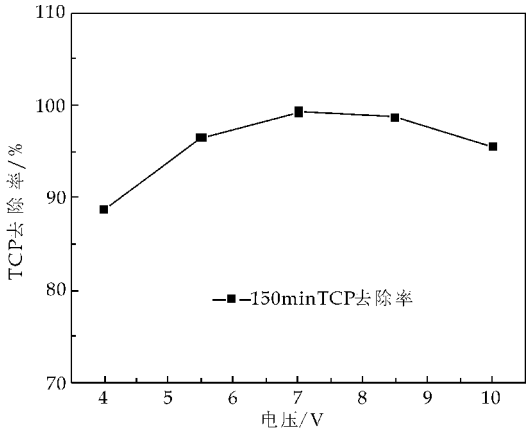


图 3 外加电压对 TCP 去除率的影响

2.4 电解质质量浓度对电解效果的影响

取 300 mL 浓度为 0.025 g · L⁻¹ 的 TCP 溶液,在外加电压 7 V、初始 pH=3 的条件下,改变电解质 Na₂SO₄ 的加入量,经电解 150 min 后,得到了电解质质量浓度与电解效果的关系,其结果如图 4 所示。Na₂SO₄ 电解质在体系中的主要作用是提高溶液的导电性,促进电子转移。

由图 4 可知,TCP 去除率随着电解质质量浓度的增加呈先增加后降低趋势。原因是当电解质浓

度增加时,溶液导电能力增强,电流效率提高,使 TCP 的去除率提高.但当电解质增加到一定程度之后,溶液的电导率过大,致使电极的电势降低^[14],导致阳极析氧副反应的加剧,不利于有机物的降解^[15].此外,电解结束后发现,电解质浓度过高时,在电极表面会形成一层盐膜,既阻碍了电极表面对 TCP 的吸附降解,又减少了电极表面产生羟基自由基的数量,从而降低了对 TCP 的氧化效果.故本研究选用电解质浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

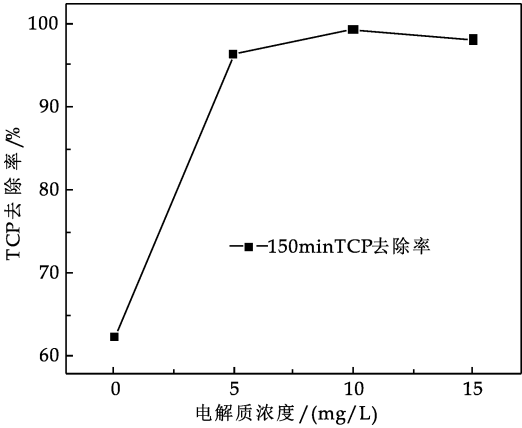


图 4 电解质质量浓度对 TCP 去除率的影响

2.5 叔丁醇的投加量对电解效果的影响

取 $300\text{ mL } 0.025\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TCP 溶液,在外加电压 7 V 、初始 $\text{pH}=3$ 、 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的条件下,改变叔丁醇的投加量,经电解 150 min 后, TCP 的去除率如图 5 所示.

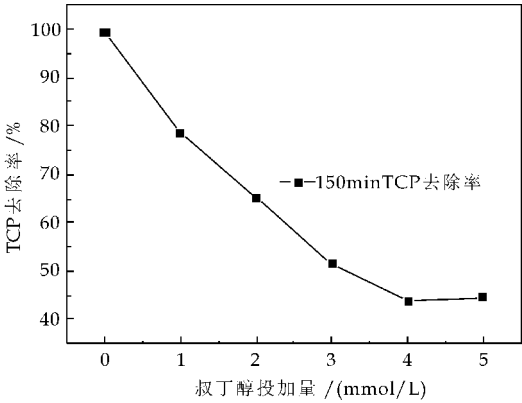


图 5 叔丁醇的投加量对 TCP 去除率的影响

由图 5 可知,叔丁醇对电化学氧化降解 TCP 具有抑制作用,说明反应体系中有 $\cdot\text{OH}$ 产生.这是因为叔丁醇是一种有效的 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂^[16],在氧化反应过程中,叔丁醇会捕捉 $\cdot\text{OH}$,终止自由基链反应,阻碍了 $\cdot\text{OH}$ 与有机物的反应,导致 TCP 降解率有所下降.而加入足量的叔丁醇后, TCP 仍会降解且降解率基本不变,表明阳极表面也进行了 TCP 氧化降解.因此, $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 涂

层电极降解 TCP 是通过产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化和在阳极表面直接失电子氧化共同作用的结果.

2.6 最佳参数条件下 TCP 降解产物的分析

在最佳参数条件下,即初始 TCP 浓度 $0.025\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=3$ 、控制电压 7 V 、极板间距 1 cm 、 Na_2SO_4 为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、处理 150 min .取作用不同时间的样品进行紫外-可见分光光度计测定;取处理 90 min 的样品进行 GC-MS 测定. TCP 溶液吸光度随电解时间变化的紫外-可见光谱图和 GC-MS 检测出的物质分别如图 6、表 1 所示.

表 1 GC-MS 检测 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 涂层电极降解 TCP 的主要中间产物

出峰时间 /min	物质	结构式
15.310	2,6-二氯苯醌	
18.717	2,4,6-三氯苯酚	
19.227	2,5-二氯对苯二酚	
21.628	2-烯-2,4-二氯-5-酮己二酸	
23.910	2,4-二氯邻苯二酚	

由图 6 可知,当反应 2 min 时,光谱在 276 nm 处出现新的吸收峰(该峰为 2,6-二氯-1,4-苯醌的特征吸收峰^[17]),并且新吸收峰先随时间增加其强度增强,然后随时间增加其强度逐渐降低直至消失.这表明 TCP 首先被氧化降解为 DCQ,随着时间的推移,DCQ 会逐渐分解为低毒或无毒物质.

根据以上分析,可初步判断出 TCP 在 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ 涂层电极上的电氧化降解途径,如图 7 所示.途径(a):在 $\cdot\text{OH}$ 的攻击下, Cl^- 从 TCP 苯环上脱离,形成二氯对苯二酚、二氯对苯醌和二氯邻苯二酚,然后开环生成不饱和的含氯羧酸;途径

(b):TCP 直接通过电化学反应脱去一个氯离子后,新生成的苯二酚、对苯醌开环,再生成不饱和的含氯羧酸.

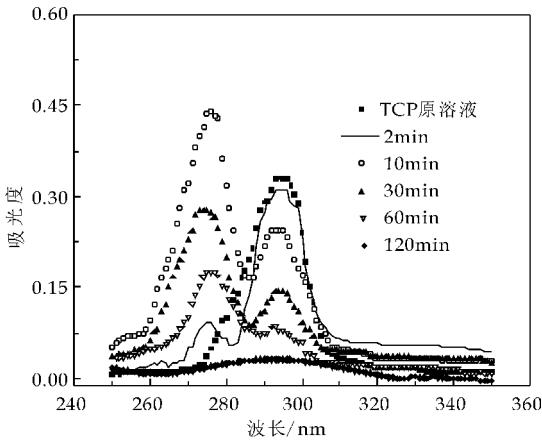


图 6 TCP 随电解时间变化的紫外-可见光谱图

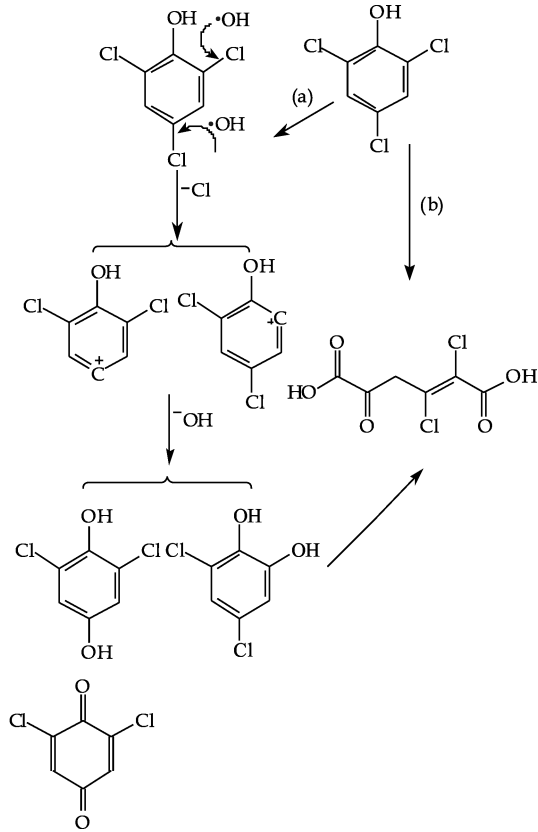


图 7 Ti/IrO₂-RuO₂ 涂层电极降解 TCP 的反应途径推断

3 结论

(1)采用 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极对 TCP 进行电
化学氧化,能够取得较好的氧化降解效果.当溶液的 pH=3、外加电压 7 V、10 g · L⁻¹ Na₂SO₄ 时,对
初始浓度 0.025 g · L⁻¹ TCP 电化学处理 150 min

后,TCP 的降解率达到 99.3%.

(2)电化学氧化降解 TCP 主要是依靠体系中
产生的 ·OH 自由基或在阳极表面直接失电子氧
化的共同作用.在进行产物分析时,发现氧化过
程中产生了氯苯醌和不饱和含氯羧酸等物质.

参考文献

[1] 吴勇民,李 甫,黄咸雨,等.含酚废水处理新技术及其发展前景[J].环境科学与管理,2007,32(3):150-153.
[2] 唐国民,赵光磊,王 双.纸浆漂白废水中可吸附有机氯化物的特性研究进展[J].工业水处理,2012,32(8):15-19.
[3] 姜 燕,刘 燕,汤 洁.饮用水中可吸附有机氯化物的测定及其处理研究[J].北方环境,2013,25(8):88-90.
[4] 皮运正,王建龙.臭氧氧化水中 2,4,6-三氯酚的反应机理研究[J].环境科学学报,2005,25(12):1 619-1 623.
[5] Chu W,Wong C C. A disappearance model for the prediction of trichlorophenol ozonation[J]. Chemosphere,2003, 51(4):289-294.
[6] 张安龙,张 雪,王 森.低有机负荷对污泥膨胀及造纸废水处理效果的影响[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(2):26-30.
[7] 楼 静,马兴冠,傅金祥.五氯酚废水处理技术研究进展[J].中国造纸,2007,26(12):67-70.
[8] 徐 蕾.高级氧化方法降解 2,4,6-三氯苯酚的研究进展[J].资源节约与环保,2015(5):58-59.
[9] 王兆慧,马万红,陈春城,等. TiO₂ 光催化降解氯酚类有机污染物的反应机理[J]. 中国科学:化学,2011,41(8): 1 286-1 297.
[10] 葛 慧,李保华,孙治荣.电化学法去除水中氯代有机化合物的研究进展[J].化工环保,2008,28(4):317-322.
[11] Upendra D. P, Sumathi Suresh. Electrochemical treatment of pentachlorophenol in water and pulp bleaching effluent[J]. Separation and Purification Technology, 2008,61(10):115-122.
[12] Samet Y,Chaabane E S, Ammar S,et al. Electro chemical degradation of 4-chloroguaiacol for waste-water treatment using PbO₂ anodes[J]. J Hazard Mater,2006,138 (3):614-619.
[13] 马淳安,王 芬,卢金金,等. 2,4-二氯苯酚的电化学氧化降解反应研究[J]. 高等学校化学学报,2013,34(12): 2 850-2 854.
[14] 曲久辉,刘会娟.水处理电化学原理与技术[M]. 2 版. 北京:科学出版社,2007.
[15] 卢 强,安立超,钟 秦,等. Ru_{0.7} Si_{0.3} O₂/Ti 电极电催化氧化处理硝基苯废水[J]. 应用化学,2011,28(5):576-581.
[16] 高乃云,祝淑敏,马 艳,等. 2,4,6-三氯酚的 UV/H₂O₂ 光化学降解[J]. 中南大学学报(自然科学版),2013,44 (3):1 262-1 268.
[17] 刘双艳,任奇志,丁晓健,等. 水溶性四(p-磺酸钠苯基)金属卟啉配合物的合成、光谱性质及催化三氯苯酚的氧化脱氯反应[J]. 高等学校化学学报,2009,30(7):1 272-1 278.

【责任编辑:晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0076-08

基于异氰尿酸双(2-羧乙基)酯与镧系金属 Eu(III)、La(III)合成的配位聚合物结构及性能研究

李运涛, 党蓓君, 张亚男, 殷海菊

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为探究 pH 值对配位聚合物结构的影响,本文基于异氰尿酸双(2-羧乙基)酯(简称 H_2bci)配体与镧系金属($Eu(III)$ 、 $La(III)$),通过调节反应体系的 pH 值在水热 170 ℃条件下合成了两例新颖结构的配位聚合物: $\{[Eu(bci) \cdot H_2O] \cdot 2H_2O\}_n$ (1), $\{[La_2(bci)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O\}_{2n}$ (2). 通过 X 射线单晶衍射仪对配位聚合物结构进行了分析,结果表明配合物 1 为由两种不同一维无限纳米管间接相连成具有 2 节点(5,6)-连接的 3 维拓扑网络模型,配合物 2 为两个金属中心且含有孔道的一维结构,拓扑简化得 5 节点(3,3,4,6,6)-连接的一维孔状拓扑网络模型,并在氢键弱作用力下形成三维的超分子网络结构. 通过 FTIR、PXRD、TGA、荧光等对配合物的结构及性能进行了表征.

关键词:异氰尿酸双(2-羧乙基)酯; 镧系金属; 配位聚合物; 荧光

中图分类号:TQ311 **文献标志码:** A

Synthesis, crystal structures and properties of lanthanide-coordination polymers based on bis(2-carboxyethyl) isocyanurate

LI Yun-tao, DANG Bei-jun, ZHANG Ya-nan, YIN Hai-ju

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

Abstract: In order to explore the influence of solvent pH on the structure of coordination polymer. Under the condition of 170 ℃, the ligand bis(2-carboxyethyl) isocyanurate (H_2bci) reacted with two new lanthanide-based coordination polymer, namely $\{[Eu(bci) \cdot H_2O] \cdot 2H_2O\}_n$ (1), $\{[La_2(bci)_2(H_2O)_2] \cdot 0.5H_2O\}_{2n}$ (2), were synthesized. Compound 1 exhibits a 3D coordination framework linked by two kinds of 1D nanotube structure interconnected, which possesses a 2-nodal (5,6)-connected topology. Compound 2 shows a one-dimensional structure containing micropore structure, which possesses a 5-nodal (3,3,4,6,6)-connected topology, the 3D network is connected by hydrogen bonds. In addition, compounds 1 and 2 characterized by FTIR, PXRD, TGA and fluorescence.

* 收稿日期:2016-01-22

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2012K08-22)

作者简介:李运涛(1965—),男,陕西西安人,教授,研究方向:功能材料、轻化工助剂的合成

Key words: bis(2-carboxyethyl)isocyanurate; lanthanide metal; coordination polymer; fluorescence

0 引言

随着科技的不断进步、配位化学的快速发展,金属-有机配位聚合物作为潜在的新型材料得到了国内外许多研究者的密切关注^[1-7].设计合成具有环保、高效的多功能材料成为研究者关注的热点^[8-10].金属-有机配位聚合物作为新型的高分子材料,不仅具有复杂新颖的网络构型,而且结合了有机、无机材料的各方面性质,使其可以应用到光学、磁学、电学、储能、环保和医药等各个领域^[11-13].然而,由于配位聚合物构筑受配体、金属离子、溶剂、反应温度、pH 值等的影响,且配位聚合物的反应机理、内部组装过程并非肉眼所能辨别,因此设计和调控配位聚合物的结构,构造出人们所需要的功能材料还存在挑战.

多元羧酸含氮类配体由于具有多个(O、N)配位点,与金属中心进行配位时,出现更多的配位方式,从而构造出灵活多样的配位聚合物结构.镧系金属的电子数在 4f 电子层上发生变化,而 4f 电子层分布于电子层的内层,具有相似的化学性质.

在前人的基础之上,我们选择了含 N 的多元羧酸类配体异氰尿酸双(2-羧乙基)酯(H₂bci)(如图 1 所示),在水热条件下通过调节反应 pH 值与镧系金属(Eu、La)合成了两例特殊结构的配位聚合物,并通过红外、元素、XRD、热重及荧光对其结构和性能进行了表征.探讨了改变体系 pH 对构筑配位聚合物结构的影响.

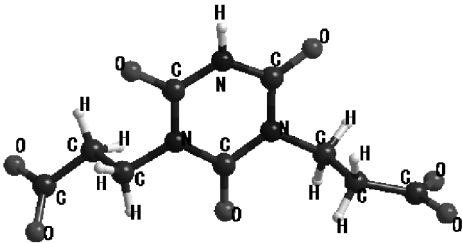


图 1 异氰尿酸双(2-羧乙基)酯(H₂bci)的结构图

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验中主要使用的试剂及仪器分别如表 1 和表 2 所示.

表 1 试剂列表

试剂名称	级别	生产公司
异氰尿酸双(2-羧乙基)酯(H ₂ bci)	化学纯	上海化成工业发展有限公司
硝酸铈/镧	分析纯	济南恒化科技有限公司
蒸馏水	分析纯	自制

表 2 仪器列表

仪器名称	国家	生产公司
EQINOX55 型红外光谱仪	德国	布鲁克公司
Bruker SMART APEX II CC 型 X-射线单晶衍射仪	德国	布鲁克公司
Vario EL III 型元素分析仪	德国	艾乐曼公司
Rigaku RU200 型 X-射线粉末衍射仪	日本	理学公司
NETZSCH STA449C 型热分析仪	德国	耐驰公司
F-4500 型荧光分析仪	日本	日立公司

1.2 配合物 1-2 的合成

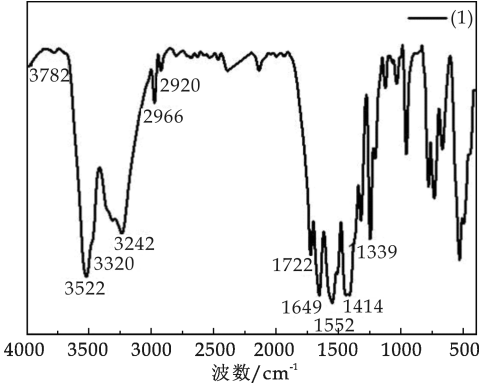
1.2.1 配合物 {[Eu(bci) · H₂O] · 2H₂O}_n (1)

室温下,称取 H₂bci(0.05 mmol,0.013 7 g)和 Eu(NO₃)₃ · 6H₂O(0.05 mmol,0.271 2 g)溶于 9 mL 水中,用玻璃棒搅拌至完全溶解测得溶液 pH 值为 7,而后转入 25 mL 的聚四氟乙烯内衬反应釜内,将反应釜放置于烘箱内,由常温持续升温到 170 ℃,恒温 72 h 后再以 5 ℃/h 的速度降至室温,无色透明的块状反应物经过滤、洗涤、自由风干后得产率 61%.重复单元为 EuC₉H₁₄N₃O₁₀,元素分析(%):理论计算值:C:22.68;N:8.82;H:2.94.实验值:C:22.72;N:8.83;H:2.91.红外光谱如图 2(a)所示,主要数据(KBr 压片,cm⁻¹):3 782 w,3 522 s,3 320 w,3 242 m,2 966 w,2 920 w,1 722 m,1 649 s,1 552 s,1 414 m,1 339 w.其中 3 782、3 522、3 320 和 3 242 归属为 O—H 的伸缩振动,2 966 和 2 920 归属为 CH₂ 中 C—H 的伸缩振动,1 722 峰归属为 COOH 伸缩振动,1 649 归属为 C=O 的伸缩振动,1 425、1 552 和 1 339 归属为 CH₂ 弯曲振动.红外光谱表明,聚合物中含有一COOH, —NH, —CH₂ 等基团,这与 X 射线单晶衍射仪所测得的结构相吻合.

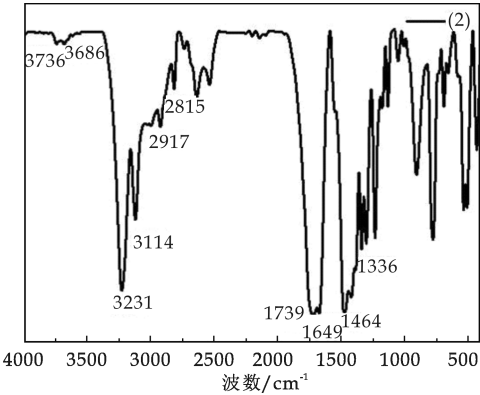
1.2.2 配合物 {[La₂(bci)₂(H₂O)₂] · 0.5H₂O}_{2n} (2)

实验方法同配合物 1,将 La(NO₃)₃ · 6H₂O (0.05 mmol,0.271 2 g)替换 Eu(NO₃)₃ · 6H₂O,玻璃棒搅拌待溶液完全溶解后,用盐酸调节溶液

pH 值至 5~6 左右,终得无色透明的块状晶体,反应物经过滤、洗涤、自由风干后得产率 54%。重复单元为 $\text{La}_4\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{N}_{18}\text{O}_{47}$,元素分析(%):理论计算值:C:28.51; N:11.09; H:2.82. 实验值:C:28.42;N:11.13;H:2.75. 红外光谱如图 2(b)所示,主要数据(KBr 压片, cm^{-1}):3 736 w,3 686 w,3 231 s,3 114 m,2 917 w,2 815 w,1 739 s,1 649 s,1 464 s,1 236m. 其中 3 736、3 686、3 231 和 3 114 归属为 O—H 和 N—H 的伸缩振动,2 917 和 2 815 归属为 CH_2 伸缩振动中 C—H 的伸缩振动,1 739 峰归属为 COOH 伸缩振动,1 649 归属为 C=O 的伸缩振动,1 464、1 336 归属为 CH_2 弯曲振动. 红外光谱表明,聚合物中含有一COOH,—NH,— CH_2 等基团,这与 X 射线单晶衍射仪所测得的结构相吻合。



(a) 配合物 1 的 FTIR 谱图

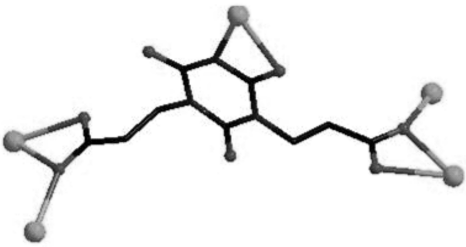


(b) 配合物 2 的 FTIR 谱图

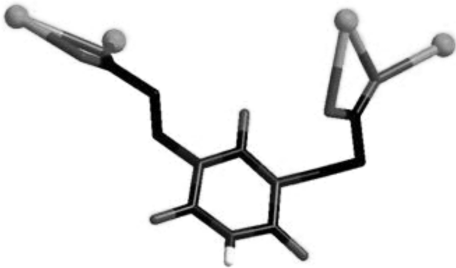
图 2 配合物的红外光谱图

1.3 配合物晶体结构测定

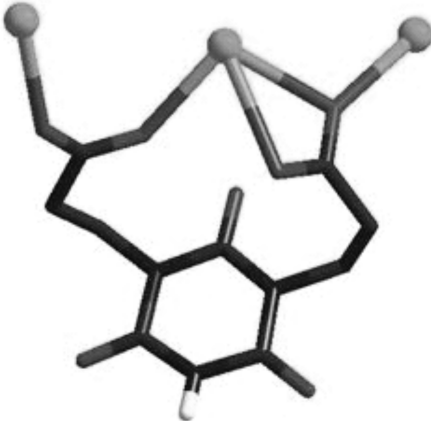
精心挑选合适尺寸的单晶配合物 1~2 样品于涂抹凡士林的透明薄纸条上备样,样品置于带有石墨单色器的 BRUKER SMART APEX-II 型 CCD X 射线衍射仪上,经石墨单色器单色纯化,用 Mo K α ($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$) 射线,于 293(2)K 下以 $\omega/2\theta$ 扫描方式采集衍射数据,并用 Lp 因子校正和吸收校



(a) 配合物 1 中配体 H_2bci 以 $\mu^4\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1$ 模式配位



(b) 配合物 2 中配体 H_2bci 以 $\mu^4\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1$ 模式配位



(c) 配合物 2 中配体 H_2bci 以 $\mu^3\text{-}\eta^2:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ 模式配位

图 3 配合物 1 和 2 中配体 H_2bci 的位模式图

正.最后,晶体结构采用直接法,全部由 SHELXTL 程序包解出.各向异性参数由全矩阵最小二乘法修正,全部非氢原子经傅里叶(Fourier)合成,氢原子坐标由理论加氢得到.所有解析均使用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序包进行^[14,15].为了使配合物的各精修参数合理,晶体衍射数据残余电子峰用 PLATON 软 SQUEEZE 程序处理.配合物 1~2 晶体学数据见表 3 所示,主要键长列于表 4 所示。

表 3 配合物 1~2 的晶体学数据表

配合物	1	2
化学式	$\text{EuC}_9\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_{10}$	$\text{La}_4\text{C}_{54}\text{H}_{64}\text{N}_{18}\text{O}_{47}$
分子量	476.19	2 272.87
晶系	Triclinic	Monoclinic

续表 3

配合物	1	2
空间群	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	8.293 9(11)	19.523 1(7)
$b/\text{\AA}$	8.934 4(12)	8.550 7(3)
$c/\text{\AA}$	10.603 7(14)	23.287 7(8)
$\alpha/(\text{^\circ})$	83.606(3)	90
$\beta/(\text{^\circ})$	71.798(3)	112.474 0(10)
$\gamma/(\text{^\circ})$	72.238(3)	90
$V/\text{\AA}^3$	710.73(16)	3 592.3(2)
Z	2	2
$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	2.225	2.101
$\mu/(\text{mm}^{-1})$	4.473	2.458
F(000)	464	2 236
衍射点收集	14 801/3 287	54 693/8270
Rint	0.136 1	0.097 5
T/K	296(2)	293(2)
Goof	1.082	1.020
$R[\text{I}>2\sigma(\text{I})]$	$R_1=0.033\ 7$	$R_1=0.035\ 3$
	$wR_2=0.094\ 2$	$wR_2=0.069\ 7$
$R(\text{all data})$	$R_1=0.034\ 3$	$R_1=0.068\ 1$
	$wR_2=0.094\ 9$	$wR_2=0.078\ 1$

注: $R_1=\Sigma(|F_o|-|F_c|)/\Sigma|F_o|$, $wR_2=[\Sigma w(F_o^2-F_c^2)^2\Sigma w(F_o^2)]^{1/2}$

表 4 配合物 1~2 的主要键长数据

表 a 和键角数据表 b^[a]

a 主要键长数据/ \AA			
配合物 1			
Eu(1)-O(1)	2.486(2)	Eu(1)-O(8)	2.421(3)
Eu(1)-O(4) # 4	2.496(2)	Eu(1) # 5-O(4)	2.496(2)
Eu(1)-O(5) # 2	2.399(2)	Eu(1) # 2-O(5)	2.399(2)
Eu(1)-O(5) # 4	2.493(2)	Eu(1) # 5-O(5)	2.493(2)
Eu(1)-O(6) # 3	2.451(2)	Eu(1) # 6-O(6)	2.451(2)
Eu(1)-O(7) # 1	2.392(2)	Eu(1) # 1-O(7)	2.392(2)
Eu(1)-O(7) # 3	2.517(2)	Eu(1) # 6-O(7)	2.517(2)
Eu(1)-N(1)	2.500(3)		
配合物 2			
La(1)-O(4)	2.378(3)	La(1)-O(18)	2.699(3)
La(1)-O(12)	2.419(3)	La(1)-O(13)	2.734(3)
La(1)-O(7) # 1	2.521(2)	La(1) # 3-O(7)	2.521(2)
La(1)-O(20) # 2	2.560(3)	La(1) # 2-O(20)	2.560(3)
La(1)-O(23)	2.585(3)	La(1)-O(19)	2.692(3)
La(1)-O(14)	2.604(3)	La(2)-O(5)	2.419(3)
La(2)-O(14)	2.505(2)	La(2) # 1-O(11)	2.405(3)
La(2)-O(19)	2.537(2)	La(2) # 5-O(20)	2.817(3)
La(2)-O(7)	2.580(3)	La(2) # 5-O(21)	2.611(3)
La(2)-O(6)	2.598(3)	La(2)-O(21) # 4	2.611(3)
La(2)-O(11) # 3	2.405(3)	La(2)-O(22)	2.637(3)
La(2)-O(20) # 4	2.817(3)		
b 主要键角数据/ (^\circ)			
配合物 1			
O(6) # 3-Eu(1)-N(1)	131.13(9)	Eu(1) # 1-O(7)-Eu(1) # 6	116.12(9)
O(6) # 3-Eu(1)-O(1)	82.28(8)	Eu(1) # 2-O(5)-Eu(1) # 5	115.28(8)
O(6) # 3-Eu(1)-O(4) # 4	145.58(9)	N(1)-Eu(1)-O(7) # 3	122.37(8)
O(6) # 3-Eu(1)-O(5) # 4	121.74(8)	O(1)-Eu(1)-N(1)	53.33(7)
O(6) # 3-Eu(1)-O(7) # 3	51.79(8)	O(1)-Eu(1)-O(4) # 4	131.03(8)
O(7) # 1-Eu(1)-N(1)	76.67(9)	O(1)-Eu(1)-O(5) # 4	124.19(8)
O(7) # 1-Eu(1)-O(1)	76.28(8)	O(1)-Eu(1)-O(7) # 3	76.79(8)
O(7) # 1-Eu(1)-O(4) # 4	72.74(7)	O(4) # 4-Eu(1)-N(1)	82.90(8)
O(7) # 1-Eu(1)-O(5) # 2	150.42(9)	O(4) # 4-Eu(1)-O(7) # 3	119.50(7)
O(7) # 1-Eu(1)-O(5) # 4	120.95(8)	O(5) # 2-Eu(1)-N(1)	76.59(9)
O(7) # 1-Eu(1)-O(6) # 3	115.17(7)	O(5) # 2-Eu(1)-O(1)	77.73(8)
O(7) # 1-Eu(1)-O(7) # 3	63.88(9)	O(5) # 2-Eu(1)-O(4) # 4	115.97(7)
O(7) # 1-Eu(1)-O(8)	104.76(12)	O(5) # 2-Eu(1)-O(5) # 4	64.72(8)
O(8)-Eu(1)-N(1)	153.35(11)	O(5) # 2-Eu(1)-O(6) # 3	74.65(8)
O(8)-Eu(1)-O(1)	153.31(10)	O(5) # 2-Eu(1)-O(7) # 3	122.79(8)
O(8)-Eu(1)-O(4) # 4	72.50(11)	O(5) # 2-Eu(1)-O(8)	104.81(12)
O(8)-Eu(1)-O(5) # 4	78.83(11)	O(5) # 4-Eu(1)-N(1)	77.94(8)

O(8)-Eu(1)-O(6) # 3	73.11(12)	O(5) # 4-Eu(1)-O(4) # 4	51.79(7)
O(8)-Eu(1)-O(7) # 3	79.89(11)	O(5) # 4-Eu(1)-O(7) # 3	158.68(9)
O(6) # 3-Eu(1)-N(1)	131.13(9)	Eu(1) # 1-O(7)-Eu(1) # 6	116.12(9)
O(6) # 3-Eu(1)-O(1)	82.28(8)	Eu(1) # 2-O(5)-Eu(1) # 5	115.28(8)
O(6) # 3-Eu(1)-O(4) # 4	145.58(9)	N(1)-Eu(1)-O(7) # 3	122.37(8)
O(6) # 3-Eu(1)-O(5) # 4	121.74(8)	O(1)-Eu(1)-N(1)	53.33(7)
O(6) # 3-Eu(1)-O(7) # 3	51.79(8)	O(1)-Eu(1)-O(4) # 4	131.03(8)
O(7) # 1-Eu(1)-N(1)	76.67(9)	O(1)-Eu(1)-O(5) # 4	124.19(8)
O(7) # 1-Eu(1)-O(1)	76.28(8)	O(1)-Eu(1)-O(7) # 3	76.79(8)
O(7) # 1-Eu(1)-O(4) # 4	72.74(7)	O(4) # 4-Eu(1)-N(1)	82.90(8)
O(7) # 1-Eu(1)-O(5) # 2	150.42(9)	O(4) # 4-Eu(1)-O(7) # 3	119.50(7)
O(7) # 1-Eu(1)-O(5) # 4	120.95(8)	O(5) # 2-Eu(1)-N(1)	76.59(9)
O(7) # 1-Eu(1)-O(6) # 3	115.17(7)	O(5) # 2-Eu(1)-O(1)	77.73(8)
O(7) # 1-Eu(1)-O(7) # 3	63.88(9)	O(5) # 2-Eu(1)-O(4) # 4	115.97(7)
O(7) # 1-Eu(1)-O(8)	104.76(12)	O(5) # 2-Eu(1)-O(5) # 4	64.72(8)
O(8)-Eu(1)-N(1)	153.35(11)	O(5) # 2-Eu(1)-O(6) # 3	74.65(8)
配合物 1			
O(4)-La(1)-O(12)	80.35(10)	O(23)-La(1)-O(13)	73.75(9)
O(4)-La(1)-O(7) # 1	78.51(9)	O(14)-La(1)-O(13)	48.28(8)
O(12)-La(1)-O(7) # 1	75.09(9)	O(19)-La(1)-O(13)	106.09(8)
O(4)-La(1)-O(20) # 2	144.33(9)	O(18)-La(1)-O(13)	145.20(8)
O(12)-La(1)-O(20) # 2	76.87(10)	O(21) # 4-La(2)-O(22)	69.21(10)
O(7) # 1-La(1)-O(20) # 2	69.35(9)	O(11) # 3-La(2)-O(20) # 4	72.38(9)
O(4)-La(1)-O(23)	141.12(10)	O(23)-La(1)-O(18)	74.10(9)
O(12)-La(1)-O(23)	133.59(10)	O(14)-La(1)-O(18)	111.20(8)
O(7) # 1-La(1)-O(23)	122.73(10)	O(19)-La(1)-O(18)	48.06(8)
O(20) # 2-La(1)-O(23)	72.44(10)	O(11) # 3-La(2)-O(5)	82.34(10)
O(4)-La(1)-O(14)	79.62(9)	O(11) # 3-La(2)-O(14)	79.74(9)
O(12)-La(1)-O(14)	97.99(9)	O(5)-La(2)-O(14)	74.97(9)
O(7) # 1-La(1)-O(14)	157.88(9)	O(11) # 3-La(2)-O(19)	144.62(9)
O(20) # 2-La(1)-O(14)	130.33(9)	O(5)-La(2)-O(19)	78.19(9)
O(23)-La(1)-O(14)	77.41(10)	O(14)-La(2)-O(19)	66.85(8)
O(4)-La(1)-O(19)	74.57(9)	O(11) # 3-La(2)-O(7)	79.70(9)
O(12)-La(1)-O(19)	150.82(9)	O(5)-La(2)-O(7)	101.06(9)
O(7) # 1-La(1)-O(19)	113.40(8)	O(14)-La(2)-O(7)	159.40(8)
O(20) # 2-La(1)-O(19)	132.25(9)	O(19)-La(2)-O(7)	132.85(8)
O(23)-La(1)-O(19)	67.16(9)	O(11) # 3-La(2)-O(6)	113.89(9)
O(14)-La(1)-O(19)	63.25(8)	O(5)-La(2)-O(6)	71.30(9)
O(4)-La(1)-O(18)	85.71(9)	O(14)-La(2)-O(6)	141.02(8)
O(12)-La(1)-O(18)	144.72(9)	O(19)-La(2)-O(6)	87.38(8)
O(7) # 1-La(1)-O(18)	70.43(8)	O(7)-La(2)-O(6)	49.89(8)
O(20) # 2-La(1)-O(18)	97.38(9)	O(11) # 3-La(2)-O(21) # 4	90.88(10)
O(5)-La(2)-O(21) # 4	145.99(9)	O(5)-La(2)-O(20) # 4	152.57(9)
O(14)-La(2)-O(21) # 4	71.02(9)	O(14)-La(2)-O(20) # 4	109.80(9)
O(19)-La(2)-O(21) # 4	89.08(9)	O(19)-La(2)-O(20) # 4	129.00(9)
O(7)-La(2)-O(21) # 4	110.49(8)	O(7)-La(2)-O(20) # 4	64.61(8)
O(6)-La(2)-O(21) # 4	140.17(9)	O(6)-La(2)-O(20) # 4	109.15(8)
O(11) # 3-La(2)-O(22)	136.38(9)	O(21) # 4-La(2)-O(20) # 4	47.29(8)
O(5)-La(2)-O(22)	135.03(10)	O(22)-La(2)-O(20) # 4	65.60(9)
O(14)-La(2)-O(22)	124.82(9)	O(4)-La(1)-O(13)	111.95(9)
O(19)-La(2)-O(22)	75.81(9)	O(12)-La(1)-O(13)	69.79(9)
O(7)-La(2)-O(22)	72.44(9)	O(7) # 1-La(1)-O(13)	140.50(8)
O(6)-La(2)-O(22)	71.46(9)	O(20) # 2-La(1)-O(13)	85.34(9)

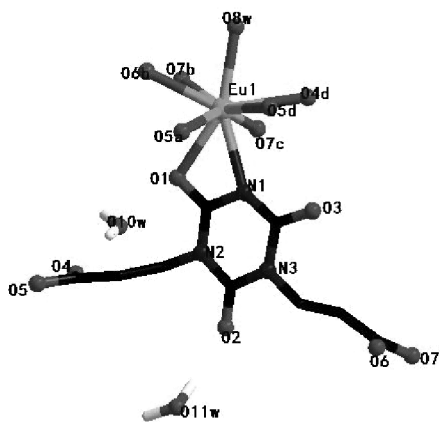
[a]对称代码: 1: # 1 -x+1,-y,-z; # 2 -x,-y+1,-z+1; # 3 x,y,z+1; # 4 x,y-1,z; # 5 x,y+1,z; # 6 x,y,z-1, 2: # 1 x,y+1,z; # 2 -x+1,y,-z+1/2; # 3 x,y-1,z; # 4 -x+1,y-1,-z+1/2; # 5 -x+1,y+1,-z+1/2.

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的晶体结构

用 X-射线单晶衍射仪对配合物 1 进行了结构测定,所得数据分析得出:配合物 1 为三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群的三维结构.其不对称晶胞单元包含了一个稀土 Eu(III)离子,一个 bci^{2-} 配体,一个配位水及两个游离水,如图 4 所示.每个金属 Eu(III)均与八个 O 和一个 N 进行配位,其中 7 个 O 原子为 bci^{2-} 配体上的 5 个羧基氧原子,第 8 个 O 原子来源于配位水分子, EuNO_8 呈现出扭曲单帽四方反棱柱体构型.在该配合物中, H_2bci 配体全部去质子化,两个羧基均采取双齿螯合桥连模式进行配

位,每个配体 bci^{2-} 上的两个羧基连接四个金属 Eu(III) 离子,呈现出 $\mu^4-\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1$ 的配位模式,比较有意思的是,此外配体六员环上的一个氮(N1)和一个氧(O1)也与金属 Eu 进行了配位,如图 3(a)所示.通过分析晶体结构,配合物 1 的 Eu—O 键键长范围为 2.392(2)~2.517(2) Å, Eu—N 键键长为 2.500(3) Å. 它的键长与文献中报道过的类似镧系金属配合物键长基本一致^[16-18].



a: $-x, 1-y, 1-z$; b: $x, y, 1+z$; c: $1-x, -y, -z$; d: $x, -1+y, z$

图 4 配合物 1 中以 Eu(III) 离子为中心的不对称单元

基于以上配位模式, bci^{2-} 两端羧基上配位的金属与其它配体上的氧配位连接形成两种带有孔道的一维无限管状结构(图 5(a)、5(c)),其中含有 $[\text{Eu}_2(\text{bci})_2]$ 组分的金属-配体环状单元(图 5(b)、5(d)). 更有意思的是,此无限管状结构通过配体与金属交错向四方无限延伸成一个含有游离水的三维网络结构,如图 6 所示,所形成环状单元中 Eu...Eu 距离分别为 8.934 Å 和 14.607 Å,值得注意的是,此三维网络中的 Eu...Eu 距离为 8.934 Å 的 $[\text{Eu}_2(\text{bci})_2]$ 环状单元,尺寸为 $6.030 \times 6.361 \text{ Å}^2$. 在此一维管道中填充了两个游离的客体水分子,去除孔道中的游离水分子,并用 PLATON 软件计算三维微孔网络结构孔隙率为 4.8%. 这种情况的发生是因为配体中心六圆环上的羧基氧原子参与了配位且连接羧基的两个亚甲基灵活扭转形成足够空间来填充水分子.

为了更清楚地理解这一复杂的结构,我们使用了拓扑软件 TOPOS 对配合物结构进行简化. 进一步分析拓扑结构表明,此拓扑网络将金属离子 Eu(III) 和配体中六圆环视为节点,将 2-羧乙基视为连接线,配合物 1 为 2 节点(5,6)-连接的 3 维拓扑网络模型,其中配体为 5 连接,金属为 6 连接(分别连接 5 个配体和 1 个配位水),Schlafli 拓扑符号为 $\{4^6, 6^4\}$,如图 7 所示.

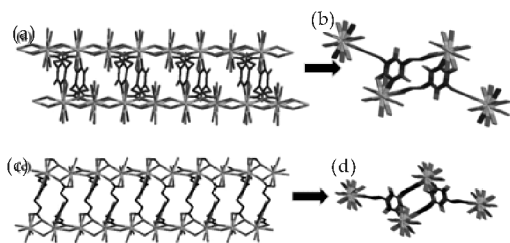


图 5 两种带有 $[\text{Eu}_2(\text{bci})_2]$ 孔道的一维无限管状结构

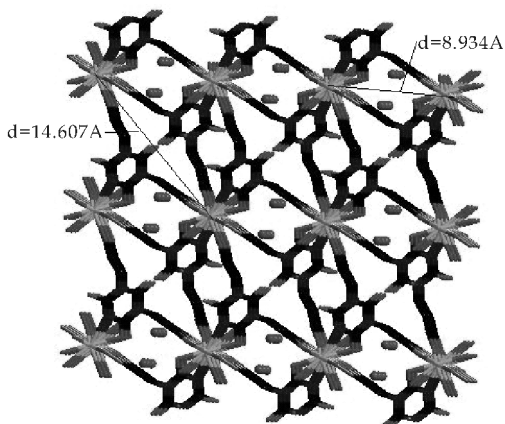


图 6 配合物 1 的三维孔洞网络结构,孔道中填充着游离水分子

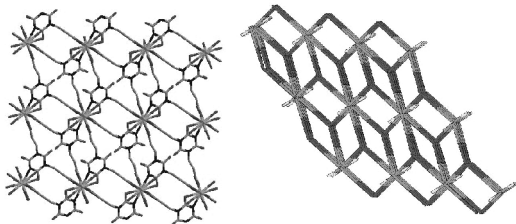


图 7 配合物 1 沿 a 轴的三维网络图(左)与其三维 2 节点 5,6-连接的拓扑图(右)进行对比,拓扑符号 $\{4^6, 6^4\}$

2.2 配合物 2 的晶体结构

与 1 不同的是,配合物 2 属于单斜晶系, P_2/c 空间群的一维管状结构. 分析其不对称单元得知: 其每个晶胞单元包含两个金属 La(III) 离子,三个配体分子和两个配位水分子和 0.5 个游离水分子,如图 8 所示. 其中金属 La1(III) 为 7 配位方式,采取畸变单帽三角棱柱体构型,分别配位于三个来自于 bci^{2-} 配体的羧基氧原子和一个水分子上的氧原子, La1—O 键长范围在 2.378(3)~2.734(3) Å 之间. 而金属 La2(III) 与 6 个 O 进行配位,形成扭曲的八面体结构,其中 5 个 O 原子来源于三个配体上的羧基氧,另外一个为配位水上的氧, La2—O 键长区间为 2.405(3)~2.817(3) Å. 该配合物中,每个晶胞单元上配体的羧基全部去质子,分别形成 $\mu^4-\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1$ (图 3(b)) 和 $\mu^3-\eta^2:\eta^1:\eta^1:\eta^1$

(图 3(c))的配位模式.

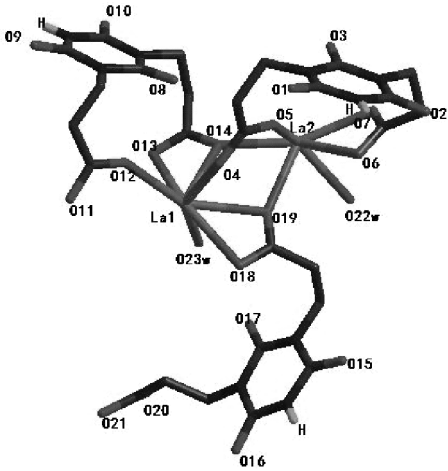
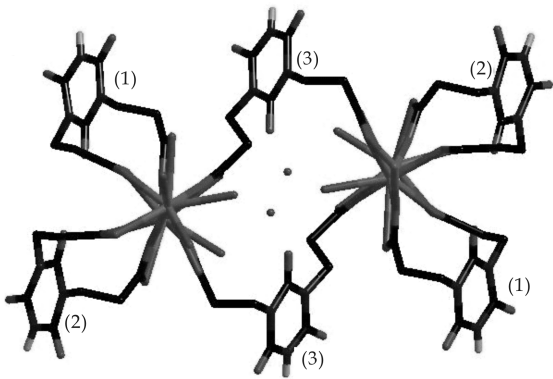
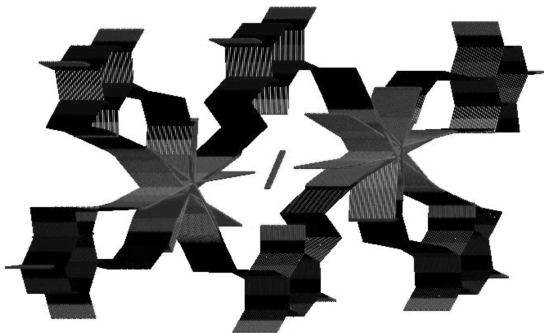


图 8 配合物 2 中以 La(III) 离子为中心的 非对称单元

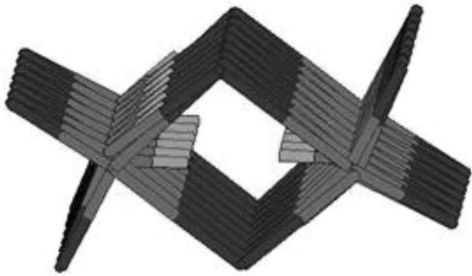
根据以上配位方式,配体与金属交错相连形成有孔道的一维无限管状结构(图 9(a)、9(b)),其中配体上的两个可以自由扭转的丙酸基向同一方向扭转起到封端的作用,从而形成低维度的配位聚合物.配合物 2 与 1 不同之处在于反应 pH 值的调节,配合物 2 的反应溶液偏酸性,与 N 相连的质子氢没有脱去,阻碍了金属与氮进行配位的可能性,这成为聚合物结构不能向各个方向无限延伸的关键因素.



(a)配合物 2 中含有游离水的一位维纳米管道(平面图)



(b)配合物 2 中含有游离水的一位维纳米管道(拉伸图)

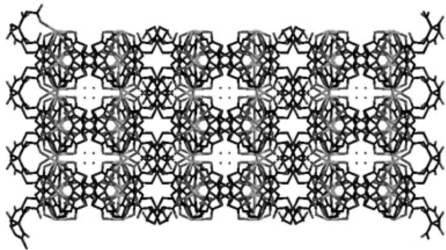


(c)配合物 2 中 5 节点(3,3,4,6,6)-连接的一维拓扑结构,拓扑符号 $\{4^{2.6}\}_2\{4^3.6^{2.8}\}\{4^6.6^4\}\{4^7.6^3\}$ (绿色表示配位水)

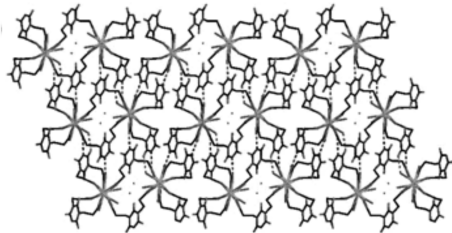
图 9 配合物 2 的一维结构图

为了进一步解释配合物 2 的结构,我们通过 TOPOS 软件对配合物结构进行简化.分析拓扑结构表明,此拓扑网络将金属离子 La(III)和配体中六圆环视为节点,将 2-羧乙基视为连接线,配合物 2 为 5 节点(3,3,4,6,6)-连接的一维孔状拓扑网络模型,其中配体 1 和 2 为 3 连接,配体 3 为 4 连接(图 9(a)),金属 La1 和 La2 均为 6 连接(分别连接配体上的 5 个羧基氧和 1 个配位水),Schlafli 拓扑符号为 $\{4^{2.6}\}_2\{4^3.6^{2.8}\}\{4^6.6^4\}\{4^7.6^3\}$ (图 9(c)).

此外,由于配合物 2 中金属 La(III)与水进行配位,且配合物中 N 上质子没有脱去,从而配位水与配体中的 $-NH-$ 、 $=O$ 基团形成了氢键,在氢键的弱作用力下,将一维孔状结构延伸为三维超分子网络结构图($N\cdots O$ 2.844 1-3.001 Å, $O\cdots O$ 2.768 9-3.0264 Å),如图 10(a)、(b)所示.配合物 2 的主要氢键键长和键角列于表 5 所示.



(a)沿 ac 平面的三维网络



(b)沿 ab 平面的三维网络

图 10 配合物 2 在氢键作用下 构筑的三维网络

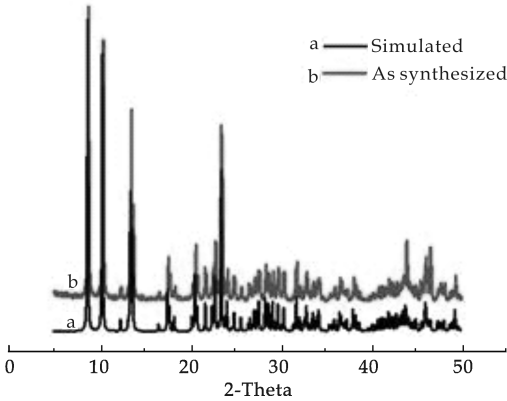
表 5 配合物 2 的氢键数据(Å)和键角数据(°)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(2)–H(2A)...O(6) #2	0.86	2.05	2.8839	164
N(5)–H(5C)...O(18) #4	0.86	2.15	3.001	170
N(8)–H(8A)...O(13) #3	0.86	1.99	2.8441	171
O(22)–H(22E)...O(10) #5	0.96	1.99	2.7689	136
O(23)–H(23C)...O(17)	0.96	1.94	2.7758	145
O(23)–H(23E)...O(17) #1	0.96	2.21	3.0264	142

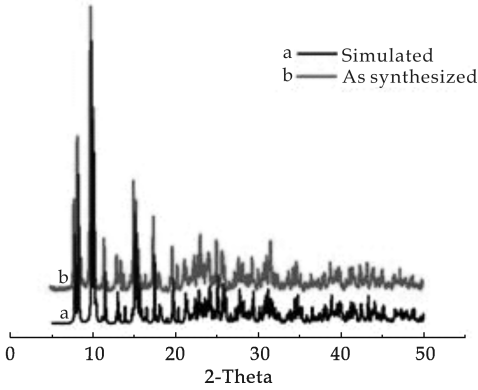
注:对称代码: #1 1-x,y,1/2-z; #2 -x,-y,-z; #3 1-x,1-y,1-z; #4 x,-y,-1/2+z; #5 x,1-y,1/2+z

2.3 配合物的 X-射线粉末衍射分析(PXRD)

为了验证配位聚合物的样品物相纯度. 我们对配合物 1-2 在常温下进行了 X-射线粉末衍射分析(PXRD),并对所合成两例配合物的固体粉末衍射实验数据与单晶衍射模拟数据进行对比,分析结果如图 11 所示,结果表明:两者的 PXRD 图谱尽管一些位置与峰宽存在着微小的差别,但谱峰位置基本吻合. 由此说明了聚合物是纯相,可以应用于后续性质测试.



(a)配合物 1 的 X-射线粉末衍射(PXRD)及模拟对比图



(b)配合物 2 的 X-射线粉末衍射(PXRD)及模拟对比图

图 11 配合物的 X-射线粉末衍射 (PXRD)及模拟对比图

2.4 配合物 1-2 的热稳定性研究

配合物 1-2 的结构内都含有游离水分子,为表征其骨架结构的稳定性,我们对所合成的配合物 1-2 都进行了热重(TGA)分析,如图 12 所示. 根

据热重曲线不难看出配合物 1-2 晶形结构的区别很大. 配合物 1 在 124 °C 前出现了一个较快的失重平台,失去 7.89% 的重量(理论值为 7.56%),这部分归因于两个游离水分子的失去,在 124 °C ~ 252 °C 之间出现了一个较小的平台,这部分归结于失去一分子配位水(理论失重 3.78%,观测失重 3.30%),观测值和理论计算之间相吻合. 在 252 °C 之后,配合物开始坍塌配体有机骨架分解,最后残余物为配合物分解后剩余的稀土氧化物 Eu₂O₃ (实验值:36.70%,理论值 36.96%). 配合物 2 中,分别在 30 °C ~ 96 °C,96 °C ~ 143 °C 之间出现了两个平台,其中 30 °C ~ 96 °C 失重平台归因于配合物失去了 0.5 分子游离水分子(实验值:0.80%,理论值 0.79%);而 96 °C ~ 143 °C 的失重平台归因于 2 分子配位水的失去,失去 3.20% 的比重(理论失重 3.16%),而在 143 °C ~ 278 °C 之间失重平台缓慢,这归因于配体与金属形成双核的金属有机骨架,能在 143 °C ~ 278 °C 温度下结构保持相对稳定,不易坍塌;随后聚合物结构开始发生快速坍塌,在 670 °C 后保持基本稳定,剩余残留物为稀土氧化物 La₂O₃ (实验值:29.41%,理论值 28.67%).

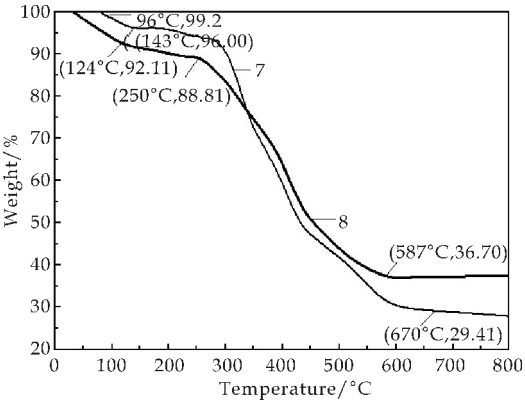


图 12 配合物 1 和 2 的热重曲线图

2.5 配合物 1-2 的荧光分析

根据文献调研^[19],镧系金属 La 没有发光性能,室温下,对可能具有发光潜力的配合物 1 和有机配体 H₂bci 的固态样品进行了荧光测试,结果见图 13 所示. 在 280 nm 的激发波长下,H₂bci 配体与配合物 1 具有相似的荧光发射光谱,其中配合物 1 和有机配体出峰位置分布在 320 ~ 340 nm 之间,且配合物 1 的峰高强度较自由配体高,所以可以把这一结果归属于配合物内部产生的配体到金属中心的电子跃(LMCT). 由此得出结论:配合物中荧光不仅来源于镧系金属固有的发光性能,而且还来源于配体内部 $\pi-\pi^*$ 跃迁到金属的电荷转移.

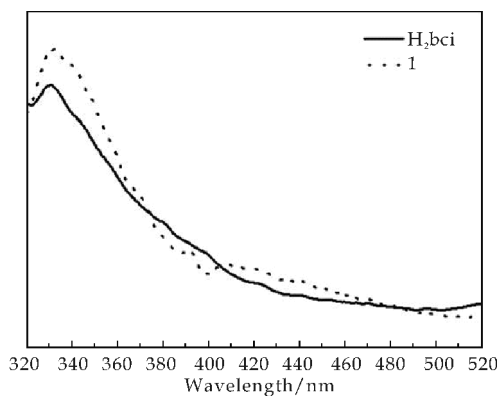


图 13 室温下配体 H_2bci 及配合物 1 的固态荧光光谱图

3 结论

本文基于柔性双齿配体 H_2bci 与铜系金属离子通过水热合成法在 pH 值不同的条件下,合成了两例新颖结构的配位聚合物.分析结果表明,配合物 1 为与 8 个 O 和 1 个 N 进行配位的 9 配位结构,配合物 2 为分别与 O 以 6 配位和 7 配位模式连接的双核一维孔道配位聚合物.由此可见,相同条件不同 pH 值下所合成配位聚合物的结构有很大差异.此外,还对配位聚合物 1 及配体的荧光进行了测试,结果表明配合物 1 具有良好的荧光发光性能,可以作为潜在的荧光材料,具有较好的应用前景和研究价值.

参考文献

- [1] Sujit K. Ghosh, Ramachandan Azhakar, Susumu Kitagawa. Control of structure dimensionality and functional studies of flexible Cu(II) coordination polymers[J]. Chem. Asian J., 2009, 4(2): 870-875.
- [2] Yan Fang Liang, Xiao Fang Wang, Guo Xin Zhang, et al. A 2D Zn(II) coordination polymer constructed by right-handed and left-handed Zn-Hbci-Zn helical chains and μ^2 - H_2O bridges (H_3bci = bis(2-carboxyethyl) isocyanurate)[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2011, 14: 1102-1110.
- [3] Qi Long Zhu, Sheng Chang Xiang, Tian Lu Sheng, et al. A series of goblet-like heterometallic pentanuclear $[LnIII-CuII_4]$ clusters featuring ferromagnetic coupling and single-molecule magnet behavior[J]. Chem. Commun., 2012, 48: 10736-10738.
- [4] Chao Yi Hou, Yue Ling Bai, Xiao Li Bao, et al. A metal-organic framework constructed using a flexible tripodal ligand and tetranuclear copper cluster for sensing small molecules[J]. Dalton Trans., 2015, 44: 7770-7773.
- [5] Qi Long Zhu, Chao Jun Shen, Chun Hong Tan, et al. A one-dimensional coordination polymer constructed from planar pentanuclear copper(II) clusters with a flexible tripodal ligand[J]. Dalton Trans., 2012, 41: 9604-9606.
- [6] Dan Tian, Sui Jun Liu, Da Shuai Zhang, et al. Syntheses,

- structures and magnetic properties of three Co(II) coordination architectures based on a flexible multidentate carboxylate ligand and different N-donor ligands[J]. Sci. China Chem December, 2013, 56(12): 1693-1700.
- [7] Ang Ran Li, Qian Qian Guo, Li Li, et al. Synthesis, characterization and properties of four dimeric ZnII-BMP coordination polymers modulated by a series of aromatic polycarboxylate acid[J]. Polyhedron, 2014, 71: 17-23.
 - [8] Hui Jun Li, Hong Xin Cai, Zhou Qing Xu, et al. Alternating chains with the new J1J2J3J1... sequence in a three-dimensional Mn(II) complexes[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2015, 55: 1-4.
 - [9] L. Cui, P. Ch. Zhao. Hydrothermal synthesis and structural characterization of a new one dimensional ladder-shaped metal-organic framework ($Zn(HTci)(4,4'-Bipy)0.5 \cdot H_2O$)[J]. Russian Journal of Coordination Chemistry, 2013, 39(4): 316-320.
 - [10] Dan Tian, Xiao Jing Liu, Rong Ying Chen, et al. Syntheses, structures, luminescent and magnetic properties of two coordination polymers based on a flexible multidentate carboxylate ligand[J]. Chinese Chemical Letters, 2015, 26: 499-503.
 - [11] Hui Gao, Xin hua Lou, Qiao Tong Li, et al. Three new coordination polymers based on tripodal flexible ligand: Synthesis, structures and luminescent properties[J]. Inorganica Chimica Acta, 2014, 412: 46-51.
 - [12] Chang Wei Lv, Jing Li, Yan Wu Liu, et al. Organic carboxylate ligands tuned structural variations of two new Cd(II) coordination polymers: From 2D layer to 3D framework[J]. Journal of Molecular Structure, 2015, 1100: 1-5.
 - [13] Hu Jun Li, Zhou Qing Xu, Bei Zhao, et al. Nuclearity control of manganese polymers dependent on structural differences in the coligands and magnetic properties studies[J]. Cryst Eng Comm, 2014, 16: 2470-2479.
 - [14] Sheldrick G M. SHELXS-97, program for X-ray crystal structure solution [M]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
 - [15] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for X-ray crystal structure refinement [M]. Göttingen: University of Göttingen, 1997.
 - [16] Guo Xin Zhang, Wei Zhang, Zheng Bo Han. Synthesis and crystal structure of a 3D Er(III) coordination polymer based on tripodal flexible ligand[J]. J. Chem. Crystal, 2011, 41: 727-731.
 - [17] Sujit K. Ghosh, Jie Peng Zhang, Susumu Kitagawa. Reversible topochemical transformation of a soft crystal of a coordination polymer[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46: 7965-7968.
 - [18] Sujit K. Ghosh, Sareeya Bureekaew, Susumu Kitagawa. A dynamic, isocyanurate-functionalized porous coordination polymer[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47: 3403-3406.
 - [19] Xin Miao Wang, Wei Ping Wu, Zheng Ping Xi, et al. Six lanthanide-coordination polymers based on 2-fluoroisonicotinic acid; Synthesis, structure, luminescence and magnetic properties[J]. Chinese J. Inorg Chem., 2014, 30(1): 192-203.



* 文章编号:1000-5811(2016)04-0084-04

窄分散聚乙烯基倍半硅氧烷 纳米微球的合成与表征

郝丽芬^{1,2}, 高婷婷¹, 许 伟^{1,2}, 王学川¹, 杨淑琴², 刘向国²

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 淄博大桓九宝恩皮革集团有限公司, 山东 淄博 256400)

摘 要:以氢氧化钠(NaOH)为催化剂、十二烷基苯磺酸钠/脂肪醇聚氧乙烯醚(SDBS/AEO-3)为复合乳化剂,将乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)置于水体系中进行水解缩合反应,制得了一种窄分散的聚乙烯基倍半硅氧烷(PVSQ)纳米微球。采用红外光谱仪(FT-IR)对 PVSQ 的结构进行了表征,并用纳米粒度仪、扫描电镜(SEM)、热重分析仪(TGA)和 X 射线衍射仪(XRD)等分别对 PVSQ 的平均粒径、微观形态、耐热稳定性和晶型进行了测定。结果表明,PVSQ 具有预期的结构;控制 NaOH 和复合乳化剂的用量分别为 0.05~0.15 wt% 和 0.2~0.4 wt%,即可制得平均粒径在 100 nm 左右、窄分散的 PVSQ 微球;制得的 PVSQ 具有较好的耐热稳定性和不定型结构。

关键词:聚乙烯基倍半硅氧烷;水解缩合;有机-无机杂化材料

中图分类号:TQ264.1

文献标志码:A

Synthesis and characterization of narrowly dispersed polyvinylsilsesquioxane nanospheres

HAO Li-fen^{1,2}, GAO Ting-ting¹, XU Wei^{1,2}, WANG Xue-chuan¹,
YANG Shu-qin², LIU Xiang-guo²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Zibo Dahuanjiu Polygrace Tannery Group Co., Ltd., Zibo 256400, China)

Abstract: A sort of narrowly dispersed polyvinylsilsesquioxane (PVSQ) nanospheres were fabricated via the hydrolysis-condensation reaction of vinyltriethoxysilane (VTES) in aqueous solution and sodium hydroxyl was used as catalyst, sodium dodecyl benzene sulfonate/fatty alcohol-polyoxyethylene ether as mixed emulsifiers. Structure of PVSQ was confirmed by FT-IR. The laser nanometer, scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analyzer (TGA), X-ray diffractometer (XRD) were utilized to characterize the average particle size, micro-morphology, thermal stability and crystal form of PVSQ. Results indicate that

* 收稿日期:2016-04-10

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1099);中国博士后基金面上项目(2014M562515XB);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-04)

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

a series of narrowly dispersed PVSQ nanospheres with an average particle size of near 100 nm could be prepared while the doses of NaOH and mixed emulsifiers were controlled as 0.05~0.15 wt% and 0.2~0.4 wt%, respectively. It possessed the favorable thermal stability and the undefined structure.

Key words: polyvinylsilsesquioxane; hydrolytic condensation; organic-inorganic hybrid materials

0 引言

聚倍半硅氧烷(Polysilsesquioxane, PSQ)纳米微球是一种新型有机-无机杂化材料,以重复的 Si—O 键为主链,具有特定空间立体结构,分子通式为 $(R\text{SiO}_{1.5})_n$, 其中, n 是偶数, R 是有机功能基团^[1,2]. 与传统的无机纳米粒(SiO_2 、 TiO_2 等)不同, PSQ 本身就是一种性能优异的有机-无机杂化材料,不仅具有纳米尺寸效应、阻燃、耐热、耐磨、机械强度高,还与聚合物有良好的相容性,可实现“分子水平复合”^[3-5].

目前,功能基 PSQ 的合成多采用水解缩合法. 该法反应条件温和、易于控制. 聚乙烯基倍半硅氧烷(PVSQ)中既含有可与有机基团反应的双键,又含有纳米微粒,在保护涂层、航空航天材料、阻燃剂等方面具有潜在的应用. 因此,它的合成及应用是目前研究的一个热点.

如王江波等^[5]和马文石等^[6]以乙烯基三甲氧基硅烷为前驱体,以十二烷基苯磺酸钠为乳化剂,以聚乙烯吡咯烷酮为稳定剂,以三乙胺为催化剂,在水体系中合成了平均粒径为几微米(μm)的 PVSQ 微球;陈连喜等^[7]用氨水代替三乙胺也合成了系列单分散的 PVSQ 纳米微球;Yin 等^[8]直接将乙烯基三乙氧基硅烷分散在水中,用氨水催化合成了平均粒径为 500 nm 左右的 PVSQ;Kim 等^[9]以 Tween 80 为乳化剂,以三乙胺为催化剂合成了平均粒径为几十纳米到几微米的 PVSQ 微球.

但以阴/非离子表面活性剂为复合乳化剂,以氢氧化钠为催化剂,采用水解缩聚法合成 PVSQ 的研究尚未见报道. 鉴于此,本文以 VTES 为前驱体,以 SDBS/AEO-3 为乳化剂,以 NaOH 为催化剂,在水体系中用水解缩合法制备出了 PVSQ 纳米微球,并探讨了 NaOH 及复合乳化剂用量对 PVSQ 乳液平均粒径的影响规律,还对其结构、微观形貌和有关性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 实验原料

乙烯基三乙氧基硅烷(VTES),分析纯,湖北武大有机硅新材料股份有限公司;十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、氢氧化钠(NaOH),均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-3),化学纯,广州科霸化工有限公司.

1.2 聚乙烯基倍半硅氧烷纳米微球的合成

在装有搅拌器和温度计的 500 mL 三口烧瓶中,加入计量的 H_2O 、SDBS/AEO-3(质量比为 2:1)和 NaOH,控制体系温度为 20 °C,充分搅拌 1 h;然后,向体系中滴加计量的 VTES,滴加完后保温反应 24 h,得到淡蓝色半透明状乳液,即 PVSQ 乳液;最后,经离心分离、干燥、研磨,得到一种白色粉体,即聚乙烯基倍半硅氧烷(PVSQ)纳米微球. 其有关合成反应示意图如图 1 所示.

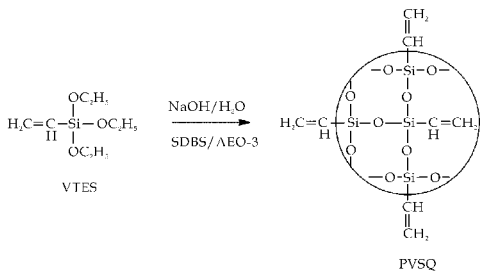


图 1 聚乙烯基倍半硅氧烷的合成示意图

1.3 测试与表征

(1)PVSQ 乳液的平均粒径:用蒸馏水稀释 PVSQ 乳液至合适倍数,取适量稀释后乳液,再以 6 500 r/min 的速度搅拌均匀,用英国 Malvern 公司的纳米粒度仪 Nano-ZS 进行测定.

(2)红外光谱(FTIR):用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪进行测定,KBr 压片法制样.

(3)热重分析(TGA):取样品置于美国 TA 公司的 Q500 型热重分析仪上,在 N_2 气氛中以 10 °C/min 的升温速率从室温升温到 600 °C 进行测试.

(4)XRD 分析:用日本理学 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪进行测试.

(5)SEM 观察:将 PVSQ 乳液稀释至固含量为 0.2% 左右,取一滴稀释液滴至单晶硅表面,室温干燥,用 Hitachi S-4800 型电子扫描显微镜进行观察。

2 结果与讨论

2.1 PVSQ 乳液粒径的影响因素

2.1.1 NaOH 用量的影响

已知,由硅烷偶联剂 VTES 制备 PVSQ 主要涉及水解和缩合两个反应,而催化剂 NaOH 的用量对 VTES 两步反应的速率具有重要的影响,从而对 PVSQ 乳液的粒径有着决定性的作用。因此,本文在固定体系油水比为 1:10、反应温度为 20℃、复合乳化剂用量为 0.3 wt% 时,考察了 NaOH 用量(质量分数)对 PVSQ 乳液粒径的影响,其结果如图 2 所示。

由图 2 可知,随着 NaOH 用量的增加,PVSQ 乳液的平均粒径从 62 nm 逐渐增大到 305 nm,而粒径分散系数(PDI)总体上也呈现上升趋势;尤其是当 NaOH 用量超过 0.2 wt% 时,PDI 急剧增加。这是因为 NaOH 是 VTES 水解缩合反应的强催化剂,随着其用量的增加,溶液中 OH⁻ 的浓度增大,VTES 水解、缩合反应的速率加快,特别是缩合反应的速率显著增加^[10],而这也容易造成大颗粒凝胶的产生,从而导致了 PDI 的急剧增加。因此,控制 NaOH 用量在 0.05~0.15 wt% 之间时,可制得粒径分布窄、平均粒径在 100 nm 左右的 PVSQ。

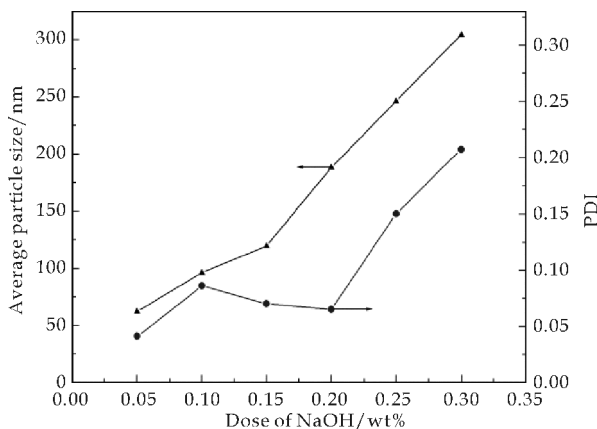


图 2 氢氧化钠用量对 PVSQ 粒径及其分布的影响

2.1.2 复合乳化剂用量的影响

为考察复合乳化剂(SDBS/AEO-3)用量对 PVSQ 乳液粒径的影响,本文在恒定 NaOH 用量为 0.05 wt%、油水比为 1:10、反应温度为 20℃ 时,研究了其用量对 PVSQ 乳液粒径的影响,其结

果如图 3 所示。

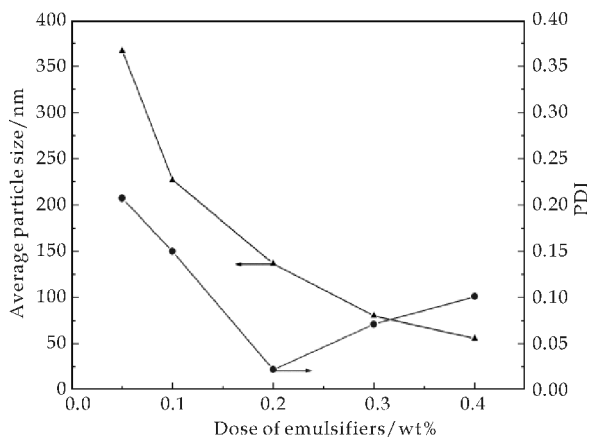


图 3 乳化剂用量对 PVSQ 粒径及其分布的影响

由图 3 可知,随着复合乳化剂(SDBS/AEO-3)用量的增加,PVSQ 乳液粒径逐渐减小,粒径分布先减小后稍有增加。VTES 在水中进行水解缩合反应的机理与传统乳液聚合机理相似,即 VTES 进行水解缩合反应的场所是复合乳化剂所形成的胶束内部。因此,在其它条件一定的前提下,乳化剂用量少,形成的胶束浓度低,成核胶粒数目就少,结果平均粒径就大;而乳化剂用量少,对整个反应体系的稳定作用不足,容易产生凝胶,PDI 就大。相反,随乳化剂用量的增大,则胶束浓度变大,成核胶粒数目就增多,PVSQ 乳液粒径变小;另一方面,其用量增大可有效保证体系的稳定反应,因而 PDI 相对较小。因此,复合乳化剂用量为 0.2~0.4 wt% 时,可制得粒径分布窄、平均粒径在 100 nm 左右的 PVSQ。

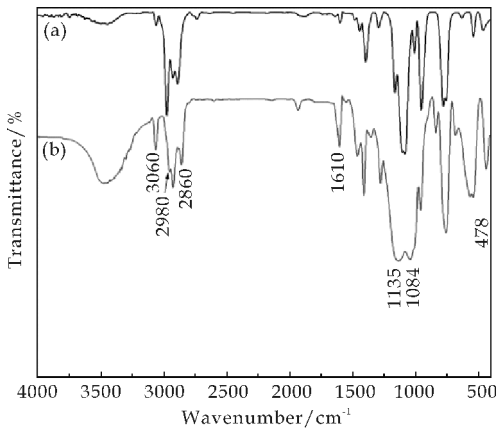
2.2 PVSQ 的结构表征

图 4 为硅烷偶联剂 VTES 和 PVSQ 的红外谱图。由图 4 可知,曲线 a 和 b 中 3 060 cm⁻¹ 和 1 610 cm⁻¹ 处的吸收峰分别来自于乙烯基中的 =C-H 和 C=C 伸缩振动峰,2 980~2 860 cm⁻¹ 范围内的吸收峰应为 -C-H 的伸缩振动吸收峰;而曲线 b 中 1 135 cm⁻¹ 和 1 084 cm⁻¹ 处吸收峰应为新生成的 Si-O-Si 不对称和对称伸缩振动吸收峰,478 cm⁻¹ ($\delta_{\text{Si-O-Si}}$) 处吸收峰变强,上述结果证实通过水解缩合反应形成了 Si-O-Si 键,得到了预期的 PVSQ 结构^[4,11]。

2.3 PVSQ 的性能测试

2.3.1 PVSQ 的耐热稳定性

为探讨 PVSQ 的耐热稳定性,对前驱体 VTES 和产物 PVSQ 进行了热重分析和比较,其



a:VTES; b:PVSQ

图 4 VTES 和 PVSQ 的红外光谱

耐热稳定性曲线如图 5 所示. 由图 5 可知,VTES 在温度高于 150 ℃ 以上时几乎分解完全;而 PVSQ 的热失重主要集中在 150 ℃~400 ℃ 和 400 ℃~700 ℃ 两个阶段,至 700 ℃ 时曲线基本趋平衡,最后总热损失约 53.4%,耐热稳定性大大增强. 分析两个阶段的热损失可能分别由 PVSQ 中未水解完全的乙氧基间的缩合及 PVSQ 微球表面乙烯基的分解所造成^[12,13].

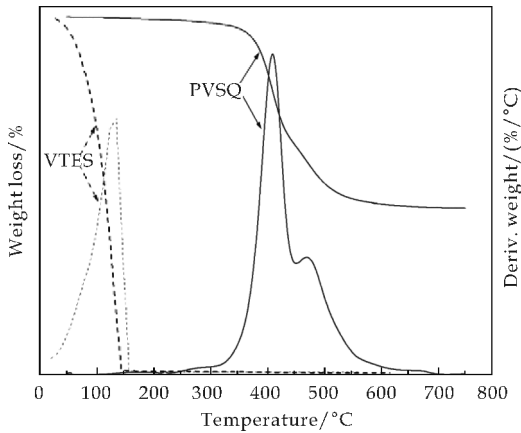


图 5 VTES 和 PVSQ 的 TGA 曲线

2.3.2 PVSQ 的 XRD 分析

PVSQ 的 XRD 曲线见图 6 所示. 由图 6 可知,在 $2\theta=9.7^\circ$ 和 22.3° 处存在两个衍射峰,表明合成的 PVSQ 纳米微球中存在笼形和梯状或层状的无定型两种结构^[12,14,15].

2.3.3 PVSQ 的微观形貌观察

图 7 为所合成的 PVSQ 微球的扫描电镜照片. 由图 7 可以看出,三种 PVSQ 微球基本呈规则球形,大小均一. 即通过控制催化剂 NaOH 和复合乳化剂的用量,可以制得窄分散的聚乙烯基倍半硅氧烷纳米微球.

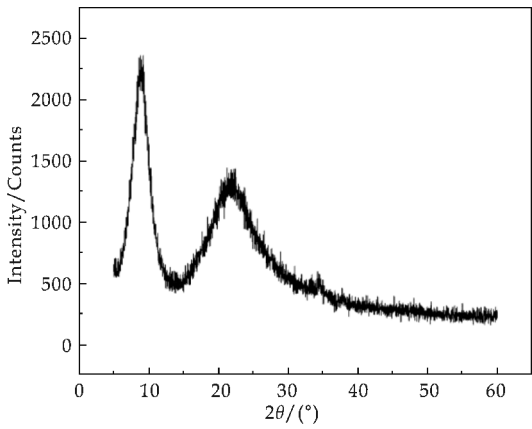
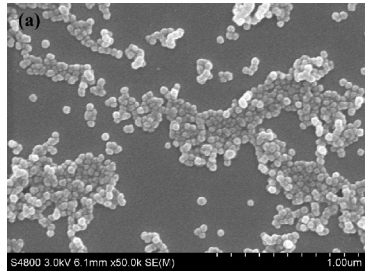
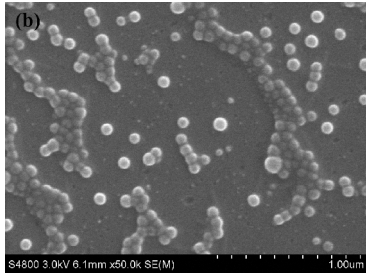


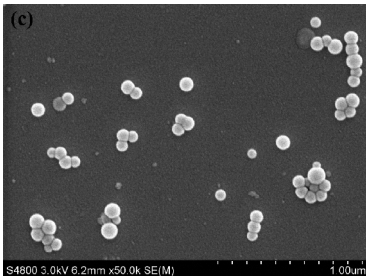
图 6 PVSQ 的 XRD 曲线



(a) $D_p=62\text{ nm}$



(b) $D_p=80\text{ nm}$



(c) $D_p=119\text{ nm}$

图 7 PVSQ 微球的扫描电镜照片

3 结论

(1)以 VTES 为前驱体、NaOH 为催化剂、SD-BS/AEO-3 为复合乳化剂,采用水解缩合反应制得了窄分散的 PVSQ 微球. NaOH 和复合乳化剂用量分别控制为 0.05~0.15 wt% 和 0.2~0.4 wt% 比较合适.

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0088-05

SMA 增容吸水膨胀橡胶的制备及其性能

辛 华¹, 马凤博¹, 田 凯², 赵 星¹, 朱万诚¹

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油吐哈油田分公司 鲁克沁采油厂, 新疆 鄯善 838200)

摘 要:以自制苯乙烯-马来酸酐共聚物 SMA 为增容剂,通过物理方法将吸水树脂 PAAS 与氯丁橡胶 CR 共混制备吸水膨胀橡胶 WSR. 重点研究 PAAS 用量、SMA 用量、S 用量对 WSR 主要性能指标(吸水倍率及其力学性能)的影响,结果表明:WSR 吸水能力随着 PAAS 用量增大而提高,随着 SMA、S 用量的增大先提高后降低;WSR 力学性能随着 PAAS、SMA、S 用量增大先增强后降低;在本研究体系中,三者较佳的用量为 30 phr、5 phr、1 phr. 硫化胶断面扫描电镜观察表明 SMA 在 CR 和 PAAS 两组分间起到了良好的增容作用.

关键词:吸水膨胀橡胶;增容剂;吸水性能;力学性能

中图分类号:TQ336 **文献标志码:** A

Preparation and properties of a water-swellaable rubber compatibilized by styrene-maleic anhydride copolymer

XIN Hua¹, MA Feng-bo¹, TIAN Kai², ZHAO Xing¹, ZHU Wan-cheng¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Lukeqin Oil Factory, Chinese Petroleum Company of Tuha Oilfield, Shanshan 838200, China)

Abstract: Water swellaable rubbers (WSR) compatibilized by styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) were prepared by blending the chloroprene rubber (CR) with the super absorbent resin (PAAS). The influlence of the dosage of PAAS、SMA and sulfur on the water absorbency and the tensile strength of WSR was mainly discussed. The results show that the water absorbency of the WSR increases with the increase of the dosage of PAAS. However, it first increases and then decreases with the increase of the dosage of SMA and sulfur. The tensile strength of the WSR first increases and then decreases with the increase of dosage of PAAS、SMA and sulfur. The more optimum dosage of PAAS、SAM and sulfur are 30 phr、5 phr and 1 phr respectively. The SEM photographs of fracture surface of the WSR show that SMA acts as the compatibilizer of the blends of CR and PAAS.

Key words: water swellaable rubber; compatibilizer; water absorbency; tensile strength

* 收稿日期:2016-04-16
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JM6011); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1106); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-27)
作者简介:辛 华(1980—),女,陕西商洛人,副教授,博士,研究方向:功能高分子材料的开发与应用

0 引言

1.2 WSR 配方

吸水膨胀橡胶(Water Swelling Rubber, 简称 WSR)是一种新型功能性吸水高分子材料,其通过在橡胶基体上引入亲水官能团或亲水组分制备而成^[1-5]. 橡胶由于亲水性物质不断吸收水分而发生形变,当抗形变力和渗透压差达到平衡时,WSR 保持相对稳定以达到弹性止水效果^[6-9],因此 WSR 可用于工程变形缝、施工缝、各种管道接头、水坝等密封止水.

但采用亲水性树脂与橡胶共混制备吸水膨胀橡胶时,因相容性差,两组分极易各自凝聚形成粗大的相畴^[10],从而影响 WSR 的吸水膨胀性和力学性能. 增容剂可以降低共混物中两相之间的界面张力,有利于提高分散相稳定性和分散程度,使相界面的粘结力得到增大,通过采用两亲性增容剂来解决亲水性组分与橡胶基体间相容性不好的问题已成为近年来研究的热点^[11-15].

苯乙烯-马来酸酐(SMA)树脂分子结构中具有非极性的芳环基和极性的酸酐基,其与多种极性或非极性材料相容性良好,可起到降低界面张力,提高相容性、加工性作用. 且相比其它类常见的增容剂,SMA 有着更好的耐热性. 因此本研究以自制 SMA 共聚物为增容剂,将其引入聚丙烯酸钠吸水树脂与氯丁橡胶共混体系以改善两相的相容性,重点研究配方中主要因素如吸水树脂用量、增容剂用量、硫磺用量对所得 WSR 吸水性能及力学性能的影响.

CR 100 phr;硬脂酸 1.5 phr;石蜡 2.0 phr;氧化锌 5.0 phr;氧化镁 4.0 phr;促进剂 1.0 phr;防老剂 1.0 phr;乙二胺四乙酸 1.0 phr;发泡剂 1.0 phr;尿素 0.5 phr;聚乙二醇 4.0 phr;KH560;1.5 phr;CaCO₃ 30 phr;凡士林 8.0 phr;聚丙烯酸钠 PAAS 分别取:0、20、30、40、50 phr;增容剂 SMA 分别取:0、4、5、6、7 phr;硫磺 S 分别取:0.5、1.0、1.5、2.0 phr.

1.3 各组分的共混和生胶的硫化

1.4 结构表征及性能测试

CR 橡胶在开炼机上塑炼,然后依次加入石蜡和硬脂酸、氧化锌和氧化镁、促进剂和防老剂、EDTA、PEG、SMA 及 PAAS、发泡剂和尿素、CaCO₃、凡士林、KH560、硫磺 S 混炼下片. 混炼胶在室温下放置 12 h 后,于开炼机上再次返炼并薄通 6 次,然后压成约 4 mm 的胶片. 在平板硫化机上将混炼胶硫化成厚度为 2 mm 的试片. 硫化条件为 160 ℃×30 min. 硫化后的试片在室温下放置 24 h 后,裁成所需试样待检测.

自制 SMA 红外光谱测定采用傅里叶红外光谱仪;硫化胶吸水膨胀性能测试:取 40 mm×20 mm×1 mm 试样,称量后浸入去离子水中,每隔一定时间取出,除去表面水,称量. 力学性能测试:将冲成哑铃形的标准试样采用拉伸实验机在室温下进行拉伸实验. 硫化胶断面形态测试:在液氮中将试样脆性断裂,断面喷金后采用扫描电子显微镜观察.

质量吸水率 S_w 按公式(1)计算:

$$S_w = (W_1 - W_0) / W_0 \quad (1)$$

式(1)中: W_0 、 W_1 为试样吸水前、后的质量.

1 实验部分

2 结果与讨论

1.1 主要原料与仪器

(1)主要原料:氯丁橡胶(CR),工业品,常州市强峰化工有限公司;高吸水性树脂聚丙烯酸钠(PAAS),工业品,任丘昌兴化工有限公司;增容剂苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA),实验室自制;其它添加剂石蜡、硬脂酸、氧化锌、氧化镁、促进剂 NA-22、防老剂 4010、乙二胺四乙酸(EDTA)、聚乙二醇(PEG)、发泡剂、尿素、KH560、CaCO₃、凡士林、升华硫,均为工业品.

(2)主要仪器:XK-160 型开炼机,上海橡胶机械厂;XB-350×350×12 型平板硫化机,上海轻工机械公司;VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪,德国 BRUKER 公司;XWW-10 拉伸实验机,承德金建公司;S-4800 扫描电子显微镜,日本日立公司.

2.1 SMA 的红外光谱

图 1 为自制增容剂苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)红外谱图. 1 450 cm⁻¹、1 625 cm⁻¹ 处为苯环的 C=C 键面内伸缩振动吸收峰;706 cm⁻¹, 1 082 cm⁻¹ 处分别为苯环上的 C-H 键面内与面外弯曲振动吸收峰;3 034 cm⁻¹ 处为苯环上 C-H 键伸缩振动吸收峰,2 932 cm⁻¹ 处为苯环上 CH₂ 键伸缩振动吸收峰. 1 780 cm⁻¹ 和 1 854 cm⁻¹ 处吸收峰分别为马来酸酐中 C=O 键的对称和反对称伸缩振动吸收峰,且低频带吸收峰(1 780 cm⁻¹)比高频带吸收峰(1 854 cm⁻¹)强,说明 SMA 分子中有

环酸酐. 以上红外特征吸收峰的存在证明所制备产品为苯乙烯-马来酸酐共聚物.

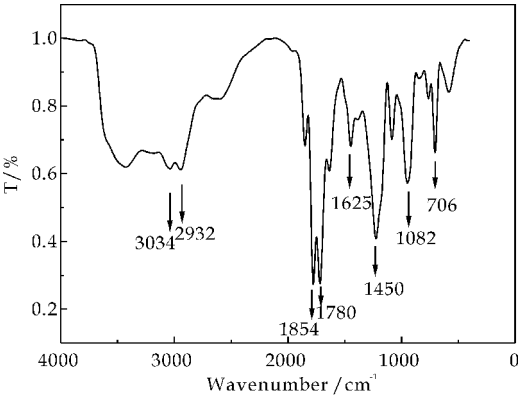


图 1 SMA 的红外光谱

2.2 吸水树脂(PAAS)用量对吸水性能的影响

图 2 为吸水树脂聚丙烯酸钠 PAAS 用量对 WSR 吸水倍率及力学性能的影响.

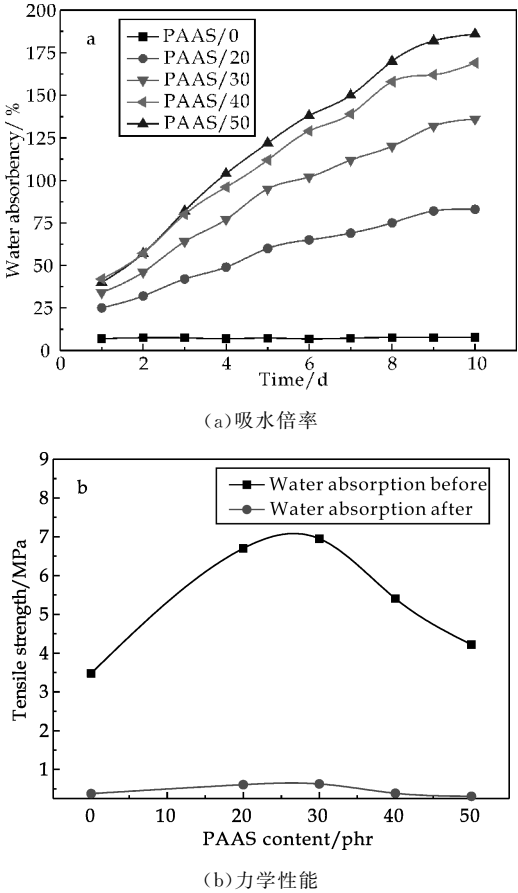


图 2 PAAS 用量对 WSR 橡胶性能的影响

由图 2(a)可知,硫化胶吸水倍率随 PAAS 用量提高而显著增大,这是因为随着 PAAS 用量增大,PAAS 与进入橡胶网络中水分子相遇几率增大,在相互作用而吸水膨胀的同时,也使橡胶网络随之扩展,使得更多的水分子进入共混体系中与 PAAS 相互作用,故表现为吸水倍率增大.

由图 2(b)可知,硫化胶拉伸强度随 PAAS 的引入先增大后降低,在 PAAS 用量为 30 phr 时,WSR 力学性能较好.这可能是在这个组成下,吸水树脂 PAAS、增容剂 SMA、氯丁橡胶 CR 三者较为匹配,体系相容性最好,使得力学性能增强.而对于其它组成,由于存在 PAAS、SMA 与 CR 的相分离,造成体系力学性能较低.

由图 2(b)也可见吸水后 WSR 的力学性能明显下降,原因是进入 WSR 的水分破坏了分子内的结构.WSR 的使用性能既要求好的吸水膨胀性,又要求具有一定力学强度,因此本研究选择 PAAS 的加入量为 30 phr 为较佳值.

2.3 增容剂(SMA)用量对吸水性能的影响

由图 3(a)可知,加入 SMA 可明显提高 WSR 的吸水倍率,这是因为 CR 与 PAAS 混合时由于两相极性相差大,界面分相严重,相容性较差.引入增容剂 SMA 改善了 PAAS 树脂与 CR 橡胶基体的相容性,有利于形成便利的吸水通道,促进吸水膨胀.但 SMA 用量继续增加时,过多的 SMA 附着在 PAAS 树脂表面,形成 SMA 微相,对 PAAS 树脂吸水膨胀反而不利.

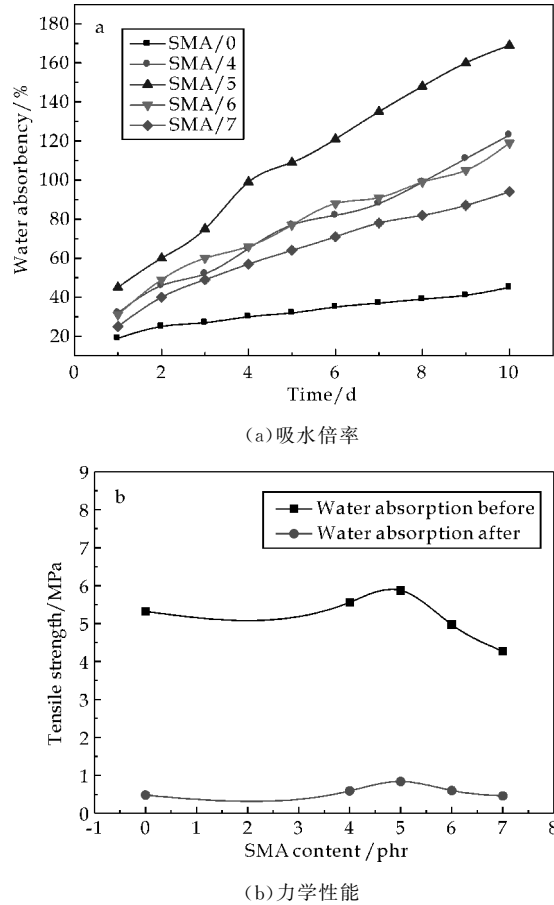


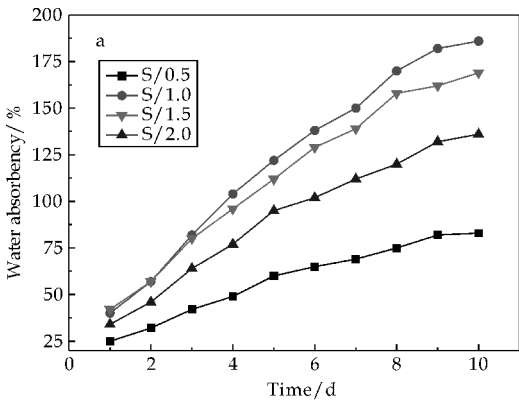
图 3 SMA 用量对 WSR 橡胶性能的影响

由图 3(b)可知,加入一定量 SMA,拉伸强度

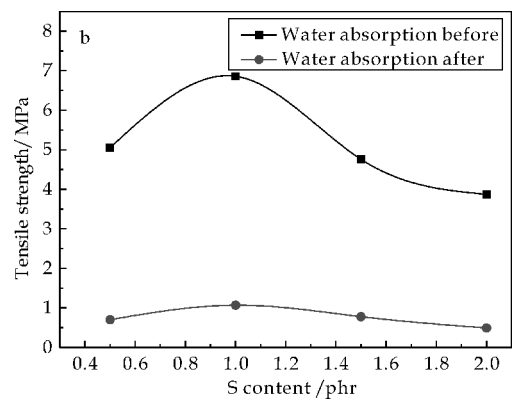
有所提高;但随着用量增加,力学性能反而下降,其原因也是加入适量 SMA 起到增容作用,但过多的加入,有可能因 SMA 形成新的微相,反而会降低力学性能.综合吸水膨胀性能和力学性能因素,本研究 SMA 较佳加入量为 5 phr.

2.4 硫磺(S)用量对吸水性能的影响

由图 4(a)可知,随着硫磺用量增大,WSR 吸水倍率先增大后降低.这是因为随着硫磺用量增加,硫化胶分子链网络逐渐形成,故吸水率逐渐提高;硫磺用量继续增加,网络结构中的交联点增多,交联点之间的网链变短,网络结构中的微孔变小,吸水橡胶膨胀率也随之变小,故吸水倍率逐渐下降.



(a)吸水倍率



(b)力学性能

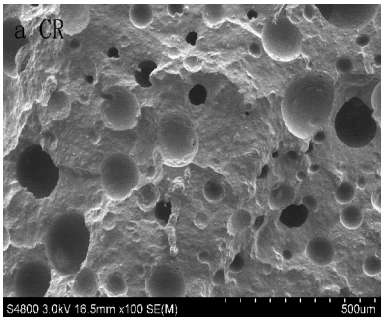
图 4 S 用量对 WSR 橡胶性能的影响

由图 4(b)可知,随着体系中硫磺用量的增加,硫化胶拉伸强度先增后降.这是因为随着体系中硫磺用量增加,交联度增加,体系力学性能增强;但当硫磺用量超过 1 phr 时,化学交联度继续增加,交联会阻碍氯丁胶在混合体系的结晶性能,导致结晶这种物理交联被破坏;此外化学交联度很高时,有效网链数减少,网络不能够均匀承载,从而橡胶使力学性能降低^[16]. 本研究硫磺较佳加入量为 1 phr.

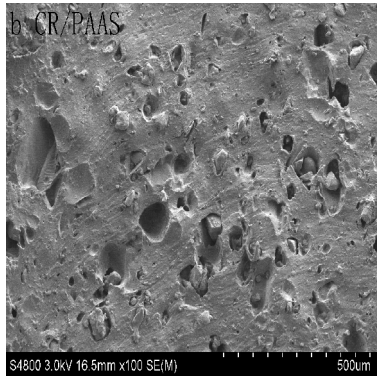
2.5 硫化胶的 SEM 测试分析

图 5(a)是纯氯丁橡胶 CR 经液氮淬冷后断面 SEM 图,图中可见大小不一的孔洞.造成此现象的原因可能是本研究体系中因加入 CaCO_3 作为补强剂,混炼时 CR 与它的混合过程中会出现孔洞.

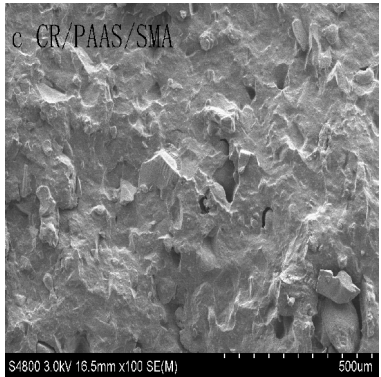
图 5(b)是加入吸水树脂 PAAS 后 WSR 断面 SEM 图,图中可见 PAAS 树脂颗粒,且分散不均匀,橡胶和树脂存在分相现象,这是因为橡胶和树脂极性相差大,相容性较差.



(a)CR



(b)CR/PAAS



(c)CR/PAAS/SMA

图 5 橡胶断面的 SEM 图

图 5(c)为加入增容剂 SMA 后硫化胶断面 SEM 图,从图中可以看出,加入 SMA 后 PAAS 树脂分散较均匀,脱落很少,CR 与 PAAS 的界面分相已不再清晰可见.这证明 PAAS 和 CR 在 SMA 的增容作用下,增进了两相间的粘合力,降低了界

面张力,从而大大改善了橡胶与树脂的界面分相现象.

3 结论

通过自由基共聚自制 SMA 共聚物,以其为增容剂,将 CR 与吸水树脂 PAAS 共混制得吸水膨胀橡胶.重点研究了 PAAS、SMA 以及硫磺 S 用量对所得橡胶性能的影响,得到以下结论:

(1)综合 WSR 吸水倍率及抗张性能影响规律,在本研究体系中 PAAS、SMA 及 S 的较佳用量为 30 phr、5 phr、1 phr.

(2)所得 WSR 吸水倍率接近 200%,抗张强度在 5 MPa 左右.

(3)SMA 提高了两相的相容性.

参考文献

- [1] 李秀辉,吴江渝,杨 鹏,等.短纤维改性吸水膨胀橡胶的力学性能与吸水性能[J].高分子材料科学与工程,2011,27(4):48-51.
- [2] 刘晓丹,董慧民,郝金克,等.聚氨酯/丁腈橡胶互穿网络型吸水膨胀橡胶的性能研究[J].弹性体,2011,21(4):29-33.
- [3] Sungseen Choi, Sungho Ha. Water swelling behaviors of silica-reinforced NBR composites in deionized water and salt solution[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16(2): 238-242.
- [4] Charoen Nakason, Yeampon Nakaramontri, Azizon Kaesaman, et al. Synthesis and characterization of water swellable natural rubber vulcanizates[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(5): 1 098-1 110.
- [5] 曲文娟,孟德勇,于善普.两亲性大分子单体的合成及其在吸水膨胀橡胶中的应用研究[J].橡胶工业,2013,60(6):351-356.
- [6] 曾铁梅,夏银飞,王红喜,等.有机蒙脱土改性遇水膨胀橡胶耐久性研究[J].武汉理工大学学报,2012,34(10):44-

47.

- [7] 李秀辉,吴江渝,杨 鹏,等.基于 SAP 吸水膨胀橡胶的耐温耐盐性能[J].材料工程,2010(4):33-41.
- [8] Diew Saijun, Charoen Nakason. Water absorption and mechanical properties of water-swellaable natural rubber[J]. Songklanakarin Journal of Science and Technology, 2009, 31(5): 561-565.
- [9] Dongya Wei, Ning He, Jing Zhao, et al. Mechanical, water-swelling, and morphological properties of water-swellaable thermoplastic vulcanizates based on high density polyethylene/chlorinated polyethylene/nitrile butadiene rubber/crosslinked sodium polyacrylate blends[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 54(6): 616-624.
- [10] 孟德勇,崔 磊.改性吸水树脂的合成及其在吸水膨胀橡胶中的应用[J].橡胶工业,2013,60(8):468-472.
- [11] 王彩旗,董宇平,张 国,等.含两亲性 PEO-b-PBA 增容剂的吸水膨胀橡胶的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2003,19(4):200-203.
- [12] Jinchao Zhao, Nazila Dehbari, Wei Han, et al. Electrospun multi-scale hybrid nanofiber/net with enhanced water swelling ability in rubber composites[J]. Materials and Design, 2015, 86: 14-21.
- [13] X L Jiang, K Hu, P Yang, et al. Study on preparation and properties of water swellable rubber modified by interpenetrating polymer networks[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2013, 42(8): 327-333.
- [14] Nazila Dehbari, Jinchao Zhao, Rengui Peng, et al. Neutalisation and compatibilisation effects on novel water-swellaable rubber composites[J]. Journal of Material Science, 2015, 50(15): 5 157-5 164.
- [15] Caiqi Wang, Guo Zhang, Yuping Dong, et al. Study on a water-swellaable rubber compatabilized by amphiphilic block polymer based on poly(tethylene oxide) and poly(butyl acrylate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86(12): 3 120-3 125.
- [16] 任庆海,马养民,辛 华,等. HDPE 改性杜仲医用胶的性能研究[J].化工新型材料,2013,41(11):181-182.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:1000-5811(2016)04-0093-06

丙烯酸酯含量对无 VOC 水性聚氨酯/聚丙烯酸酯材料性能的影响

赖小娟¹, 宋沛艳¹, 王 磊¹, 余丽丽²

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安医学院 药学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用原位乳液聚合法,合成聚氨酯过程中引入了功能性单体烯丙氧基羟丙基磺酸钠(AHPS),制得了稳定的无挥发性有机化合物(VOC)的磺酸基聚氨酯/聚丙烯酸酯(PUAS)复合乳液,采用傅立叶红外光谱(FTIR)和热失重分析(TGA)研究了聚合物的结构和性能,并系统测试了制得的 PUAS 乳液及其涂膜性能. FTIR 结果表明, AHPS 和聚氨酯发生了化学反应, TGA 测试结果表明,随着丙烯酸酯(PA)含量的提高,胶膜的热稳定性提高. 随着 PA 含量从 0 增加到 40%,胶膜的耐水性、力学性能、耐热性、硬度等都会得到改善,但 PA 含量过大时,乳液不稳定. 在 PA 含量为 30%时,PUAS 乳液及其胶膜的性能达到最佳.

关键词:聚氨酯/聚丙烯酸酯; 丙烯酸酯含量; 乳液; 膜; 挥发性有机化合物

中图分类号: TQ323.8

文献标志码: A

Effects of acrylate content on the properties of waterborne polyurethane/polyacrylate materials without VOC

LAI Xiao-juan¹, SONG Pei-yan¹, WANG Lei¹, YU Li-li²

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

Abstract: The waterborne polyurethane/vinyl monomer prepolymer was prepared and allyloxy hydroxyl propanesulfonic salt(AHPS) were introduced to the waterborne polyurethane system and a stable waterborne polyurethane/polyacrylate(PUAS) composite emulsion without any VOC had been obtained by means of emulsion polymerization in situ. The structure and properties of PUAS were characterized by fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) and thermogravimetric analysis(TGA), and the properties of PUAS emulsion and films were tested. FTIR test results showed that AHPS has reacted with polyurethane and polyacrylate. TGA results showed that the thermal stability of PUAS films was improved with the increment of the acrylate content. The water resistance, mechanical properties, the thermal stability and hardness of the films were improved with the acrylate content increased from 0 to 40%. The PUAS emulsion will be stable while the polyacrylate content is excessive. When acrylate content was 30%, the performance of PUAS emulsion and its films achieved the

* 收稿日期:2016-02-04

基金项目:国家自然科学基金项目(81302706); 陕西省工业科技攻关项目(2016GY-241); 西安市科技计划项目(CXY1527)

作者简介:赖小娟(1984—),女,江西吉水人,副教授,博士,研究方向:水性功能材料

best.

Key words: polyurethane/polyacrylate; acrylate content; emulsion; films; VOC

0 引言

水性聚氨酯无毒、无污染,是目前研究涂料、胶黏剂的主要物质之一^[1-5],具有很多优异的性能,主要表现为耐磨性、耐腐蚀性和柔韧性,但是也存在不足之处,例如耐水性差、硬度低等,因此需要通过改性使得水性聚氨酯的性能更加优异^[6-10]. 聚丙烯酸酯的耐水和力学性能好,但是耐磨和耐溶剂性不理想^[11],聚氨酯和丙烯酸酯的有机结合使两者得到优势互补,可以制得兼具两者优点的聚氨酯/聚丙烯酸酯复合乳液(WPUA). WPUA 乳液通常有以下几种制备途径:种子乳液聚合法^[12]、溶液聚合转相法^[13]、原位乳液聚合法、接枝共聚法^[14]、核壳聚合法^[15]、互穿网络共聚法等.

高丙烯酸酯含量的产品可以降低运输成本,提高设备利用率等,因此制备高丙烯酸酯含量的 WPUA 乳液是很有意义的,为了制备耐水性好,硬度高且稳定性好的 WPUA 乳液,为了减少传统工艺对水性聚氨酯带来的不良影响,本文同时引入了功能性单体烯丙氧基羟丙基磺酸钠(AHPS),烯丙氧基羟丙基磺酸钠可以降低乳液的界面能,且 AHPS 含有的 C=C 可参与乙烯基单体的自由基反应,在乳胶粒表面进行化学结合,可以提高乳液的稳定性及胶膜的性能等.

文中采用原位无皂乳液聚合法,使用丙烯酸单体作为聚合体系的溶剂,生产过程和最终产品均避免了丙酮、甲苯、乙酸乙酯等挥发性有机溶剂(vol-atile organic compound, VOC)的使用,制得了无 VOC 的 WPUA 乳液,并对不同丙烯酸酯含量(PA 含量)的乳液及其涂膜性能进行了测试,探讨了 PA 含量对 PUAS 性能的影响规律.

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

聚己内酯二元醇(PCL),工业品,济宁华凯树脂有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,广州市丰久贸易有限公司;2,2-二羟甲基丁酸(DMBA),工业品,广州市金胜吉化工有限公司;烯丙氧基羟丙基磺酸钠(AHPS),工业品,广州航钦贸易有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),化学纯,梯希爱上海化成工业发展有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯酸丁酯(BA),丙烯酸羟乙酯

(HEA),甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),工业级,北京化工厂;三乙胺(TEA),分析纯,过硫酸钾(KPS),吴江市南风精细化工有限公司.

1.2 主要仪器设备

BI-200SM 型动态激光光散射仪,美国 Brookhaven 公司; VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪(FTIR),德国 BRUKER 公司; Q500 型热重仪,美国 TA 公司; XWW-20B 万能试验机,承德市金建检测仪器有限公司.

1.3 PUAS 乳液的制备

将 PCL、DMBA 进行真空脱水,然后加入安装有搅拌装置的干燥的三口烧瓶中,同时反应体系加入 MMA 和 BA,在 60 °C 下搅拌 10 min,然后加入定量的 IPDI 和 DBTDL,升温至 70 °C~90 °C 反应一段时间后,加入封端剂 HEA 反应 1 h,加入中和剂 TEA,然后加入 AHPS 的水溶液进行高速剪切乳化,待预聚体转相完成后,升温至 80 °C,在 1~2 h 滴加完引发剂,然后补加其余量的 MMA、GMA 和 BA,并控制滴加时间,然后在 75 °C~90 °C 的水浴中保温 3 h,即可得到 PUAS 乳液. 合成 PUAS 的反应方程式如图 1 所示.

1.4 胶膜的制备

称取一定质量的乳液,倒在聚四氟乙烯板中,使其干燥并成膜,置于恒温干燥箱中干燥 48 h,随后将乳胶膜取下,置于干燥器中保存待测.

1.5 性能测试及表征

设定测试温度 25 °C,采用动态激光光散射仪测量 PUAS 乳液的平均粒径. 采用傅立叶红外光谱仪(FTIR)对 AHPS 和聚氨酯膜结构进行分析. 乳胶膜热稳定性通过热重仪进行测试,氮气气氛,升温速度为 10 °C/min,升温区间 20 °C~500 °C. 准确称取一定质量的乳胶膜(记录质量为 m_1)浸泡在去离子水中 24 h,取出后快速用滤纸吸干表面,称重(记录质量为 m_2),计算乳胶膜的吸水率 $\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$. 交联度通过测定胶膜的凝胶含量来表示^[16]. 胶膜的力学性能(拉伸强度和断裂伸长率)按 GB/T1040-1992 测试. 涂膜的铅笔硬度、附着力分别按照 GB/T6739-1996、GB/T9286-1998 进行测试.

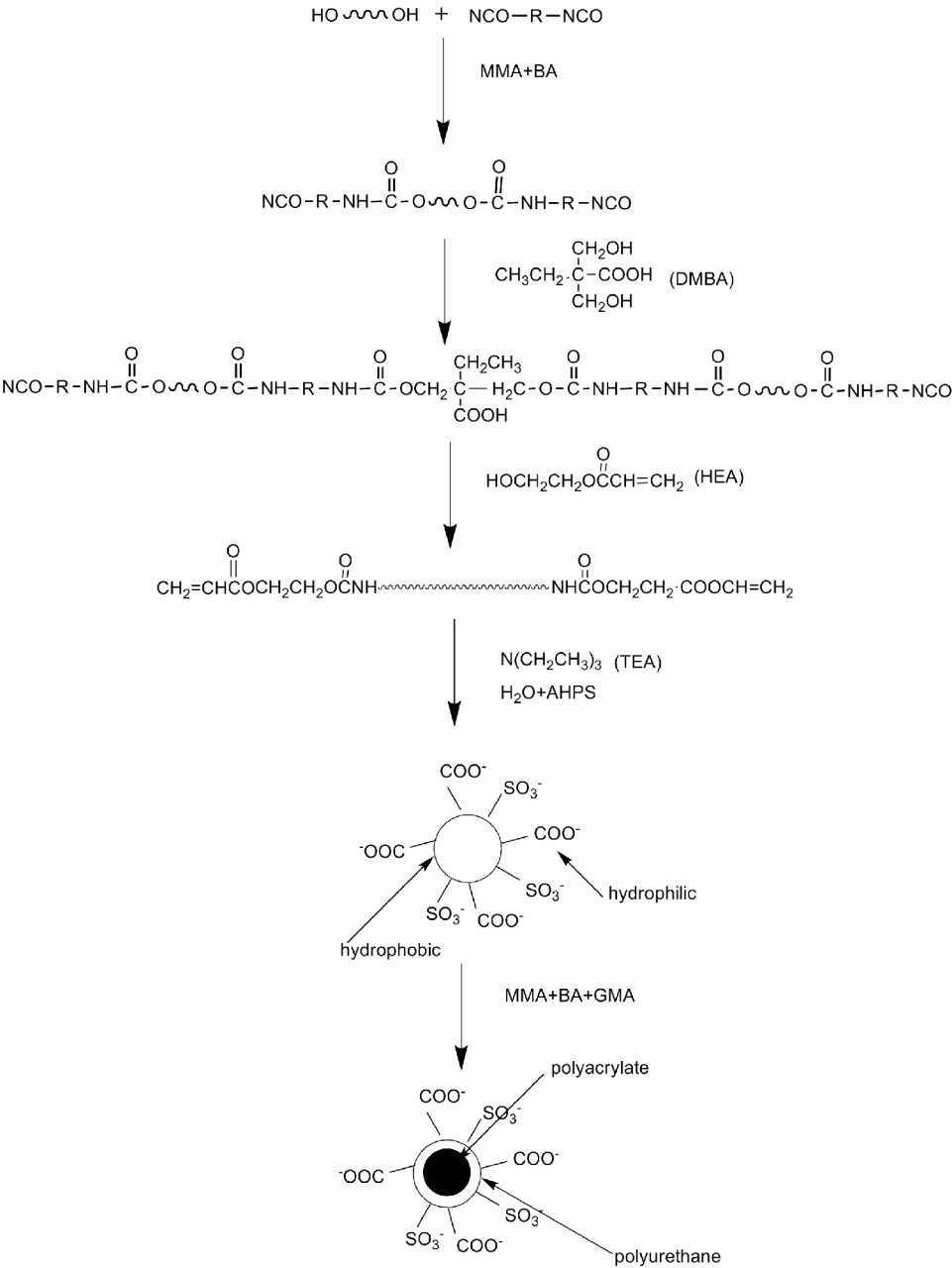


图 1 合成 PUAS 的反应方程式

2 结果与讨论

2.1 聚合物的红外表征

图 2 为聚氨酯 (PU) 和聚氨酯/聚丙烯酸酯 (PUA) 的红外光谱图。对比 PU 和 PUA 两谱图可以看出,在 $3\ 388\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 —NHCOO— 中 N—H 的伸缩振动, $1\ 530\text{ cm}^{-1}$ 处为 —NHCOO— 中的 N—H 的弯曲振动吸收峰,在 $1\ 729\text{ cm}^{-1}$ 附近处出现了 C=O 的伸缩振动吸收峰,以上三个峰是相关峰,即聚氨酯的特征吸收峰。从图 2 还可以看出, —NCO 在 $2\ 270\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰不见了,说明 —NCO 在体系中最终完全消耗了,对比

PUA 和 PU 谱图在 $1\ 090\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰,可以看出 PUA 比 PU 谱图的吸收峰增强且变宽了,这是因为 PU 和丙烯酸酯中都含有 C—O 伸缩振动吸收峰, C—O 吸收峰重叠的结果,上述分析说明丙烯酸酯在水性聚氨酯合成中发生了化学结合。

图 3 中曲线 a、b 分别是 AHPS 和 AHPS 改性的聚氨酯/聚丙烯酸酯 (PUAS) 的红外光谱图。从图 3 可以看出,b 曲线中 $1\ 249\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 AHPS 的 —SO_3 的吸收峰, $1\ 162\text{ cm}^{-1}$ 处出现了脂肪醇的 C—O 的特征吸收峰, $1\ 065\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 C—O—C 的伸缩振动峰,图 3 中通过对比 a 和 b 可以看出,AHPS 红外光谱中的 —OH 和 $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处 C=C 的伸缩振动吸收峰均消失,说明

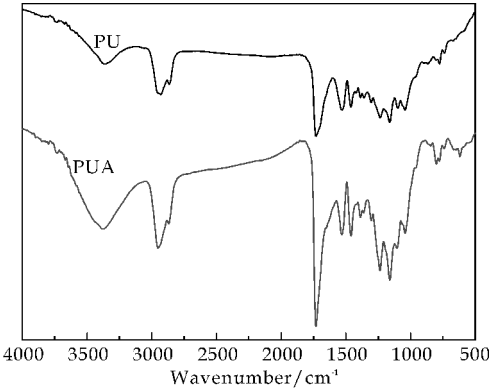
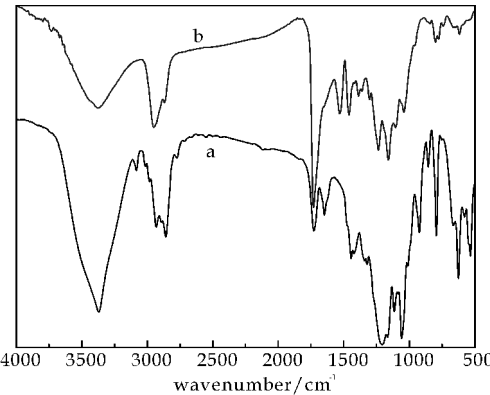


图 2 聚氨酯的红外谱图

AHPS 和聚氨酯发生了化学反应,并以化学键的方式结合到了聚氨酯分子链上.



a:AHPS; b:AHPS 改性的 PUAS

图 3 AHPS 和 AHPS 改性的
聚氨酯的红外谱图

2.2 丙烯酸酯(PA)含量对聚合物的影响

2.2.1 PA 含量对乳液粒径的影响

PA 含量对 PUAS 乳液粒径的影响如图 4 所示.由图 4 可知,随着 PA 含量从 0 增加到 40%,乳液的平均粒径呈现逐渐增大的趋势.这是因为 MMA、BA 滴加到反应体系中后,MMA、BA 会溶胀进入到 PU 乳胶粒中,在 KPS 的引发作用下,MMA、BA 和聚氨酯发生自由基聚合反应,PUAS 分子长大,进而形成了平均粒径更大的乳胶粒,丙烯酸酯是以滴加的方式进入反应体系的,因此随着反应的进行,体系中丙烯酸酯的量则会增加,越来越多的丙烯酸酯就会溶胀到聚氨酯粒子中,当聚氨酯粒子的大小不足以溶胀更多的丙烯酸酯,聚氨酯粒子则会和周围的其他聚氨酯粒子结合生成更大的聚氨酯粒子,以便溶胀更多的丙烯酸酯,结果则导致粒径更大.

2.2.2 PA 含量对胶膜性能的影响

PA 含量对 PUAS 涂膜性能的影响如表 1 所示.由表 1 可以看出,随着 PA 含量的增加,铅笔硬

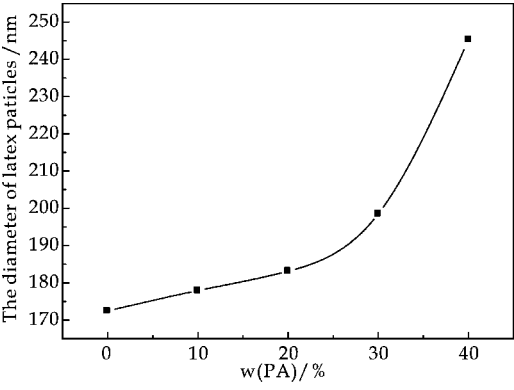


图 4 PA 含量对乳液粒径的影响

度由 HB 增加到 H 再逐渐增加到 2H,膜的硬度主要取决于聚氨酯中的硬链段及丙烯酸酯中的硬单体的种类比例,由于丙烯酸酯具有较好的耐水性和硬度大等特点,因此随着 PA 含量的增加,硬度逐渐增大,再者,丙烯酸酯和聚氨酯在反应过程中,分子间相互缠结与贯穿,这使得 WPUA 乳胶膜的硬度会变大;由于 PA 含量的增加,乳液粒径会逐渐增大,粒径的增大使得乳液外观透明度降低.

表 1 不同 PA 含量的 PUAS 胶膜的性能

PA 含量 /%	0	10	20	30	40
铅笔硬度/H	HB	HB	H	H	2H
附着力/级	1	1	1	0	0
乳液外观	蓝色透明	蓝 光 不透明	蓝 光 不透明	乳 白 不透明	乳 白 不透明
贮存稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	不稳定

2.2.3 PA 含量对胶膜交联度和耐水性的影响

图 5 是不同 PA 含量下 PUAS 胶膜的交联度和耐水性的测试结果,由图 5 可以看出,PA 含量在 0%~30%时,随着 PA 含量的增加,聚合物体系交联度逐渐增加,提高了体系的交联密度.且随着 PA 含量的增加,乳胶膜的吸水率先下降再有所升高,当 PA 含量为 30%,胶膜的吸水率达到最低,为 9.61%,这是因为丙烯酸酯本身为疏水单体,具有耐水性,随着 PA 含量的增加,丙烯酸酯和聚氨酯的含量比例增大,使得耐水性增强,如果丙烯酸酯的含量过大,则会造成乳液的不稳定和涂膜性能变差,这样则会导致耐水性变差.

2.2.4 PA 含量对 PUAS 胶膜的机械性能影响

PUAS 胶膜力学性能与 PA 含量的关系曲线如图 6 所示.由图 6 可知,随着 PA 含量从 0 增大到 40%,胶膜拉伸强度呈现递增趋势,由 3.44 MPa 逐步增大到 13.21 MPa,断裂伸长率则从 576.25%递减到了 203.68%,原因是随着 PA 含量从 0 增大到 40%,使得 PUAS 分子体系的硬段含量增加,且丙烯酸酯可以和体系中的丙烯酸羟乙

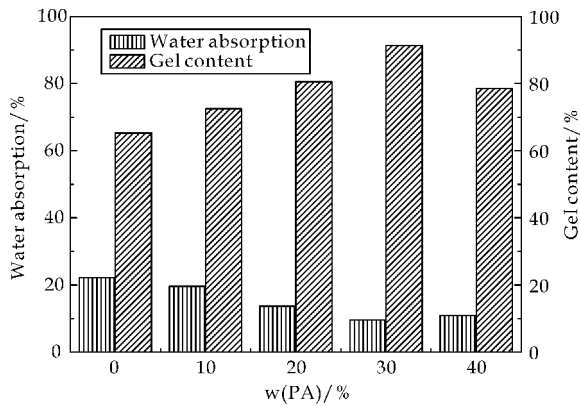


图 5 PA 含量与 PUAS 膜的交联度和耐水性的关系

酯(HEA)进行反应,进而形成三维网络结构,不管是硬段含量的增加还是形成了三维网络结构,都可以提高胶膜的拉伸强度。

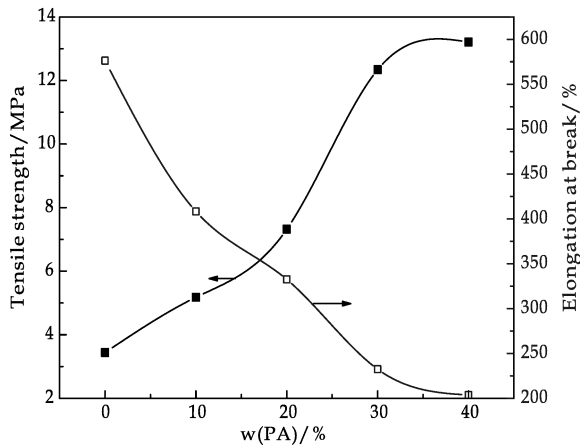
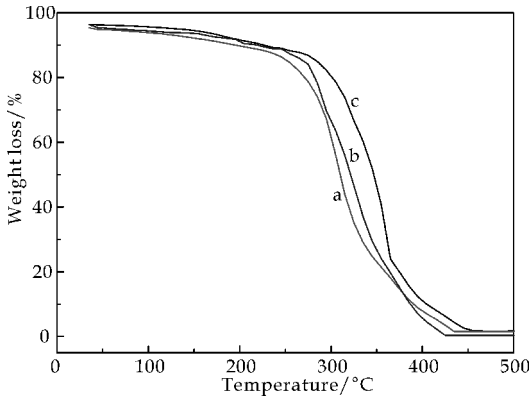


图 6 PUAS 胶膜力学性能与 PA 含量的关系曲线

2.2.5 PA 含量对 PUAS 胶膜的热稳定性影响

PUAS 胶膜的 TGA 曲线如图 7 所示. 图 7 中的 a、b、c 三条曲线分别是 PA 含量为 10%、20%、30% 条件下的 PUAS 胶膜的热失重曲线图,由图 7 可以看出,随着 PA 含量的增加,胶膜的初始分解温度基本相同. 从图 7 中还可以看出,在不同的 PA 含量下,胶膜刚开始受热分解很慢,这是因为刚开始是胶膜中的微量小分子的分解,随着温度的升高,聚氨酯的硬段开始分解,然后是软段的分解. 在 200℃~400℃ 胶膜失重明显. 随着丙烯酸酯含量的增加,失重 50% 时的温度从 309.2℃ 上升至 349.3℃,说明胶膜的分解温度随着 PA 含量的增加提高了. 采用聚丙烯酸酯改性聚氨酯,可以提高聚合物的相对分子质量,从而大幅度提高胶膜的热稳定性. 此外,PA 含量的增加,增加了体系的交联密度,随着 AHPS 的加入,AHPS 既可以和聚氨酯

链反应,又可以和丙烯酸酯发生自由基聚合,因此聚氨酯和丙烯酸酯相容性变好,聚合物间形成了更多的有效的交联点,也可以提高 PUAS 胶膜的热稳定性.



a: PA 含量 10%; b: PA 含量 20%; c: PA 含量 30%

图 7 不同 PA 含量 PUAS 胶膜的 TGA 曲线图

3 结论

本文通过在合成过程中引入功能性亲水原料(AHPS),采用原位无皂乳液聚合法,使用丙烯酸单体作为聚氨酯聚合体系的溶剂,乳化后丙烯酸单体再发生自由基聚合反应,成功制得了无 VOC 的 PUAS 乳液,测试了 PA 含量与无 VOC 聚氨酯/聚丙烯酸酯材料性能的相关性. 结果表明,随着 PA 含量从 0 增加到 40%,胶膜的力学性能、硬度、耐水性、耐热性等都会增加,但在 PA 含量达到 40% 以上时,制得的乳液不稳定,放置一段时间会有沉淀,在 PA 含量为 30% 时,可以得到性能最佳的 PUAS 乳液及其胶膜.

参考文献

[1] Jing Zhao, Tao Zhou, Jihai Zhang, et al. Synthesis of a waterborne polyurethane-fluorinated emulsion and its hydrophobic properties of coating films[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2014, 53(49): 19 257-19 264.

[2] Satyabrata Gogoi, Niranjana Karak. Biobased biodegradable waterborne hyperbranched polyurethane as an ecofriendly sustainable material[J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2014, 2(12): 2 730-2 738.

[3] Samy A. Madbouly, Ying Xia, Michael R. Kessler. Rheological behavior of environmentally friendly gastor oil-based waterborne polyurethane dispersions[J]. Macromolecules, 2013, 46(11): 4 606-4 616.

[4] Aitziber Lopez, Elise Degrandi Contraires, Elisabetta Canetta, et al. Waterborne polyurethane-acrylic hybrid nanoparticles by miniemulsion polymerization: Applications in pressure-sensitive adhesives[J]. Langmuir,

- 2011,27(7):3 878-3 888.
- [5] Yongshang Lu, Richard C. Larock. New hybrid latexes from a soybean oil-based waterborne polyurethane and acrylics via emulsion polymerization[J]. Biomacromolecules,2007,8(10):3 108-3 114.
- [6] Lai Jianzei, Chen Paojan, Yeh Jentaut, et al. A cross self-curing system for an aqueous-based PU hybrid[J]. Journal of Applied Polymer Science,2005,97(2):550-558.
- [7] Wang Tazen, Chen Kannan. Introduction of covalently bonded phosphorus into aqueous-based polyurethane system via postcuring reaction[J]. Journal of Applied Polymer Science,1999,74(10):2 499-2 509.
- [8] Fiori D, Ley D, Quinn R. Effect of particle size distribution on the performance of two-component water-reducible acrylic polyurethane coatings using tertiary polyisocyanate crosslinkers[J]. Journal of Coatings Technology,2000,72(902):63-69.
- [9] Fei Guiqiang, Shen Yiding, Wang Haihua, et al. Effects of polydimethylsiloxane concentration on properties of polyurethane/polydimethylsiloxane hybrid dispersions[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,102(6):5 538-5 544.
- [10] Wang Xiaorong, Shen Yiding, Lai Xiaojuan. Micromorphology and mechanism of polyurethane/polyacrylate membranes modified with epoxide group[J]. Progress in Organic Coatings,2014,77(1):268-276.
- [11] 毛淑才. 聚四氟乙烯/聚丙烯酸酯微观复合改性乳液的制备及性能与应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2005.
- [12] 崔月芝,段洪东,张庆思,等. 交联型聚氨酯/苯丙树脂复合乳液的研究[J]. 化学世界,2001(2):68-71.
- [13] 张庆思,朱晓丽,李俊英,等. 聚氨酯水分散体交联剂的合成及结构表征[J]. 应用化学,2004,21(11):1 123-1 126.
- [14] 马祥梅,王 斌,王武生. 室温交联丙烯酸皮革涂饰剂应用研究[J]. 皮革化工,2005,21(4):18-20.
- [15] 卫晓利,张发兴. 核壳乳液聚合制备聚丙烯酸酯-聚氨酯复合乳液[J]. 聚氨酯工业,2012,27(4):43-46.
- [16] 王晓荣,李小瑞,赖小娟,等. 环氧改性水性聚氨酯/聚丙烯酸酯的制备与性能[J]. 涂料工业,2015,45(2):41-45.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 87 页)

(2)FTIR 证实产物具有预期结构. PVSQ 具有较好的耐热稳定性和不定型结构.

参考文献

- [1] 汪林峰,马文石,张东桥,等. 聚有机倍半硅氧烷微球的进展[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(11):159-163.
- [2] 卢婷利,梁国正. 含倍半硅氧烷的杂化聚合物[J]. 高分子通报,2004,17(1):15-20.
- [3] 陈 辉,周树学,游 波. 取代基对聚倍半硅氧烷结构和表面特性的影响[J]. 材料科学与工程学报,2006,24(1):49-52.
- [4] Subramani Sankataiah, Jung Min Lee, Jung Hyun Kim. Preparation and characterization of surface-functionalized polysilsesquioxane hard spheres in aqueous medium[J]. Macromolecules,2008,41(16):6 195-6 204.
- [5] 王江波,梁 镭,房江华,等. 聚乙烯基硅氧烷功能微球的制备研究[J]. 化工新型材料,2010,38(3):93-95.
- [6] 马文石,张冬桥,段 宇,等. 单分散聚硅氧烷微球的制备表征及作为光散射剂的应用[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(8):129-132.
- [7] 陈连喜,李 洁,李 曦,等. 高度单分散聚乙烯基倍半硅氧烷球形纳米粒子的制备及性能[J]. 高等学校化学学报,2013,34(6):1 460-1 465.
- [8] Jianbo Yin, Tiansong Deng, Gengmin Zhang. Preparation and size control of highly monodisperse vinyl functionalized silica spheres[J]. Applied Surface Science,2012,258(6):1 910-1 914.
- [9] Yong Baek Kim, Young A. Kim, Kyung sup Yoon. Preparation of functionalized polysilsesquioxane and polysilsesquioxane-metal nanoparticle composite spheres [J]. Macromolecular Rapid Communications,2006,27(15):1 247-1 253.
- [10] 马凤国,刘 涛. 苯基聚倍半硅氧烷的制备及性能研究[J]. 合成材料老化与应用,2015,44(2):78-82.
- [11] Marie Christine Brochier Salon, Pierre Alain Bayle, Makki Abdelmouleh, et al. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,2008,312(2-3):83-91.
- [12] Wenshi Ma, Dongqiao Zhang, Yu Duan, et al. Highly monodisperse polysilsesquioxane spheres: Synthesis and application in cotton fabrics[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2013,392:194-200.
- [13] Wei Xu, Lifeng Hao, Qiufeng An, et al. Synthesis of fluorinated polyacrylate/polysilsesquioxane composite soap-free emulsion with partial trilayer core-shell structure and its hydrophobicity[J]. Journal of Polymer Research,2015,22(2):1-8.
- [14] Jinwei Wang, Liping Wang. The lower surface free energy achievements from ladder polysilsesquioxanes with fluorinated side chains[J]. Journal of Fluorine Chemistry,2006,127(2):287-290.
- [15] Fuping Dong, Wanping Guo, Sang Wook Chu, et al. Novel fluorinated polysilsesquioxane hollow spheres: Synthesis and application in drug release[J]. Chemical Communications,2010,46(40):7 498-7 500.

【责任编辑:晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)04-0099-05

端氟烷基超支化聚合物无皂乳液的制备及应用

许 伟^{1,3}, 王 莎², 王学川¹, 杨淑琴³, 刘向国³

(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; 3. 淄博大桓九宝恩皮革集团有限公司, 山东 淄博 256400)

摘 要:以异氰尔酮二异氰酸酯(IPDI)和聚乙二醇 800(PEG800)、二羟甲基丙酸(DMPA)为单体,通过逐步聚合反应合成了一-NCO 封端的聚氨酯预聚体(PU);再利用全氟己基乙醇与 PU 反应合成了两端分别为氟烷基和-NCO 的含氟聚氨酯预聚体(FPU);再通过接枝反应使 FPU 与端羟基超支化聚合物(HPAE)共聚制得一种新型端氟烷基超支化聚合物(FHBPU),最后经中和、加水分散即制得 FHBPU 无皂乳液并用于山羊蓝湿革的防水处理. 用红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)、透射电镜(TEM)、纳米粒度仪及静态接触角测量仪分别对产物结构、乳胶粒形貌、粒径大小与分布及坯革表面水静态接触角(WCA)进行表征. 结果表明,合成产物具有预期结构. 乳胶粒呈不规则球状,平均粒径为 238.8 nm,多分散系数 PDI=0.261,粒径分布较宽. 蓝湿革经其质量 1.6% 的 FHBPU 有效物处理后,粒面 WCA 可达 142.9°,具有良好的疏水性.

关键词:超支化聚合物; 皮革防水; 聚氨酯; 无皂乳液

中图分类号:TS529.1

文献标志码:A

Preparation of fluoroalkyl-terminated hyperbranched polymer soap-free latex and its application

XU Wei^{1,3}, WANG Sha², WANG Xue-chuan¹, YANG Shu-qin³, LIU Xiang-guo³

(1. College of Light Industry Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Zibo Dahuanjiu Polygrace Tannery Group Co., Ltd., Zibo 256400, China)

Abstract: Polyurethane prepolymer (PU) with NCO terminal groups was first prepared by the stepwise polymerization of isophorone diisocyanate (IPDI), polyethylene glycol (PEG800) and dimethylolpropionic acid (DMPA). Then, fluorine-containing polyurethane prepolymer (FPU) with fluoroalkyl and NCO terminal groups was synthesized by reaction of perfluorohexyl ethyl alcohol and PU. Next, novel fluoroalkyl terminated hyperbranched polyurethane (FHBPU) was fabricated via the grafting reaction of FPU and hydroxy terminated hyperbranched polymer (HPAE). Finally, FHBPU soap-free emulsion was obtained by neutralization, adding water, and high-speed stirring operations and applied in the wet-blue goat

* 收稿日期:2016-04-10

基金项目:陕西省教育厅专项自然科学计划项目(15JK1103); 中国博士后科学基金特别资助项目(2015T80764); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-03)

作者简介:许 伟(1976—),男,河南南阳人,副教授,博士,研究方向:功能性有机氟硅材料的合成及应用

waterproofing treatment. Infrared spectrum (IR), proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR), Transmission Electron Microscope (TEM), nano particle size, ζ potential analyzer and static contact angle analyzer were utilized to characterize structure of the resultants, particle morphology and average size, ζ potential as well as hydrophobicity such as water contact angle on grain side of the treated crust leather. Results showed that final product had due structure. FHBPU latex particles presented irregular sphere with a polydispersity index of 0.261 and an average diameter of 238.8 nm. The treated crust leather by 1.6% FHBPU active ingredients based on the weight of wet-blue goat had favorable hydrophobicity and water contact angle on its grain side attained 142.9° .

Key words: hyperbranched polymer; leather waterproofing; polyurethane; soap-free latex

0 引言

含氟聚合物具有优异的耐热和耐化学稳定性、拒水拒油性 and 低表面能,常作为疏水物用于制备抗污涂层,而作为皮革防水材料,也有着较为广阔的应用前景。然而,含氟单体价格昂贵,使得含氟聚合物的应用成本居高不下。鉴此,如何较大程度地减小含氟单体的用量而又不影响含氟聚合物的应用性能一直是一个极具挑战性的课题。

超支化聚合物具有多端基、低熔点、流变性好、溶解性能优良、反应活性高等特点,因而人们对它的研究倍受关注^[1-3]。通过改性将氟烷基引入超支化聚合物分子中,可制备端氟烷基超支化聚合物。由于处于分子末端的含氟基团更易于向表面迁移,在疏水疏油效果上也更加有效,进而有望解决含氟聚合物的高成本问题。迄今为止,含氟超支化聚合物的制备方法主要包括三种:第一,由端羟基超支化聚合物表面改性制得端卤素基或端巯基超支化聚合物,然后利用原子转移自由基聚合(ATRP)或加成法制备含氟超支化聚合物^[1,2,4];第二,利用含氟烷基的异氰酸酯或酸酐等化合物直接对端羟基超支化聚合物进行改性即可简便制得含氟超支化聚合物^[5-7];第三,利用特殊含氟单体间的反应来制备含氟超支化聚合物^[8-10]。但上述方法存在制备条件苛刻、不易工业化以及使用有机溶剂等缺陷,使其应用受到一定程度的限制。

基于此,本文先用三羟甲基丙烷为中心核分子,N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯为单体,催化剂作用下准一步法合成端羟基超支化聚合物(HPAE);然后利用异佛尔酮二异氰酸酯与聚乙二醇、二羟甲基丙酸间的反应制得异氰酸酯基封端的聚氨酯预聚体(PU);PU再与全氟己基乙醇反应制得含氟烷基的聚氨酯预聚体(FPU);最后FPU再与HPAE反应后经中和、加水高速搅拌分散即

制得分子中携有活泼羧基的端氟烷基超支化聚合物(FHBPU)无皂乳液。对乳液主组分结构、乳胶粒形貌及粒径分布进行表征。然后将FHBPU用于山羊蓝湿革的防水处理,并研究了山羊蓝湿革的防水性能。

1 实验部分

1.1 实验原材料及仪器设备

(1)主要原料及试剂:端羟基超支化聚合物(HPAE),实验室自制;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚乙二醇800(PEG800)、二羟甲基丙酸(DMPA),AR,济宁佰一化工有限公司;全氟己基乙醇(S104),工业品,哈尔滨雪佳氟硅化学有限公司;丙酮、二甲基甲酰胺(DMF)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、三乙胺,均为AR,天津市福晨化学试剂厂;山羊蓝湿皮,实验室自制。

(2)主要设备:GSD-350 四联不锈钢比色控温试验转鼓(锡山市东北塘矿皮革机械厂);JC 2000C 型接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司);VECTOR-22 型红外光谱仪(德国 Bruker 公司);INOVA-400 型核磁共振仪(Varian 公司);H-800 型透射电镜(Hitachi 公司);Nano-ZS 型纳米粒度仪(Malvern 公司)。

1.2 合成方法

1.2.1 端羟基超支化聚合物(HPAE)的合成

HPAE 为实验室自制,具体合成方法参考文献[11],其结构如图1所示。

1.2.2 端氟烷基超支化聚合物(FHBPU)无皂乳液的合成

在通有氮气的四口烧瓶中加入一定量的PEG800和DMPA,用适量丙酮充分溶解后,再缓慢滴加计量的IPDI,加几滴催化剂DBTDL,于 50°C 下搅拌反应4h;再向体系内滴加计量的S104,

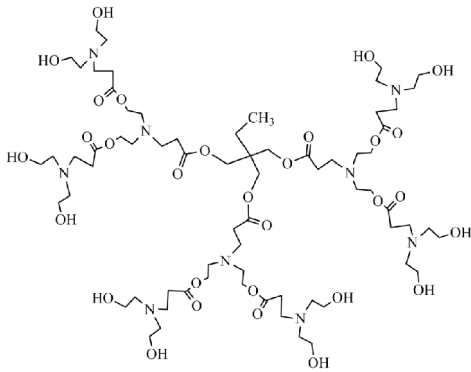


图 1 HPAE 的结构

同时补加两滴 DBTDL 继续反应 3 h;然后,向体系内加入丙酮溶解的计量的 HPAE,于 50 ℃下反应 3 h,得到浅黄色粘稠液体.减压蒸馏去除溶剂丙酮后,用 Na₂CO₃ 溶液中中和体系 pH 约为 7,最后加入适量蒸馏水高速搅拌即制得固含量约为 20%的端氟烷基超支化聚合物(FHBPU)无皂乳液.其整个反应如图 2 所示.

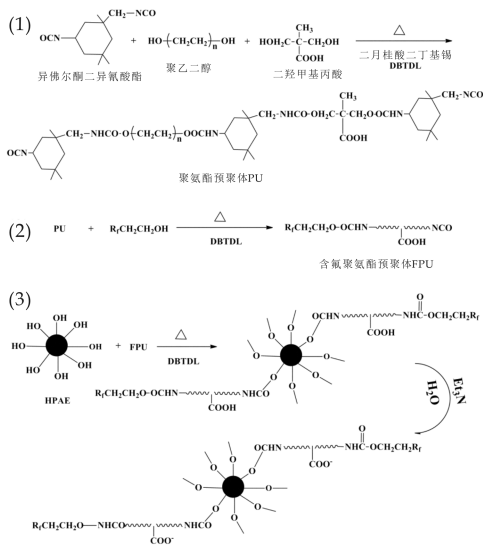


图 2 FHBPU 的合成路线

1.3 端氟烷基超支化聚合物(FHBPU)无皂乳液防水处理工艺

山羊蓝湿皮经挤水、削匀至 1.0~1.1 mm,沿背脊线对称取 20 cm×15 cm 的皮样,称重并增重 50%作为后续材料称量的基础.参考文献[12]进行复鞣、染色、加脂,换浴,最后用如下工艺进行防水处理.

- 水,100%,30℃;
- FHBPU,有效物用量 0.4%~2%,120 min;
- 甲酸,2.5%,40 min (1:10 稀释,分 2 次加,然后再水洗 3 遍,每次 10min);
- 换浴加 45 ℃热水 200%,40℃;
- 铬粉 3%,90 min;

- 排水,水洗 3 遍每次 10 min;
- 出鼓,干燥,做防水测试.

1.4 结构表征与性能测试

红外光谱(IR)用 KBr 涂膜法进行测定.将 FHBPU 用氘代氯仿(DCCl₃)溶解制成透明稀溶液,用核磁共振仪进行测定,内标为四甲基硅烷(TMS).

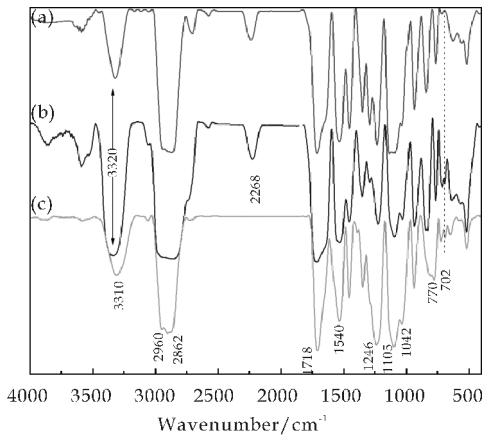
取稀释后的 FHBPU 乳液,用透射电子显微镜观测、拍照,乳液的粒径为 20 个乳胶粒直径的算术平均值.取蒸馏水稀释后的乳液,以 6 500 r/min 的速度搅拌均匀后,测定乳粒粒径、分布及 ζ 电位.

经 FHBPU 乳液处理后坯革的疏水性以水在坯革粒面的静态接触角表示,水滴体积为 5 μL,其值为 5 次测量的平均值.

2 结果与讨论

2.1 中间体及产物的结构表征

中间体 PU、FPU 及产物 FHBPU 的结构分别用 IR 和 ¹H NMR 表征,结果如图 3 和图 4 所示.



a:PU; b:FPU; c:FHBPU

图 3 PU、FPU、FHBPU 的红外谱图

图 3 分别为中间体 PU、FPU 和产物 FHBPU 的红外光谱图.其中,三者在 2 960、2 862、1 460 cm⁻¹处的吸收峰应来自于甲基、亚甲基;1 718 cm⁻¹处为 C=O 的伸缩振动吸收峰;1 246、1 042 cm⁻¹处为 C—O 的不对称和对称伸缩振动吸收峰;3 320 或 3 310、1 540 cm⁻¹处分别为—NH—COO—中 N—H 的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰;770 cm⁻¹处的吸收峰是酰胺 V 带吸收峰^[13];在 PU 和 FPU 中,2 268 cm⁻¹处的特征吸收峰应归于—NCO 基团,而在 FHBPU 中此处的吸收峰消失,表明 FPU 中的—NCO 基团已与 HPAE 中的—OH 完全反应.而与 PU 相比,在 FPU 和 FH-

BPU 中 702 cm^{-1} 处新增吸收峰应为 C—F 的弯曲振动吸收峰^[14], 这表明通过反应, 含氟烷基已顺利引入到 FPU 和 FHBPU 分子中。

FHBPU 的 ^1H NMR 谱图如图 4 所示。由图 4 可知, 位移值 $\delta=0.99, 1.22, 2.50, 3.60$ 和 4.20 的峰位来自端羟基超支化聚合物中心核部分的 $a\text{H}$, $c\text{H}$, $f\text{H}$, $h\text{H}$ 和 $j\text{H}$; $\delta=1.11, 1.71$ 和 2.91 的峰位分别来自聚氨酯链节中的 IPDI 中的 $b\text{H}$, $d\text{H}$ 和 $g\text{H}$; $\delta=4.31$ 的峰位来自 PEG 链节中的 $k\text{H}$; $\delta=2.16$ 和 4.20 的峰位来自 S104 部分中的 $e\text{H}$ 和 $j\text{H}$ 。

综上所述, FHBPU 具有预期的结构。

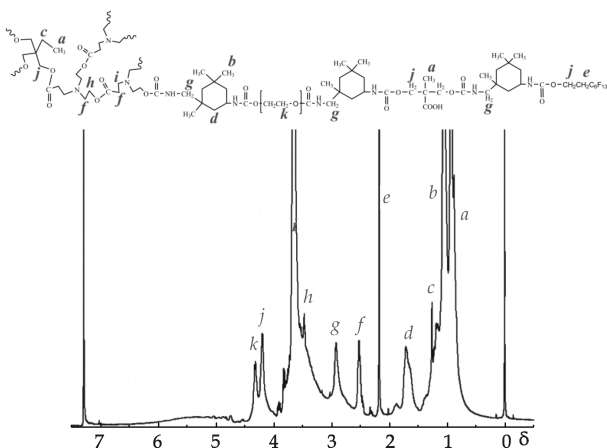


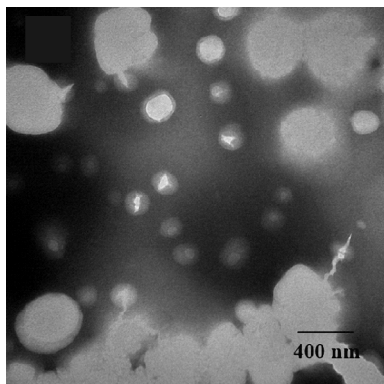
图 4 FHBPU 的 ^1H NMR 谱图

2.2 端氟烷基超支化聚合物(FHBPU)乳胶粒形貌及粒径分布

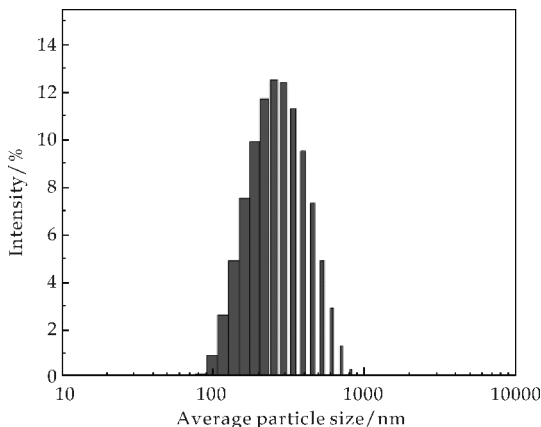
乳液乳胶粒的形貌、粒径大小及其分布以及带电情况将会影响乳液性能及其应用, 因而对 FHBPU 无皂乳液胶粒形貌、粒径大小及带电情况进行研究, 其结果如图 5(a) TEM 图、5(b) 粒径分布图所示。

由图 5(a) 可知, FHBPU 乳胶粒呈不规则球形, 体系存在粒径约为几十和几百纳米的乳胶粒, 估算平均粒径为 200 nm 左右, 而且较大粒径的乳胶粒间有黏连现象。从粒径分布图 5(b) 可知, 乳胶粒的粒径在 $80\sim 850\text{ nm}$ 之间, 平均粒径为 238.8 nm , 多分散系数 $\text{PDI}=0.261$, 说明粒径分布较宽, 这也与 TEM 结果基本相一致。因而在制革湿加工过程中, 小颗粒可快速渗透并与皮纤维活性基发生作用, 进而有利于较大颗粒的渗透和作用。经测定乳液 ζ 电位为 -48.60 mV 和 -4.82 mV , 呈双峰分布并带负电荷。这样一方面由于静电排斥作用, 有利于乳液的室温贮存稳定性和抗剪切稳定性; 另一方面, 又不会在加入转鼓初期即与阴电荷的坯革表面发生结合, 结果在转鼓的机械作用下, 利于乳

胶粒向皮内渗透。



(a) TEM 图



(b) 粒径分布图

图 5 FHBPU 乳胶粒的 TEM 图和粒径分布图

2.3 端氟烷基超支化聚合物(FHBPU)乳液处理皮革的疏水性

按设计工艺, 以不同用量的 FHBPU 有效物处理坯革, 以坯革粒面的水静态接触角(WCA)大小说明坯革的疏水性, 其结果如图 6 所示。由图 6 可知, 未用 FHBPU 处理的坯革, 粒面 WCA 为 92.5° , 呈弱疏水性, 可能为溶液加工过程中使用了疏水性复鞣填充剂或加脂剂产生的结果。相比而言, 经 $0.4\%\sim 2.0\%$ 的 FHBPU 有效物处理后, 坯革粒面的 WCA 明显增大。用 0.4% FHBPU 有效物处理后, WCA 增至 123.6° , 且随 FHBPU 用量增加, WCA 也逐渐升高。当 FHBPU 有效物用量大于 1.60% 时, WCA 基本不再变化, 可达 142.9° 。这一方面说明了随 FHBPU 有效物用量的增加, 其在皮纤维内及皮表面的分布逐渐趋于饱和; 另一方面说明 FHBPU 末端含有低表面能的全氟已基, 可使处理后的坯革具有极低表面能, 再加上坯革粒面凹凸不平、粗糙的天然粒纹结构, 使得其表面 WCA 可达 142.9° , 表明处理后的坯革表面具有良好的疏水性。

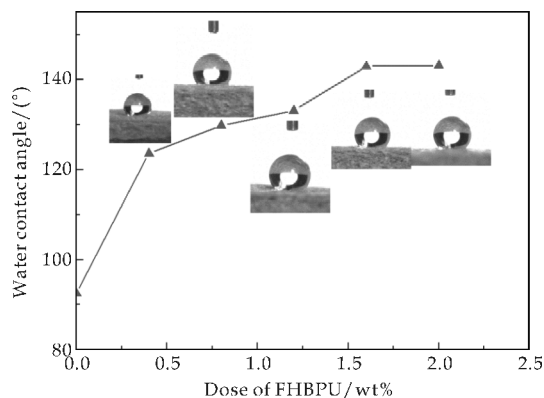


图 6 不同 FHBPU 用量处理后坯革的疏水性

3 结论

(1)用 IPDI、PEG800 和 DMPA 间的逐步聚合反应合成了一-NCO 封端的 PU;再利用 S104 与 PU 反应合成了两端分别为氟烷基和一-NCO 的 FPU;再通过接枝反应使 FPU 与 HPAE 共聚制得 FHBPU,经中和、加水分散即制得 FHBPU 无皂乳液。IR、 ^1H NMR 等确定产物具有预期结构。

(2)乳胶粒子呈不规则球状,粒径多分散系数 $\text{PDI}=0.261$,分布较宽,平均粒径为 238.8 nm 。

(3)经山羊蓝湿革质量 1.6% 的 FHBPU 有效物处理后,粒面 WCA 可达 142.9° ,具有良好的疏水性。

参考文献

[1] Zhang Yue, Yan Yucai, Wang Yan, et al. The synthesis and solution properties of hyperbranched polyglycerols modified with hexafluorobutyl acrylate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2013, 436: 563-569.

[2] Zhang Fei, Deng Hongtao, Zhao Xinjun, et al. Fluorinated hyperbranched polyurethane electrospun nanofibrous membrane: Fluorine-enriching surface and superhydrophobic state with high adhesion to water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 421: 49-55.

[3] Haraguchi Masayuki, Hirai Tomoyasu, Ozawa Masaaki, et al. Hydrophobic acrylic hard coating by surface segregation of hyper-branched polymers[J]. Applied Surface Science, 2013, 266: 235-238.

[4] Miao Hui, Bao Fenfen, Cheng Liangliang, et al. Fluorinated modification of hyperbranched polyesters used for improving the surface property of UV curing coatings[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2010, 131: 1 356-1 361.

[5] Miao Hui, Cheng Liangliang, Shi Wenfang. Fluorinated hyperbranched polyester acrylate used as an additive for UV curing coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65: 71-76.

[6] Gregorowicz Jacek, Wawrzyńska Edyta P, Parzuchowski Pawet G, et al. Synthesis, characterization, and solubility in supercritical carbon dioxide of hyperbranched copolymers[J]. Macromolecules, 2013, 46: 7 180-7 195.

[7] Tang Weiyi, Huang Yangen, Meng Weidong, et al. Synthesis of fluorinated hyperbranched polymers capable as highly hydrophobic and oleophobic coating materials[J]. European Polymer Journal, 2010, 46: 506-518.

[8] Quast Matthew J, Mueller Anja. Hyperbranched polyfluorinated benzyl ether polymers: Mechanism, kinetics, and optimization[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(7): 985-994.

[9] Gasilova Ekaterina R, Saprykina Natalia N, Zamyshlyayeva Olga G, et al. Hyperbranched perfluorinated poly(phenylene germanes) obtained by polycondensation of A_2B_2 and AB_3 monomers[J]. J. Phys. Org. Chem., 2010, 23: 1 099-1 107.

[10] Gao Hong, Yan Changqing, Guan Shaowei, et al. Hyperbranched fluorinated polyimides with tunable refractive indices for optical waveguide applications[J]. Polymer, 2010, 51: 694-701.

[11] Wang Xuechuan, Yuan Xuzheng, Qiang Taotao, et al. Hyperbranched polymer polyols: Their application, modification and use in leather industry[J]. J. Soc. Leather Technol. Chem., 2009, 93(2): 61-66.

[12] 单志华. 制革工艺学(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 337-342.

[13] Wang Xuechuan, Fu Yuqiao, Guo Peiying, et al. Synthesis, characterization, and properties of PCDL aliphatic hyperbranched polyurethane coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(4): 2 671-2 679.

[14] 郝丽芬, 安秋凤, 丁宇, 等. 羧基化聚甲基三氯丙基硅氧烷的合成及应用[J]. 皮革科学与工程, 2013, 23(1): 48-51.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0104-06

模拟产能试井及其在气井产能评价中的应用

张凤远¹, 廖新维¹, 叶 恒², 赵晓亮¹,
陈志明¹, 窦祥骥¹, 冯晓旭¹

(1. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249; 2. 中国石油天然气股份有限公司 北京油气调控中心, 北京 100007)

摘 要:产能试井是确定气井产能最常用的方法,但现场诸多因素可能会引起测试资料不规范,从而导致解释结果不准确,甚至无法解释.为解决这一问题,提出了模拟产能试井方法.介绍了该方法的原理和步骤,分析了模拟所需要的资料及其来源,提出了储层及井筒参数的 3 种获取途径,即不稳定试井、生产动态分析、邻井解释数据或油田经验数据.并对该方法在气井产能评价中的应用进行了延伸和推广,提出可在以下两类井中用来评价产能:一是,做了产能测试但资料不规范的井;二是,无法进行产能测试的井.还详细分析了 3 种产能测试资料不规范的情况,即井底压力不稳定、产量不稳定以及其它原因引起的不规范.通过计算实例证实了该方法具有较高的准确性和实用性.

关键词:产能试井; 模拟产能试井; 资料不规范; 应用
中图分类号:TE353 **文献标志码:**A

Deliverability test simulation and its application in evaluating gas wells' deliverability

ZHANG Feng-yuan¹, LIAO Xin-wei¹, YE Heng², ZHAO Xiao-liang¹,
CHEN Zhi-ming¹, DOU Xiang-ji¹, FENG Xiao-xu¹

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 2. Beijing Oil & Gas Transportation Center, China National Petroleum Corporation, Beijing 100007, China)

Abstract: Deliverability test is an effective method to evaluate gas wells' deliverability. However many factors may lead to abnormal test data, which will be interpreted inaccurately or even not able to be interpreted. To solve this problem, deliverability test simulation method is proposed. In this paper, principle and procedure of this method are presented; data needed for simulation and its source are analyzed; three ways to acquire reservoir and wellbore parameters are proposed which include transient well test, production analysis, adjacent well data or empirical data; application in evaluating gas wells' deliverability is extended. What's more, it is presented that this method can be applied in two kinds of wells: wells that have implemen-

* 收稿日期:2016-04-11
基金项目:国家重大科技专项项目(2011ZX05009)
作者简介:张凤远(1993—),男,吉林松原人,在读硕士研究生,研究方向:油气田开发工程

ted deliverability test but with abnormal test data and wells that are not able to implement deliverability test. Three types of abnormal data cases are analyzed in detail, which contain bottom hole pressure unstable, production unstable and abnormal cases caused by other reasons. Finally, the high accuracy and practicability of this method are validated by a calculation example.

Key words: deliverability test; deliverability test simulation; abnormal data; application

0 引言

产能试井(又称稳定试井、系统试井)是获取气井产能最主要的方法.传统的产能试井方法有4种,即常规回压试井、等时试井、修正等时试井和一点法试井^[1].这4种产能试井方法只有在试井测试资料规范、可靠时,才能得到准确的解释结果.然而,现场由于人为因素、设备因素、地层因素等带来的影响,产能测试资料有时并不规范,传统方法解释结果并不准确,有的甚至无法解释,因此,需要新的产能评价方法.

2000年,李允等^[2]总结了6种产能试井资料异常的情况和8种出现异常的原因,从理论角度提出了8种利用异常资料求气井产能的方法,但应用起来较为复杂,且有些情况无法定量分析;夏显佰等^[3]、王坤等^[4]、张宏友等^[5]应用李允提出的校正方法,解决了现场由于井筒积液、井底附近存在污染等原因引起的资料异常问题,但针对的只是二项式产能曲线斜率为负值这一种异常情况,对其它资料异常情况则没有介绍;2008年,Kisko^[6]指出低压气藏的湍流效应将使产能测试结果偏差较大,对此提出了考虑湍流效应的修正回压试井方法;2010年,Shi J等^[7]针对凝析气井二项式产能方程系数随储层参数的变化而发生变化的特点,提出了建立多个独立二项式方程的产能评价方法;2011年,石军太等^[8]提出通过建立简易数值模型来校正异常产能曲线,求取气井产能,但只提出用不稳定试井的方法获取模型参数,未提到建立解析模型来进行模拟;2012年,Feng Y等^[9]沿用石军太的思路,提出了利用数值模型求解考虑非达西效应多段压裂水平井产能的简便方法,在数值模型的建立方面提出了用动态分析方法获取模型参数;2014年,邹宁等^[10]提出了模拟产能试井方法,但只针对缝洞型油气藏短时间测试得不到稳定井底压力的情况进行了研究,未体现该方法潜在的应用价值.

本文在前人的基础上,全面系统地研究了模拟

产能试井的原理、步骤,分析了模拟所需要的资料及其来源,提出了储层及井筒参数的3种获取途径,对该方法的应用范围进行了推广和延伸,提出了在两类气井产能评价中的应用,解决了传统方法无法处理不规范测试资料或解释结果不准确的问题.

1 模拟产能试井的原理及步骤

模拟产能试井方法的原理源于产能试井.气井的二项式产能方程可以表述为两种形式,分别是拟压力形式和压力平方形式:

$$\psi_R - \psi_{wf} = Aq_g + Bq_g^2 \quad (1)$$

$$P_R^2 - P_{wf}^2 = A'q_g + B'q_g^2 \quad (2)$$

式(1)~(2)中: ψ_R 和 ψ_{wf} 为拟压力,定义为 ψ_R

$= 2 \int_{p_0}^{p_R} \frac{p}{\mu z} dp$, $\psi_{wf} = 2 \int_{p_0}^{p_{wf}} \frac{p}{\mu z} dp$; P_R 为地层压力,MPa;
 P_{wf} 为井底流压,MPa; P 为压力,MPa; q_g 为日产气量, m^3/d ; A 和 A' 为层流系数; B 和 B' 为湍流系数; z 为气体偏差系数; μ 为气体粘度, $mPa \cdot s$.

式(1)和式(2)是经过严格的理论推导而得到^[1].为了进行直线回归,以式(1)为例,将两端同除以产量,可以得到式(3):

$$\frac{\psi_R - \psi_{wf}}{q_g} = A + Bq_g \quad (3)$$

在直角坐标系上绘制 $\frac{\psi_R - \psi_{wf}}{q_g}$ 与 q_g 的关系曲线,可以得到一条斜率为 B 、截距为 A 的直线,这就是二项式产能曲线,如图1所示.

在通常情况下,利用传统产能试井方法,例如回压试井、等时试井,均可以得到图1所示的二项式产能曲线,从而确定产能方程和无阻流量.但有时现场诸多因素可能会导致产能测试资料不规范,例如,无法回归出图1所示的直线、直线斜率或截距出现负值、无阻流量与实际不符等,这时用传统产能试井方法将无法解释这些数据.

若能通过某种方法得到测试储层和井筒的参

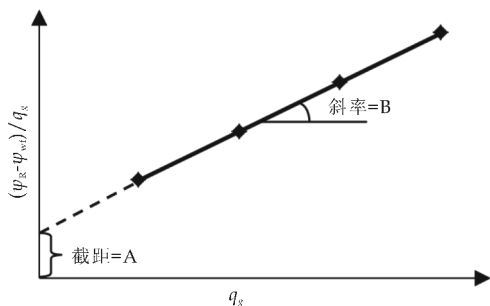


图 1 气井拟压力二项式产能曲线

数,用这些参数建立一个虚拟的储层和井筒模型(解析模型或数值模型),来模拟产能试井过程中井底压力随时间的变化规律,得到理想情况下的二项式产能曲线,同样也能评价该井的产能,这就是模拟产能试井方法的原理。

通过软件的试井设计功能可以实现模拟,具体步骤如下:

(1)输入模拟所需要的参数和数据,建立储层和井筒的模型。对于简单的情况,可以建立解析模型;但对于复杂、多变的非均质储层或者井筒多相流情况,可以建立数值模型,对流动单元进行精确的数值模拟。

(2)设计合理的测试产量和时间序列。模拟通过计算机完成,设计时不需要考虑测试时间过长带来的问题,对于低渗、致密储层也可以选用回压试井、等时试井进行模拟。各段时间序列的选取对二项式系数有较大影响,在设计过程中可以用蔡振华等^[11]提出的方法来确定时间序列。

(3)模拟产能试井过程,得到模拟的井底流压和产量随时间变化历史。若设计的产量和时间序列与实际测试的施工记录相同,可以将模拟的井底流压和实测的井底流压进行对比,从而分析实际测试数据不规范的原因。

(4)利用模拟得到的数据绘制出二项式产能曲线,得到气井的二项式产能方程和无阻流量。

2 模拟所需的资料及其来源

由于计算机模拟是个理想化过程,不考虑仪器设备、人为操作等因素带来的影响,因此,模拟结果是否可靠将取决于建立的储层及井筒模型是否准确。建立模型需要准备以下资料:地层流体的高压物性资料,包括气体的相对密度、各组分含量、压缩系数等;井的基本参数资料,包括井径、孔隙度、测试层厚度等;储层及井筒参数资料,包括地质模型参数、原始地层压力、地层渗透率、边界数据、井筒

存储系数和表皮系数等。其中,高压物性资料通过取样分析可以得到,井的基本参数通过测井也比较容易准确获得。因此,问题转化为如何准确获取储层及井筒参数资料,通常采取以下 3 种方法:

(1)不稳定试井。根据渗流力学,当一口井改变工作制度生产或关井压力恢复时,在井筒周围的地层会形成不稳定流动,从井底压力随时间的变化中能够反映出地层及井筒的一些性质参数,这就是不稳定试井的原理^[12]。常用的不稳定试井方法是压力恢复试井,此外,还有许多学者提出了不关井试井^[13,14]。由于关井能够严格地确保井的产量为零,得到的参数也较为准确,因此,压力恢复试井是确定储层及井筒参数的首选方法。但不稳定试井解释是求解“反问题”的过程,不可避免地存在多解性问题,不利于储层及井筒参数的准确获得。在实际操作中,可以采用 Horne^[15]提出的降低多解性方法和叶恒等^[16]提出的时空尺度“三维”试井方法,来增加参数获取的准确性。

(2)生产动态分析。有的井没有进行不稳定试井,或者不稳定试井得到的资料不规范,此时可以对油气井的生产动态进行分析拟合,同样可以确定储层及井筒参数。其方法是将油气井的生产数据资料导入生产动态分析软件,建立模型进行生产数据拟合,从而得到储层参数。当一口井既有不稳定试井资料又有生产动态资料时,可以共同分析,相互验证解释结果。下述的计算实例就是通过这种方式获得的储层及井筒参数。

(3)邻井的解释数据或油田的经验数据。若以上两种资料都没有,则可以参考区块内相邻井的不稳定试井资料^[10]或生产动态分析资料,抑或油田的经验数据,但这种情况下模拟产能试井的准确性相对较低,其结果仅供参考。

该方法的技术路线如图 2 所示。

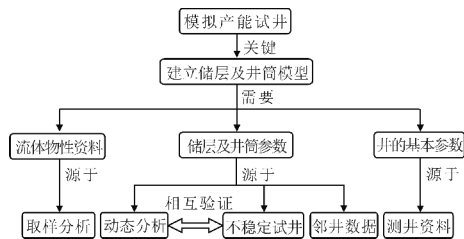


图 2 模拟产能试井方法的技术路线

3 模拟产能试井在气井产能评价中的应用

模拟产能试井除了用于测试前试井方案设计、

估算测试时间,更重要的应用是对气井进行产能评价,具体可以在以下两类井中应用.

3.1 做了产能测试但资料不规范的井

3.1.1 井底压力不稳定引起的不规范

传统产能试井方法,例如回压试井、等时试井,均需要至少一个稳定的测试点.但对于低渗、致密气藏,井底压力稳定需要数月甚至更长时间,现场往往难以满足时间要求,测不到稳定的井底压力,因此导致测试资料不规范、计算的产能不准确.针对这种情况,可以利用模拟产能试井方法,将开井测试时间设置得足够长,从而实现稳定点的测量,得到规范的测试资料.

实际应用举例:2014 年,邹宁分析了一口碳酸盐岩凝析气井的产能试井资料,发现其测试期间井底压力持续下降,不能稳定(见图 3 上),用传统方法计算的绝对无阻流量高达 $808 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,解释结果不可靠.对此,应用模拟产能试井方法,得到了理想的井底压力曲线(见图 3 下),模拟得到的绝对无阻流量为 $231 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,较为合理^[10].

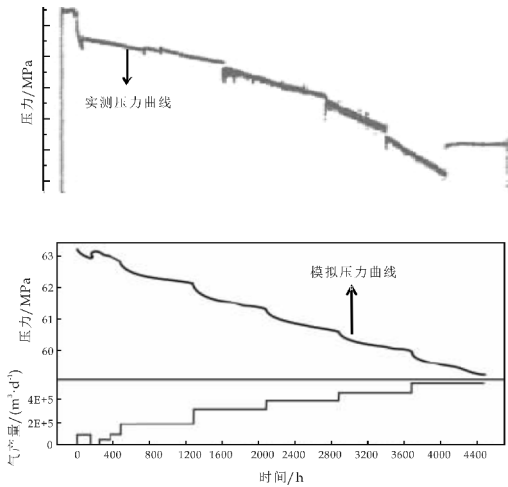


图 3 系统试井实测压力曲线和模拟压力曲线^[10]

3.1.2 产量不稳定引起的不规范

传统的产能试井方法不仅要求井底压力达到稳定,每一个工作制度下的产量也都要保持稳定.在生产过程中,气井通过更换气嘴来控制产气量,但有时即使用一个气嘴生产,也不能保证日产气量绝对稳定,仍可能由于气藏能量衰竭或者气井自身原因导致日产气量随时间发生变化.此时,得到的测试资料不规范,解释结果将有较大偏差.在这种情况下,可以应用模拟产能试井,只需在步骤二“设计合理的测试产量和时间序列”中将每次开井的产

量设为定值,即可解决由产量不稳定引起的资料不规范问题.

实际应用举例:2014 年 5 月,吉林油田 F 气井进行了修正等时试井,对测试资料分析发现二项式不稳定产能曲线的前三个数据点呈一条直线,而第四个数据点明显发生偏离,见图 4 所示.分析其测试过程,该井在第四次开井生产时产量明显不稳定,见图 5 所示,所以导致测试数据不规范、不稳定产能曲线四个点不呈一条直线.用传统方法求得绝对无阻流量为 $71.043 6 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,与实际情况不符.用模拟产能试井方法求得绝对无阻流量为 $49.485 2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,取前三个不稳定点求得绝对无阻流量为 $48.226 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,说明模拟法解释结果较为准确.

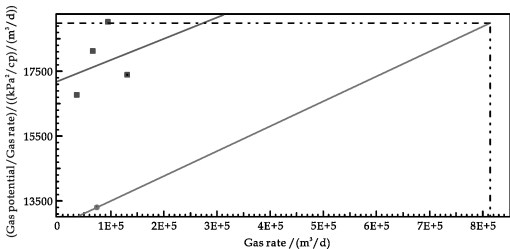


图 4 F 气井拟压力二项式产能曲线

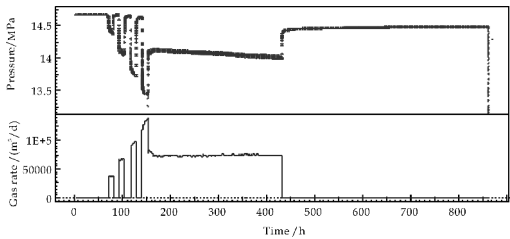


图 5 F 气井实测产量和井底压力历史

3.1.3 其它原因引起的不规范

除了上述操作方面引起的压力、产量不规范之外,模拟产能试井还可以应用在一些其它原因引起的资料不规范问题中.

例如,修正等时试井严格来说只是等时试井的一种近似处理方法,即用每次开井前的最高关井压力(P_{ws})代替等时试井的平均地层压力(P_i).这种近似处理必然会产生误差,表现在二项式产能曲线将偏离第一个不稳定点,即用传统方法计算的湍流系数(二项式产能曲线的斜率)偏小,后期斜率甚至出现负值.针对这一问题,李跃刚等^[17]、唐俊伟等^[18]、马强等^[19]均提出过新的分析方法从理论的角度消除误差,但应用起来都较为复杂.

本文的模拟产能试井方法可以从实际应用的角度较为简单地解决这一问题,只需在步骤二“设

计合理的测试产量和时间序列”中,按照回压试井或等时试井的测试流程进行设计,这样就可以避免修正等时试井带来的误差,使得到的结果更加可靠.此外,对于井筒有积液、井底存在污染、井眼附近岩屑聚集及析出或多种原因综合引起的井底压力和产量测不准、产能曲线不规范的情况,也可以用该方法解决^[2,19].

3.2 无法进行产能测试的井

在现场不是所有的气井都适合做产能测试.有些气井由于生产任务紧张、下游用户急于用气等原因需要保证足够的产气量,不宜做产能试井;还有些气井,在生产中存在着不希望关井或不允许关井的情况,例如,四川某些超高压气井地层压力可达70~126.13 MPa,关井后的井口压力也在58~110 MPa,若其井口装置不完善将不能承受如此高的压力,因此,涉及到关井的产能测试均无法进行^[13].

针对这一类井,可以应用模拟产能试井方法进行产能评价,只需准确地获得模拟所需的资料即可求得这类井产能.在求取储层及井筒参数时,可以用生产动态分析方法,从而避免关井或产量损失.模拟产能试井方法在这类井中的实际应用在下述的计算实例中予以介绍.

4 计算实例

2014年11月,吉林油田L气井进行了产能测试.但在测试过程中,由于厂内急于用气以及外销压力等原因,临时决定对测试方案进行调整,由原来的修正等时试井调整为变制度测流压,属于无法进行产能测试的井,其实测生产动态历史如图6所示.从图6可以看出,该井实际采用的工作制度与修正等时试井工作制度差别较大,实际每个工作制度的生产时间不同,关井压力恢复时间也不同,开井和关井末期井底流压均未稳定,采用模拟产能试井方法评价其产能的具体步骤如下:

(1)建立储层和井筒模型.首先,选取测试时间比较长、数据资料比较好的第三个压力恢复段进行不稳定试井解释,得到结果参数;再对整个生产动态进行历史拟合,拟合曲线如图6所示,获得结果参数.综合不稳定试井和生产动态分析结果建立储层及井筒模型,如表1所示.

(2)设计修正等时试井的测试产量和时间序列,如表2所示.

(3)模拟产能试井过程,得到模拟的井底流压

和产量随时间的变化历史,如图7所示.

(4)利用模拟得到的产量和井底流压资料绘制二项式产能曲线,如图8所示,最终得到绝对无阻流量: $1.6010 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,产能方程: $\phi_R - \phi_{wf} = 1\,123.7q_g + 70.1q_g^2$.根据该气井实际生产情况判断该结果较为可靠,可以用来评价产能.

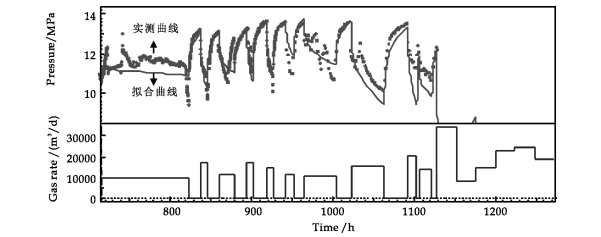


图 6 L 气井实测生产动态曲线和拟合曲线

表 1 储层及井筒模型参数

参数名称	模型参数	单位
储层及井筒模型	井储和表皮+有限导流+无限大	/
井筒存储系数	1.02	m ³ /MPa
地层系数	0.568	×10 ⁻³ μm ² ·m
有效渗透率	0.028 4	×10 ⁻³ μm ²
表皮系数	0.1	无因次
裂缝半长	23.5	m
裂缝导流能力	82.5	×10 ⁻³ μm ² ·m
目前地层压力	31.094	MPa

表 2 模拟测试产量和时间序列

持续时间/h	产量/(m ³ /d)
400	6 000
400	0
400	8 000
400	0
400	10 000
400	0
400	12 000
4 000	8 000

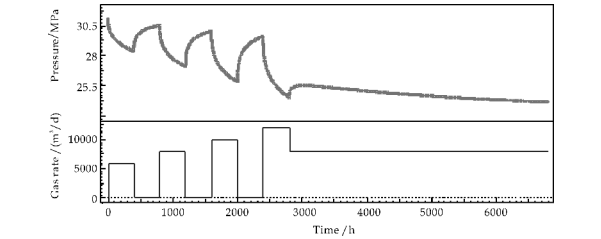


图 7 模拟产能试井压力和产量历史

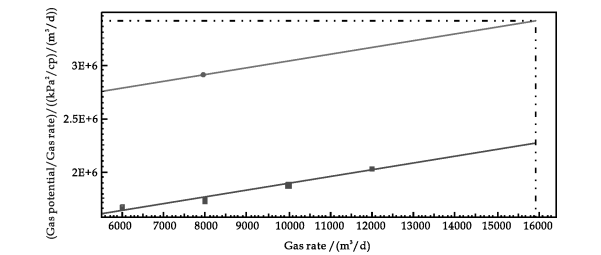


图 8 模拟二项式产能曲线

5 结论

(1)全面系统地介绍了模拟产能试井方法的原理和步骤,该方法优点是适应性强,不受油气藏类型的限制,不考虑外界因素带来的影响,但缺点是对模型的准确性要求较高。

(2)分析了模拟所需要的资料,包括地层流体的高压物性资料、井的基本参数资料、储层及井筒参数资料,提出了储层及井筒参数的3种获取途径,即不稳定试井、生产动态分析、邻井解释数据或油田经验数据。

(3)提出了模拟产能试井方法在以下两类井产能评价中的应用:一是,做了产能测试但资料不规范的井;二是,未做产能测试的井。

(4)详细分析了3种产能测试资料不规范的情况,包括井底压力不稳定引起的不规范、产量不稳定引起的不规范和其它原因引起的不规范,解决了传统方法无法解释不规范测试资料的问题。

(5)通过计算实例说明了该方法简便可行,解释结果准确可靠,具有较强的实际应用价值。

参考文献

- [1] Kabir C S, Elgmati M, Reza Z. Estimating drainage-area pressure with flow-after-flow testing[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2012, 15: 571-583.
- [2] 李允, 李治平. 气井及凝析气井产能试井与产能评价[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000: 80-88.
- [3] 夏显佰, 王维君, 胡广军, 等. 气井系统试井异常资料处理中校正模型的应用[J]. 新疆石油地质, 2004, 24(4): 344-346.
- [4] 王坤, 陈明强, 曹宝格, 等. 气井系统试井异常资料分析及处理方法[J]. 油气井测试, 2008, 17(4): 29-31.
- [5] 张宏友, 黄凯, 阳晓燕, 等. 渤海气井回压试井产能方程校正新方法及应用[J]. 天然气勘探与开发, 2013, 36(3): 46-49.
- [6] Kisko S, Liao S S, Mattar L. Modified flow after flow test

to predict deliverability of gas wells with turbulence[C]//CIPC/SPE Gas Technology Symposium 2008 Joint Conference, Calgary, Alberta; Society of Petroleum Engineers, 2008: 1-14.

- [7] Shi J, Li X F, Shi D, et al. A new deliverability testing method for gas condensate wells[C]//International Oil and Gas Conference and Exhibition in China, Beijing; Society of Petroleum Engineers, 2010: 1-16.
- [8] 石军太, 李相方, 程时清, 等. 应用简易数值模型校正气井异常产能指示曲线[J]. 断块油气田, 2011, 18(5): 616-618.
- [9] Feng Y, Ning Z, Liao X, et al. The numerical approach for predicting productivity from multiple-fractured horizontal wells under non-Darcy conditions[C]//Nigeria Annual International Conference and Exhibition, Abuja; Society of Petroleum Engineers, 2012: 1-7.
- [10] 邹宁, 张杰, 万小勇. 软件模拟产能试井技术研究[J]. 天然气勘探与开发, 2014, 37(1): 47-50.
- [11] 蔡振华, 廖新维. 非常规气藏压裂井产能评价方法[J]. 特种油气藏, 2013, 20(4): 96-98.
- [12] Pitzer S C. Uses of transient pressure tests[C]//Drilling and Production Practice, Dallas, USA; American Petroleum Institute, 1964: 115-130.
- [13] 郭新江. 气井不关井压力恢复试井分析方法[J]. 油气井测试, 1992, 1(1): 53-57.
- [14] 贾永禄, 余佳, 朱水桥, 等. 不关井压力恢复现代试井理论[J]. 油气井测试, 2001, 10(3): 1-4.
- [15] Horne R N. Uncertainty in well test interpretation[C]//University of Tulsa Centennial Petroleum Engineering Symposium, Tulsa, UAS; Society of Petroleum Engineers, 1994: 155-161.
- [16] 叶恒, 廖新维, 赵晓亮, 等. 识别低渗油藏甜点的试井解释体系及其应用[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(4): 79-83.
- [17] 李跃刚, 范继武, 李静群. 一种改进的修正等时试井分析方法[J]. 天然气工业, 1998, 18(5): 56-58.
- [18] 唐俊伟, 陈彩红. 修正等时试井资料分析新方法[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(1): 97-99.
- [19] 马强. 低渗气田修正等时试井分析的改进方法[J]. 油气井测试, 2011, 20(5): 24-26.

【责任编辑:晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)04-0110-05

聚合物驱双层窜流复合模型试井分析方法

朱常玉¹, 程时清^{1*}, 唐恩高², 曾 杨², 康晓东²

(1. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249; 2. 中海油研究总院, 北京 100028)

摘 要:针对大量多层油藏聚驱实测试井曲线后期导数曲线出现明显上翘的特征,而现有的聚驱试井模型无法解释的问题,通过研究聚合物溶液在地层中的剪切、扩散、对流等物化参数作用,考虑层间窜流和非牛顿-牛顿复合特性,建立了聚合物驱双层窜流非牛顿-牛顿复合试井解释模型,采用有限差分算法进行了数值求解,研制了典型曲线图版.通过敏感性分析可知,聚合物浓度、窜流系数、地层系数比、内区半径对典型曲线非常敏感,而弹性储容比对曲线不敏感.双层窜流复合模型与一般双层窜流模型相对比,后期导数曲线出现了明显上翘,甚至出现与压力曲线交叉的趋势,大量聚驱试井实测曲线也出现类似特征,说明模型更符合实际情况,提出了聚合物驱双层窜流复合模型典型曲线拟合分析方法,并应用于实测资料解释,解释结果与一般双层窜流模型解释结果进行了对比,表明新方法能准确解释双层油藏的渗透率和表皮系数等地层参数,确定聚驱前缘位置,提高了拟合结果的可靠性.新方法能确定聚驱动态参数,能为聚驱开发调整措施的制定提供技术支持.

关键词:聚合物驱;试井;双层窜流;非牛顿-牛顿;曲线拟合;驱替前缘

中图分类号:TE357

文献标志码:A

Pressure transient analysis of crossflow double-layer composite model by polymer flooding

ZHU Chang-yu¹, CHENG Shi-qing^{1*}, TANG En-gao², ZENG Yang², KANG Xiao-dong²

(1. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum(Beijing), Beijing 102249, China; 2. CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China)

Abstract: In order to figure out the phenomenon that the late pressure derivative curve of polymer flooding field test-data presents an obvious upturn, a new mathematical model, crossflow double-layer composite model, is developed by considering the shear, diffusion, convection, crossflow and the mobility difference with polymer flooding. A finite difference method is employed to solve the mathematical model. The type curves are then developed based on this model, and sensitivity analysis is further conducted. The initial polymer concentration, crossflow coefficient, formation flow capacity ratio, inner radius has more effect on the type curve than the storativity ratio. The late pressure derivative curve shows a sharp upturn and may come across with the pressure curve by comparing with ordinary crossflow double-layer

* 收稿日期:2016-04-02

基金项目:国家重大科技专项项目(2011ZX05024-004-07);中海石油(中国)有限公司综合科研课题(YXKY-2014-ZY-03)

作者简介:朱常玉(1991—),女,湖北仙桃人,在读硕士研究生,研究方向:油气田开发

通讯作者:程时清(1963—),男,湖北大冶人,教授,博士生导师,研究方向:试井、油气田开发,Chengsq973@163.com

model. Moreover, a large number of field test data shows this upturn, which testifies the proposed model. The crossflow double-layer composite model analysis method is presented, and history matching is conducted to obtain the formation parameters and detect the position of polymer flooding front, which emphasizes the potential for the application of this method.

Key words: polymer flooding; pressure analysis; crossflow; non-Newtonian-Newtonian composite model; history matching; flooding front

0 引言

多层油藏是一种典型的非均质油藏,在试井分析中,Lefkovic 早在 1961 年就求出了井底压力和各个层的流量,但没有考虑井筒储集效应^[1]. Tariq 和 Ramey^[2]于 1978 年得到了考虑井筒储存效应和表皮效应的多层无窜流油藏井底压力的真实空间解.国内许多学者在这方面也做出了研究,贾永禄和霍进等^[3,4]提出了考虑层间窜流的双层油气藏井底压力动态模型,然而这些研究考虑的流体均为牛顿流体,对非牛顿流体如聚合物的双层窜流问题研究较少.

另外,国内外许多学者对于双区复合油藏渗流特征及试井分析也进行了研究.国外学者 Ikoku 和 Ramey 等^[5-7]通过研究非牛顿幂律流体的不稳定渗流特征,得出了均质油藏考虑井筒储存和表皮效应的拉氏空间解.刘振宇等^[8]分析了非牛顿流体在多孔介质中的非稳态流动.宋考平等^[9,10]研究了非牛顿-牛顿复合油藏以及多区复合模型试井解释方法,然而以上复合模型研究仅考虑非牛顿流体为幂律型流体却忽略了流体与地层岩石的物化作用.

聚合物溶液属于非牛顿流体,在地层渗流过程中存在剪切效应、粘弹效应和其他物理化学作用,能显著提高原油采收率^[11,12].目前国内外相关试井分析模型一般认为聚合物溶液为幂律型流体且用幂指数粘度模型来近似表示聚合物溶液在地层渗流时的粘度特征,忽略了聚合物溶液和地层岩石之间的物理化学作用,包括扩散、对流等^[13,14].程时清等^[15,16]以聚物流变实验为基础,考虑聚合物溶液在地层中的扩散和对流作用,建立了聚合物驱试井解释数学模型,研制了聚合物驱双层模型和聚合物驱双区复合模型的试井典型曲线图版.

我国聚驱都是在水驱的基础上转变驱替方式的,同时油藏普遍存在纵向非均质性,大庆、辽河、渤海等聚驱油藏大量实测试井曲线后期表现出上翘特征,现有试井模型没有考虑我国聚驱实际情况,因此有必要研究考虑多层油藏水驱转聚驱的试井解释模型和方法.本文在程时清等人建立的聚合

物粘度模型基础上,同时考虑了双层油藏,先注水、再注聚情况,提出了双层窜流复合模型压力分析方法.

1 试井数学模型

聚驱过程中聚合物溶液驱替到的区域,渗流流体可认为非牛顿流体,而在驱替前缘以外的区域为油水混合物,前后两区域流度存在明显差异,当聚合物前缘到达油井时,聚驱结束,针对此问题,研究聚合物驱双层窜流复合模型,物理模型如图 1 所示,两层之间具有弱渗透的隔层,两层之间发生流体窜流.试井假设条件如下:(1)油藏为两层,两层注入的聚合物溶液性质相同;(2)各层等厚、各向同性;(3)内区流体为聚合物溶液,外区为油水混合物且流体微可压缩;(4)两层的物性不同;(5)流动为平面径向流,忽略重力影响;(6)考虑井筒和各层表皮效应;(7)油层流动遵循达西渗流;(8)流动过程等温;(9)层间为拟稳态窜流.

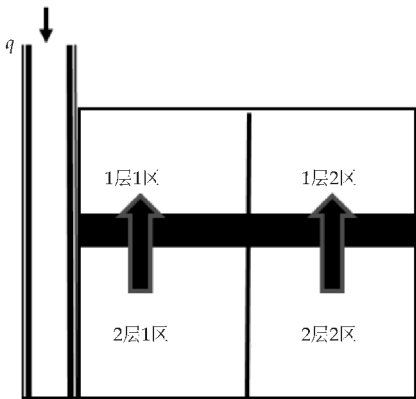


图 1 聚驱双层窜流复合模型示意图

渗流方程如下:

第一层一区:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{K_{11} h_1}{\mu_p} r \frac{\partial p_{11}}{\partial r} \right) + a \frac{K_{21} h_2}{\mu_p} (p_{21} - p_{11}) = \phi_1 C_{11} h_1 \frac{\partial p_{11}}{3.6 \partial t} \quad (1)$$

第一层二区:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{K_{12} h_1}{\mu_o} r \frac{\partial p_{12}}{\partial r} \right) + a \frac{K_{22} h_2}{\mu_o} (p_{22} - p_{12}) =$$

$$\phi_1 C_{i12} h_1 \frac{\partial p_{12}}{3.6 \partial t} \quad (2)$$

第二层一区:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{K_{21} h_2}{\mu_p} r \frac{\partial p_{21}}{\partial r} \right) - a \frac{K_{21} h_2}{\mu_p} (p_{21} - p_{11}) = \phi_2 C_{i21} h_2 \frac{\partial p_{21}}{3.6 \partial t} \quad (3)$$

第二层二区:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{K_{22} h_2}{\mu_o} r \frac{\partial p_{22}}{\partial r} \right) - a \frac{K_{22} h_2}{\mu_o} (p_{22} - p_{12}) = \phi_2 C_{i22} h_2 \frac{\partial p_{22}}{3.6 \partial t} \quad (4)$$

界面压力相等:

$$p_{11}(r=r_m, t) = p_{12}(r=r_m, t) \quad (5)$$

$$p_{21}(r=r_m, t) = p_{22}(r=r_m, t) \quad (6)$$

界面流速相等:

$$\frac{K_{11}}{\mu_p} \frac{\partial p_{11}}{\partial r}(r=r_m, t) = \frac{K_{12}}{\mu_o} \frac{\partial p_{12}}{\partial r}(r=r_m, t) \quad (7)$$

$$\frac{K_{21}}{\mu_p} \frac{\partial p_{21}}{\partial r}(r=r_m, t) = \frac{K_{22}}{\mu_o} \frac{\partial p_{22}}{\partial r}(r=r_m, t) \quad (8)$$

初始条件:

$$p_{11}(r, 0) = p_{12}(r, 0) = p_{21}(r, 0) = p_{22}(r, 0) = p_o \quad (9)$$

内边界条件:

$$qB = 24C \frac{dp_{wf}}{dt} - 172.8 \pi \left(\frac{K_{11} h_1}{\mu_p} r \frac{\partial p_{11}}{\partial r} + \frac{K_{21} h_2}{\mu_p} r \frac{\partial p_{21}}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_w} \quad (10)$$

$$p_w(t) = \left(p_{11} - s_1 r \frac{\partial p_{11}}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_w} = \left(p_{21} - s_2 r \frac{\partial p_{21}}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_w} \quad (11)$$

外边界条件:

$$p_{12}(\infty, t) = p_{22}(\infty, t) = p_o \quad (12)$$

聚合物粘度受剪切、扩散、对流影响,随时间和空间变化,本文采用文献 16 的粘度模型,目前聚驱数值模拟商业软件也普遍采用该类粘度模型。

为便于试井解释,引入新的参数:

$$\chi_1 = \frac{K_{11} h_1}{K_{11} h_1 + K_{21} h_2}, \chi_2 = \frac{K_{12} h_1}{K_{12} h_1 + K_{22} h_2} \quad (13)$$

$$\omega_1 = \frac{\phi_1 C_{i11} h_1}{\phi_1 C_{i11} h_1 + \phi_2 C_{i21} h_2}, \omega_2 = \frac{\phi_1 C_{i12} h_1}{\phi_1 C_{i12} h_1 + \phi_2 C_{i22} h_2} \quad (14)$$

$$\lambda_1 = \frac{a r_w^2 K_{21} h_2}{K_{11} h_1 + K_{21} h_2}, \lambda_2 = \frac{a r_w^2 K_{22} h_2}{K_{12} h_1 + K_{22} h_2} \quad (15)$$

式(1)~(15)中: p —压力,MPa; p_o —原始地层压力,MPa; p_{wf} —井底压力,MPa; μ_p —聚合物溶液黏度,mPa·s; μ_o —原油粘度,mPa·s; K —渗透

率, μm^2 ; C_i —综合压缩系数, MPa^{-1} ; C —井筒储集系数, m^3/MPa ; ϕ —孔隙度,%; q —注入量, m^3/d ; B —体积系数,无量纲; t —时间,h; S —表皮系数; r_m —驱替前缘半径,即内区半径,m; r_w —井筒半径,m; h —地层厚度,m; a —上下两层流量交换系数; χ_1 —一区地层系数比; χ_2 —二区地层系数比; ω_1 —一区储容比; ω_2 —二区储容比; λ_1 —一区窜流系数; λ_2 —二区窜流系数;第一个下标 i 表示第 i 层,第二个下标 j 表示第 j 区($i=1,2; j=1,2$). 注:其余所有角标均用以上方法表示。

2 模型求解及曲线特征分析

上述数学模型难于解析求解,本文采用全隐式有限差分数值求解方法.图 2 为聚合物驱双层窜流复合模型考虑聚合物的剪切、扩散、对流等作用的无量纲压力与压力导数双对数典型曲线.图 2 中横坐标表示无因次时间与无因次井筒储集系数之比的对数,纵坐标表示无因次压力的对数和无因次压力导数的对数,典型曲线可划分为六个流动段:第 I 段为井储阶段,压力和压力导数重合;第 II 段为井储阶段到径向流的过渡阶段;第 III 段为窜流段,曲线出现了一个小凹子;第 IV 段为窜流段到径向流段过渡阶段;第 V 段为系统总径向流段,出现了近似水平段且存在一个小下凹,但与第一个凹子相比,位置更加靠上;第 VI 段为内外区共同作用段,由于外区为油水混合物,以及聚合物溶液不同于水的特殊性质,压力导数曲线晚期上翘。

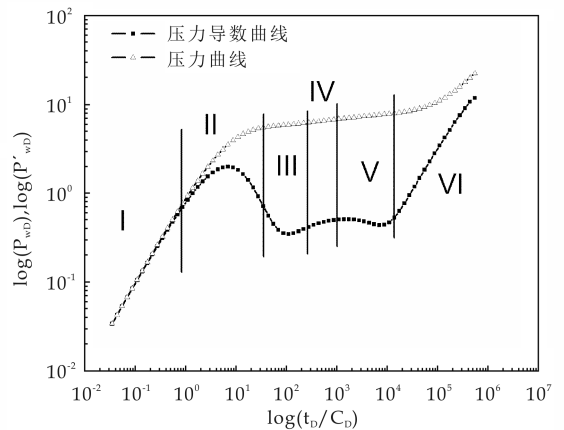


图 2 双层窜流复合模型典型曲线

图 3 为双层窜流复合模型与一般双层窜流模型对比图,从图 3 中可以明显看出双层窜流复合模型后期出现了明显的上翘,大量多层油藏聚驱实测试井曲线后期导数曲线出现这种上翘特征,而目前的聚驱试井模型没有这种现象,本文研制的典

型曲线图版接近实际情况。

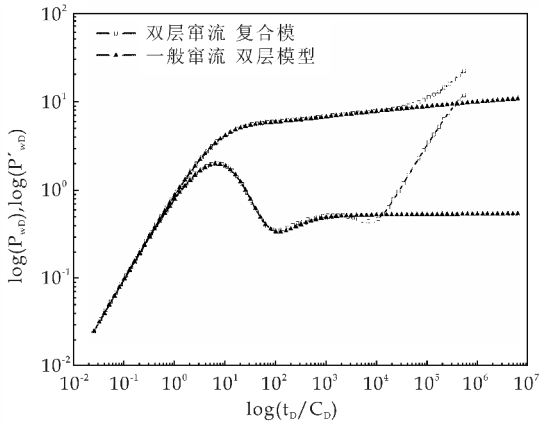


图 3 双层窜流复合模型和一般双层窜流模型对比图

分析敏感性参数包括聚合物初始浓度、窜流系数、地层系数比、弹性储容比和内区半径等,如图 4 所示,发现聚合物溶液初始浓度越大,则内区流体的粘度也大,窜流发生时间推迟,凹子加深。随着聚合物浓度增加,内外区过渡段上翘幅度减小,这是由于外区油相粘度一定,内区聚合物的粘度越大,内外区流动系数差异越小,导致内外区过渡段斜率减小。

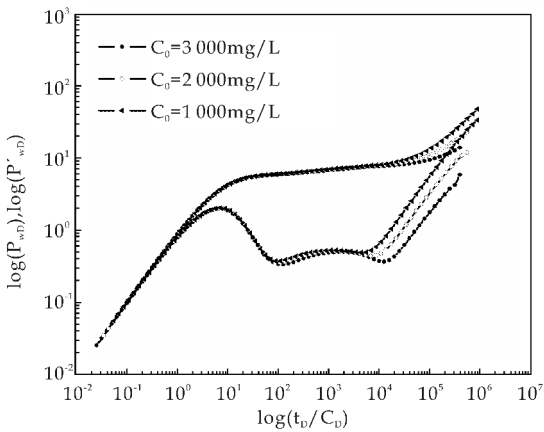


图 4 聚合物初始浓度对典型曲线影响图

如图 5 所示,随着窜流系数的减小,“凹子”出现的时间推迟,这是由于窜流系数越小,两层之间的流动所需要的压力差就越大,因此发生窜流的时间推迟。如图 6 所示,随着地层流动系数比的减小,“凹子”越来越浅,当窜流结束后,两层油藏达到各自的径向流,表现出总系统径向流阶段。如图 7 所示,内区半径越大,聚合物溶液径向流段时间越长,聚合物到油水混合物相过渡段出现的时间越晚。如图 8 所示,弹性储容比决定着“凹子”的宽度和深

度,随着弹性储容比的增大,“凹子”逐渐变浅变窄。总的来说,弹性储容比对曲线不太敏感,影响程度不大。

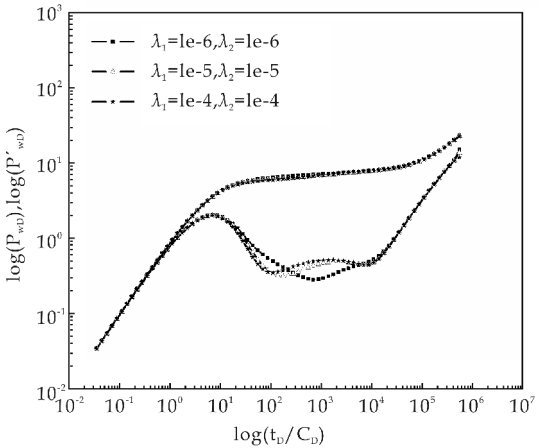


图 5 窜流系数对典型曲线影响图

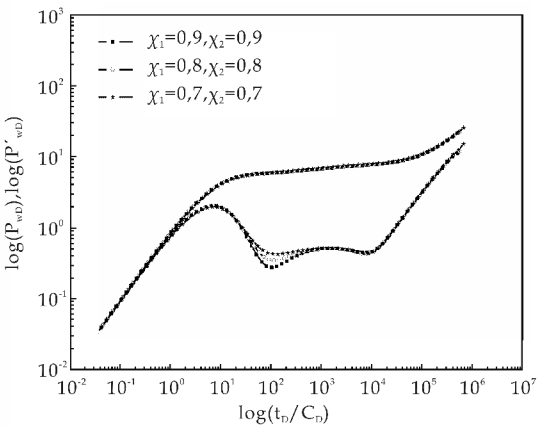


图 6 地层系数比对典型曲线影响图

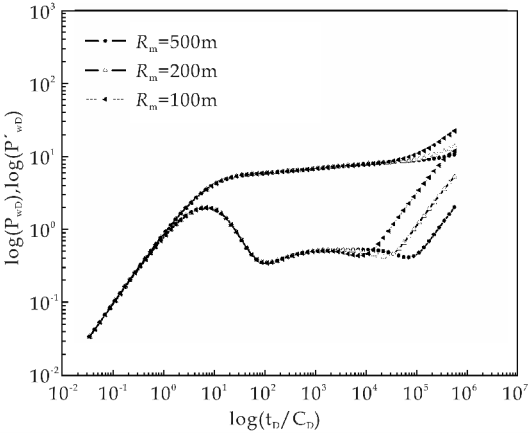


图 7 内区半径对典型曲线影响图

3 压力解释方法及实例应用

根据聚合物驱双层窜流复合模型,绘制典型曲线,采用优化算法,将理论曲线与实测压力曲线拟

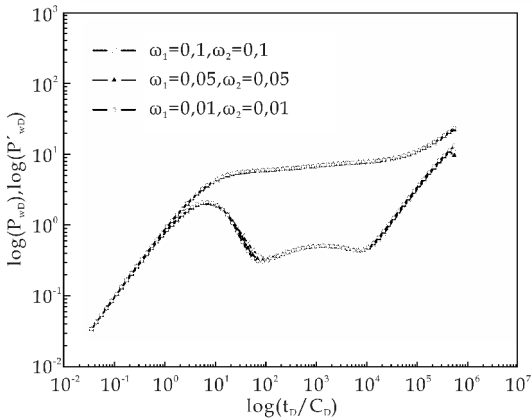


图 8 弹性储容比对典型曲线影响图

合,计算地层参数.实际拟合时,采用我们研制的 PWT 聚驱试井解释软件,首先用均质聚驱模型进行初拟合,获得井储系数和表皮系数的初始值,然后采用聚驱双层窜流模型,确定每层的渗透率,最后再用聚驱双层复合模型,分别计算各层和各区渗透率、复合半径等参数,以减少拟合的多解性.

本文实例数据取自该区块 227 井,该井于 2012 年年底水驱转聚驱,注入的聚合物浓度为 2 000 mg/L,注入层位两层,总厚度 16 m;2015 年 3 月 30 日停注测压力降落,测压时间 2.5 d.相关参数如下:井径 0.1 m,注聚量 100 m³/d,体积系数 1.1,孔隙度 0.3,原油粘度 53.8 mPa·s,综合压缩系数 0.001 4 MPa⁻¹.

图 9 是用一般聚合物驱窜流双层模型进行的拟合图,发现压力导数在晚期上翘阶段拟合不好.图 10 是用本文提出的模型双层窜流复合模型与实测数据拟合图,拟合参数为:地层平均压力 $P_i = 18.46$ MPa、1 层 1 区渗透率 $K_{11} = 0.9 \mu\text{m}^2$ 、1 层 2 区渗透率 $K_{12} = 0.54 \mu\text{m}^2$ 、2 层 1 区渗透率 $K_{21} = 0.23 \mu\text{m}^2$ 、2 层 2 区渗透率 $K_{22} = 0.14 \mu\text{m}^2$ 、内区半径 $R = 103.5$ m、1 层表皮系数 $S_1 = 2.11$ 、2 层表皮系数 $S_2 = 1.92$ 、井筒储集系数 $C = 0.01$ m³/MPa.

由图 10 可见压力导数曲线后期上翘并穿过压力曲线,用此模型解释符合该井先注水后注聚的实际情况,能确定驱替前缘位置,如果用一般双层窜流模型进行拟合如图 9 所示,则最后一段没有如此上翘幅度,无法准确解释各层渗透率和驱替前缘.本文模型理论曲线与实测曲线拟合非常好.同时该井吸水剖面测试表明存在 2 层吸水,试井解释的 2 层渗透率与测井渗透率规律接近,试井解释结果符合油田实际情况,实例证实了模型的正确性与实用性.

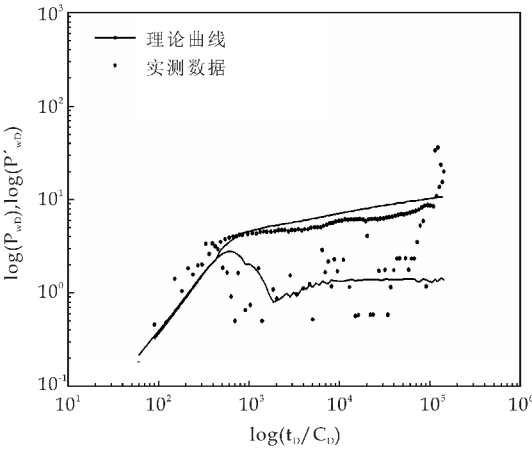


图 9 一般窜流双层模型与
实测数据拟合图

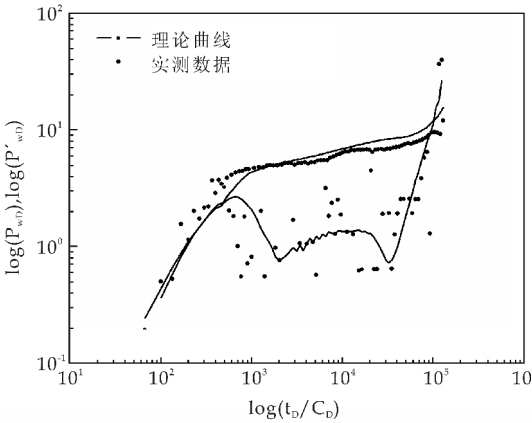


图 10 双层窜流复合模型与
实测数据拟合图

4 结论

(1)基于我国聚驱油藏具有纵向多层、且先水驱后聚驱的特点,建立了考虑剪切、扩散、对流的双层窜流复合试井解释数学模型,采用数值求解方法绘制出典型曲线图版,进行了敏感性参数分析.主要敏感参数有聚合物浓度、窜流系数、地层系数比、内区半径.

(2)大量多层油藏聚驱井测试资料后期压力导数曲线出现明显上翘现象,而双层窜流复合模型与一般双层窜流模型相比,后期导数曲线也出现了明显的上翘,甚至出现穿越压力曲线的趋势,实测曲线与这种规律相符.提出了聚合物驱双层窜流复合模型试井解释方法,实例数据分别采用一般双层窜流模型和本文提出的复合模型拟合,表明本文方法既能准确解释多层油藏的纵向非均质特征,又能确定聚驱前缘位置,具有良好的应用前景.

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0115-05

一种新型的耐温耐盐调驱体系室内评价

叶 恒¹, 薛 杰², 刘家乐¹, 冯 磊³

(1. 中国石油天然气股份有限公司 北京油气调控中心, 北京 100007; 2. 斯伦贝谢长和油田工程有限公司, 陕西西安 710021; 3. 中石油煤层气有限责任公司 忻州分公司, 山西 忻州 036600)

摘 要:随着低渗油田开发比重的增加,常规的高分子调剖剂常表现出注入能力不佳等缺点,促使小分子调剖剂成为了一个新的堵水调剖发展方向.此外,在我国的一些油田中,油藏往往表现出高温高矿化度的特征,要求调剖剂也必须要适应高温高矿化度的条件.因此,本文对常规的聚合物调剖体系进行了改良,加入大量的无机盐小分子,形成了一种新型的调驱体系.通过室内实验,对该新型的调驱体系的耐温性、耐盐性以及热稳定等方面进行了研究和性能评价.评价了该体系不同温度、不同矿化度和不同时间下该体系的沉淀量的变化情况,证明了该体系在高温高矿化度下的稳定性.随后进行了岩心实验,证明了该体系良好的封堵性、耐冲刷性和提采效果.

关键词:耐温;耐盐;调驱;提高采收率

中图分类号:TE359 **文献标志码:**A

Lab research on a new temperature and salt resistant displacement control agent

YE Heng¹, XUE Jie², LIU Jia-le¹, FENG Lei³

(1. PetroChina Beijing Oil & Gas Pipeline Control Centre, Beijing 100007, China; 2. SCP Oilfield Services Co., Ltd., Xi'an 710021, China; 3. PetroChina Coalbed Methane Company Limited Xinzhou Branch Company, Xinzhou 036600, China)

Abstract: With the increase of the development of low permeability reservoirs, the conventional polymer profile control agents show many disadvantages such as the unfavorable injectivity, so that the micro molecule system becomes a new tendency to control profiles. Besides, some reservoirs often have the characteristic of high temperature and high salinity, thus the profile control agents should be adaptive to these conditions. According to the conventional polymer control agents, this paper creates a new molecule profile/displacement control agent, by adding amount of inorganic molecules into the profile control agent. And this agent can combine the effect of profile control and oil displacement. According to lab evaluation, this paper studied the temperature and salinity resistance and thermal stability of this agent. The precipitation amount of this agent at the different temperatures, salinities and time spans were analyzed, which demonstrates the agent has relative favorable temperature and salt resistance. And to judge its practical effects of enhanced oil recovery (EOR), plugging ability, and washout resistance, some core experiments were conducted at high temperature and high

* 收稿日期:2016-04-18
作者简介:叶 恒(1990—),男,四川泸州人,助理工程师,研究方向:提高采收率和油藏工程

salinity condition, the result shows satisfactory effects.

Key words: temperature resistance; salinity resistance; profile/displacement control agent; EOR

0 引言

在现今,我国大部分油田已进入了高含水期开发阶段:含水率大部分已超过 80%,开采经济效益显著降低^[1].调剖堵水技术作为二次采油和三次采油中的增产、稳产措施早已被人们所认识^[2].但是常规的调剖技术含有较多聚丙烯酰胺^[3],因此具有注入性能不佳、调剖范围不够远和耐温耐盐性不佳等缺点,制约了它们在较低渗油藏和高温高盐油藏中的应用^[4-6].为了克服这些缺点,本文研究了一种新型的调驱体系,它拥有良好的注入性和较远的调剖距离,并且能够将调剖和驱油结合起来.为了验证该体系的实用性,通过室内实验评价了其耐温耐盐性,并通过驱替实验评价了该体系的封堵性和提高采收率的效果.

1 基本原理

由于无机堵剂适合用于高温高盐油藏的调剖^[7],因此本文在常规的聚合物调剖体系中使用无机堵剂进行改良.在调驱体系中以无机盐类为主,聚合物为辅.无机盐的主要成分是水玻璃,它价格低廉,来源广泛^[8],它在高温高矿化度条件下能够生成沉淀,进行堵水^[9].

该新型的调驱体系的作用机理与常规的堵塞调驱机理不同.由硅酸盐交联形成的单一中等柔软网状结构与共聚物辅剂形成的复杂络合结构使得该调驱体系具有独特的双网络结构^[10].解决了常规凝胶类调驱无法形成有效封堵的难题^[11].

该体系的封堵机理具有沉淀型调驱体系的作用特征,FHNJ-1 主剂中的 SiO_3^{2-} 易于与水中的 H^+ 发生化学反应形成沉淀,如式(1)所示.此外,该体系又具有聚合物类调驱体系的堵塞特点,络合结构与图 1 相似.因此该体系在地下是综合多种作用特征的结果.

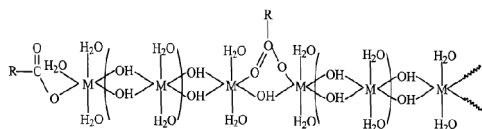


图 1 复杂络合结构

该体系中,分子力的作用使微粒吸附在地层岩石表面形成凝胶涂层,使高渗透通道的孔隙度减小,因此封堵了高渗水窜通道,使后续注水能够流

向其他含油饱和度较高的流道,能够使水驱采收率增加.凝胶涂层还能有效的降低高渗通道的渗流能力,更好的提高了液流转向的能力.其中的絮凝沉降作用又体现了颗粒沉淀类与聚合物凝胶类调堵剂的封堵机理.此外,该新型调驱体系的分子量比普通的聚合物调驱体系小很多,具有更低的基液粘度(17.5 mPa·s).在较低渗透油藏调剖堵水现场施工时,更容易进入地层深部驱替油藏.综上分析,该体系既能调剖堵水又能驱油,因此称之为调驱体系^[12].图 2 为该新型调驱体系.

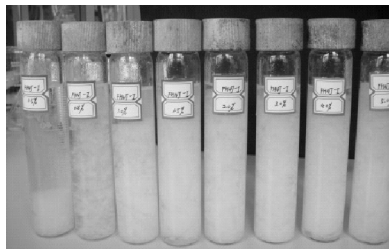


图 2 新型调驱体系样品图

2 主要实验仪器与试剂

(1)实验仪器:NDJ-79 型旋转粘度计(上海昌吉地质仪器有限公司);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);HSY2-SP 恒温水浴(北京科伟永兴仪器有限公司);多功能岩心流动仪(山东中石大石仪科技有限公司);电子天平(北京赛多利斯仪器公司);各种玻璃器具(成都蜀牛化学仪器厂).

(2)实验试剂:硅酸盐 FHNJ-1(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司)、PMN(分析纯,无锡蓝波化学品有限公司)、氢氧化钠(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司)、氯化钙(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司)、氯化钠(分析纯,天津市红岩化学试剂厂).

该种调驱体系是 A、B 两种不同的溶液反应制得,其中 A 溶液是一种硅酸盐 FHNJ-1(主要成分为水玻璃)和丙烯酰胺与丙烯腈共聚物(PMN)的混合溶液;B 溶液是两种无机盐氢氧化钠和氯化钙的混合溶液.

3 耐温耐盐性以及热稳定性室内评价

耐温耐盐室内评价主要采用静态评价法^[13].

3.1 耐温性室内评价

通过单因素试验,确定了最优的配方,其中 A

溶液中主剂 FHNJ-1 的浓度为 4.0%，辅剂 PMN 的浓度为 0.3%；B 溶液中两种无机盐的浓度均为 0.4%，其余为蒸馏水。常温下，分别在安培瓶中按照比例配制 A 和 B 溶液各 30 mL。随后将 A 和 B 混合。配置方法如下：

(1)对于溶液 A，通过浓度分别计算得到主剂、辅剂、水的质量。使用电子天平分别称取主剂和辅剂的量。使用量筒量取相应量的水，随后将其加入烧杯中。在投入辅剂 PMN 前预先高速搅拌蒸馏水，待其形成漩涡时，再将辅剂 PMN 颗粒均匀地“播撒”在漩涡中，继续搅拌至全部溶解后方可静置。常温条件下，完全溶解约需 2 h。随后加入称量好的主剂，搅拌均匀。即为溶液 A。

(2)对于溶液 B，同理计算好氢氧化钠和氯化钙的量，用天平称取试剂的量，用量筒量取对应水量。随后将量好的水加入烧杯中，并将试剂分别加入烧杯，晃动烧杯，使其均匀混合。即为溶液 B。

(3)将 B 溶液用玻璃棒引流至 A 溶液，用玻璃棒搅拌使其均匀混合，得到该新型调驱体系。

3.1.1 耐温性评价实验方法

(1)按照上述浓度配制调驱体系溶液；

(2)溶液的加热：分别对实验组进行编号，通过恒温水浴在不同的温度条件下（50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃）静置 24 h；

(3)过滤称量，记录沉淀量并分析。

3.1.2 耐温性评价实验结果与分析

将实验结果绘制成曲线，如图 3 所示。该体系在高温下观察到白色的硅酸盐沉淀。由图 3 可知，50℃到 100℃的范围内，产生的沉淀量整体随着温度的增加而缓慢增加。这说明，在 100℃内，调驱体系不会因为地层温度的增加而导致沉淀量大幅度减小，从而影响封堵效果。另一方面，观察发现各个实验组在不同的温度条件下，颜色、形态无明显变化。综上所述，该新型的调驱体系的耐温性较强，100℃以内，不会因为地温增加而失效。因此，该体系在高温下，沉淀量较大，具有很好的耐温性，可以在高温油藏有效的封堵大孔道，提高注入水的波及体积，最终提高原油采收率。

3.2 耐盐性室内评价

3.2.1 矿化度影响实验评价方法

(1)配制调驱体系溶液；

(2)配制模拟地层水：在蒸馏水中加入氯化钠配制不同矿化度的地层水（50 000 mg/L、90 000 mg/L、100 000 mg/L、150 000 mg/L）；

(3)将配制好的调驱体系液按照质量比 1：1 与模拟地层水混合；

(4)加热：分别对实验组进行编号，通过恒温水

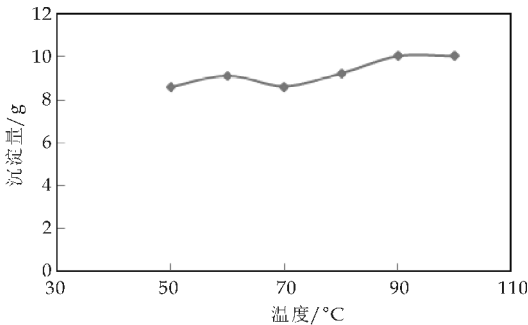


图 3 不同温度条件下该调驱体系的沉淀量曲线

浴在不同的温度条件下（50℃、60℃、70℃、80℃、90℃、100℃）静置 24 h；

(5)过滤称量，记录沉淀量并分析。

3.2.2 矿化度影响实验评价结果与分析

将实验结果绘制成曲线，如图 4 所示。由图 4 可知，在实验环境下，一方面，对于给定温度，随着矿化度的增加，生成的沉淀量的变化幅度很小；另一方面，当温度逐渐上升时，沉淀量整体呈增加的趋势，与之前的结论一致。由此可以得出，矿化度对沉淀量的影响有限，该调驱体系的耐盐性能较好。

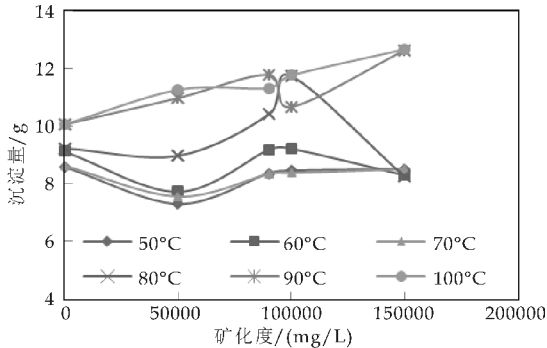


图 4 不同矿化度条件下该调驱体系的沉淀量曲线

3.3 热稳定性室内评价

调驱体系存在着失效的问题。在恶劣的地层条件下可能会破坏该调驱体系的化学分子链或使沉淀量大幅度减少，破坏提采效果。因次调驱体系的热稳定性值得关注。

3.3.1 热稳定性实验评价方法

(1)试验配制样品共计 10 份；

(2)将 10 份样品静置于 90℃的恒温水浴中；

(3)不同的实验组放置不同的时间，随后取出并测量对应的沉淀量，记录分析。

3.3.2 热稳定性评价结果与分析

将实验结果绘制成曲线，如图 5 所示。由图 5 可以看出，在 180 天的过程中，该调驱体系所产生的沉淀量整体上呈稳定状态，变化幅度小，因此该调驱体系在高温下能够保持较长时间的稳定性，表

现出热稳定性较好的特征。

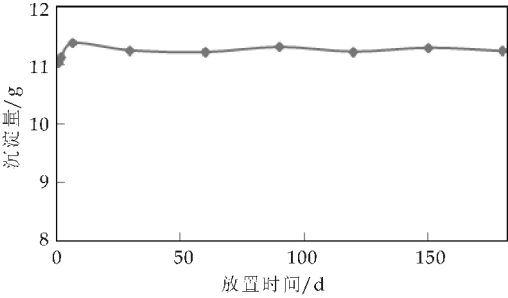


图 5 体系在设定温度下放置不同时间的沉淀量图

4 调驱体系在多孔介质中的性能评价

为了验证该调驱体系是否真实有效,使用了多功能岩心流动仪进行岩心实验(装置示意图如图 6 所示),研究该新型调驱体系的封堵性能和提高原油采收率效果。

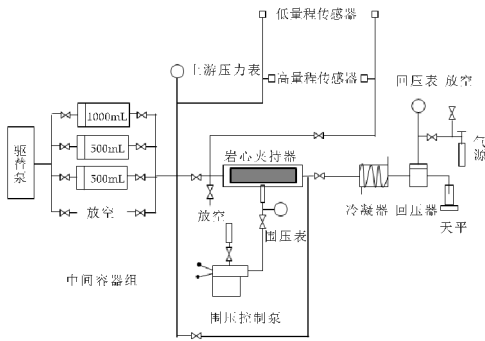


图 6 岩心驱替装置示意图

4.1 调驱体系在多孔介质中的封堵性评价

阻力系数是指相同流速下,堵剂流过岩心的压差与清水流经同一岩心的压力差的比值.它是度量凝胶流度控制和降低渗透率能力的重要参数^[14].封堵率是指堵剂封堵前后水相渗透率的差值与该岩心原始水相渗透率的比值,反映了岩心封堵后水相渗透率的降低程度.而突破压力和耐冲刷性反应了调驱体系的有效时间.因此选择这些参数作为评价封堵性的指标。

4.1.1 实验方法

- (1)清洗岩心,烘干;
- (2)连接抽真空饱和水装置,岩心抽真空并饱和地层水;
- (3)连接驱替装置,进行单管实验,温度设置为 90 ℃,用地层水驱替,通过驱替设备采集的各参数,计算水相渗透率和注入压差;
- (4)利用双液法,分段塞向岩心中交替注入小分子材料调驱体系中的 A 和 B 溶液,调驱体系注入量为 1 PV;

- (5)老化 24 h;
- (6)注水并计算对应的渗透率;
- (7)分析实验结果;
- (8)采取同样的方法对相似的另一岩心用其他的一种硅酸盐调剖体系做实验,并对比效果。
- 实验所用岩心的基本性质如表 1 所示.其中:岩心 1# 为使用新型调驱体系的实验组,2# 为对比组。

表 1 岩心基本性质

编号	长度 /cm	直径 /cm	干重 /g	湿重 /g	视体积 /cm ³	孔隙度 /%	气测渗透率 /(10 ⁻³ μm ²)
1#	10.01	2.52	87.46	91.403	49.98	15.31	287.46
2#	9.91	2.52	84.92	93.12	49.41	16.57	304.24

4.1.2 实验结果与分析

将采集到的数据进行计算整理,如表 2 所示。

表 2 封堵性评价记录表

编号	平均水相 渗透率 /(10 ⁻³ μm ²)	注调驱体 系时平均 渗透率 /(10 ⁻³ μm ²)	注调驱体 系后平均 水相渗透 率/(10 ⁻³ μm ²)	注调驱体 系前平均 挤入压差 ΔP _{w1} /MPa	注调驱体 系时平均 挤入压差 ΔP _p /MPa	注调驱体 系后水驱 平均挤入 压差 ΔP _p /MPa	突破压力 /MPa
1#	174.53	34.68	12.58	0.03	1.59	0.20	1.73
2#	172.91	66.45	57.94	0.07	0.60	0.11	0.58

根据实验结果,利用下列公式计算封堵性能.阻力系数(Fr)计算公式如下:

$$Fr = \Delta P_p / \Delta P_w$$
 (2)

式(2)中:ΔP_p 为一定流速下堵剂注入过程中的驱替压差;ΔP_w 为相同清水注入过程的流动压差。

封堵率(E)计算公式如下:

$$E = (K_1 - K_2) / K_1$$
 (3)

式(3)中:K₁ 为注堵水剂前的水相渗透率;K₂ 为注堵水剂后的水相渗透率。

突破压力梯度(P_m)计算公式如下:

$$P_m = \frac{P_{min}}{L}$$
 (4)

式(4)中:P_{min} 为水驱形成突破的最小压力,L 为岩心的长度。

由表 3 可以看出,该新型调剖体系的阻力系数为 53,封堵率为 92.79%,突破压力梯度为 17.28 MPa/m,远优于对比组。

表 3 封堵性能计算结果

编号	阻力系数	封堵率/%	突破压力梯度 /(MPa/m)
1#	53.00	92.79	17.28
2#	8.57	66.49	5.85

此外,注入调驱体系并后续水驱突破后,由于水的冲刷,注入地层中的调驱体系会渐渐被冲散,与生产液一起被采出.因此通过后续对岩心注入大量的水,并测量其注入压力和渗透率,判断该调驱体系的耐冲刷能力.结果如表 4 所示.对于该调驱体系的岩心实验,后续注水直至 25 PV 的过程中,

冲刷压力和渗透率仍基本保持恒定,而对比组的渗透率下降很快.因此,该调驱体系耐冲刷能力强.

表 4 水突破后压力梯度记录表

编号	注入量 /PV	平流泵排量 /(mL/min)	注入压力 /MPa	渗透率 /(10 ⁻³ μm ²)
1#	3	1.5	0.192	12.16
	10	2.0	0.199	13.48
	15	2.0	0.198	11.65
	20	2.0	0.195	13.36
	25	2.0	0.196	11.74
2#	3	1.5	0.055	12.15
	5	1.6	0.056	11.23
	10	2.0	0.057	10.17
	20	2.0	0.056	8.52
	25	2.0	0.057	5.63

综上所述,通过封堵性评价,该调驱体系表现出了良好的封堵性和耐冲刷能力.

4.2 调驱体系在多孔介质中的驱油效果评价

4.2.1 实验方法

(1)清洗、烘干并对岩心称重.抽真空并饱和地层水,求出孔隙度;

(2)80℃下注入模拟油样,驱替至不出水后再继续注入 1 PV 模拟油,计算原始含油饱和度;

(3)水驱油,直至含水率为 98%,计算驱替效率;

(4)同速注入 5 PV 调驱体系溶液,老化 24 h,后续注水至含水率为 98%,计算驱替效率增值.

4.2.2 实验结果

对两块相似的岩心分别进行单管实验,岩心几何性质如表 5 所示,实验结果如表 6 所示.

表 5 岩心几何参数记录表

编号	长度 /cm	直径 /cm	干重 /g	湿重 /g	视体积 /cm ³	孔隙体积 /cm ³	孔隙度 /%	气测渗透率 /(10 ⁻³ μm ²)
3#	9.87	2.52	85.63	91.40	49.11	5.77	11.75	85.49
4#	9.92	2.53	85.64	92.08	49.75	6.44	12.94	86.04

表 6 实验数据记录表

编号	原始含油 饱和度 /%	注水采油		注新型调驱体系后增加量	
		产油量 /cm ³	驱替效率 /%	产油增量 /cm ³	驱替效率 增量/%
3#	50.1	1.84	63.67	0.50	17.29
4#	54.3	1.86	53.22	0.43	12.30

实验结果说明,在真实岩心中注入该新型调驱体系的驱油实验,提高驱油效率程度为 10%以上,因此该调驱体系有良好的驱油效果.

5 结论

(1)创造性地提出并研制新型调驱体系,以小分子材料为主,聚合物为辅.该种调驱体系是 A、B 两种不同的溶液反应制得,其中 A 溶液是一种硅酸盐(主要成分为水玻璃)和丙烯酰胺与丙烯腈共

聚物的混合溶液;B 溶液是两种无机盐的混合溶液.该体系具有双网络结构,能起到调驱的作用.并且该调驱体系所选用的配方试剂便宜、无毒性、实验室易合成.

(2)从调驱体系的耐温性、耐盐性、热稳定性等方面做了室内评价.该体系反应迅速,在温度为 100℃和矿化度为 150 000 mg/L 的条件下,该体系性质稳定,并且在 90℃条件下稳定时间大于 6 个月;此外,该体系基液粘度小(17.5 mPa·s),注入性强.

(3)在多孔介质中的封堵性实验和物理模拟驱油实验表明了该体系阻力系数为 53,封堵率为 92.79%,突破压力梯度为 17.28 MPa·m⁻¹,提高驱油效率的程度大于 10%.因此该体系具有较好的封堵率和提采效果.

参考文献

[1] 高国生,杜鄂,张宇宏.堵水剂的研究现状及发展趋势[J].化工进展,2004,23(12):1 320-1 323.

[2] 熊春明,唐孝芬.国内外堵水调剖技术最新进展及发展趋势[J].石油勘探与开发,2007,34(1):83-88.

[3] 李宇乡,唐孝芬,刘双成.我国油田化学堵水调剖剂开发和应用现状[J].油田化学,1995,12(1):88-94.

[4] 卢祥国,张元宝.聚合物驱后进一步提高采收率方法及其作用机理研究[J].大庆石油地质与开发,2007,26(6):113-118.

[5] 魏翠华.胜坨油区高温高盐油藏聚合物驱矿场先导试验[J].钻采工艺,2008,31(2):113-114,119.

[6] 武海燕,罗宪波,张廷山,等.深部调剖剂研究新进展[J].特种油气藏,2005,12(3):1-3,7.

[7] 王任芳,李克华,赵修太,等.新型防砂堵水剂的研制与应用[J].石油勘探与开发,2002,29(6):100-102.

[8] 王业飞,曲萍萍,刘巍,等.耐温耐盐无机调剖剂的室内研究[J].大庆石油地质与开发,2007,26(5):117-120.

[9] 赵福麟,张国礼,陶宝胜,等.沉淀型双液法堵剂的室内研究[J].油田化学,1987,4(2):81-90.

[10] 薛杰.低渗裂缝油藏新型小分子材料耐温抗盐调驱体系研究[D].西安:西安石油大学,2013.

[11] Bai B J, Zhang H. Prefomed-particle-gel transport through openfractures and its effect on water flow[J]. SPE Journal,2011,16(2):388-400.

[12] 顾锡奎,杜芳艳,王小泉.化学深部调驱技术现状与进展[J].石油化工应用,2009,28(3):4-7.

[13] 戴彩丽,付阳,由庆,等.高温高盐油藏堵剂的研制与性能评价[J].新疆石油地质,2014,35(1):96-100.

[14] 纪成,梅海燕,李影,等.裂缝性油藏耐温耐盐调驱剂的制备及性能评价[J].油气地质与采收率,2015,22(6):91-95.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0120-05

活性炭酸碱预处理最佳方案确定及性能表征

李海红, 王 宁

(西安工程大学 环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

摘 要:以普通市售活性炭为原料,采用正交试验法确定酸碱预处理的最佳方案.通过 BET、SEM、FTIR 以及碘吸附值分析活性炭微孔结构、表面形貌、官能团及吸附性能的变化.结果表明,酸碱预处理的最佳方案为:KOH 的质量分数 4%,煮沸时间 2 h, HF 的质量分数 5%, HF 煮沸时间 0.5 h.在该条件下处理的活性炭比表面积为 $1\,320\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 比原样提高了 26.4%,碘吸附值为 $1\,272.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 比原样提升了 14.9%;预处理后的活性炭表面及孔隙变得干净光滑,总孔容变大,微孔体积增大.酸碱预处理能使活性炭表面酸性含氧官能团增加,吸附性能提高.

关键词:活性炭; 酸碱预处理; 微观结构; 吸附性能

中图分类号:TQ424.1 **文献标志码:**A

Characterization of activated carbon from acid-alkali pretreatment and determine the preferred plan

LI Hai-hong, WANG Ning

(College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Ordinary commercial activate carbon is tested by orthogonal experimental to determine the preferred plan. The morphology、structure and functional groups and absorption property of active carbon were observed by BET, SEM, FTIR and iodine number. The results show the optimum conditions are that the mass fraction of KOH 4%, boiling time 2 h; the mass fraction of HF 5%, boiling time 0.5 h. The result of the surface area is $1\,320\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ improved of 14.9%; iodine adsorption value is $1\,272.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ improved of 14.9%; the surface of the activated carbon becomes smooth and clean, pore structure turn uniformity; the micropore volume becomes bigger; after acid-alkali pretreatment the acid oxygen functional groups increased in activated carbon surface, absorption property is improved.

Key words: active carbon; acid-alkali pretreatment; micro-structure; absorption property

* 收稿日期:2016-04-12

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2014k10-08); 陕西省教育厅产业化培育计划项目(2013JC15)

作者简介:李海红(1971—),女,陕西西安人,教授,研究方向:新型环保材料

0 引言

在水资源日趋紧张的今天,污水的深度处理回用工艺成了人们探讨的热点.将城市污水二级出水进行深度处理后作为再生水源已成为世界各国解决缺水问题的主要方案之一^[1-3].深度处理的方法主要有物化法、生化法、膜分离技术、电吸附技术,其中电吸附技术是一种经济的、实用性强的新型污水循环利用技术,可提高水的利用率,解决水资源短缺问题^[4].

电极材料是电吸附技术的关键,应具有导电性好、比表面积大、电化学性能稳定等优势^[5,6].活性炭因其具有发达的孔结构和较大的比表面积成为近几年电吸附材料的研究重点.由于市售活性炭在制备以及运输的过程中带有一些灰分,如 Si、Al、Ca、Mg 等元素^[7],还有一些砂尘杂质,这些灰分及杂质会堵塞孔道使活性炭微孔孔隙率降低,影响活性炭的吸附性能^[4].所以,市售活性炭在使用前均需预处理.预处理方法主要有物理法和化学法,物理法一般设备费比较高,去灰分能力差;化学法方法简单、操作方便,灰分去除彻底.化学处理方法主要有酸处理^[4,8](HCL、H₂SO₄、HNO₃、HF)和碱处理(NaOH、KOH)等,但是对于酸碱预处理方法的系统分析与对比研究鲜有报道.

故本实验选用 KOH/HF 对活性炭进行酸碱预处理,利用正交试验法研究不同的 KOH/HF 浓度和煮沸时间对活性炭的比表面积以及碘吸附值的影响,确定最佳的预处理方案;采用 BET、SEM 和 FTIR 对最优预处理样进行表征,分析活性炭微孔结构、表面形貌、官能团及吸附性能的变化.为活性炭作为电极材料在污水深度处理的应用提供了理论依据和参考.

1 实验部分

1.1 药品与试剂

煤质活性炭粉末(A. R),天津市津北精细化工;氢氧化钾(A. R),西安市福晨化学试剂有限公司;氟酸(A. R),郑州派尼化学试剂厂;可溶性淀粉(A. R),四川军乐化工厂;硫代硫酸钠(A. R),天津开发区海光化学制药厂;碘(A. R),郑州派尼化学试剂厂.

1.2 实验方法

筛分并选取小于 200 目(74 pm)的活性炭粉末 5 g 置于锥形瓶中,先加入一定浓度的 KOH 溶

液 100 mL,煮沸一定时间,静置,用去离子水洗涤,烘干;再加入一定浓度的 HF 溶液 100 mL,按一定时间煮沸,静置,再用去离子水洗涤;使洗涤液电导率小于 10 μs · cm⁻¹,然后置于恒温电热干燥箱 120 ℃烘干至质量恒定.

1.3 正交试验设计

本实验活性炭的加入量 5 g 是固定的,采用 5 因素 4 水平(L₁₆(4⁵))的标准正交表进行实验,测定各组样品的比表面积及碘吸附值,确定 C_{KOH}、T_{KOH}、C_{HF}、T_{HF} 的最佳用量.具体实验安排如表 1 所示.

表 1 正交试验表

实验号	实验因素及水平			
	C _{KOH} /%	T _{KOH} /h	C _{HF} /%	T _{HF} /h
1	2	0.5	2	0.5
2	3	1	3	1
3	4	1.5	4	1.5
4	5	2	5	2

1.4 分析测试方法

采用比表面积及孔径分析仪测定活性炭的表面积;利用扫描电子显微镜观察活性炭的表面形貌;利用傅氏转换红外线光谱分析仪对活性炭进行表面含氧基团分析;采用 GB/T 7702.7-2008 活性炭的碘值测定方法^[9]分析活性炭的吸附性能.

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果及分析

正交试验的结果分析如表 2 所示.

表 2 正交试验结果

实验号	实验因素及水平				BET	I ₂ 吸附值
	C _K /%	T/h	C _{HF} /%	T _{HF} /h	/(m ² · g ⁻¹)	/(mg · g ⁻¹)
1	2	0.5	2	0.5	1 213.4	1 263.6
2	2	1	3	1	1 254.4	1 271.0
3	2	1.5	4	1.5	1 182.0	1 272.0
4	2	2	5	2	1 271.9	1 224.0
5	3	0.5	3	1.5	1 185.3	1 143.7
6	3	1	2	2	1 243.9	1 147.7
7	3	1.5	5	0.5	1 301.9	1 145.4
8	3	2	4	1	1 289.6	1 191.9
9	4	0.5	4	2	1 218.4	1 207.6
10	4	1	5	1.5	1 282.6	1 205.5
11	4	1.5	2	1	1 317.9	1 236.6
12	4	2	3	0.5	1 320.0	1 246.4
13	5	0.5	5	1	1 232.1	1 248.7
14	5	1	4	0.5	1 270.8	1 245.1
15	5	1.5	3	2	1 289.9	1 250.3
16	5	2	2	1.5	1 259.6	1 216.2

由表 3 可知,极差顺序为:KOH 煮沸时间>KOH 浓度>HF 煮沸时间>HF 浓度. 碘吸附值和比面积的极差顺序一样,但最优方案不一样,碘吸附值得出的最优方案为 C₃T₄C₄T₁,比表面积得出的最优方案为 C₃T₄C₁T₁,碘吸附值主要用以表征活性炭的微孔结构^[10,11],而活性炭的吸附性能主要取决于微孔面积,故在确定最优方案时考虑活性炭的碘吸附值,因此选用碘吸附值得出最优方案.当 KOH 溶液的浓度为 4%,煮沸时间为 2 h, HF 溶液的浓度为 5%,煮沸时间为 0.5 h 时,处理后的活性炭的吸附性能最好.

表 3 正交试验结果分析

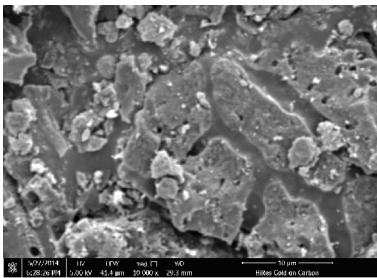
测试项目	编号	因素			
		C _{KOH}	T _{KOH}	C _{HF}	T _{HF}
碘吸附值 (mg·g ⁻¹)	K1	4 921.7	4 849.2	5 034.8	5 106.1
	K2	5 020.7	5 051.7	5 049.6	5 094.4
	K3	5 138.9	5 091.7	4 960.8	4 909.5
	K4	5 052.4	5 131.4	5 088.5	5 024.1
	R	217.2	291.9	127.7	196.6
	方案	C ₃	T ₄	C ₄	T ₁
比表面积 (m ² ·g ⁻¹)	K1	1 212.3	1 212.3	1 276.5	1 268.9
	K2	1 255.2	1 262.9	1 273.5	1 258.6
	K3	1 284.7	1 272.9	1 227.4	1 244.5
	K4	1 263.1	1 285.3	1 256.0	1 261.5
	R	54.3	73.0	49.2	24.4
	方案	C ₃	T ₄	C ₁	T ₁

在此条件下处理后,活性炭的碘吸附值最高为 1 272.0 mg·g⁻¹,较原样提升了 14.9%;比表面积最高为 1 320 m²·g⁻¹,较原样提高了 26.4%,且随 KOH 浓度的增大,比表面积呈现先增大后减小的趋势,平均孔直径变大,总孔容变大.由于 HF 具有很强的去灰分能力,且 KOH 有利于扩孔,酸碱洗过程中, HF、KOH 与金属氧化物、无机盐的反应去除了灰分,并起到扩孔作用.因此,对活性炭进行酸碱预处理,可去除附着在活性炭孔隙表面的无机物,大大降低活性炭的灰分,使比表面积增大,从而提高了活性炭的吸附活性.

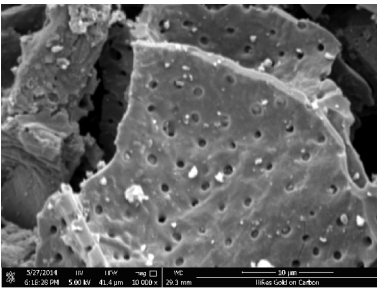
2.2 表面形貌 SEM 分析

利用扫描电子显微镜观察最佳样与原样活性炭的形貌变化,结果如图 1 所示.

从图 1 中可以观察到,活性炭由尺寸大小不一的块状颗粒组成,采用酸碱预处理法处理前后的活性炭,表面形貌有所差别.图 1(a)中活性炭原样颗粒表面和缝隙中存在一些絮状物质和小颗粒,炭表面致密,其表面和内部的孔道结构不规则,孔道的大小不均,孔道结构分布也没有规律可循;图 1(b)中预处理后活性炭表面及空隙变得相对干净光滑,



(a)×10 000,10 μm,原样



(b)×10 000,10 μm,最佳样

图 1 最佳样与原样活性炭的扫描电镜图

炭表面和缝隙间的杂质变少,且孔道结构相对均匀;孔结构润涨,孔洞结构增多,活性炭表面局部呈蜂窝状,提高了活性炭比表面积.

2.3 比表面积及孔径分析

活性炭材料的吸附性能主要由其孔结构和比表面积决定^[12],活性炭的内孔道可分成 3 种:大孔的直径(d)大于 50 nm,中孔的直径在 2~50 nm,微孔的直径小于 2 nm^[13].利用比表面积及孔径分析仪测定最优预处理样的氮气吸脱附等温线的结果如图 2 所示.

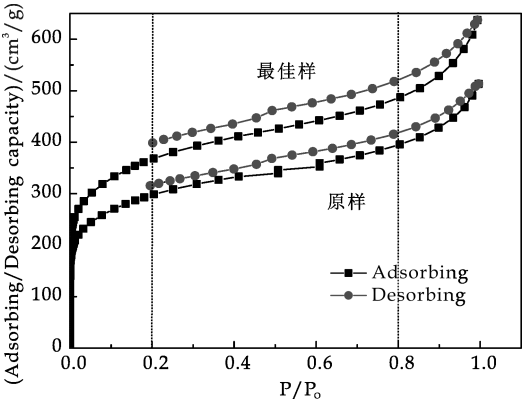


图 2 活性炭的 N₂ 吸脱附等温线

由图 2 可知,两个样品的等温线在相对压力 0.2~0.98 之间都有滞后环存在,根据 IUPAC 的划分,这两个等温线属于 I 型和 IV 型吸附等温线的结合^[14].吸附等温线于低压区(0.0~0.2)内快速上升,发生单分子吸附,表明活性炭含有大量的微

孔,对比两条等温曲线可发现最佳样等温曲线的上升幅度大于原样,表明预处理提升了活性炭的微孔比例;在中压区(0.2~0.8)主要发生了多分子层吸附,两条等温曲线走势基本相似,说明酸碱预处理前后中孔比例相差不大.在高压区(0.80~1.0)吸附质出现毛细管的凝聚,等温线快速上升,表明活性炭中有较大孔隙的存在,两条等温曲线在相对压力接近 1.0 时,表现出明显的区别:最佳样出现了较宽的拐角,并有明显陡峭向上的“拖尾”现象发生,而原样等温曲线走势相对平缓,表明酸碱预处理后活性炭中产生的大孔比原样多.说明酸碱预处理去除了活性炭中的灰分,也扩大了微孔及大孔的面积.这与碘吸附值及扫描电子显微镜结果一致,说明酸碱预处理法对活性炭的吸附性能有一定的影响.样品比表面积及孔径参数分析如表 4 所示.

表 4 样品比表面积及孔径参数				
Material	BET /(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume /(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter average /nm	Micropore volume /(cm ³ ·g ⁻¹)
Before	1 044	0.793 5	3.039 0	0.399 4
After	1 320	0.985 4	3.052 7	0.492 7

表 4 数据显示,预处理后活性炭的比表面积从 1 044 m²·g⁻¹升为 1 320 m²·g⁻¹提高了 26.4%,总孔容提升了 24.2%,微孔体积提高了 14.1%,平均孔直径提高了 0.5%.表明活性炭的比表面积和总孔容与孔径大小、微孔体积有着相对直接的关系,预处理后的活性炭平均孔径变大,其微孔体积增大,对应的总孔容、比表面积相对增大,说明酸碱预处理使活性炭的吸附性能有了很大的提高,这与吸脱附等温线图形走势相符.

2.4 傅里叶红外光谱分析(FTIR)

活性炭的吸附性能不但取决于它的孔隙结构,而且取决于其表面含氧基团的种类与数量^[15].图 3 为最优预处理样与原样的 FTIR 图.

由图 3 可知,活性炭存在多种类型的烃类及含多种含氧功能团的化合物^[16].具体的红外谱峰归属情况如表 5 所示.Garten 和 Weiss 认为酸性氧化物主要以内酯形态存在,碱性氧化物则以“色烯-正碳”形式存在^[17].羧基与羟基脱水生成内酯,因此这些基团主要为酸性含氧基团.从图 3 中可知,酸碱预处理后活性炭的谱峰较原样基本不变,但吸收能力变强,主要表现在 3 122 cm⁻¹和 1 401 cm⁻¹处,表明酸碱预处理后活性炭表面酸性含氧官能团增多.活性炭表面丰富的含氧官能团,可以增加其表面吸附活性位,增强氧化反应的催化活

性,提高活性炭亲水性,故酸碱预处理后有利于提高其吸附性能.

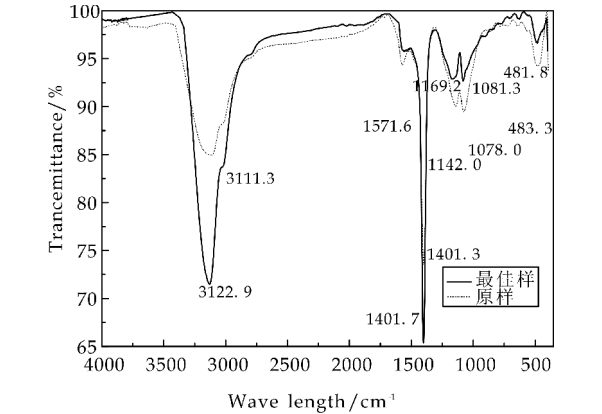


图 3 最佳样与原样的 FTIR 图

表 5 红外谱峰的归属情况	
波长/cm ⁻¹	基团
650~1 000	C=H 弯曲、醇、酚基 C-O、C-C 骨架
1 000~1 475	X=H 面内弯曲及 X-Y 伸缩振动
1 500	羧酸、烯烃的 C=C 伸缩振动
3 100	醇、酚的-OH

3 结论

(1)由正交试验结果得出,酸碱预处理的最佳预处理方案为 KOH 的质量分数为 4%,T_{KOH}=2 h,HF 的质量分数为 5%,T_{HF}=0.5 h.在此条件下,测得的碘吸附值为 1 272.0 mg·g⁻¹提升了 14.9%,比表面积为 1 320 m²·g⁻¹提高了 26.4%.

(2)酸碱预处理使活性炭表面及孔隙变得干净光滑,微孔体积增大,总孔容变大.

(3)酸碱预处理能使酸性含氧官能团增加,从而提高了活性炭的吸附性能.

参考文献

[1] 徐永清,周北海,张鸿涛,等.电吸附工艺用于焦化废水深度处理的中试[J].环境科学研究,2014,27(6):663-669.

[2] Jae Hwan Choi. Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process[J]. Separation and Purification Technology,2009(3):362-366.

[3] 陈兆林,孙晓慰.电吸附技术处理首钢污水厂二级出水的中试研究[J].中国给水排水,2010,26(9):115-117.

[4] 陈兆林,宋存义,孙晓慰,等.电吸附除盐技术的研究与应用进展[J].工业水处理,2011,31(4):11-14.

[5] 李海红,李红艳.预处理方法对活性炭结构及吸附性能的影响[J].粉末冶金材料科学与工程,2014,19(4):647-653.

[6] Hai-hong Li, Jie Yang, Chao Zhang, et al. The influence of the acidic scouring treatment on the wastewater treatment

of TiO₂ loaded activated carbon electrode[J]. J Porous Mater, 2015, 22: 887-895.

[7] 黄伟, 孙盛凯, 李玉杰, 等. 硝酸改性处理对活性炭性能的影响[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(6): 17-21.

[8] 闻人勤, 苗毓恩, 张晓敏. 酸预处理对活性炭吸附有机物的影响[J]. 工业水处理, 2007, 27(3): 19-20.

[9] GB/T 7702. 7-2008, 煤质颗粒活性炭试验方法碘吸附值的测定标准[S].

[10] 张巍, 应维琪, 常启刚, 等. 水处理活性炭吸附性能指标的表征与应用[J]. 中国环境科学, 2007, 27(3): 289-294.

[11] 汪昆平, 徐乾前. 几种不同处理方法对活性炭表面化学性质的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(2): 373-380.

[12] 房俊卓, 王巧丽, 王艳林. 煤基活性炭比表面积表征研究[J]. 宁夏工程技术, 2010, 9(1): 37-39.

[13] 马承愚, 毛宇, 徐鹏飞, 等. 活化法辣椒秸秆制各高表面积活性炭与表征[J]. 功能材料, 2013, 44(5): 704-708.

[14] Virote B, Srisuda S, Wiwut T. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 42(2): 159-168.

[15] 陈孝云, 林秀兰, 魏起华, 等. 活性炭表面化学改性及应用研究进展[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(19): 5 463-5 467.

[16] 邓芹英, 刘岚, 邓慧敏. 波谱分析教程[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 29-72.

[17] 李海红, 李红艳. 活性炭涂层电极的制备及其电化学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(1): 101-106.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第 114 页)

参考文献

[1] Lefkovits H C, Hazebroek P, Allen E E, et al. A study of the behavior of bounded reservoirs composed of stratified layers[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1961, 1(1): 43-58.

[2] Tariq S M, Ramey H J. Drawdown behavior of a well with storage and skin effect communicating with layers of different radii and other characteristics[C]//Presented at the SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition. Houston: SPE, 1978: 126-142.

[3] 贾永禄. 具有窜流的双层油气藏井底压力动态模型[J]. 天然气工业, 1997, 17(1): 52-54.

[4] 霍进, 贾永禄, 王海涛, 等. 多层窜流油气藏模型及井底压力动态[J]. 油气井测试, 2006, 15(2): 1-4.

[5] Ikoku C U, Ramey H J. Transient flow of non-newtonian power-law fluids in porous media[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1979, 19(3): 164-174.

[6] Lund O, Ikoku C U. Pressure transient behavior of non-newtonian/newtonian fluid composite reservoirs[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1981, 21(2): 271-280.

[7] Chi I, Jr H R, Chi I, et al. Wellbore storage and skin effects during the transient flow of non-newtonian power-law fluids in porous media[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1980, 20(1): 25-38.

[8] 刘振宇, 翟云芳, 卓兴家, 等. 非牛顿流体在多孔介质中的非稳态流动[J]. 大庆石油学院学报, 1995, 19(4): 18-21.

[9] 宋考平, 王雷, 计秉玉. 非牛顿-牛顿复合油藏渗流试井解释方法[J]. 石油学报, 1996, 17(1): 82-86.

[10] 宋考平, 祝俊峰, 刘泽俊. 多区复合油藏非牛顿幂律流体试井解释[J]. 石油学报, 1997, 18(2): 78-83.

[11] 周守为, 韩明, 向问陶, 等. 渤海油田聚合物驱提高采收率技术研究及应用[J]. 中国海上油气, 2006, 18(6): 386-389.

[12] 张贤松, 孙福街, 冯国智, 等. 渤海稠油田聚合物驱影响因素研究及现场试验[J]. 中国海上油气, 2007, 19(1): 30-34.

[13] 徐建平, 王连泽, 张宝海. 双渗透聚合物驱油藏不稳定压力动态[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2004, 44(2): 236-239.

[14] 刘泽俊, 孙智, 宋考平. 有界地层非牛顿渗流试井解释模型[J]. 大庆石油地质与开发, 1996, 15(3): 63-64.

[15] 郭辉, 程时清, 于海洋, 等. 聚合物驱双层油藏试井分析方法[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(18): 35-39.

[16] Haiyang Yu, Hui Guo, Shiqing Cheng, et al. Numerical well testing interpretation method of composite model and applications in offshore reservoirs by polymer flooding[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26(17): 5 783-5 788.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0125-06

影响乳清分离蛋白和酪蛋白乳液 物理稳定性因素研究

朱振宝^{1,2}, 王艳斐¹, 易建华^{1,2}

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省食品加工工程技术研究中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:以乳清分离蛋白(WPI)和酪蛋白(CS)为乳化剂、以核桃油为油相,制备出了水包核桃油(O/W)乳状液.研究了蛋白质浓度、盐离子种类及其强度、pH 等因素对乳液物理稳定性的影响.结果表明,当蛋白质浓度为 0.2~1.5 w/v%时,乳液物理稳定性随两种蛋白质浓度的增大而增强;pH 对乳液稳定性影响较大,在蛋白质等电点(pI 4.6)附近,乳液失稳;CaCl₂ 较 NaCl 更容易使两种蛋白乳液失稳.在 pH7.0 时,CS 乳液在 NaCl 300 mM 时仍然稳定,而 WPI 乳液稳定的最大 NaCl 浓度为 100 mM;在 pH3.0 时,WPI 乳液为 50 mM,而 CS 乳液为 25 mM.在乳液加入 CaCl₂ 后,WPI 乳液在 pH 分别为 7.0 和 3.0 时,稳定的最大 Ca²⁺ 浓度均为 2 500 μM;而 CS 乳液在 pH7.0 时为 1 000 μM、pH3.0 时为 500 μM.

关键词:乳清分离蛋白;酪蛋白;乳状液;物理稳定性

中图分类号:TS202.3 **文献标志码:**A

Factors affecting physical stability of emulsions stabilized by whey protein isolate and casein

ZHU Zhen-bao^{1,2}, WANG Yan-fei¹, YI Jian-hua^{1,2}

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Province Research Center of Food Process Engineering and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In the present study oil-in-water (O/W) emulsions were prepared with whey protein isolate (WPI) and casein (CS) as emulsifiers, and walnut oil as oil phase. The effects of protein concentration, salt ions and their concentrations, and pH on the physical stability of emulsions were investigated. The results showed that at the concentrations of 0.2~1.5 w/v%, the physical stability of emulsions increased with the increase of the concentration. pH had great effects on physical stability of emulsions with emulsions instability near the protein isoelectric point (PI 4.6). CaCl₂ had greater effects on physical stability of emulsions than NaCl. At pH7.0, CS emulsions was stable at 300 mM NaCl, whereas WPI emulsions was stable at 100 mM NaCl. At pH3.0, the highest concentrations of NaCl for stable emulsions containing WPI and CS were 50 mM and 25 mM, respectively. However, the highest concen-

* 收稿日期:2016-03-21
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM3085)
作者简介:朱振宝(1971—),男,陕西商洛人,副教授,博士,研究方向:功能食品与人类营养

tration of CaCl_2 for WPI emulsions was 2 500 μM at both pH7.0 and pH3.0, while they were 1 000 μM and 500 μM for CS emulsions at pH7.0 and pH3.0, respectively.

Key words: whey protein isolate; casein; emulsions; physical stability

0 引言

水包油(O/W)乳状液,例如牛奶、婴幼儿食品、沙拉酱、乳饮料等是最常见的食品体系之一^[1]。但乳状液的稳定性易受到制备方法、乳化剂类型和用量、温度、电解质离子、以及介质 pH 等影响,在制备和贮存过程中容易出现聚结、分层、破乳等失稳现象^[2]。

蛋白质是天然两亲性大分子物质,常作为乳化剂和泡沫稳定剂而被广泛应用于食品乳状液体系中^[3]。它可以快速吸附到油水界面形成粘弹性界面层,并通过静电或空间立体排斥力提高乳液的稳定性^[4]。在乳滴界面上,酪蛋白(CS)拥有疏松开放的空间结构,而乳清分离蛋白(WPI)则是较紧凑的球状结构。这些吸附在乳滴界面的蛋白质的组织结构被认为是控制乳液及其相关产品的一个主要因素^[3]。

核桃油中富含多不饱和脂肪酸(PUFA)。有研究表明,核桃油中的 ω -3 脂肪酸能预防因高血压而造成的动脉损伤^[5],更重要的是核桃油中 ω -6/ ω -3 脂肪酸比例符合联合国粮农组织和世界卫生组织推荐的膳食比例^[6]。

近年来,核桃油逐渐受到消费者的青睐。基于此,本课题用 WPI 和 CS 作为乳化剂,制备出了水包核桃油乳状液,研究了蛋白质浓度、盐离子及其浓度、pH 等对乳液物理稳定性的影响,以期对乳液食品的开发及利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 主要材料与试剂

乳清分离蛋白:Davisc WPI95,WPI 蛋白质含量为 97.6%,乳清分离蛋白中的主要蛋白成分为 55%~61% β -LG,19%~22% α -LG,6%~8% 牛血清白蛋白,上海福诺食品有限公司;酪蛋白(Casein),新疆伊犁特克斯县科瑞乳品开发有限公司;磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、叠氮钠:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水氯化钙、氯化钠、石油醚:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;核桃油:实验室自制。

1.1.2 主要仪器

精密 pH 计:PB-10 型,赛多利斯科学仪器北京有限公司;电子天平:BS323S 型,赛多利斯科学仪器北京有限公司;磁力搅拌器:84-1 型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;超细匀浆器:F6/10-10G 型,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;超高压均质机:HP-4L 科研型,喜高精密流体机械有限公司;激光粒度仪:Mastersizer 2000 型,英国 Malvern 仪器有限公司;纳米粒度表面电位分析仪:Zetasizer NANO-ZS90 型,英国 Malvern 仪器有限公司;正置式显微镜(目镜放大倍数 10 \times ,物镜放大倍数 100 \times):DM2500M 型,德国徕卡仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 核桃油的制备

参考文献[7]进行制备,有所改动。将新鲜无病害核桃去壳后,用 0.6 M 的 NaOH 溶液于 55 $^{\circ}\text{C}$ 的热水中浸泡核桃仁 15 min,然后手工去皮;将去皮后的核桃仁置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干,用粉碎机打成粉状,然后以核桃仁粉:石油醚为 1:6 的比例加入石油醚,搅拌使其充分浸提核桃油,通过抽滤进行固液分离,旋转蒸发回收石油醚,即得到核桃油。

1.2.2 乳液的制备

参考文献[8]进行制备,略有改动。将乳清分离蛋白和酪蛋白按照一定浓度溶解于 10 mM pH3.0 或 7.0 的磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液中,加入 0.02% 的叠氮钠防腐;室温下磁力搅拌 2 h,放入 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷藏过夜;将 5% 的油相与 95% 的水相通过手持式超细匀浆机搅拌混合形成粗乳,搅拌速率为 20 000 r/min,搅拌时间为 1 min;然后在 50 MPa 条件下高压均质 3 次,得到乳化均匀的乳状液。

1.2.3 不同蛋白质及其浓度对乳液稳定性的影响

pH 高于蛋白质的等电点 pI 时,乳滴带负电荷;pH 低于 pI 时,乳滴带正电荷^[9]。而电荷的差异会对乳液的稳定性产生一定的影响,所以,本实验对带有两种不同电荷的乳液进行研究。

参照章节 1.2.2 所述方法,分别配制 pH7.0 不同浓度为 0.2 w/v%、0.3 w/v%、0.5 w/v%、0.7 w/v%、0.9 w/v%、1.0 w/v% 的 WPI 和 CS 溶液,制备乳液;pH3.0 不同浓度为 0.3 w/v%、0.5 w/v%、0.7 w/v%、0.9 w/v%、1.2 w/v%、

1.5 w/v% 的 WPI 和 CS 溶液,制备乳液.将乳液置于 50 ℃ 的烘箱中放置 15 天,观察乳液是否分层,同时在 0 天、7 天、14 天时分别测定乳滴的粒径和 ζ -电位^[10],并用显微镜观察乳滴的形貌,以表征乳液的稳定情况,从而研究 WPI 和 CS 及其不同浓度对乳液稳定性的影响.

1.2.4 pH 对乳液稳定性的影响

将 0.7% WPI 和 1.5% CS 分别溶于 pH7.0 的缓冲液中,用 0.1 M 的 HCl 溶液和 NaOH 溶液调节成多个 pH 梯度,最终为 pH3、4、5、6、7、8,参照章节 1.2.2 所述方法,制备一系列乳液,其物理稳定性的表征如章节 1.2.3 所述,研究 pH 对乳液稳定性的影响.

1.2.5 盐离子种类及其强度对乳液稳定性的影响

将 0.3% WPI 和 0.9% CS 溶于 pH7.0 缓冲液中;0.7% WPI 和 1.5% CS 溶于 pH3.0 缓冲液中. pH7.0 WPI 和 CS 水相中 NaCl 浓度均为 0 mM、50 mM、100 mM、200 mM、300 mM、400 mM; pH3.0 WPI 水相中 NaCl 浓度同上,CS 水相中为 0 mM、10 mM、25 mM、50 mM、100 mM,在磁力搅拌时缓慢加入,参照章节 1.2.2 所述方法,制备一系列乳液.同样,WPI 水相中 CaCl₂ 浓度在 pH7.0 和 3.0 时均为 0 μ M、100 μ M、500 μ M、1 000 μ M、2 500 μ M、5 000 μ M,CS 均为 0 μ M、100 μ M、500 μ M、1 000 μ M、2 500 μ M,制备一系列乳液.其物理稳定性的表征如章节 1.2.3 所述,研究 Na⁺ 和 Ca²⁺ 及其浓度对乳液稳定性的影响.

2 结果与讨论

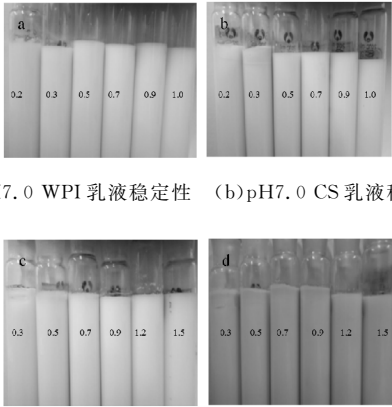
2.1 WPI、CS 及其浓度对乳液稳定性的影响

不同浓度的 WPI 和 CS 乳液在 50 ℃ 的烘箱中放置 15 天,采用视觉、显微形貌观察以及测定微滴粒径、 ζ -电位等,研究了蛋白质种类及其浓度对乳液稳定性的影响.乳状液油滴粒径大小并非均一,一般呈现一定的分布趋势,因此,常用粒径分布曲线来反映乳状液液滴的分布情况^[11].研究发现,WPI 与 CS 形成乳液,其乳滴的 ζ -电位无显著性差异(数据未显示),这与 Hu 等^[12]的研究结果一致.研究同时显示,蛋白质浓度对乳滴的 ζ -电位也无明显影响.

乳液的视觉观察如图 1 所示.图 1 表明,WPI、CS 浓度对乳液物理稳定性产生了影响,总体表现为随着蛋白质浓度的增大乳液稳定性增强.如当 pH3.0 时,WPI 浓度 < 0.5 w/v%,乳液存放 15 天时失稳;而 WPI 浓度 \geq 0.5 w/v%,乳液无分层现

象;相同 pH 及存放时间,CS 浓度 < 1.2 w/v%,乳液失稳;而 CS 浓度 \geq 1.2 w/v%,乳液无分层现象.

图 1 同时显示,乳液 pH 较低时,乳液物理稳定性较差.当 pH7.0 时,WPI 一系列浓度乳液无明显分层,而 pH3.0 时,制备稳定乳液 WPI 的最低浓度为 0.5 w/v%;同样,当 pH7.0 时,制备稳定乳液 CS 的最低浓度为 0.5 w/v%,当 pH3.0 时,CS 浓度达 1.2 w/v%,才能获得稳定的乳液.对比图 1(a)、1(b)、1(c)、1(d)可发现,WPI 乳液的稳定性高于 CS.

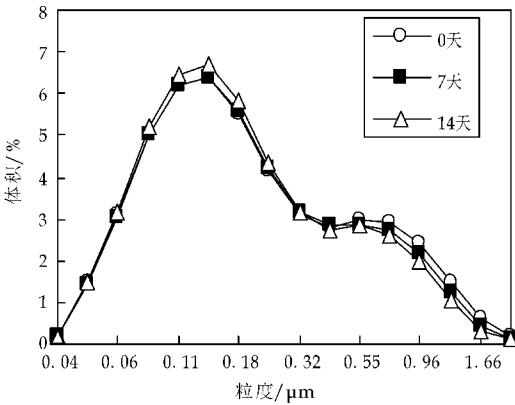


(a)pH7.0 WPI 乳液稳定性 (b)pH7.0 CS 乳液稳定性

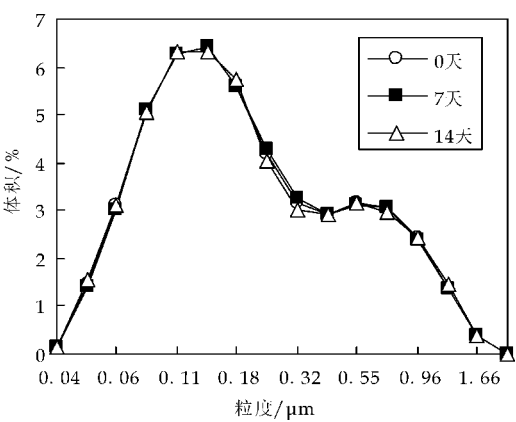
(c)pH3.0 WPI 乳液稳定性 (d) pH3.0 CS 乳液稳定性

图 1 乳液存放 15 天的照片

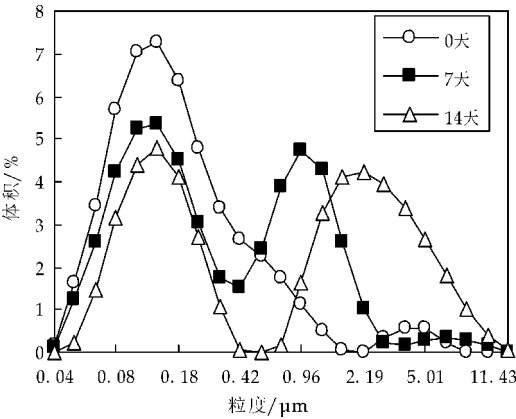
粒径分布如图 2~3 所示.由图 2 可看出,经过 15 天高温存放,乳滴粒径无增大趋势,且随 WPI 浓度的提升,粒径趋于集中分布,表明乳液稳定性增强,与图 1 结果一致;由图 3 显示,CS 浓度较低时,乳滴粒径分布疏散无规律,表明乳液已失稳.而浓度较大时,乳液粒径分布范围变窄,说明稳定性增强.对比图 2 和图 3,同样可以看出,WPI 乳液较 CS 乳液的稳定性更好,这进一步验证了图 1 的结果.



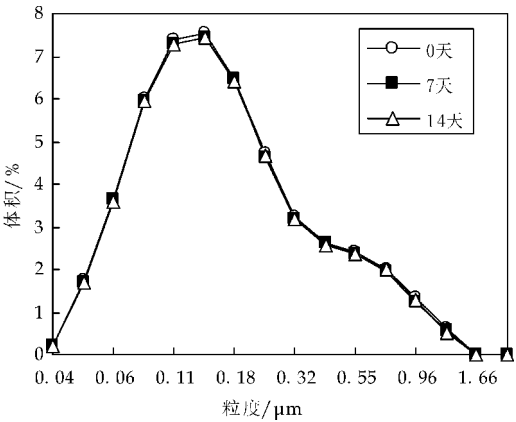
(a)pH7.0 时 0.2% WPI 乳滴粒径的分布



(b)pH7.0 时 0.3%WPI 乳滴粒径的分布



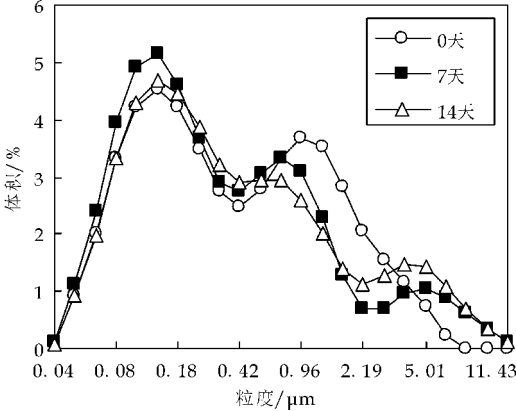
(c)pH3.0 时 0.3%WPI 乳滴粒径的分布



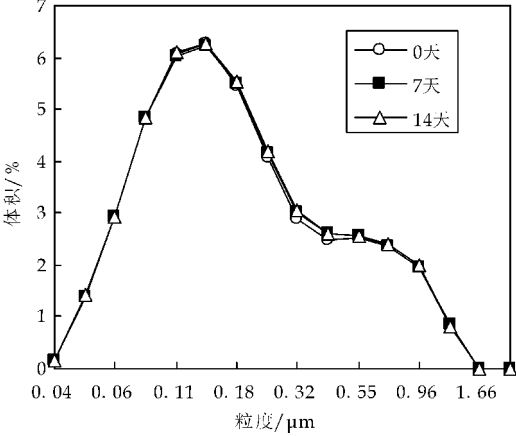
(d)pH3.0 时 0.7%WPI 乳滴粒径的分布

图 2 WPI 乳液存放 15 天后的粒径分布

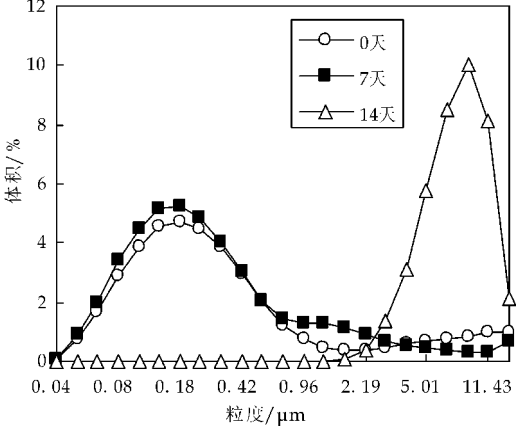
显微形貌观察如图 4~5 所示. 对比图 4(a)、4(b)、4(c)、4(d)可以发现, 当乳液为中性时, 较低浓度的 WPI 可形成稳定的乳液, 而乳液为酸性时, WPI 浓度较低时, 乳液微滴聚集成团, 表明乳液稳定性较差(如图 4(c)所示). 分析图 5, 可获得与图 4 相同的结论, 即提高乳液 pH 可提升乳液稳定性. 图 4~5 同时显示, 蛋白质浓度越大, 乳化能力越高, 在乳化过程中减少界面张力, 可促进乳液的稳定性, 这与 Wan 等^[13]的研究一致.



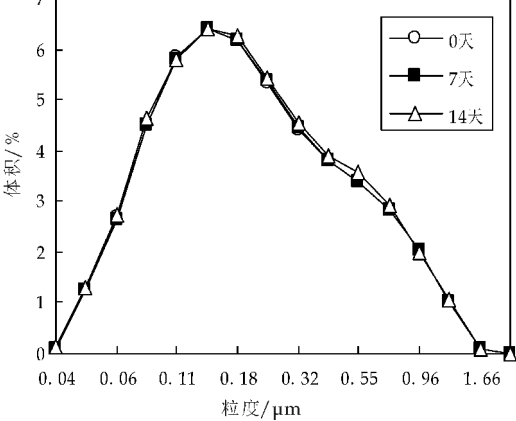
(a)pH7.0 时 0.7%CS 乳滴粒径的分布



(b)pH7.0 时 0.9%CS 乳滴粒径的分布



(c)pH3.0 时 1.2%CS 乳滴粒径的分布



(d)pH3.0 时 1.5%CS 乳滴粒径的分布

图 3 CS 乳液存放 15 天后的粒径分布

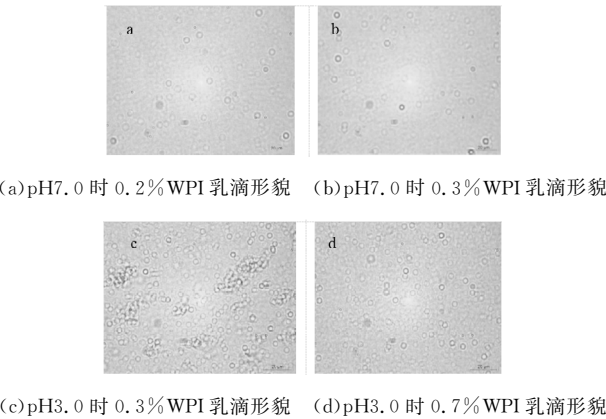


图 4 WPI 乳液存放 15 天后的显微形貌观察

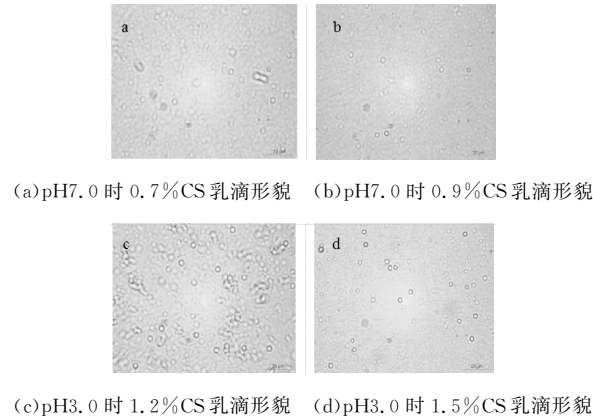


图 5 CS 乳液存放 15 天后的显微形貌观察

2.2 不同 pH 对乳液稳定性的影响

以上研究显示,pH 可能影响乳液的稳定性.基于此,制备了一系列不同 pH 乳液,于 50 ℃烘箱中放置 15 天,进一步探究 pH 对乳液稳定性的具体影响.视觉观察如图 6 所示,显微镜形貌观察如图 7 所示(部分图片),乳滴的 ζ -电位如图 8 所示.

图 6 显示了 WPI 乳液分别在 pH4.0、pH5.0 时分层,CS 乳液分别在 pH4.0、pH5.0、pH6.0 时分层,可见 pH 对 CS 乳液的影响大于 WPI 乳液;图 7 表明 pH7.0 时,WPI 和 CS 乳液存放 15 天后乳滴均匀分布,乳液稳定;从图 8 可看出,当 pH3.0、4.0 时,乳滴带正电荷,当 pH7.0、8.0 时带负电荷,这与章节 1.2.3 所述相符合.

由于 WPI 和 CS 的等电点 pI 为 4~6,在等电点附近,蛋白质的溶解度较小,形成乳状液的能力下降,而且此时蛋白质粒子表面电荷量较低,粒子间的静电排斥力降低,易发生絮凝或聚合,表现为乳状液乳滴粒径增大.但当 pH 远离等电点时,带电液滴间排斥力大于相互吸引的范德华力,液滴不会相互凝聚,乳状液具有高度的稳定性^[14].

2.3 盐离子种类及其强度对乳液稳定性的影响

在 WPI 和 CS 乳液中,加入不同浓度的 Na^+

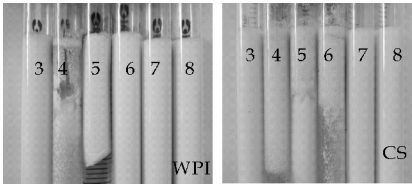
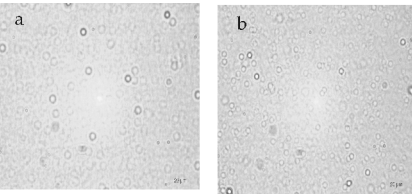
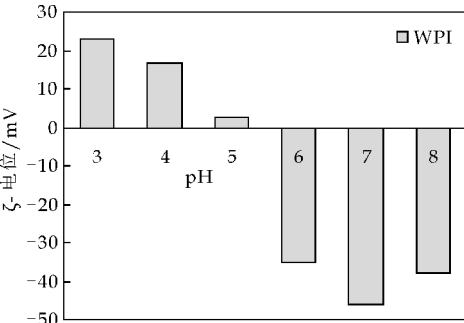


图 6 乳液存放 15 天后的照片

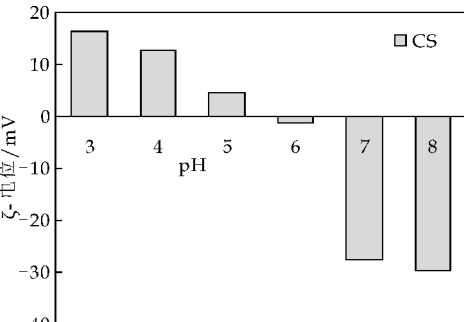


(a)pH7.0 WPI 乳滴形貌 (b)pH7.0 CS 乳滴形貌

图 7 乳液存放 15 天后的显微形貌观察



(a)WPI



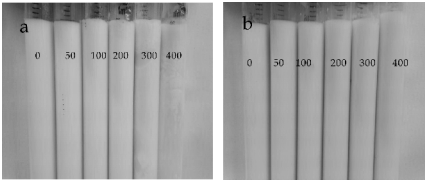
(b)CS

图 8 pH 对乳液 ζ -电位的影响

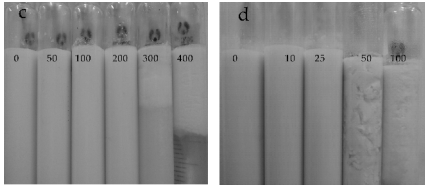
和 Ca^{2+} 于 50 ℃烘箱放置 15 天后,其视觉观察如图 9~10 所示,加入 Na^+ 后乳滴粒径的分布如图 11 所示.

图 9 显示,随着 NaCl 浓度的增大,乳液稳定性逐渐降低.对比图 9(a)、9(b)可看出,当 pH7.0 时,WPI 乳液含 300mM NaCl 已分层,而含一系列浓度 NaCl 的 CS 乳液尚未分层.这表明在中性条件下 NaCl 对 WPI 乳液的影响大于 CS 乳液;当 pH3.0 时,WPI 乳液含 300 mM NaCl 时出现分层现象,而 CS 乳液 NaCl 浓度为 50 mM 已分层.这表明在酸性条件下 NaCl 对 CS 乳液的影响大于 WPI 乳液.对比图 9(b)和 9(d)可看出,若 pH 不

同,NaCl 对同一种蛋白乳液影响的差异较大,这表明 pH 与 NaCl 对蛋白质乳液的稳定性有影响.

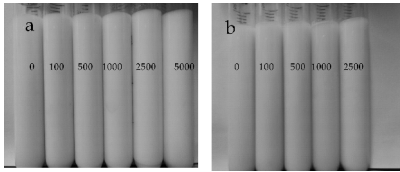


(a)pH7.0 时 WPI 乳液稳定性 (b)pH7.0 时 CS 乳液稳定性

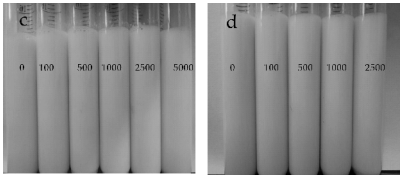


(c)pH3.0 时 WPI 乳液稳定性 (d)pH3.0 时 CS 乳液稳定性

图 9 NaCl 对蛋白质乳液物理稳定性的影响



(a)pH7.0 时 WPI 乳液稳定性 (b)pH7.0 时 CS 乳液稳定性



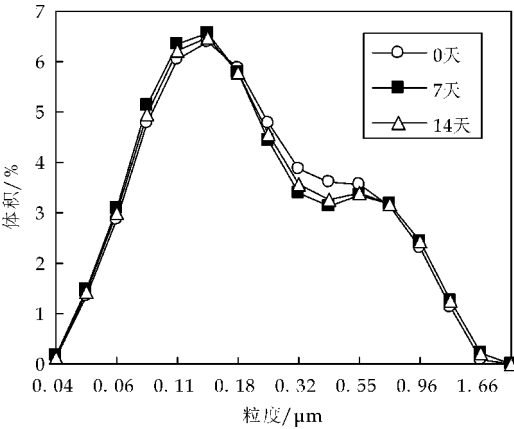
(c)pH3.0 时 WPI 乳液稳定性 (d)pH3.0 时 CS 乳液稳定性

图 10 CaCl₂ 对蛋白质乳液物理稳定性的影响

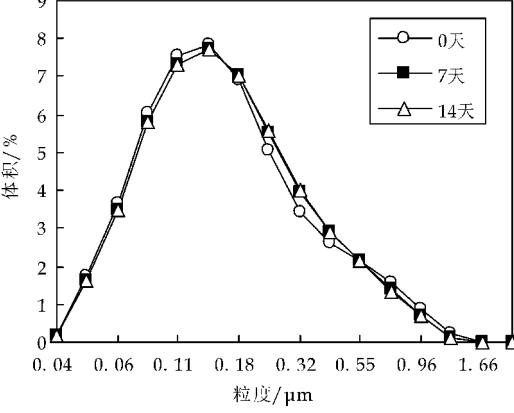
预实验发现,WPI 乳液的 CaCl₂ 浓度高于 10 mM 时,乳液出现分层现象,而 CS 乳液的 CaCl₂ 浓度高于 4 mM 时,乳液失稳,这表明 CaCl₂ 对乳液稳定性影响明显大于 NaCl. pH 与 CaCl₂ 对蛋白质乳液稳定性影响关系甚微,如图 10(a)和 10(c)所示,WPI 乳液在相同浓度下均未分层.

图 11 显示 pH7.0 时 WPI 和 CS 乳液在钠盐浓度分别为 100 mM 和 300 mM 时粒径未变大,分布集中,乳液稳定;pH3.0 时分别为 50 mM 和 25 mM. 当 pH3.0 时,NaCl 对 WPI 和 CS 乳液稳定性的影响均大于 pH7.0,如图 11(a)和图 11(c)所示,这进一步论证了图 9 的结论.

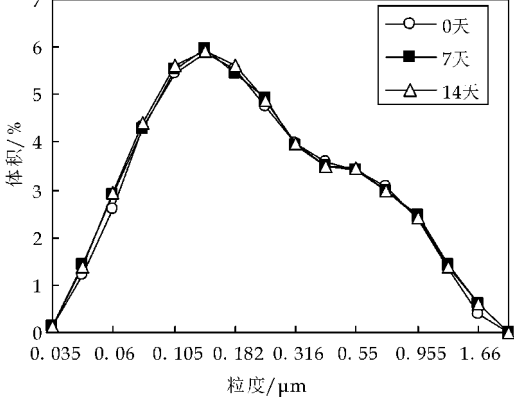
pH7.0 时 WPI 和 CS 乳液稳定最高钙盐浓度分别为 2 500 μM 和 1 000 μM;pH3.0 时分别为 2 500 μM 和 500 μM(图未显示). Ca²⁺ 对乳液稳定性的影响比 Na⁺ 大,更容易使乳液失稳. 已有研究表明,增加离子强度可以提高乳状液中水相离子强度,可以在乳状液中产生静电屏蔽,从而降低粒子间静电排斥力,诱发粒子絮凝或者聚合^[14].



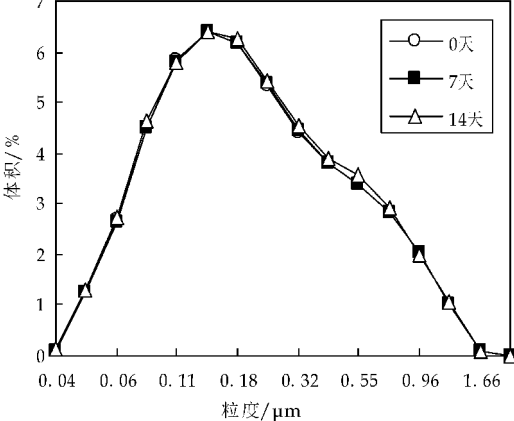
(a)pH7.0 时 NaCl 浓度 100 mM WPI 乳滴粒径分布



(b)pH7.0 时 NaCl 浓度 300 mM CS 乳滴粒径分布



(c)pH3.0 时 NaCl 浓度 50 mM WPI 乳滴粒径分布



(d)pH3.0 时 NaCl 浓度 25 mM CS 乳滴粒径分布

图 11 NaCl 对乳液粒径分布的影响

(下转第 144 页)

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0131-05

脂肪酶 Palatase *M. miehei* 的固定化及催化菜籽油水解研究

刘 宁, 李 超, 陈雪峰, 钱卫东, 任彩霞, 李 骋

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 10 种树脂对脂肪酶 Palatase *M. miehei* 进行了吸附法固定化,并将其用于催化菜籽油水解. 结果发现,大孔吸附树脂 LX-8 的固定化效果最好,固定化率达 91.2%,其得到的固定化酶(IM-PM)酶活为 731.1 U/g. 经米氏常数测定,相比游离酶而言,IM-PM 的米氏常数增大,反应速率降低;采用 IM-PM 催化菜籽油水解,得到了最适水解工艺为:反应时间 3 h、底物摩尔比(水/油)70:1、搅拌转速 250 r/min、温度 55℃、加酶量 1.5%,最终水解液酸价可达 83.2 mg·KOH/g. 经重复使用 6 次,IM-PM 残余催化活力仍可达 70%.

关键词:脂肪酶 Palatase *M. miehei*; 固定化; 大孔树脂; 水解; 菜籽油

中图分类号:Q814.2 **文献标志码:**A

Immobilization of lipase Palatase *M. miehei* and hydrolysis of rapeseed oil catalyzed by this immobilized enzyme

LIU Ning, LI Chao, CHEN Xue-feng, QIAN Wei-dong, REN Cai-xia, LI Cheng

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

Abstract:Ten types of resins were employed as carriers for immobilization of lipase Palatase *M. miehei*, and the obtained immobilized lipase was used for hydrolysis of rapeseed oil. The result showed that macroporous resin LX-8 was the optimal carrier for Palatase *M. miehei*, which performed the highest immobilizing efficiency (91.2%). And the activity of the immobilized Palatase *M. miehei* (IM-PM) was 731.1 U/g. Compared with free enzyme, the Michealis constant of IM-PM increased and the reaction rates decreased. This IM-PM was employed to catalyze the hydrolysis of rapeseed oil, and the suitable hydrolysis conditions were as follows: reaction time of 3 h, substrate molar ratio (water to oil) of 70:1, stirring speed of 250 r/min, temperature of 55℃, and enzyme load of 1.5%. Under these conditions, the acid value of final hydrolyzates reached 83.2 mg·KOH/g. After six times reuse, the remained activity of IM-PM was 70%.

Key words: lipase Palatase *M. miehei*; immobilization; macroporous resin; hydrolysis; rape-

* 收稿日期:2016-05-19
基金项目:国家自然科学基金项目(31501443); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2014JQ3111); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1088); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-02)
作者简介:刘 宁(1984—),男,四川巴中人,讲师,博士,研究方向:油脂化学、食品乳状体系

seed oil

0 引言

脂肪酶 *Palatase M. miehei* 是一种液态游离酶,可用于催化油脂的水解及合成反应.但因在使用中不易回收,使其应用受到了一定限制^[1].与游离酶相比,固定化酶具有以下优点:易与底物、产物分离;可在较长时间内进行反复分批反应和装柱连续反应;在非水相环境中,可提高酶的稳定性;可增加产物的得率,提高产品质量;酶的使用效率提高,成本降低.酶的固定化解决了工程化应用中存在的诸多问题,极大地提高了酶的应用价值,促进了酶工程的飞跃发展^[2-4].酶的固定化方式包括吸附法、包埋法、交联法、共价结合法等.其中,吸附法具有操作简单、酶活回收率好等优点,在固定化酶的工业领域应用最为广泛^[5].

油菜在陕西省陕南地区种植面积大,菜籽油产量较高.因富含不饱和脂肪酸,菜籽油具有较高的开发利用价值.将菜籽油进行酶解,可制备甘油二酯、脂肪酸等产品,可作为功能性油脂和生物柴油行业精深加工的原料.

本实验采用 10 种树脂对脂肪酶 *Palatase M. miehei* 进行了吸附法固定化,研究了各载体的固定化效果,得到了固定化脂肪酶(IM-PM),并将其用于催化菜籽油水解反应,研究了水解工艺条件.该研究结果可为酶的固定化及菜籽油的开发利用提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

脂肪酶 *Palatase M. miehei*, 丹麦 Novozymes 公司;菜籽油,益海粮油工业有限公司;树脂 D-101、树脂 AB-8,天津南开大学化工厂;树脂 LX-8、树脂 D-001、树脂 D-301、树脂 LX-38、树脂 LSA-21、树脂 XDA-7、树脂 LX-17、树脂 LSA-900C,西安蓝晓科技有限公司;三丁酰甘油酯,分析纯,日本东京株式会社;氢氧化钾,分析纯,天津化学试剂厂.

1.2 仪器与设备

101-2 型电鼓风干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司;BP211D 型电子天平,德国 Sartorius 公司;HH-1 型恒温水浴锅,北京科伟永兴仪器有限公司;微量移液器,德国 Eppendorf 公司;TDL-40B

型台式离心机,上海安亭科学仪器厂;JBZ-14H 型磁力搅拌器,上海大浦仪器有限公司.

1.3 实验方法

1.3.1 树脂预处理

称取 4 g 树脂于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 的 95% 乙醇,浸泡 24 h,抽滤至滤液不呈白色浑浊,依次用 30 mL 5% HCl 和 5% NaOH 浸泡 3 h 后,抽滤至滤液呈中性,冰箱存放备用.

1.3.2 脂肪酶的固定化

称取一定量的脂肪酶 *Palatase M. miehei* 加入 pH 7.0 的磷酸缓冲液(PBS)6 mL,混合均匀后再加入 2 g 大孔吸附树脂,置于磁力搅拌器中吸附 2 h,过滤分离载体和上清液,抽滤,用相同缓冲液淋洗,30 °C 真空干燥 4 h,置于 4 °C 保存待用.计算固定化率(Immobilizing Efficiency, IE)^[6]的公式如下:

$$IE = (E_0 V_0 - E_f V_f) / E_0 V_0 \times 100\%$$

其中: E_0 为初始酶活力(U/mL), V_0 为初始酶液的体积(mL), E_f 为滤液酶活(U/mL), V_f 为滤液的体积(mL).

1.3.3 脂肪酶活力的测定

采用水解三丁酰甘油酯 pH-stat 法测定脂肪酶活力,参考 Mishra 等^[7]的方法.反应缓冲液为 0.005 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲液(pH 7.5,含 0.025 mol/L CaCl_2),测定温度为 37 °C.

酶活定义为:在一定条件下,1 min 水解三丁酰甘油酯产生 1 μmol 丁酸所需的酶量,即为一个酶活力单位(U).

1.3.4 米氏常数(K_m)测定

分别取一定量的三丁酰甘油酯作为底物于 Tris-HCl 缓冲液中,加入脂肪酶,置于恒温磁力搅拌器中催化水解反应,5 min 内测定酶促反应速率,以反应速率和底物浓度作图计算得到酶的 K_m 值.

1.3.5 菜籽油的水解工艺研究

将菜籽油、去离子水按照一定量的摩尔比混合后加入到 250 mL 锥形瓶中,加入一定量的固定化酶,用保鲜膜封闭瓶口,置于恒温磁力搅拌器中进行水解反应.反应结束后,测定水解液的酸价,研究反应时间、搅拌速率、底物摩尔比、温度、加酶量等因素对 IM-PM 催化菜籽油水解效果的影响.同时研究 IM-PM 的重复使用效率.

2 结果与讨论

2.1 固定化载体的筛选

选取 10 种不同特性的树脂作为 Palatase *M. miehei* 的固定化载体,在 pH 7.0 的 PBS 缓冲液

中加入一定量的树脂,再加入脂肪酶,于 30 ℃ 下搅拌吸附 2 h 后过滤,测定滤液的酶活,计算固定化率(*IE*). 对树脂吸附得到的 IM-PM 经真空干燥后,测定其酶活,其结果如表 1 所示.

表 1 不同树脂对脂肪酶 Palatase *M. miehei* 的固定化效果

树脂	特性	粒度/mm	比表面积/(m ² /g)	孔径/Å	<i>IE</i> /%	IM-PM 活性/(U/g)
D-301	离子交换	0.5~0.7	-	-	82.8±0.4	400.9±2.2
LX-38	弱极性	-	600	-	86.7±0.2	506.2±1.5
D-101	非极性	0.25~0.84	480~520	130~140	90.9±0.1	551.2±1.8
LSA-21	中等极性	-	≥630	300	83.2±0.4	73.3±0.9
XDA-7	离子交换	-	-	-	80.3±0.6	146.7±1.5
LX-8	极性	0.315~1.25	-	25	91.2±0.2	731.1±2.1
D-001	离子交换	0.315~1.25	-	-	87.0±0.6	330.7±0.6
LX-17	中等极性	0.315~1.25	≥460	300	87.5±0.1	551.7±1.5
AB-8	弱极性	0.315~1.25	600	130~140	81.4±0.7	146.6±2.2
LSA-900C	极性	-	1 100~1 400	200	80.2±0.3	104.7±0.7

由表 1 可知,D-101 和 LX-8 大孔树脂吸附脂肪酶 Palatase *M. miehei* 的固定化率较高,分别为 90.9%和 91.2%,所得 IM-PM 的酶活也较大,分别为 551.2 U/g 和 731.1 U/g. 大孔树脂可以借助氢键、范德华力或功能基团将酶分子固定化,树脂的理化性质是影响固定化能力和固定化酶催化活力的重要因素^[8]. 综合固定化率和 IM-PM 的酶活考虑,本实验选择 LX-8 树脂作为固定化 Palatase *M. miehei* 的载体.

2.2 酶的米氏常数测定

酶的米氏常数 K_m 等于酶促反应达到其最大速度 V_{max} 一半时的底物浓度,表示酶与底物之间的亲和力, K_m 值越大,亲和力越弱;反之,亲和力越强^[1]. 实验测定了 IM-PM 和游离脂肪酶的动力学常数,其结果如图 1 所示.

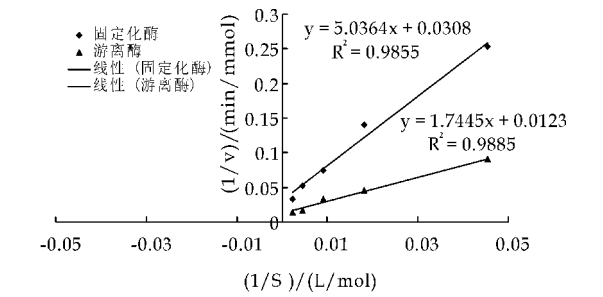


图 1 酶的动力学常数测定

对图 1 中的数据进行计算,可以得到游离脂肪酶 Palatase *M. miehei* 和 IM-PM 的 K_m 和 V_{max} 值,结果如表 2 所示. 由表 2 可以发现,酶经固定化后, K_m 有所增加, V_{max} 降低,表明酶与底物的亲和力有

一定程度地降低,反应速率相对减小. 这是因为酶经固定化后,蛋白酶分子的构象发生了改变,与底物之间产生了一定的扩散限制效应,导致两者亲和力降低^[9].

表 2 米氏常数及最大反应速率测定

	K_m /(mmol/L)	V_{max} /(mmol/min)
游离脂肪酶	216.91	106.38
IM-PM	292.37	48.31

2.3 固定化酶催化菜籽油水解工艺研究

2.3.1 反应时间对水解效果的影响

实验研究了在不同反应时间下,固定化酶 IM-PM 催化菜籽油水解反应的效果,其结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出,随着反应时间的延长,水解液的酸价不断增大. 经 3 h 水解反应后,产物水解液酸价为 75.3 mg · KOH/g. 再进一步延长反应时间,水解液酸价变化不大,反应逐渐趋于平衡. 因此,从节约反应时间考虑,本实验选择水解时间为 3 h.

2.3.2 搅拌转速对水解效果的影响

实验研究了磁力搅拌器的不同搅拌转速对 IM-PM 催化菜籽油水解反应的影响,其结果如图 3 所示. 由图 3 可知,在低于 250 r/min 转速范围内,水解液酸价随搅拌速度的升高而增大,若再继续加快搅拌转速,反应效果反而降低. 这可能是因为过快的搅拌速率对体系中的固定化酶造成了一定程度的机械损伤^[10],导致酶的活力和催化效率降低. 因此,实验选择磁力搅拌器的转速为 250 r/min.

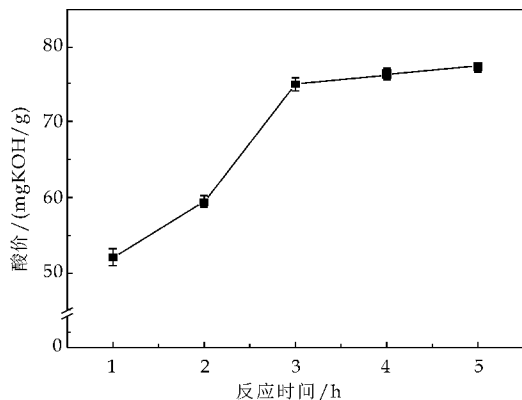


图 2 反应时间对水解效果的影响

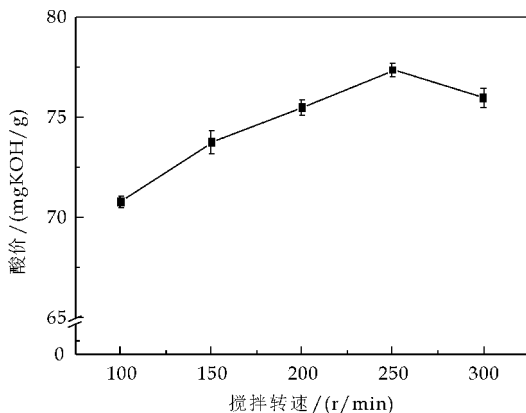


图 3 搅拌转速对水解效果的影响

2.3.3 底物摩尔比对水解效果的影响

实验研究了底物摩尔比(水/菜籽油)对固定化酶 IM-PM 催化菜籽油水解效果的影响,其结果见图 4 所示。

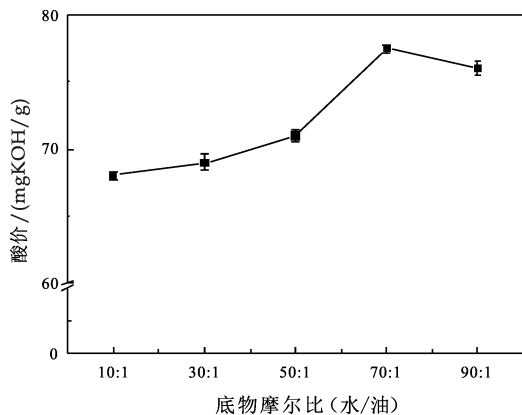


图 4 底物摩尔比对水解效果的影响

由图 4 可知,当底物摩尔比(水/油)为 70 : 1 时,菜籽油水解效果最好,体系含水量过多或过少,水解效果都不佳。这可能是因为:作为油脂水解反应底物之一,水与菜籽油的比例存在一个临界值,低于或高于该临界值时反应效率都会不同程度减小。在反应中,添加一定量的水可为脂肪酶催化油脂水解反应提供界面,总界面面积的大小直接影响

着反应效率^[11,12]。当体系含水量较少时,增加水的比例可以增加界面面积,因此在本实验中,当底物摩尔比(水/油)小于 70 : 1 时,水解液酸价随含水量升高也明显增大;而当底物摩尔比(水/油)增至 90 : 1 时,体系含水量过多,酶的相对浓度急剧减小,造成反应效果降低,水解液酸价下降。因此,本实验最终选择底物摩尔比(水/油)为 70 : 1。

2.3.4 反应温度对水解效果的影响

实验研究了反应温度对固定化酶 IM-PM 催化菜籽油水解效果的影响,其结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,在水解过程中 IM-PM 的最适催化温度为 55 ℃。当温度低于 55 ℃时,随着反应温度的升高,酶催化活力增加,表现为水解液酸价不断增大;当温度为 60 ℃时,水解液酸价明显下降,这可能是因为酶的本质是蛋白质,在此温度下发生了热变性失活,引起酶催化活力降低^[13,14]。因此,本实验选择水解温度为 55 ℃。

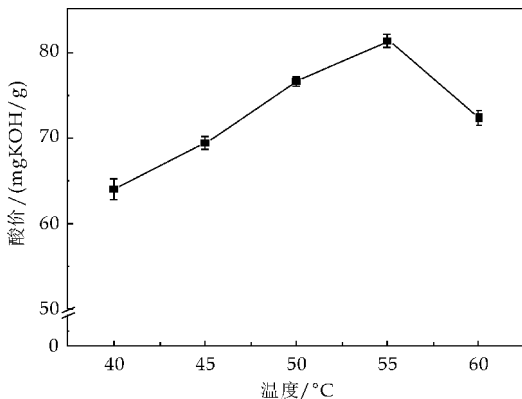


图 5 温度对水解效果的影响

2.3.5 加酶量对水解效果的影响

实验研究了加酶量(占底物总质量百分比)对菜籽油水解效果的影响,其结果如图 6 所示。由图 6 可以发现,IM-PM 加酶量对水解效果具有较大影响。当低于 1.5%时,随着加酶量的增大,水解液酸价不断升高;当加酶量为 1.5%时,其达到最高为 77.5 mg · KOH/g;若加酶量进一步增至 2.0%,水解反应效率反而有所降低。由此可知,在较低的酶浓度时,随着加酶量增大,酶促反应效率迅速提高。当酶浓度增大到一定程度时,再添加过多的酶,反而会导致酶聚结,使反应效率降低。Duan 等^[15]的研究也表明由于酶分子聚结和扩散限制问题会降低反应效率,故本实验最终选择加酶量为 1.5%。

2.3.6 固定化酶的重复使用次数

通过以上实验,确定了菜籽油水解条件为:水解时间 3 h、搅拌速率 250 r/min、底物摩尔比(水/

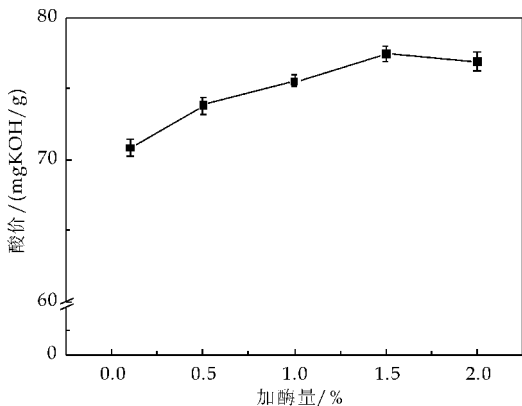


图 6 加酶量对水解效果的影响

油)70 : 1、温度 55 ℃、加酶量 1.5%。在此条件下,考察了 IM-PM 的重复使用次数,其结果如图 7 所示。

由图 7 可知,采用新酶水解,产物水解液酸价为 83.2 mg · KOH/g。经 10 次重复使用,产物水解液酸价有一定程度地降低。利用 SPSS 软件对数据进行分析,第 5、6 次反应产物酸价无显著性差异 ($p<0.05$);IM-PM 经 6 次重复酶解实验,反应液酸价仍在初始的 70% 以上 (60.3 mg · KOH/g)。由此可见,该固定化酶具有较好的重复使用效率。

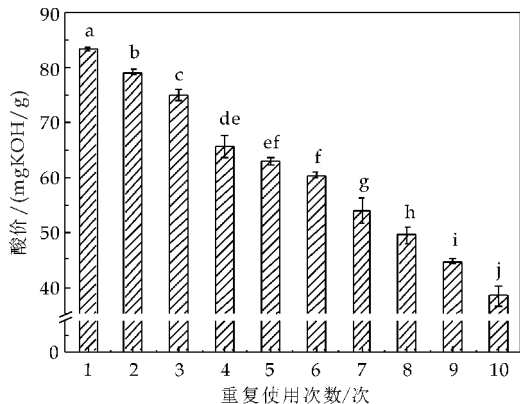


图 7 IM-PM 的重复使用次数

3 结论

本实验采用大孔树脂对脂肪酶 Palatase *M. miehei* 进行了固定化,发现 LX-8 树脂固定化效果最好,固定化率达 91.2%,得到的固定化酶 IM-PM 酶活为 731.1 U/g。测定了两种酶的米氏常数,发现经固定化后,酶与底物的亲和力有所降低。

将 IM-PM 用于催化菜籽油水解,得到最适水解条件为:反应时间 3 h、底物摩尔比(水/油)70 : 1、搅拌速率 250 r/min、温度 55 ℃、加酶量 1.5%,最终水解液酸价为 83.2 mg · KOH/g。经重复使用 6 次后,该酶仍具有较好的催化活力。

参考文献

[1] 彭志英. 食品酶学导论[M]. 2 版. 北京:中国轻工业出版社,2009.

[2] 李 斌,于国萍. 食品酶工程[M]. 北京:中国农业大学出版社,2010.

[3] 王慧玲,赵 燕,李建科. 戊二醛交联法固定扩展青霉脂肪酶的研究[J]. 食品科技,2012,37(6):27-31.

[4] 鲁玉侠,蔡妙颜,郭祀远,等. 海藻酸钠包埋法制备固定化脂肪酶研究[J]. 现代食品科技,2007,22(4):30-32.

[5] Garcia Galan C, Berenguer Murcia A, Fernandez Lafuente R, et al. Potential of different enzyme immobilization strategies to improve enzyme performance[J]. Advanced Synthesis and Catalysis, 2011, 353(16): 2 885-2 904.

[6] Cheirsilp B, Jeamjounkhaew P, H Kittikun A. Optimizing an alginate immobilized lipase for monoacylglycerol production by the glycerolysis reaction[J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2009, 59(1): 206-211.

[7] Mishra M K, Kumaraguru T, Sheelu G, et al. Lipase activity of lecithase ultra: Characterization and applications in enantioselective reactions [J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2009, 20(24): 2 854-2 860.

[8] Mateo C, Palomo J M, Fernandez Lorente G, et al. Improvement of enzyme activity, stability and selectivity via immobilization techniques [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 40(6): 1 451-1 463.

[9] 王慧玲. 扩展青霉脂肪酶的固定化及酶法制备 1,3-DAG 的研究[D]. 南昌:南昌大学,2012.

[10] 刘自琴,黄惠华. 响应面法优化脂肪酶的固定化条件及其水解橄榄油的特性研究[J]. 食品科学, 2012, 33(3): 184-189.

[11] Fregolente P B L, Fregolente L V, Pinto G M F, et al. Monoglycerides and diglycerides synthesis in a solvent-free system by lipase-catalyzed glycerolysis[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2008, 146(1): 165-172.

[12] Yang T K, Zhang H, Mu H L, et al. Diacylglycerols from butterfat: Production by glycerolysis and short-path distillation and analysis of physical properties[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004, 81(10): 979-987.

[13] Kharrat N, Ali Y B, Marzouk S, et al. Immobilization of rhizopus oryzae lipase on silica aerogels by adsorption: Comparison with the free enzyme[J]. Process Biochemistry, 2011, 46(5): 1 083-1 089.

[14] De Oliveira P C, Alves G M, De Castro H F. Immobilisation studies and catalytic properties of microbial lipase onto styrene-divinylbenzene copolymer[J]. Biochemical Engineering Journal, 2000, 5(1): 63-71.

[15] Duan Z Q, Du W, Liu D H. Novozym 435-catalyzed 1,3-diacylglycerol preparation via esterification in t-butanol system[J]. Process Biochemistry, 2010, 45(12): 1 923-1 927.

【责任编辑:晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0136-09

对称双氮杂靛红席夫碱的 合成及抗肿瘤活性研究

王 兰¹, 宋慧慧¹, 梁承远¹, 肖亚东²

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 广州科技职业技术学院, 广东 广州 510550)

摘 要:研究表明,席夫碱类化合物具有良好的抗肿瘤生物活性.以氮杂靛红及其衍生物、水合肼为原料,合成了一系列对称双氮杂靛红席夫碱,并对合成的化合物进行了结构表征与初步的抗肿瘤活性测试.结果显示所合成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 1、6、7、11、12、18、19 的活性较好,尤其是对 HepG₂ 细胞株的抑制活性较高.在此基础上,进一步研究了不同取代基对氮杂靛红席夫碱抗肿瘤活性的影响,总结了构效关系,结果发现在卤素取代的氮杂靛红母核能提高氮杂靛红席夫碱类化合物的抗肿瘤活性.本研究为氮杂靛红席夫碱类化合物二次优化和进一步获得候选药物有提供了重要的依据.

关键词:氮杂靛红; 席夫碱; 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 symmetrical bis-schiff base of nitrogen heterocyclic isatin

WANG Lan¹, SONG Hui-hui¹, LIANG Cheng-yuan¹, XIAO Ya-dong²

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Guangzhou Vocational College of Science and Technology, Guangzhou 510550, China)

Abstract: Studies showed that the schiff base compounds had significant antitumor activities. In order to further enrich and extend the research of schiff base, a series of symmetric bis-schiff base of nitrogen heterocyclic isatin as well as derivatives have been synthesized with hydrazine hydrate, the structure of the compounds were characterized by NMR and HRMS. Additionally, the antitumor activity of the synthesized compounds have also been preliminarily investigated by MTT method. The results revealed that these compounds have moderate to intensive antitumor activities on different cell lines, specifically, compounds 1, 6, 7, 11, 12, 18, 19 have stronger activities on HepG₂ cells. The effect of nitrogen heterocyclic isatin substituents on antitumor activity has also been studied, which indicated that halogen is crucial for the antitumor activity of synthesized compounds. In brief, our research can provide an experimental basis for the further synthesis and screening of candidate compounds.

Key words: nitrogen heterocyclic isatin; schiff base; antitumor activity; drug synthesis

* 收稿日期:2016-05-21
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1076); 陕西省人力资源和社会保障厅博士后基金项目(2015)
作者简介:王 兰(1963—),女,辽宁沈阳人,教授,研究方向:药物新机型与新技术

0 引言

席夫碱(Schiff 碱)是含有亚氨基($>C=N-$)的一类化合物,由羰基化合物($>C=O$)和胺基化合物($-NH_2$)缩合而成.席夫碱类化合物由于它们所含 $C=N$ 基团的功能性、电子效应以及与中心离子的作用而具备突出的性能^[1-3],使得其在医药^[4]、催化^[5]、化学分析^[6]、腐蚀^[7]以及光致变色^[8]等领域有着广泛的应用.席夫碱类化合物结构中可以引入 S、O、N 等多种原子,含 O、S、N 的席夫碱及其金属配合物,以其良好的抗肿瘤、抗菌和抗病毒的生物活性受到医药工作者的重视^[9-11].其中,以水合肼和羰基化合物合成的对称席夫碱因为结构的稳定性以及突出的生物活性,使其具有较高的研究价值,受到越来越多研究者的关注^[12-14].

靛红(isatin),又名 2,3-吡啶二酮,是一种重要的生物活性物质.已有研究证明靛红及其衍生物具有抗衰老、抗肿瘤、抗菌、抗病毒、降血脂、神经保护等多种生物活性^[15-18].靛红具有独特的电子特性和优越的 3 位羰基活性位点,为其衍生物的合成提供了广阔的空间,因此对靛红及其衍生物的合成、结构修饰和活性研究成为目前新药研究的热点之一^[19,20].

Rajaram 等^[21]合成了一类新型的靛红席夫碱化合物,并证明其有较好的镇痛作用.梁承远等^[22]合成了一类对称的双靛红席夫碱,进行了体内和体外的活性研究,结果表明这类化合物有明显的抗肿瘤活性.Azizian 等^[23]的研究结果也证明了靛红席夫碱类化合物的抗肿瘤活性.随着人们对靛红席夫碱类化合物越来越多的研究,合成了结构丰富的靛红席夫碱及其衍生物,更多的生物活性也逐渐被证实^[24-28].氮杂靛红是靛红的生物电子等排体,也具

有 3 位羰基活性位点,因此本文尝试在上述研究的基础上利用氮杂靛红及其衍生物、水合肼为原料,合成了一类结构对称的双氮杂靛红席夫碱类化合物,并对其抗肿瘤活性进行了初步测试.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

NMR 由 BRUKER 400 MHZ 核磁共振仪测定.所用试剂(氮杂靛红及其衍生物、水合肼,MTT 等)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,人胃癌细胞株由广东医科大学提供.

1.2 实验方法

1.2.1 对称双氮杂靛红席夫碱的合成

(1)将适量氮杂靛红或其衍生物用乙醇溶解,置于锥形瓶中,磁力搅拌下缓慢滴加到水合肼的有机溶剂中,氮杂靛红或其衍生物与水合肼投料的摩尔比为 1 : 1.5,加热到 75 °C ~ 85 °C.

(2)用薄层色谱法跟踪反应,反应完全后将反应体系的混合液趁热抽滤,用乙醇洗涤,滤液静置析晶得到中间体.

(3)将上述得到的中间体与氮杂靛红或其衍生物按摩尔比 1 : 1.3 置于反应器中,继续加热、搅拌,70 °C ~ 90 °C 下回流反应.

(4)TCL 跟踪至反应完全,停止加热,撤去冷凝装置.将反应体系的固液混合物减压浓缩,然后冷却至室温过滤,滤饼用温水洗涤,得到对称双氮杂靛红席夫碱粗品.

(5)将对称双氮杂靛红席夫碱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.合成路线如图 1~2 所示.

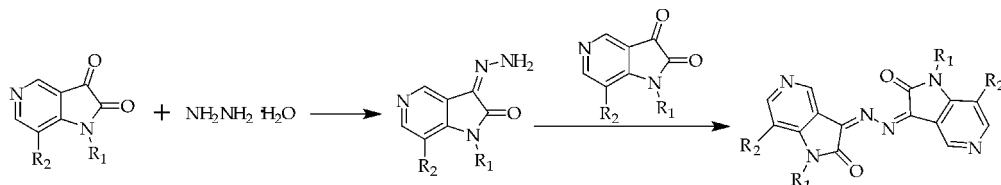


图 1 对称双 5-N 杂靛红席夫碱的合成

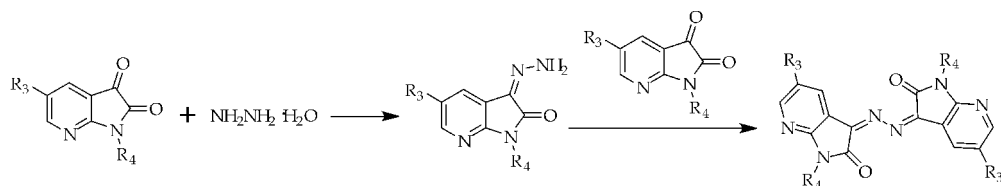


图 2 对称双 7-N 杂靛红席夫碱的合成

1.2.2 对称双氮杂䓪红席夫碱的结构鉴定

对合成的化合物通过核磁共振氢谱(¹H-NMR)与碳谱(¹³C-NMR)进行结构表征.

1.3 对称双氮杂䓪红席夫碱的抗肿瘤活性测定

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),人胃癌细胞(SGC-7901).培养液为 DMEM+15%NBS+双抗.

1.3.1 样品液的配制

用 DMSO(Merck)溶解后,加入 PBS(-)配成的 100 μmol/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 μmol/L.将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

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 ℃,5% CO₂,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 2×10⁴/mL 的密度接种于 96 孔培养板中,每孔 100 μL.培养 24 小时后,将待测化合物以 0.1、1、10、20、40、60、80、100 μmol/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 小时后,去上清,每孔加入 100 μL 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 小时,弃上清,每孔加入 100 μL DMSO,振荡混匀,用酶标仪在 570 nm 处测定吸光度值,采用 IC₅₀ 计算软件求出半数抑制浓度(IC₅₀).

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.



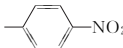
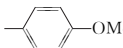
2 结果与讨论

2.1 对称双氮杂䓪红席夫碱化合物的合成

按照上述实验步骤,合成了 10 个对称双 5-N

杂䓪红席夫碱化合物(1-10)和 10 个对称双 7-N 杂䓪红席夫碱化合物(11-20),如表 1 所示.

表 1 合成的对称双氮杂䓪红席夫碱类化合物

化合物	取代基 R ₁	取代基 R ₂	化合物	取代基 R ₃	取代基 R ₄
1	H	H	11	Cl	H
2	CH ₃	H	12	Br	H
3	CH ₃ CH ₂	H	13	CH ₃	H
4	CH ₃ CH ₂ CH ₂	H	14	H	CH ₃
5	CH ₃ (CH ₃)CH ₂	H	15	H	CH ₃ CH ₂
6	H	Cl	16	H	CH ₃ (CH ₃)CH ₂
7	H	Br	17	H	
8		H	18	Cl	CH ₃
9		H	19	Br	CH ₃
10		H	20	Cl	CH ₃ CH ₂

2.2 对称双氮杂䓪红席夫碱化合物的抗肿瘤活性

经 MTT 法对化合物 1-20 进行初步的抗肿瘤活性测试,结果如表 2 所示.

表 2 化合物对不同肿瘤细胞的半数抑制浓度 IC₅₀ (单位:μmol/L)

化合物编号	IC ₅₀ /(μmol/L)		
	HepG ₂	A549	SGC-7901
1	14.32±1.06	21.58±1.14	20.18±1.54
2	31.28±1.32	15.24±1.92	28.15±1.27
3	76.42±2.43	58.54±2.75	98.75±2.79
4	>100	>100	>100
5	>100	92.54±2.88	>100
6	6.86±1.21	4.25±1.29	13.76±2.28
7	18.68±0.39	15.28±0.87	21.25±0.98
8	93.56±3.28	60.62±3.11	>100
9	>100	85.24±2.85	>100
10	>100	>100	>100
11	6.37±0.82	17.25±0.87	20.19±1.12
12	8.47±0.52	13.89±0.75	19.36±1.01
13	12.56±1.78	25.36±1.59	21.31±1.92
14	>100	67.23±2.56	>100
15	>100	94.16±3.29	>100
16	>100	>100	73.52±2.68
17	>100	>100	>100
18	8.61±2.16	21.89±0.75	48.25±3.05
19	12.74±2.3	16.74±2.35	34.76±2.42
20	28.45±2.79	36.36±1.42	15.47±1.58
Ara-C	8.29±0.28	14.92±0.64	18.17±0.39

从表 2 可以看出,化合物 1-20 对三个细胞株均具有一定的抑制作用,其中化合物 1、6、7、11、12、18、19 的活性较好,尤其是对 HepG₂ 细胞株的活性较高.引起活性差异的原因可以归结为取代基之间的差别,由此可推断,对于双 5-N 杂䓪红席夫碱化合物,R₁ 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,R₂ 取代基为卤素时会

提高化合物活性. 对于双 7-N 杂靛红席夫碱化合物, R_3 取代基为卤素时活性较高, 其中氯原子取代的活性优于溴原子取代, R_4 取代基为氢时活性优于其他取代基, 这可能与氮原子上取代基的分子量增大会导致其水溶性差有关.

2.3 对称双氮杂靛红席夫碱化合物的结构及表征
化合物 1-20 的结构经 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 与 HRMS 确认, 波谱数据如下:

2.3.1 化合物(1)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (1H-pyrrolo [3, 2-c] pyridin-2 (3H)-one), 结构如图 3 所示.

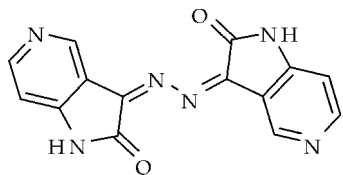


图 3 化合物(1)的化学结构

红色结晶粉末, M. P. 178. 0 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 9. 6 (2 H, s), 8. 95 (2 H, s), 8. 78 (2 H, d, $J = 4. 9$ Hz), 7. 20 (2 H, d, $J = 6. 4$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 169. 1, 155. 9, 152. 6, 150. 5, 138. 2, 112. 7, 109. 9; HRMS (ESI) for $(\text{M} + \text{H})^+$: calcd 292. 070 9, found 292. 071 3.

2.3.2 化合物(2)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (1-methyl-1H-pyrrolo [3, 2-c] pyridin-2 (3H)-one), 结构如图 4 所示.

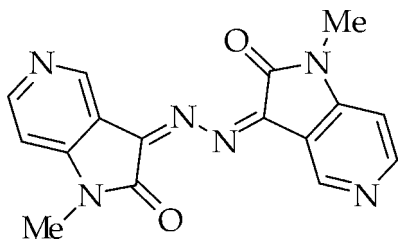


图 4 化合物(2)的化学结构

红色结晶粉末, M. P. 178. 0 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 94 (2 H, s), 8. 76 (2 H, d, $J = 4. 5$ Hz), 7. 18 (2 H, d, $J = 5. 3$ Hz), 3. 42 (6 H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 7, 156. 0, 152. 6, 150. 5, 138. 2, 112. 7, 109. 9, 30. 3; HRMS (ESI) for $(\text{M} + \text{H})^+$: calcd 320. 102 4, found 320. 102 7.

2.3.3 化合物(3)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (1-ethyl-1H-pyrrolo [3, 2-c] pyridin-2 (3H)-one), 结构如图 5 所示.

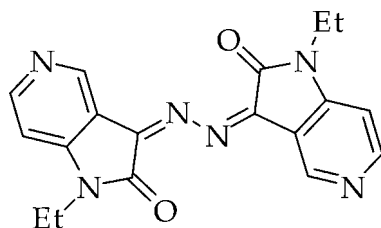


图 5 化合物(3)的化学结构

暗红色色结晶粉末, M. P. 194. 5 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 94 (2 H, s), 8. 76 (2 H, d, $J = 7. 2$ Hz), 7. 18 (2 H, d, $J = 5. 6$ Hz), 4. 30 (4 H, q), 1. 39 (6 H, t); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 4, 156. 0, 152. 7, 150. 5, 138. 2, 112. 7, 109. 8, 42. 4, 13. 9; HRMS (ESI) for $(\text{M} + \text{H})^+$: calcd 348. 358 5, found 348. 358 9.

2.3.4 化合物(4)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (1-propyl-1H-pyrrolo [3, 2-c] pyridin-2 (3H)-one), 结构如图 6 所示.

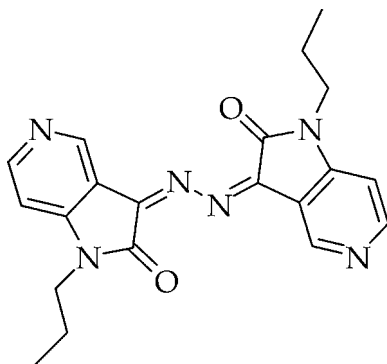


图 6 化合物(4)的化学结构

红色结晶粉末, M. P. 184. 3 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 94 (2 H, s), 8. 76 (2 H, d, $J = 6. 8$ Hz), 7. 18 (2 H, d, $J = 7. 3$ Hz), 4. 30 (4 H, q), 1. 75 (4 H, m), 0. 98 (6 H, t); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 3, 155. 9, 152. 5, 150. 6, 138. 2, 112. 6, 109. 8, 44. 7, 20. 6, 11. 7; HRMS (ESI) for $(\text{M} + \text{H})^+$: calcd 376. 165 0, found 376. 165 3.

2.3.5 化合物(5)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (1-isopropyl-1H-pyrrolo [3, 2-c] pyridin-2 (3H)-one), 结构如图 7 所示.

暗红色结晶粉末, M. P. 175. 6 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 98 (2 H, s), 8. 77 (2 H, d, $J = 6. 9$ Hz), 7. 18 (2 H, d, $J = 10. 3$ Hz), 3. 96 (2 H, m), 1. 29 (12 H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 0, 155. 9,

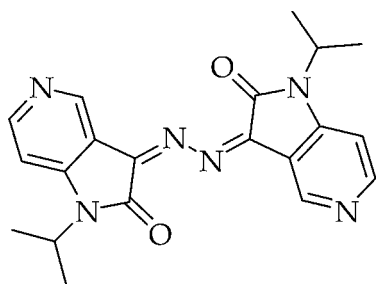


图7 化合物(5)的化学结构

152.6, 150.5, 138.2, 112.7, 109.9, 58.6, 20.7;
HRMS (ESI) for $(M+H)^+$: calcd 376.1649,
found 376.1652.

2.3.6 化合物(6)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(7-chloro-1H-pyrrolo[3, 2-c]pyridin-2(3H)-one), 结构如图8所示。

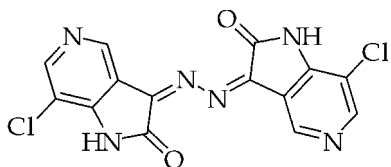


图8 化合物(6)的化学结构

棕色结晶粉末, M. P. 198.9 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8.94 (2 H, s), 8.77 (2 H, d, $J=6.1$ Hz), 7.18 (2 H, d, $J=11.2$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 166.4, 155.9, 152.6, 150.5, 138.1, 112.6, 109.8; HRMS (ESI) for $(M+Na)^+$: calcd 359.9929, found 359.9934.

2.3.7 化合物(7)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(7-bromo-1H-pyrrolo[3, 2-c]pyridin-2(3H)-one), 结构如图9所示。

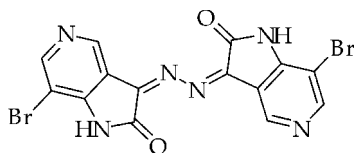


图9 化合物(7)的化学结构

褐色结晶粉末, M. P. 218.4 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8.94 (2 H, s), 8.76 (2 H, d, $J=7.8$ Hz), 7.17 (2 H, d, $J=12.5$ Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 166.6, 155.9, 152.6, 150.5, 138.1, 112.6, 109.9; HRMS (ESI) for $(M+H)^+$: calcd 447.8919, found 447.8925.

2.3.8 化合物(8)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(1-benzyl-1H-pyrrolo[3, 2-c]pyridin-2

(3H)-one), 结构如图10所示。

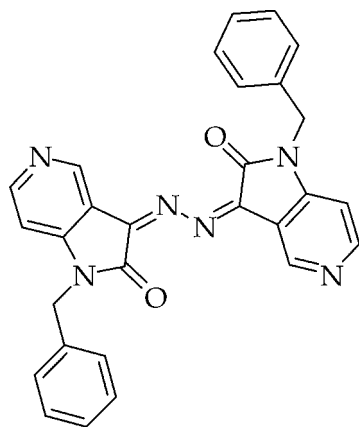


图10 化合物(8)的化学结构

棕色结晶粉末, M. P. 208.5 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8.94 (2 H, s), 8.75 (2 H, d, $J=8.3$ Hz), 7.5-7.2 (12 H, m, $J=6.0$ Hz), 4.96 (4 H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163.7, 155.9, 152.5, 150.6, 138.2, 136.3, 128.7, 127.0, 126.8, 112.6, 109.9, 47.4; HRMS (ESI) for $(M+Na)^+$: calcd 472.1649, found 472.1653.

2.3.9 化合物(9)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(1-(4-nitrobenzyl)-1H-pyrrolo[3, 2-c]pyridin-2(3H)-one), 结构如图11所示。

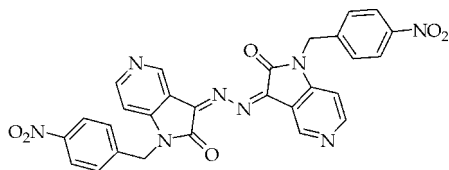


图11 化合物(9)的化学结构

深褐色粉末, M. P. 212.5 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8.96 (2 H, s), 8.76 (2 H, d, $J=8.7$ Hz), 8.16 (4 H, d, $J=13.2$ Hz), 7.97 (4 H, d), 7.18 (2 H, d, $J=2$ Hz), 4.96 (4 H, d); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163.6, 155.9, 152.6, 150.5, 146.0, 142.4, 138.2, 127.9, 123.8, 112.6, 109.8, 47.5; HRMS (ESI) for $(M+Na)^+$: calcd 562.1348, found 562.1352.

2.3.10 化合物(10)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(1-(4-methoxybenzyl)-1H-pyrrolo[3, 2-c]pyridin-2(3H)-one), 结构如图12所示。

红棕色结晶粉末, M. P. 228.7 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8.92 (2 H, s), 8.76 (2 H, d, $J=8.6$ Hz), 7.26 (4 H, d, $J=11.5$

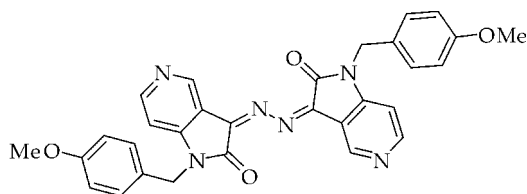


图12 化合物(10)的化学结构

H_z), 7.18(2 H, d, J=10.5 Hz), 6.89(4 H, d, J=9.3 Hz), 4.96(2 H, s), 3.85(6 H, s); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 163.7, 158.8, 155.9, 152.6, 150.5, 138.2, 130.7, 128.6, 114.3, 112.7, 109.9, 55.9, 47.4; HRMS (ESI) for (M+Na)⁺; calcd 532.1858, found 532.1861.

2.3.11 化合物(11)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (5-chloro-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图13所示。

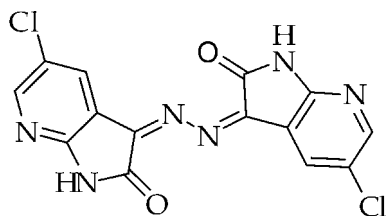


图13 化合物(11)的化学结构

黄棕色结晶粉末, M. P. 195.0 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9.65(2 H, s), 8.28-8.35(4 H, m); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 167.2, 160.4, 153.0, 146.5, 139.4, 138.1, 123.7, 112.5; HRMS (ESI) for (M+H)⁺; calcd 359.9930, found 359.9935.

2.3.12 化合物(12)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (5-bromo-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图14所示。

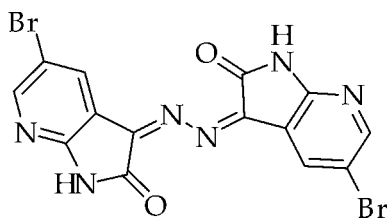


图14 化合物(12)的化学结构

红褐色结晶粉末, M. P. 212.9 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9.74(2 H, s), 8.53(2 H, s), 8.09(2 H, s); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 167.1, 160.9, 155.4, 141.5, 138.2, 112.9, 104.8; HRMS (ESI) for (M+H)⁺; calcd 448.8994, found 448.8997.

2.3.13 化合物(13)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (5-bromo-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图15所示。

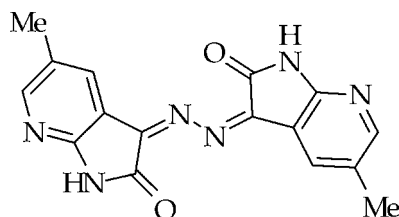


图15 化合物(13)的化学结构

红色结晶粉末, M. P. 174.2 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 9.48(2 H, s), 8.05-8.12(4 H, m), 2.33(6 H, s); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 167.2, 159.7, 158.8, 138.2, 136.5, 119.2, 110.9, 18.1; HRMS (ESI) for (M+H)⁺; calcd 320.1024, found 320.1027.

2.3.14 化合物(14)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (5-methyl-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图16所示。

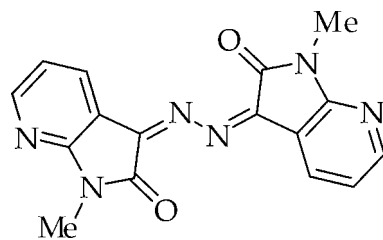


图16 化合物(14)的化学结构

红色结晶粉末, M. P. 203.0 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 8.33(2 H, d, J=7.5 Hz), 7.96(2 H, d, J=8.5 Hz), 6.88(2 H, t), 3.42(6 H, s); ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 163.6, 161.8, 153.2, 138.7, 138.2, 113.5, 111.7, 31.4; HRMS (ESI) for (M+H)⁺; calcd 320.1024, found 320.1027.

2.3.15 化合物(15)

名称: (3Z, 3'Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis (1-methyl-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图17所示。

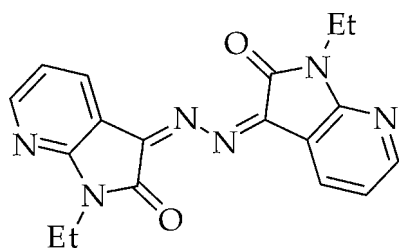


图17 化合物(15)的化学结构

暗红色结晶粉末, M. P. 215. 6 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 33(2 H, s, $J=7.9$ Hz), 7. 96(2 H, d, $J=8.5$ Hz), 6. 87(2 H, t), 4. 29(4 H, q), 1. 39(6 H, t); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 4, 161. 7, 153. 3, 138. 7, 138. 2, 113. 5, 111. 8, 48. 9, 13. 8; HRMS (ESI) for $(\text{M} + \text{Na})^+$: calcd 348. 133 6, found 348. 133 9.

2. 3. 16 化合物(16)

名称: (3Z, 3' Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(1-ethyl-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图 18 所示.

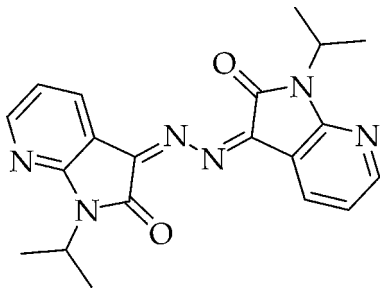


图 18 化合物(16)的化学结构

暗红色结晶粉末, M. P. 224. 0 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 33(2 H, d, $J=6.8$ Hz), 7. 96(2 H, d, $J=7.9$ Hz), 6. 89(2 H, t), 3. 96(2 H, m), 1. 29(12 H, d); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 0, 161. 8, 153. 2, 138. 6, 138. 4, 113. 5, 111. 8, 58. 6, 20. 8; HRMS (ESI) for $(\text{M} + \text{Na})^+$: calcd 376. 164 9, found 376. 165 2.

2. 3. 17 化合物(17)

名称: (3Z, 3' Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(1-isopropyl-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图 19 所示.

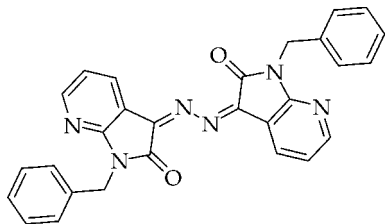


图 19 化合物(17)的化学结构

棕色粉末, M. P. 189. 5 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 32(2 H, s, $J=10.2$ Hz), 7. 96(2 H, d, $J=10.5$ Hz), 7. 22-7. 33(10 H, m), 6. 87(2 H, t), 4. 79(4 H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 7, 161. 8, 153. 3, 138. 6, 138. 2, 136. 2, 128. 7, 127. 0, 126. 9, 111. 8, 49. 5; HRMS (ESI) for $(\text{M} + \text{Na})^+$: calcd

472. 164 6, found 472. 164 9.

2. 3. 18 化合物(18)

名称: (3Z, 3' Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(1-benzyl-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图 20 所示.

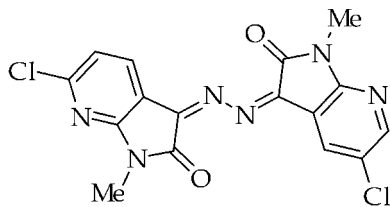


图 20 化合物(18)的化学结构

黄棕色结晶粉末, M. P. 191. 8 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 34(1 H, s), 8. 29(1 H, s), 8. 22(1 H, s), 6. 76(1 H, s), 3. 42(6 H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 6, 162. 3, 160. 4, 156. 2, 153. 0, 141. 9, 138. 5, 138. 1, 123. 7, 113. 9, 112. 5, 110. 6, 31. 3; HRMS (ESI) for $(\text{M} + \text{H})^+$: calcd 388. 024 3, found 388. 024 7.

2. 3. 19 化合物(19)

名称: (3Z, 3' Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(5-chloro-1-methyl-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图 21 所示.

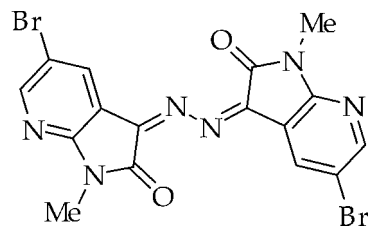


图 21 化合物(19)的化学结构

红棕色结晶粉末, M. P. 228. 0 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 52(2 H, s), 8. 10(2 H, s), 3. 42(6 H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 7, 160. 9, 155. 4, 141. 5, 138. 2, 112. 9, 104. 8, 31. 4; HRMS (ESI) for $(\text{M} + \text{Na})^+$: calcd 475. 923 4, found 475. 923 7.

2. 3. 20 化合物(20)

名称: (3Z, 3' Z)-3, 3'-(hydrazine-1, 2-diylidene) bis(5-bromo-1-methyl-1H-pyrrolo[2, 3-b]pyridin-2(3H)-one), 结构如图 22 所示.

红褐色结晶粉末, M. P. 217. 5 °C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8. 34(1 H, s), 8. 29(1 H, s), 8. 22(1 H, s), 6. 76(1 H, s), 4. 29(4 H, q), 1. 39(6 H, t); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 163. 4, 162. 3, 160. 4, 153. 0, 141. 9, 138. 5, 138. 2, 123. 7, 113. 9, 112. 5, 110. 5,

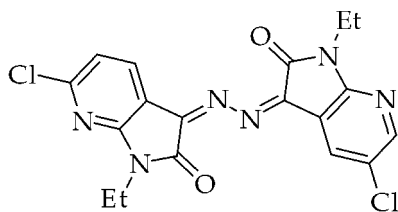


图 22 化合物(20)的化学结构

48.9, 13.8; HRMS (ESI) for $(M+H)^+$; calcd 416.0554, found 416.0558.

3 结论

本文以氮杂靛红及其衍生物、水合肼为原料,成功合成了一系列对称双氮杂靛红席夫碱,采用核磁共振氢谱、碳谱对所合成的席夫碱进行了结构表征,并使用 HepG₂、A-549 与 SGC-7901 三种细胞株进行了初步的抗肿瘤活性测试,结果显示大部分化合物对三种肿瘤细胞株表现出不同程度的抑制作用,其中化合物 1、6、7、11、12、18、19 的活性较好,且对 HepG₂ 细胞株的抑制活性突出。尤其是化合物 6、11、12 的活性接近或优于对照物阿糖胞苷(Ara-C),可供进一步研究。

此外,我们比较了不同取代基对化合物抗肿瘤活性的影响,结果发现 R₁ 取代基对化合物抗肿瘤活性的影响顺序为:氢>烷基>取代或未取代的苯基;R₂ 取代基为卤素是会增加化合物的活性;R₃ 取代基对化合物抗肿瘤活性的影响顺序为:卤素>氢>烷基;R₄ 取代基对化合物抗肿瘤活性的影响顺序为:氢>烷基>苯基。由此可知,卤素取代基有利于对称双氮杂靛红席夫碱类化合物抗肿瘤活性的提高。

综上所述,经初步活性测试,本文合成的一系列对称双氮杂靛红席夫碱类化合物具有抗肿瘤活性。对称双氮杂靛红席夫碱类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然需要进一步的研究与探索,以期合成和筛选更好的双氮杂靛红席夫碱候选药物提供依据。

参考文献

- [1] 杨 怡. Schiff 碱生物功能配合物的合成及活性研究进展[J]. 天津化工, 2013, 27(1): 1-3.
- [2] 于秀兰, 郝登越, 施 昊. 新型 Schiff 碱的应用研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(9): 80-86.
- [3] Bernadette Sarah C, Eszter C, Michael D, et al. Biological activity and coordination modes of copper(II) complexes of schiff base-derived coumarin ligands[J]. Dalton Transactions, 2010, 39(45): 10 854-10 865.
- [4] 安晓雯, 刘巨涛, 范圣第. Schiff 碱氧钒配合物、载药脂质体的合成和抑瘤活性研究[J]. 东北师范大学学报(自然科学版), 2010, 42(2): 91-96.

- [5] 程庆彦, 周 杰, 王延吉, 等. L-亮氨酸 schiff 碱型催化剂的合成及其催化苯酚氧化羰基化反应[J]. 石油化工, 2013, 42(10): 1 086-1 090.
- [6] Asadi Z, Asadi M, Firuzabadi F D, et al. New method in synthesis of nano uranyl(VI) schiff base complexes; Characterization and electrochemical studies[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014, 20(6): 4 227-4 232.
- [7] 刘 峥, 谢思维, 魏 席, 等. 席夫碱基双子表面活性剂的制备及缓蚀应用[J]. 电源技术, 2015(12): 2 631-2 634.
- [8] Ghoneim M M, Mabrouk E M, Hassancein A M, et al. Voltammetric and potentiometric studies of some sulphadiazine-Schiff base compounds and their metal complexes[J]. Open Chemistry, 2007, 5(3): 898-911.
- [9] 郑玉国, 薛 伟, 郭晴晴, 等. 三唑席夫碱苯并吡喃酮衍生物的合成及其抗病毒活性[J]. 合成化学, 2012, 20(3): 316-319.
- [10] Majumder S, Bhattacharya A, Naskar J P, et al. An oxorhenium(V) schiff-base complex; Synthesis, characterization, structure, spectroscopic and electrochemical aspects[J]. Inorganica Chimica Acta, 2013, 399(4): 166-171.
- [11] 严 琳, 刘丰五, 刘宏民. 新型咪唑基 Schiff 碱衍生物的合成、结构和生物活性[J]. 有机化学, 2011, 31(10): 1 639-1 642.
- [12] Zhou Y, Li Z X, Zang S Q, et al. A novel sensitive turn-on fluorescent Zn²⁺ chemosensor based on an easy to prepare C-3-Symmetric schiff-base derivative in 100% aqueous solution[J]. Organic Letters, 2012, 14(5): 1 214-1 217.
- [13] Sönmez M, Celebi M, Berber I. Synthesis, spectroscopic and biological studies on the new symmetric schiff base derived from 2,6-diformyl-4-methylphenol with N-aminopyrimidine[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2010, 45(5): 1 935-1 940.
- [14] 朱 英, 张学俊, 武晓博. 对称席夫碱锌卟啉化合物的合成及性能研究[J]. 化学试剂, 2014, 36(5): 397-400.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Mondal P, Banerjee M, Jana S, et al. Synthesis and evaluation of 1,3 di-substituted schiff, mannich bases and spiro isatin derivatives[J]. Journal of Young Pharmacists, 2010, 2(2): 169-172.
- [20] 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.
- [21] Rajaram Prakash C, Raja S, Saravanan G. Synthesis, characterization, and analgesic activity of novel schiff

- base of isatin derivatives[J]. Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research, 2010, 1(3): 342-347.
- [22] Liang C, Xia J, Dong L, et al. Synthesis, invitro and invivo antitumor activity of symmetrical bis-schiff base derivatives of isatin[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2014, 74(3): 742-750.
- [23] Azizian J, Mohammadi M K, Firuzi O, et al. Synthesis, biological activity and docking study of some new isatin schiff base derivatives [J]. Medicinal Chemistry Research, 2012, 21(11): 3 730-3 740.
- [24] Ali M A, Mirza A H, Bakar H J H A, et al. Preparation and structural characterization of nickel(II), cobalt(II), zinc(II) and tin(IV) complexes of the isatin schiff bases of S-methyl and S-benzylthiocarbazates [J]. Polyhedron, 2011, 30(4): 556-564.
- [25] Borges B E, Teixeira V R, Appel M H, et al. De novo galactin-3 expression influences the response of melanoma cells to isatin-schiff base copper (II) complex-induced oxidative stimulus [J]. Chemico-biological Interactions, 2013, 206(1): 37-46.
- [26] Prakash C R, Raja S, Saravanan G. Synthesis, characterization and anticonvulsant activity of novel schiff base of isatin derivatives [J]. International Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences, 2010, 2(4): 177-181.
- [27] Hartung H P, Lehmann H C, Kieseier B C, et al. Synthesis and application of isatin schiff base as corrosion inhibitor [J]. Asian Journal of Chemistry, 2014(16): 75-83.
- [28] 陈刚, 汤颖, 王满学, 等. 含脒红基新型席夫碱的合成与表征 [J]. 化学世界, 2009, 50(10): 620-622.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 130 页)

3 结论

以蛋白质为乳化剂制备了水包核桃油乳液,随着蛋白浓度的增大,乳液稳定性逐渐增大;pH 对乳液稳定性具有较大影响,在蛋白质等电点附近,乳液出现失稳分层现象;二价 Ca^{2+} 对乳液稳定性的影响大于一价 Na^+ , pH7.0 时 WPI 和 CS 乳液稳定的最高钠盐浓度分别为 100 mM 和 300 mM,最高钙盐浓度分别为 2 500 μM 和 1 000 μM ; pH3.0 时 WPI 和 CS 乳液稳定的最高钠盐浓度分别 50 mM 和 25 mM,最高钙盐浓度分别为 2 500 μM 和 500 μM 。

参考文献

- [1] Thaddao Waraho, D. Julian Mc Clements, Eric A. Decker. Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions [J]. Food Science and Technology, 2011, 22: 3-13.
- [2] 冯建国, 项盛, 钱坤, 等. 乳状液稳定性表征方法及其在农药水乳剂研发中的应用 [J]. 农药学报, 2015, 17(1): 15-26.
- [3] Li Day, Jiali Zhai, Mi Xu, et al. Conformational changes of globular proteins adsorbed at oil-in-water emulsion interfaces examined by synchrotron radiation circular dichroism [J]. Food Hydrocolloids, 2012, 12(15): 1-10.
- [4] Sarah S. Kellerby, D. Julian Mc Clements, Eric A. Decker. Role of proteins in oil-in-water emulsions on the stability of lipid hydroperoxides [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(20): 7 879-7 884.
- [5] Corts B, Nez I, Cofn M, et al. Acute effects of high-fat meals enriched with walnuts or olive oil on postprandial endothelial function [J]. Journal of the American College of Cardiology, 2006, 48(8): 1 666-1 671.
- [6] 易建华, 程菁菁, 董文宾. 乳化剂类型、浓度及水相 pH 对水包核桃油乳液物理稳定性的影响 [J]. 食品工业科技, 2015, 36(13): 266-270.
- [7] 周慧江. 核桃蛋白源 ACE 抑制剂肽的酶法制备及分离、纯化 [D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [8] Yun Shao, Chuan He Tang. Characteristics and oxidative stability of soy protein-stabilized oil-in-water emulsions: Influence of ionic strength and heat pretreatment [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 37: 149-158.
- [9] Min Hu, D. Julian Mc Clements, Eric A. Decker. Impact of whey protein emulsifiers on the oxidative stability of salmon oil-in-water emulsions [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 1 435-1 439.
- [10] 张芬芬, 曾茂茂, 何志勇, 等. 大豆分离蛋白乳液稳定性的几种分析方法比较 [J]. 食品科学, 2012, 33(17): 44-47.
- [11] 任晓芬, 潘道东, 曾小群, 等. 胞壁蛋白酶 (CEP) 酶解对酪蛋白结构及功能特性的影响 [J]. 现代食品科技, 2013, 29(11): 2 643-2 648.
- [12] Min Hu, D. Julian Mc Clements, Eric A. Decker. Lipid oxidation in corn oil-in-water emulsions stabilized by casein, whey protein isolate, and soy protein isolate [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 1 696-1 700.
- [13] Zhi Li Wan, Li Ying Wang, Jin Mei Wang, et al. Synergistic interfacial properties of soy protease-stevioside mixtures: Relationship to emulsion stability [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 39: 127-135.
- [14] 崔健, 郇金龙, 王盼, 等. 温度、pH 和盐对乳清蛋白乳液稳定性的影响 [J]. 食品工业科技, 2010, 31(11): 84-87.

【责任编辑:晏如松】



* 文章编号:1000-5811(2016)04-0145-05

猫儿屎内生真菌 DS58 次生代谢产物 化学成分的分​​离鉴定及活性研究

杨秀芳, 张影珍, 马养民*

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

摘要:从猫儿屎内生真菌黑曲霉 DS58 的发酵物中分离出 6 个化合物,通过化合物的理化性质、波谱数据鉴定出这 6 个化合物分别为 4-甲氧基-6-(3-甲基-丁酰基)-吡喃-2-酮、campyrone A、3-羟基-3 甲氧基羧基戊二酸、4-乙酰氨基丁酸、malformin A₁ 和 asperpyrones A,其中 4-甲氧基-6-(3-甲基-丁酰基)-吡喃-2-酮是首次被发现的新化合物,3-羟基-3 甲氧基羧基戊二酸是首次从真菌发酵物中分离得到.并对分离获得的化合物的抑菌活性、抗氧化活性进行测试,结果表明:2,5-二羟基苯乙酸及其衍生物具有广谱的抑菌作用和良好的抗氧化活性,3-羟基-3 甲氧基羧基戊二酸对番茄灰病菌和白菜黑斑病菌的 MIC 为 31.5 $\mu\text{g/mL}$.

关键词:猫儿屎; 内生真菌; 代谢产物; 化学成分; 生物活性

中图分类号:TQ041⁺.7

文献标志码:A

Antimicrobial activity and isolation and identification of the secondary metabolites from endophytic fungi DS58 of *Decaisnea fargesii*

YANG Xiu-fang, ZHANG Ying-zhen, MA Yang-min*

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

Abstract:Six known compounds had been isolated from the *Aspergillus niger* DS58 of *Decaisnea fargesii*. Their structures were identified by physicochemical properties and spectra analysis. Six compounds were obtained and identified as 4-methoxy-6-(3-methyl-buteryl)-pran-2-one, campyrone A, 3-hydroxy-3-(methoxycarbonyl) pentanedioic acid, 4-acetamidobutanoic acid, malformin A₁ and asperpyrones A. 4-methoxy-6-(3-methyl-buteryl)-pran-2-one is a new one which was isolated from the natural. 3-hydroxy-3-(methoxycarbonyl) pentanedioic acid was isolated from the culture of the fungi for the first time. Compounds' antibacterial activity and antioxidant activity test showed that the 2,5-dihydroxy benzeneacetic acid and its derivatives are widely bacteriostasis and good antioxidant activity, 3-hydroxy-3-(methoxycarbonyl) pentanedioic acid has an effectively inhibit in plant pathogenic fungi. The MIC of *Botrytis cinerea* and *Alternaria brassicae* (Berk.) is 31.5 $\mu\text{g/mL}$.

Key words:*Decaisnea fargesii*; endophytic fungi; metabolites; chemical constituents; bioactivities

* 收稿日期:2016-02-11

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2014JZ003)

作者简介:杨秀芳(1963—),女,陕西铜川人,教授,研究方向:天然产物的提取及开发

通讯作者:马养民(1963—),男,陕西乾县人,教授,博士生导师,研究方向:天然产物, mayangmin@sust.edu.cn

0 引言

猫儿屎 (*Decaisnea fargesii*), 系木通科 (*Lardiya balaeae*), 属落叶灌木^[1]. 猫儿屎的浆果形如缩小的香蕉, 故又称“野香蕉”, 成熟后颜色由绿变成蓝色或蓝紫色, 是亟待开发的野生植物资源之一, 主要分布于甘肃、安徽、湖北、湖南、浙江、江西及西南等省区, 陕西秦巴山区猫儿屎野生资源也极其丰富^[2]. 其味辛、甘、性平, 根及果实甘、凉^[3], 据记载有解毒、杀菌、利尿、催生、镇痛等功效, 主治肺结核、咳嗽、风湿性关节痛、阴痒和疝气等症^[4].

目前对猫儿屎的研究仅限于该植物的化学成分, 孔杰^[5]从猫儿屎植物的茎中分离并鉴定了 10 个皂苷化合物. 对猫儿屎内生真菌的研究仅在本课题组开展, 王鹏飞等^[6]从秦岭太白山猫儿屎的根、茎、叶中分离到内生真菌 91 株, 通过形态学鉴定这 91 株内生真菌分属于 6 目 7 科 15 属, 其中曲霉属为优势种属, 通过活性测试, 得到 4 株 (DS37、DS58、DL06 和 DL14) 强活性菌株. 本研究以 DS58 为目标菌株, 对 DS58 菌株进行 ITS 序列测定, 最终将 DS58 菌株鉴定为黑曲霉 (*Aspergillus. niger*), Genbank 登录号为 KJ623700^[7]. 本文在前报道^[7]的基础上, 对猫儿屎内生真菌 DS58 次生代谢产物的化学成分进行了再研究, 又分出 6 个化合物, 并对其结构进行了鉴定. 另外, 对猫儿屎内生真菌 DS58 分离获得的 14 个化合物的活性进行了分析测试. 其研究结果将为猫儿屎内生真菌资源的综合开发利用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 菌株

菌株 DS58 分离自秦岭太白山猫儿屎植物的茎部, 经纯化培养后以 PDA 斜面培养基 4℃ 保存; 4 株活性测试细菌绿脓杆菌、乳链球菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌; 4 株植物病原真菌番茄灰霉病菌、白菜黑斑病菌、烟草霜霉病菌、苹果树腐烂病菌. 以上菌株均保存于课题组实验室.

1.2 仪器、培养基和试剂

Bruker avance III-400MHz 超导核磁共振仪 (瑞士布鲁克公司); EV311 型旋转薄膜蒸发仪 (北京莱伯特科仪器有限公司); 柱层析硅胶 (200~300 目) 和薄层层析硅胶 G (青岛海洋化工有限公司); XT5 型显微熔点测定仪 (北京市科仪电光仪器厂); YX-2803 型手提式蒸汽压力灭菌锅 (江阴

滨江医疗设备有限公司); ZHJH-C11098 型超净工作台 (上海智城分析仪器制造有限公司); HF2000 型酶标仪 (北京华安麦科生物技术有限公司); costar96 孔酶标板 (3590) (美国 Corning Costar 公司). 真菌培养基 (马铃薯浸出液 200 g, 琼脂 20 g, 葡萄糖 20 g, 蒸馏水 1 000 mL, pH 7.0); 细菌培养基 (牛肉膏 0.5 g, 琼脂 2.0 g, 蛋白胨 1.0 g, NaCl 0.5 g, 水 100 mL, pH 7.0~7.2, 121℃ 灭菌 20 min). 试剂均为国产分析纯.

1.3 代谢产物的提取分离、鉴定

将风干的固体发酵物用乙酸乙酯萃取 6 次, 减压浓缩得 230.24 g. 采用硅胶柱色谱分离, 以石油醚: 乙酸乙酯梯度洗脱, 得到 6 个组分 (Fr. 1-Fr. 6), 其中从 Fr. 1、Fr. 2 中依次得到化合物 1~8, 从 Fr. 3 中得到化合物 9、10, 从 Fr. 4 中得到化合物 11, 从 Fr. 5 中得到化合物 12, 从 Fr. 6 中得到化合物 13 和 14. 所有化合物经¹H-NMR、¹³C-NMR 和 ESI-MS 分析确定结构.

1.4 抑菌活性测定

分别选取绿脓杆菌、乳链球菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、苹果腐烂病菌 (*C. m*)、烟草赤星病菌 (*P. a*)、番茄灰霉病菌 (*B. c*)、白菜黑斑病菌 (*A. b*) 作为测试菌, 采用最小抑菌浓度法对猫儿屎内生真菌 DS58 次生代谢产物分离得到的化合物的抑菌活性进行测试, 具体操作方法见参考文献[8].

1.5 抗氧化活性测定

参照文献[9], 采用 96 孔板, 以 Vc 为对照品, 对分离得到的具有酚羟基结构的化合物进行清除 DPPH 的抗氧化测试. 重复实验 3 次, 计算样品对 DPPH 自由基清除率.

2 结果与分析

2.1 菌株 DS58 代谢产物

从菌株 DS58 固体发酵物中共分离得到 14 个化合物, 其中化合物 1 至 8 的结构解析已作报道, 见参考文献[7], 下面就另 6 个化合物结构解析如下.

化合物 9: 白色针状晶体, 易溶于氯仿. mp. 101.8℃~102.4℃, 分子式 C₁₁H₁₄O₄, HRESI-MS m/z, 233.079 2 [M + Na]⁺ (计算值为 233.079 0). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 6.78 (1H, d, J = 2.3 Hz, H-5), 5.73 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-3), 3.87 (3H, s, 4-OCH₃), 2.80

(2H, d, $J=6.8$ Hz, H-8), 2.22~2.28(1H, m, H-9), 0.91(6H, d, $J=6.64$ Hz, H-10, 11); $^1\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 193.47 (C-7), 169.90 (C-4), 162.42 (C-2), 154.89 (C-6), 103.72 (C-5), 93.51 (C-3), 56.39 (4- OCH_3), 46.80 (C-8), 24.27 (C-9), 22.52 (C-10, C-11). 对比相关文献[10], 结合 HMBC、DEPT-135 确定化合物 9 为 4-甲氧基-6-(3-甲基-丁酰基)-吡喃-2-酮, 结构式如图 1 所示。

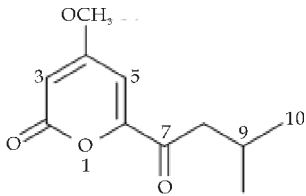


图 1 化合物 9 的结构

化合物 10: 白色晶体(甲醇), mp. 147 $^{\circ}\text{C}$ ~148 $^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.32 (1H, d, $J=8.6$ Hz, -NH), 6.10 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-5), 5.58 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-3), 4.39 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-7), 1.79 (1H, m, H-8), 3.80 (3H, s, $\text{CH}_3\text{O-4}$), 1.44~1.22 (2H, m, H-9), 1.87 (3H, s, H-2), 0.83 (3H, t, $J=7.2$ Hz, H-10), 0.78 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 170.69 (C-4), 169.19 (C-1'), 163.82 (C-2), 163.24 (C-6), 99.99 (C-5), 87.82 (C-3), 56.37 (4- OCH_3), 54.91 (C-7), 25.94 (C-8), 24.53 (C-9), 22.35 (C-2'), 15.41 (C-11), 10.78 (C-10), 与文献[11]对比, 结合 DEPT-135 确定化合物 10 为 campyrone A, 结构式如图 2 所示。

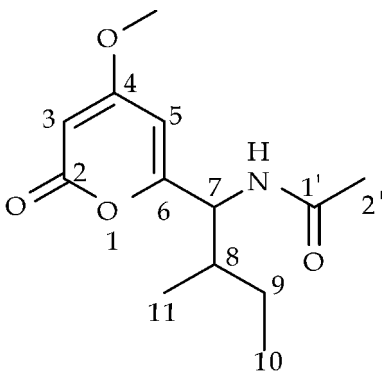


图 2 化合物 10 的结构

化合物 11: 白色针状结晶(甲醇), mp. 163 $^{\circ}\text{C}$ ~165 $^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 12.29 (2H, s, -COOH), 5.48 (1H, s, -OH), 3.63 (3H, s, - OCH_3), 2.64~2.82 (4H, AB 峰, $J=15.3$ Hz, - CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 73.37 (- COOCH_3),

171.05 (-COOH), 72.87 (C-3), 51.94 (- OCH_3), 42.92 (- CH_2). 以上数据与文献[12]所报道的基本一致, 确定化合物 11 为 3-羟基-3-甲氧基羧基戊二酸, 结构式如图 3 所示。

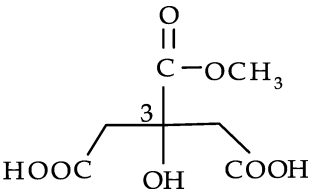


图 3 化合物 11 的结构

化合物 12: 无色晶体(甲醇), mp: 121 $^{\circ}\text{C}$ ~123 $^{\circ}\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 12.05 (1H, s, -COOH), 7.82 (1H, s, -NH), 3.00~3.05 (2H, m, H-4), 2.19~2.23 (2H, t, $J=7.2$ Hz, H-2), 1.57~1.64 (2H, m, H-3), 1.79 (3H, s, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 174.19 (-COOH), 169.08 (C-5), 37.85 (C-4), 31.02 (C-2), 24.55 (C-3), 22.54 (C-6). 与文献[13]的数据基本一致, 结合 DEPT-135, 确定化合物 12 为 4-乙酰氨基丁酸, 结构式如图 4 所示。

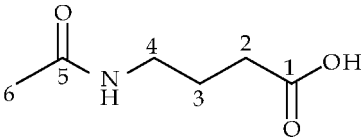


图 4 化合物 12 的结构

化合物 13: 白色絮状物, 难溶于甲醇. HRESI-MSm/z, 552.228 6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (计算值为 552.229 0). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 8.89 (1H, d, $J=3.84$ Hz, NH-18), 8.63 (1H, d, $J=6.76$ Hz, NH-12), 8.01 (1H, d, $J=8.76$ Hz, NH-1), 7.39 (1H, d, $J=9.12$ Hz, NH-6), 7.12 (1H, d, $J=11.0$ Hz, NH-21), 4.72 (1H, ddd, $J=15.28, 10.92, 4.56$ Hz, H-21), 4.47 (1H, ddd, $J=15.2, 9.2, 6.4$ Hz, H-6), 3.93 (1H, s, H-1), 3.88 (1H, dd, $J=10.52, 6.36$ Hz, H-12), 3.19 (2H, m, 19-a), 3.52 (1H, 19-b), 3.19 (2H, m, 22-a), 3.25 (1H, 22-b), 2.05 (1H, m, H-2), 1.56 (1H, m, H-8), 1.32 (1H, m, 7-a), 1.42 (1H, m, 7-b), 1.14 (1H, m, 14-a), 1.53 (1H, m, 14-b), 0.89 (3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -9), 0.87 (3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -10), 0.82~0.84 (9H, 叠加的 d, $J=6.84$ Hz, CH_3 -3, CH_3 -4, CH_3 -15), 0.79 (3H, d, $J=6.84$ Hz, CH_3 -16); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ (ppm): 173.96 (20-CONH-), 172.99 (11-CONH-), 172.75 (17-CONH-), 170.52 (5-

CONH—), 169. 68 (23-CONH—), 58. 76 (C-1), 57. 97 (C-12), 52. 84 (C-21), 52. 32 (C-18), 50. 27 (C-6), 46. 15 (C-19), 45. 15 (C-22), 40. 82 (C-7), 33. 93 (C-13), 26. 76 (C-2), 24. 69 (C-14), 24. 43 (C-8), 22. 67 (C-9), 21. 71 (C-10), 19. 65 (C-3), 18. 66 (C-4), 14. 88 (C-16), 9. 94 (C-15). 与文献 [14] 的数据基本一致, 结合 DEPT-135 和 HSQC 确定化合物 13 为 malformin A₁, 结构式如图 5 所示.

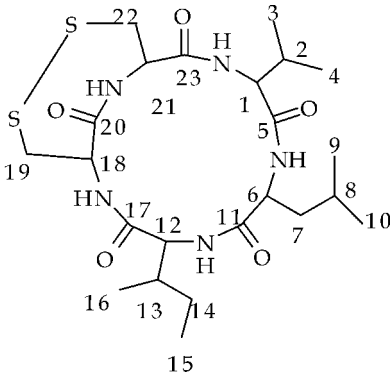


图 5 化合物 13 的结构

化合物 14: 黄绿色粉末状, mp. 223 ℃ ~ 224 ℃. ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆) δ(ppm): 15. 12 (1H, s, 5'-OH), 12. 92 (1H, s, 5-OH), 10. 19(1H, s, 8-OH), 6. 15(1H, d, *J* = 2. 13 Hz, 9'-H), 6. 57(1H, d, *J* = 2. 26 Hz, 7'-H), 7. 09(1H, s, 7-H), 6. 99(1H, s, 6-H), 6. 53(1H, s, 3-H), 6. 22 (1H, s, 3'), 3. 93(3H, s, 6'-OCH₃), 3. 59(3H, s, 8'-OCH₃), 3. 41(3H, s, 10-OCH₃), 2. 48(3H, s,

2-CH₃), 2. 15 (3H, s, 2'-CH₃). ¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 183. 95 (4'-CO—), 182. 35(4-CO—), 168. 48 (C-2'), 167. 96 (C-2), 162. 06 (C-5'), 161. 14 (C-8'), 160. 83 (C-6'), 158. 45(C-8), 156. 88(C-10), 155. 55(C-5), 154. 74 (C-10b), 150. 27 (C-10a'), 140. 15 (C-6a), 140. 07 (C-9a'), 116. 22 (C-9), 110. 02 (C-3), 108. 10 (C-4a), 107. 60 (C-5a'), 106. 57 (C-10a, C-3'), 105. 24 (C-7), 105. 18 (C-10'), 104. 44 (C-6), 103. 33 (C-4a'), 96. 89 (C-9'), 96. 41 (C-7'), 60. 99 (10-OCH₃), 56. 09 (6'-OCH₃), 55. 06 (8'-OCH₃), 20. 15(2'-CH₃), 19. 88 (2-CH₃), 查阅相关文献 [15,16], 确定化合物 14 为 asperpyrones A, 结构式如图 6 所示.

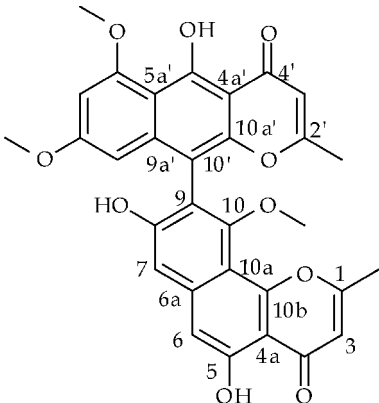


图 6 化合物 14 的结构

2.2 化合物抑菌活性

从菌株 DS58 发酵物中分离得到的 14 个化合物抑菌活性测试结果见表 1、表 2 所示.

表 1 化合物对细菌抑菌活性测试结果

化合物	最小抑菌浓度 MIC/(μg/mL)			
	革兰氏阳性菌		革兰氏阴性菌	
	金黄色葡萄球菌	乳链球菌	大肠杆菌	绿脓杆菌
β-谷甾醇 * (1)	250	>500	250	>500
5α,8α-环二氧麦角甾-6,22-二烯-3β-醇 * (2)	>500	>500	>500	>500
5-羟基-2(3H)-苯并呋喃酮 * (3)	62.5	125	62.5	62.5
2,5-二羟基苯乙酸乙酯 * (4)	62.5	125	62.5	31.2
2,5-二羟基苯乙酸甲酯 * (5)	15.6	62.5	31.2	31.2
琥珀酸 * (6)	>500	>500	>500	>500
2,5-二羟基苯乙酸 * (7)	62.5	62.5	125	125
cannabifolactone A * (8)	125	125	62.5	62.5
4-甲氧基-6-(3-甲基-丁酰基)-吡喃-2-酮(9)	125	125	62.5	62.5
campyrone A(10)	>500	>500	250	250
3-羟基-3-甲氧基羰基戊二酸(11)	125	250	62.5	125
4-乙酰氨基丁酸(12)	125	250	125	62.5
malformin A(13)	62.5	125	62.5	62.5
asperpyrones A(14)	31.2	125	62.5	125
硫酸链霉素	7.8	7.8	—	—
青霉素钠	—	—	1.95	1.95

注:“—”为未设置实验 “*”为原来分离出的化合物,具体见参考文献[7].

表 2 化合物对植物病原菌的抑菌活性测试结果

化合物	最小抑菌浓度 MIC/($\mu\text{g/mL}$)			
	<i>B. c</i>	<i>A. b</i>	<i>P. a</i>	<i>C. m</i>
β -谷甾醇 * (1)	>500	>500	>500	>500
5 α ,8 α -环二氧麦角甾-6,22-二烯-3 β -醇 * (2)	>500	>500	>500	>500
5-羟基-2(3H)-苯并呋喃酮 * (3)	62.5	62.5	62.5	31.2
2,5-二羟基苯乙酸乙酯 * (4)	62.5	31.2	62.5	31.2
2,5-二羟基苯乙酸甲酯 * (5)	62.5	31.2	31.2	31.2
琥珀酸 * (6)	>500	>500	>500	>500
2,5-二羟基苯乙酸 * (7)	62.5	31.2	62.5	125
cannabifolactone A * (8)	125	62.5	62.5	125
4-甲氧基-6-(3-甲基-丁酰基)-吡喃-2-酮(9)	125	62.5	62.5	62.5
campyrone A(10)	>500	>500	>500	>500
3-羟基-3 甲氧基羰基戊二酸(11)	31.2	31.2	62.5	62.5
4-乙酰氨基丁酸(12)	>500	>500	>500	>500
malformin A(13)	62.5	125	125	125
asperpyrones A(14)	125	125	250	250
酮康唑	7.81	7.81	15.6	31.2

由表 2 可知,化合物 3、4、5、7、8、9、11、13、14 对 4 株细菌和 4 株真菌表现出不同的抑制作用,其中化合物 3、4、7、9 对细菌和真菌有良好的抑制作用,化合物 5 的抑菌效果最强,对金黄色葡萄球菌的 MIC 为 15.6 $\mu\text{g/mL}$,化合物 11 表现出良好的抗真菌能力,对番茄灰霉病菌、白菜黑斑病菌 MIC 为 31.2 $\mu\text{g/mL}$.

2.3 化合物抗氧化活性

对分离得到的具有酚羟基化合物 3、4、5、7、8、14 进行抗氧化活性测试,结果如表 3 所示.其中化合物 3 的抗氧化活性最好($\text{IC}_{50} = 4.124 \mu\text{g/mL}$),且它的同系物抗氧化能力均与 Vc 相当.

表 3 自由基清除率测试结果

样 品	拟合方程	$\text{IC}_{50}/(\mu\text{g/mL})$
5-羟基-2(3H)-苯并呋喃酮(3)	$y = 3.947x + 33.72$	4.124
2,5-二羟基苯乙酸乙酯(4)	$y = 0.295x + 48.33$	5.661
2,5-二羟基苯乙酸甲酯(5)	$y = 0.512x + 47.21$	5.449
2,5-二羟基苯乙酸(7)	$y = 4.755x + 22.47$	5.790
cannabifolactone A(8)	$y = 0.529x + 46.65$	5.789
asperpyrones A(14)	$y = 0.044x + 33.92$	365.48
Vitamin C	$y = 7.248x + 5.289$	6.169

3 结论

- (1)从猫儿屎内生真菌黑曲霉 DS58 的固体发酵物中又分离得到了 6 个化合物,其中 4-甲氧基-6-(3-甲基-丁酰基)-吡喃-2-酮是新化合物,3-羟基-3 甲氧基羰基戊二酸是首次从真菌代谢物中得到.结合文献[7]可知,株菌 DS58 可产生 2,5-二羟基苯乙酸及其衍生物.
- (2)化合物的生物活性(抑菌活性和抗氧化活性)显示菌株 DS58 产生的 2,5-二羟基苯乙酸及其衍生物具有广谱的抑菌效果和良好的抗氧化活性.

参考文献

[2] 孙翔宇,高贵田,严 勃,等. 三叶木通与猫儿屎种子脂肪酸和氨基酸分析[J]. 中药材,2012,35(9):1 444-1 447.

[3] 白成科. 猫儿屎和三叶木通种子油中脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 西北植物学报,2007,27(5):859-863.

[4] 云南省植物研究所. 云南植物志[M]. 北京:科学出版社,1979.

[5] 孔 杰. 猫儿屎植物的化学成分及其药效学研究[J]. 西北师范大学学报(自然科学版),1996,32(3):108-111.

[6] 王鹏飞,马养民,孔 阳. 猫儿屎内生真菌分离鉴定及抑菌活性研究[J]. 广东农业科技,2013,40(13):85-88.

[7] 张影珍,马养民,王鹏飞. 猫儿屎内生真菌 DS58 次生代谢产物的研究[J]. 科学技术与工程,2015,15(3):183-185.

[8] 杨秀芳,马养民,王改利,等. 水杨梅中化学成分活性的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2014,32(1):123-127.

[9] 孙丽萍,穆雪峰,施海燕,等. 北京洋槐蜜化学成分及其抗氧化活性[J]. 食品科学,2012,33(9):77-90.

[10] Evidente A, Zonno M C, Andolfi A, et al. Phytotoxic aspyrones produced by pestalotiopsis guepinii, the causal agent of hazelnut twig blight[J]. The Journal of Antibiotics,2012,65(4):203-206.

[11] Ferdinand M T, Michel K T, Hartmut L, et al. Structures and absolute configuration of three α -pyrones from an endophytic fungus aspergillus niger[J]. Tetrahedron,2013,69:7 147-7 151.

[12] 徐治国,黄 松,杜方麓,等. 硕苞蔷薇果化学成分研究(II)[J]. 中药材,2003,26(12):867-869.

[13] 刘 净,谢 涛,魏秀丽. 冬凌草化学成分的研究[J]. 中国天然产物,2004,5(2):276-279.

[14] 王发左,朱天骄,张 敏,等. 海洋真菌 Rhizopus sp. 2-PDA-61 化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发,2011,23(2):199-201.

[15] Zhan J X, Kamal G M, Gunatilaka A L, et al. Asperpyrone D and other metabolites of the plant-associated fungal strain aspergillus tubingensis[J]. Phytochemistry,2007,68:368-372.

[16] Kohki A, Seigo T, Yukiko H, et al. New dimeric naphthopyrones from aspergillus niger[J]. Journal of Natural Products,2003,66:136-139.

【责任编辑:蒋亚儒】

[1] 应俊生,陈德昭. 中国植物志[M]. 北京:北京科学出版社,2001.



* 文章编号:1000-5811(2016)04-0150-06

AP1000 核主泵水润滑轴承性能仿真

赵志明¹, 袁小阳²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安交通大学 现代设计及转子轴承系统教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要:水润滑轴承技术是制约我国核电设备发展的核心技术,开展 AP1000 水润滑轴承性能仿真、获得轴承设计技术具有理论和工程价值. 给出了水润滑轴承性能分析模型,对导轴承的静态特性和动态特性进行了仿真及分析,获得了不同工况下的轴承静特性和动特性变化规律. 结果显示:承载瓦最大水膜压力为 0.45 Mpa;当转速升高时水膜厚度增加 11 微米,判断出导轴承在 600 rpm 已基本形成水膜,工作转速下已处于全膜润滑状态;轴承动特性系数对转速的变化敏感程度低于载荷的变化. 本文工作可为水润滑径向滑动轴承设计提供理论支持.

关键词:核主泵; 水润滑径向滑动轴承; 静特性; 动特性系数

中图分类号:TH117.1

文献标志码:A

Characteristics simulation of water-lubricated journal bearings in AP1000 nuclear main pump

ZHAO Zhi-ming¹, YUAN Xiao-yang²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Key Laboratory of Education Ministry for Modern Design and Rotor-Bearing System, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Among the AP1000 technology introduced, water-lubricated bearing technology is the core technology that restricts the further development of nuclear power equipment in China. Therefore, it is of theoretical and engineering value to performance simulation of the water-lubricated bearing of the AP1000 core pump and to obtain the bearing design technology. Considering the AP1000 nuclear main pump shaft characteristics, the corresponding water-lubricated journal bearing structure and the basic equation were given. Static and dynamic characteristics of water-lubricated bearing were simulated and analysis. The static and dynamic performances were achieved. The results shown that the maximum water film pressure was 0.45 Mpa, the thickness of the water film increases by 11 microns when the rotating speed increasing, the water film had been formed in the 600 rpm, and the bearings had been in full film lubrication state with working speed. Bearing dynamic coefficients of speed were sensitive to the change of the speed changing than to the load changing. The work of this pa-

* 收稿日期:2016-03-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51305246); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1107); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-07)

作者简介:赵志明(1981—),男,山东威海人,讲师,博士,研究方向:运动控制、旋转机械动力学和故障诊断

per can provide theoretical support for the design of water-lubricated radial journal bearing.

Key words: nuclear main pump; water-lubricated journal bearings; static characteristics; dynamic characteristics coefficients

0 引言

在旋转机械中,平衡与定位是两个基本功能需求,前者属于功能实现,后者属于功能保障,而实现功能保障的关键零部件为轴承^[1]. 用于转子定位作用最多的是液体动压轴承,包括滑动轴承和滚动轴承. 油润滑滑动轴承在近几十年取得了很多的研究成果,包括润滑理论、润滑材料、性能计算方法以及模拟试验和全尺寸试验等^[2-10]. 油润滑轴承已广泛用于大型发电机组,如汽轮机、燃气轮机及发电机等. 针对高速、高效等需求所出现的轴承瓦温超标和轴系振动超标等问题,大轴承的理论和试验研究也不断取得新进展. 近年来,核电发电机组的广泛推广,并且正向着高参数发展,机组支承也广泛采用滑动轴承,例如三代核主泵之前,均采用油润滑滑动轴承. 这些研究成果对发展滑动轴承具有重要的理论价值.

油润滑滑动轴承具有诸多优点,但在特殊的场合油润滑确极易造成污染,甚至不满足机组运行条件. 如引进的 AP1000 核主泵中的轴承均采用水润滑;船用艉轴支撑轴承也通常采用水润滑;水轮发电机组中也常用到水润滑轴承. 水润滑轴承的理论和试验研究近年来取得了较大的进展^[11-16]. 水润滑轴承由于其润滑介质与传统油润滑有较大的区别,轴承设计时需综合考虑多种因素. 因此,水轴承的研究具有重要的价值.

AP1000 主泵属于三代核主泵. 主泵中的支承部件采用水润滑轴承,是核主泵中最关键的部件之一. 由于其是核主泵技术引进中隐患最多的部件,受到了国内外学者的广泛关注. 尤其是对国内来说,目前 AP1000 引进技术中只有轴承技术尚未实现消化-再创新,其完全依赖引进,极大限制了我国核电事业的发展. 针对该问题,科技部曾于 2009 年对核主泵关键制造技术立项(973 项目),于 2014 年立项 973 项目,滚动支持该内容的进一步研究. 核主泵水润滑轴承在复杂的工况下工作有诸多疑难问题:水膜薄、承载力低、在重载下难以形成完全水膜、轴承润滑材料的选择等. 因此进行轴承性能分析,获取设计技术是进行核主泵水润滑轴承研究的重要组成部分.

1 核主泵及其导轴承基本结构

1.1 核主泵基本结构

核主泵又称蔽电机主泵,即反应堆主冷却剂循环泵. 它的轴系是典型的立式轴系,相对较为常见的卧式轴系具有更多的新特征. 例如目前常见的二代半核主泵-安德列斯核主泵(图 1(a)所示)和三代 AP1000 核主泵(图 2(b)所示),它们的支承部件均包含推力轴承和径向轴承(又称导轴承),区别在于前者采用油润滑,后者采用水润滑.

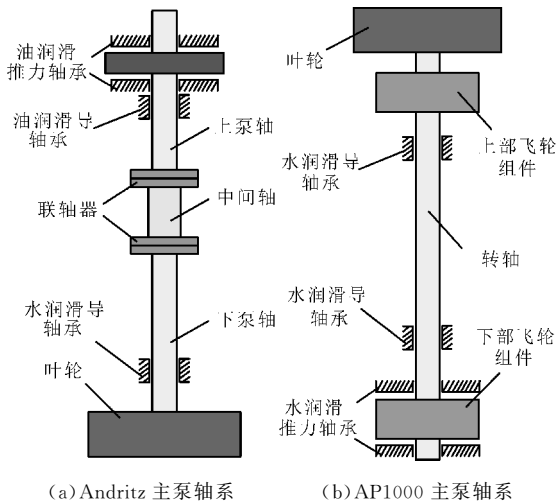


图 1 常见核主泵轴系

AP1000 核主泵转子系统简图如图 2 所示. 可以看出支承轴系的轴承包括水润滑径向轴承和水润滑推力轴承,其中前者为可倾瓦轴承,后者为双向推力轴承.

1.2 导轴承基本结构

AP1000 核主泵轴系的水润滑滑动轴承又称导轴承,是典型的可倾瓦轴承,其简图如图 3 所示. 可倾瓦轴承由于其天然稳定的优势,广泛应用于大型机组中,目前主要用于卧式轴系中. 而 AP1000 导轴承是用于支撑立式转子,具有特殊性.

根据 AP1000 对导轴承的要求,设计了几种材料的导轴承进行半尺寸轴承试验. 本文给出了一种试验用轴承样品如图 4 所示,是一种五瓦可倾瓦轴承.

2 基本方程

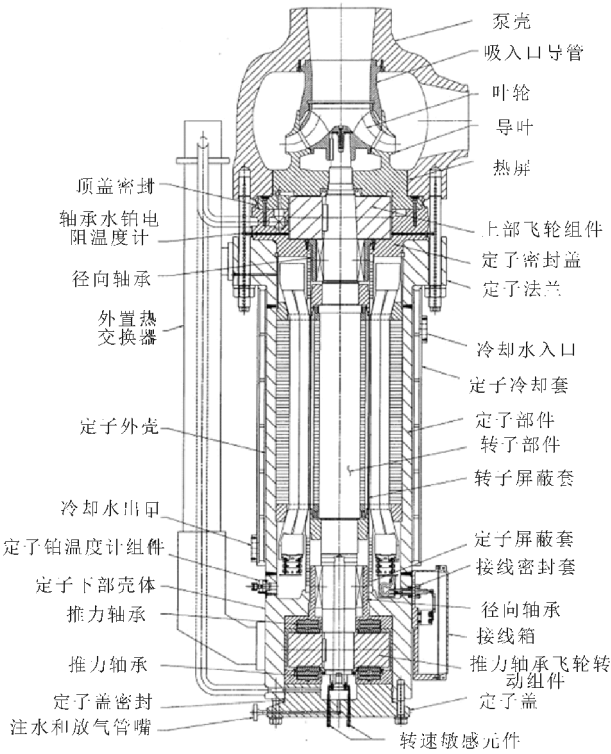


图 2 AP1000 核主泵轴系简图

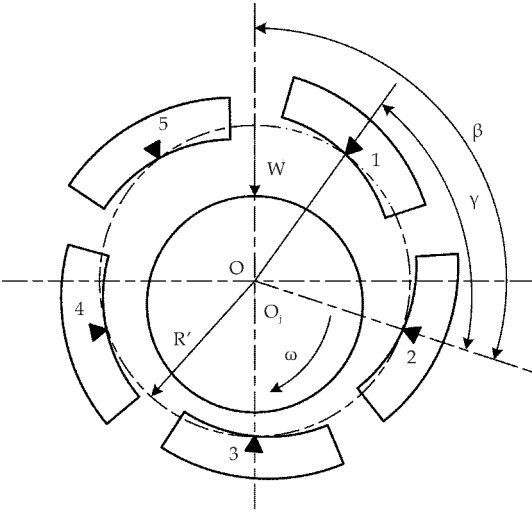


图 3 导轴承简图

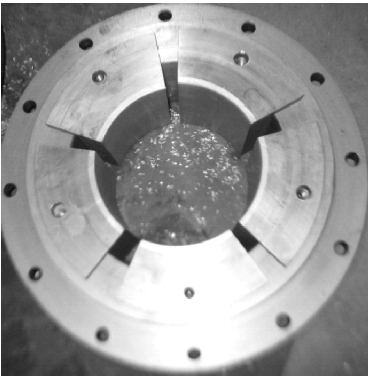


图 4 轴承样品

在计算水润滑推力轴承时,针对水润滑这一特

性还考虑以下几点:(a)水介质粘度极低,需重点考察推力轴承承载能力及水膜形成情况;(b)水润滑推力轴承瓦面材料的影响,石墨与巴氏合金的不同性质需做定性考虑;(c)理论分析与试验工作的衔接,即理论计算尽量贴近实际试验工况。

2.1 广义雷诺方程

对于可压缩流体润滑,稳态载荷下液膜轴承中流动时满足如下的 Reynolds 方程^[17]:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(F_2 \frac{\partial p}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(F_3 \frac{\partial p}{\partial x}\right) = h\left(\frac{\partial U_2}{\partial x} + \frac{\partial W_2}{\partial z}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{U_1 - U_2}{F_0} F_1\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{W_1 - W_2}{F_0} F_1\right) + V_2 - V_1 \quad (1)$$

式(1)中: $F_0 = \int_0^{h(x,z)} \frac{dy}{\mu(y)}$; $F_1 = \int_0^{h(x,z)} \frac{y dy}{\mu(y)}$;

$$F_2 = \frac{1}{K_x} \int_0^{h(x,z)} \frac{y(y - y_m) dy}{\mu(y)}$$
$$F_3 = \frac{1}{K_z} \int_0^{h(x,z)} \frac{y(y - y_m) dy}{\mu(y)}$$
$$y_m = \frac{F_1}{F_0}.$$

U_1, V_1, W_1 —径向滑动轴承轴瓦切向、径向和轴向各方向速度分量; U_2, V_2, W_2 —径向滑动轴承轴颈切向、径向和轴向各方向速度分量; p —流体润滑状态下油膜压力; U —轴颈表面切向速度; h —流体润滑油膜厚度; μ —润滑介质动力粘度. K_x, K_z 分别为紊流润滑系数,可采用常用的紊流模型可分为 Ng-Pan、Const、Hirs、青木弘等四种紊流模型。

2.2 能量方程

假设润滑介质不可压缩,且不考虑热辐射的影响,工况为定常($\partial/\partial t=0$)时,润滑油膜能量方程的无量纲形^[18]为:

$$Pe \left[\bar{v}_x \frac{\partial(\bar{c}_x \bar{T})}{\partial \varphi} + \bar{v}_y \frac{\partial(\bar{c}_y \bar{T})}{\partial \bar{y}} + \frac{d}{l} \bar{v}_z \frac{\partial(\bar{c}_z \bar{T})}{\partial \lambda} \right] = Pe \left[\left(\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial \bar{y}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \bar{y}} \right)^2 \right] + \frac{\partial}{\partial \bar{y}} \left(\kappa \frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{y}} \right) \quad (2)$$

式(2)中: Pe —润滑油流动带走的热量与由于传导而散出的热量之间的关系。

当 $Pe \gg 1$, 传导项可以忽略,得到:

$$\bar{v}_v \frac{\partial(\bar{c}_v \bar{T})}{\partial \varphi} + \bar{v}_y \frac{\partial(\bar{c}_y \bar{T})}{\partial \bar{y}} + \frac{d}{l} \bar{v}_z \frac{\partial(\bar{c}_z \bar{T})}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial \bar{y}} \right)^2 + \left(\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial \bar{y}} \right)^2$$

2.3 温粘方程

径向滑动轴承中润滑介质的粘度值受温度的影响较大,其随着温度的升高而迅速下降. 采用的

温粘方程^[19]为:

$$\mu/\mu_0 = \alpha e^{\beta(T-T_0)}$$
 (3)

式(3)中: μ —温度为 T 时润滑介质粘度; μ_0 —温度为 T_0 时润滑介质粘度; α 、 β —温粘系数,通过试验确定的常数; T —轴承实际温度; T_0 —参考温度。

导轴承在计算时,假定轴承的润滑液为不可压缩牛顿流体,且轴承与轴瓦无变形。采用有限差分法对雷诺方程进行离散,边界条件为 Reynolds 边界条件。

3 结果与分析

3.1 轴承参数

性能仿真主要针对课题组已建立的核主泵水润滑轴承试验台中的水润滑导轴承。该导轴承在运行过程中起到了径向定位的功能,因此有必要对其性能进行详细分析。表 1~4 分别给出了水润滑导轴承的几何参数、物性参数、润滑液物性参数及轴承运行参数。它们是进行导轴承性能仿真时的输入参数。

表 1 水润滑导轴承的几何参数

参数名称	单位	值
轴承直径	mm	160
瓦块厚度	mm	27
支点系数	/	0.5
轴承宽度	mm	150
预负荷系数	/	0.4
直径间隙	mm	0.39
瓦块包角	deg	60
瓦间跨度角	deg	72

表 2 水润滑导轴承的物性参数

参数名称	单位	值
瓦块拉压弹性模量	GPa	210
瓦块线膨胀系数	/	1.12E-5
瓦块热传导系数	W/(m·℃)	46
瓦块剪切弹性模量	GPa	80
瓦背对流换热系数	W/(m ² ·℃)	50

表 3 水润滑导轴承润滑液的物性参数

参数名称	单位	值
水的热传导系数	W/(m·℃)	0.617 3
水的比热容	kJ/(Kg·℃)	4.178
水的密度	Kg/m ³	995.68

表 4 水润滑导轴承的运行参数

参数名称	单位	值
比压	Mpa	0.12
进水压力	MPa	0.1
供水温度	℃	30
环境温度	℃	30

3.2 定载荷定转速下轴承静特性

在载荷 4 kN,转速为 1 500 r·min⁻¹时,仿真获得了导轴承的水膜压力分布规律和瓦块温度分布规律。图 5 给出了承载瓦水膜压力分布规律,可以看出由于所研究的瓦块为主承载瓦,最高水膜压力为 0.45 MPa,出现在支点下游、周向 32°附近瓦块轴向中分面的两侧,瓦块最高压力与比压的比值为 3.75。图 6 给出了承载瓦的温度分布规律,从图上可以看出瓦块温度比较均匀。

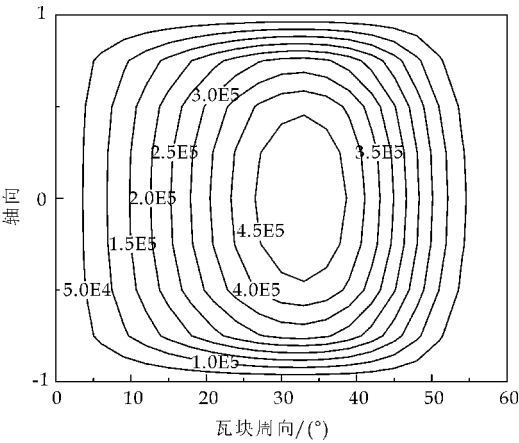


图 5 水膜压力分布

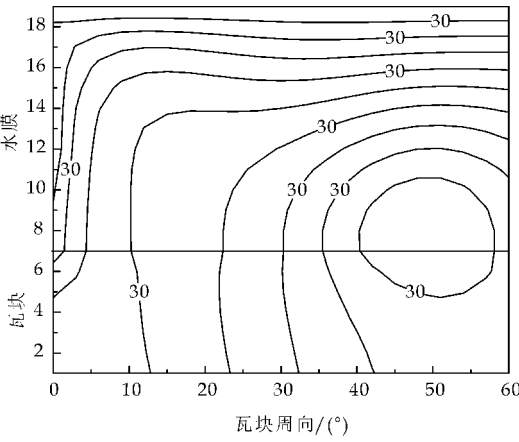


图 6 瓦块温度分布

3.3 定载荷下轴承静特性随转速变化规律

给出了载荷 4 kN 时轴承关键静特性随转速的变化规律如表 5 所示。从表 5 可以看出轴承润滑液流量、功耗及摩擦力均随转速变化呈增大趋势,工作转速(1 500r·min⁻¹)下的流量为 23.49 L·min⁻¹,功耗为 0.166 kW,摩擦力为 13.23 N。当转速从 600 r·min⁻¹ 上升至 1 800 r·min⁻¹ 时水膜厚度从 12.36 μm 变化到 23.85 μm,增加了约 11 μm,可见在 600 r·min⁻¹ 已基本形成水膜。由此可见,核主泵水润滑导轴承在工作转速下已处于全膜润滑状态。

表 5 载荷 4 kN 转速变化下的静特性数据

转速 / $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	偏心率	流量 / $(\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	功耗 / kW	摩擦力 / N	最小膜 厚/ μm
600	0.598	9.32	0.039	7.78	12.36
900	0.565	14.02	0.074	9.87	15.76
1 200	0.537	18.72	0.117	11.67	18.70
1 500	0.510	23.49	0.166	13.23	21.61
1 800	0.490	28.22	0.224	14.88	23.85

3.4 工作转速下轴承静特性随载荷变化规律

仿真分析了工作转速 $1\,500\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下轴承的静特性随载荷变化的趋势,如表 6 所示.结果显示,流量随载荷变化较小,功耗增加 1 倍,摩擦力也有所增大.水膜厚度随载荷变化呈减小趋势,当载荷增至 10 kN 时,水膜厚度仅 $12.63\text{ }\mu\text{m}$.

表 6 转速 1 500 rpm 时载荷变化下的静特性数据

载荷 / kN	偏心率	流量 L / min	功耗 / kW	摩擦力 / N	最小膜 厚/ μm
2.5	0.450	23.61	0.141	11.16	28.11
5.0	0.535	23.42	0.181	14.46	18.91
7.5	0.575	23.33	0.217	17.27	14.69
10.0	0.595	23.29	0.240	19.07	12.63

同时,给出了轴承承载力和最小膜厚随偏心率变化的规律,如图 7 所示.结果显示,随着偏心率增大,最小膜厚呈线性减小,同时承载力增大,且偏心率越大承载力增长速度越快.

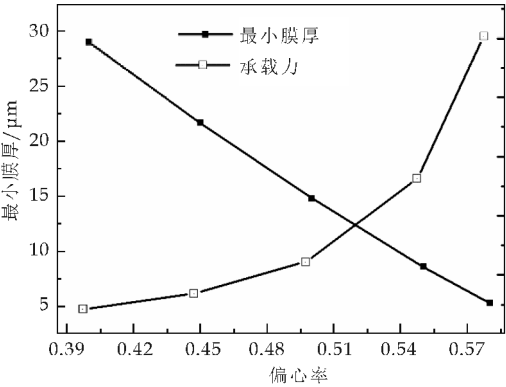
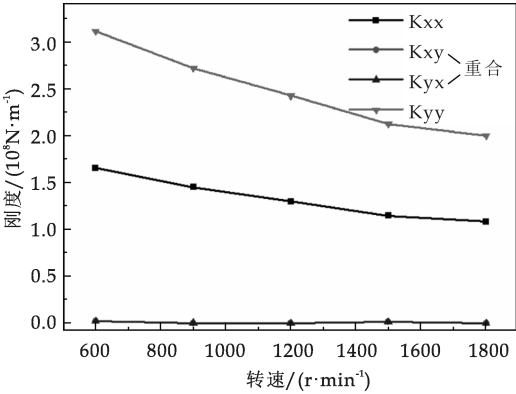


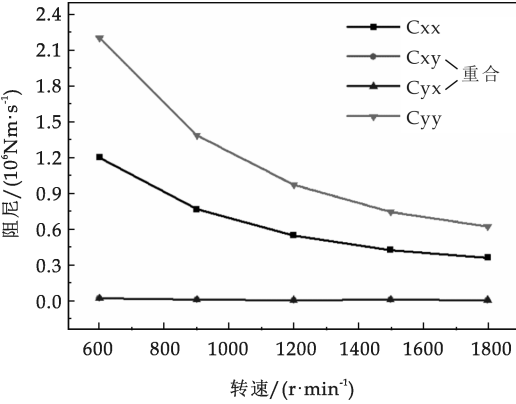
图 7 偏心率和承载力关系

3.5 定载荷下轴承动特性随转速、载荷变化规律

除了静特性外,还给出了定载荷下的轴承刚度阻尼系数随转速变化的规律,如图 8 所示;对工作转速下刚度阻尼随不同载荷变化规律也进行了仿真,如图 9 所示.结果显示,轴承刚度随转速升高缓慢降低,而随载荷升高迅速增大;轴承阻尼随转速升高而趋于平缓,随载荷增大而迅速增大.可见,轴承动特性系数对转速的变化敏感程度低于载荷的变化.因此,针对核主泵这种大载荷、变载荷工况下的转子轴承系统,需对轴承的动特性设计格外关注.

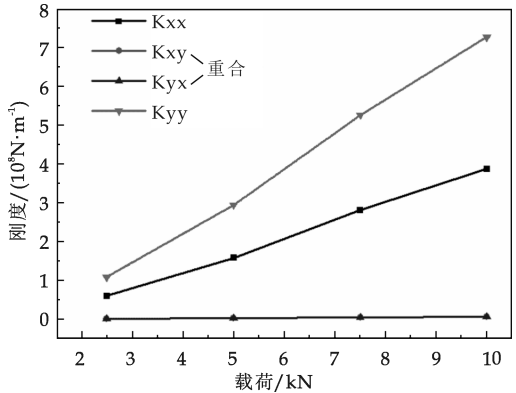


(a)刚度系统

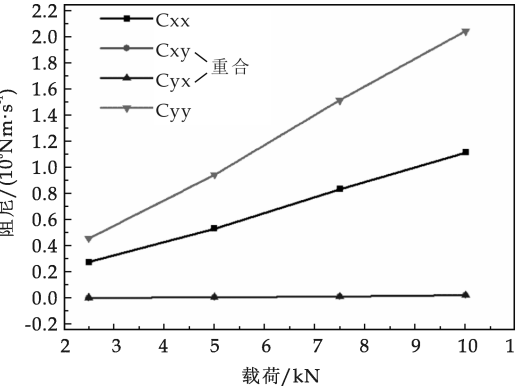


(b)阻尼系统

图 8 定载荷情况轴承刚度阻尼随转速变化曲线



(a)刚度系统



(b)阻尼系统

图 9 定转速时轴承刚度
阻尼随载荷变化曲线

4 结论

(1)针对 AP1000 核主泵轴系特征,分析了相应的导轴承结构,给出了此种结构的水润滑导轴承性能分析的基本方程,并确定了轴承参数及运行参数,为性能仿真提供了输入参数.

(2)对导轴承的静态特性进行了详细的仿真及分析. 获得了定载荷定转速下轴承静特性、定载荷下轴承静特性随转速变化规律以及工作转速下轴承静特性随载荷变化规律. 结果显示:承载瓦最大水膜压力为 0.45 MPa;当转速升高时水膜厚度增加 11 μm ,判断出导轴承在 600 rpm 已基本形成水膜. 工作转速下已处于全膜润滑状态.

(3)对导轴承的动态特性进行了详细的仿真及分析. 获得了定载荷下轴承动特性随转速的变化规律,同时获得了动特性系数随载荷的变化规律. 结果显示:轴承动特性系数对转速的变化敏感程度低于载荷的变化.

参考文献

[1] 赵志明. 转子平衡与定位的机理及应用研究[D]. 西安:西安交通大学,2012.

[2] 袁小阳,朱 均. 滑动轴承-转子系统 Hopf 分岔分析计算方法[J]. 航空动力学报,1999,14(2):55-59,108-109.

[3] 张国渊,陈大治,袁小阳,等. 轧机油膜轴承设计技术研究[J]. 太原科技大学学报,2006,27(S1):24-26,33.

[4] 王熙哲,袁小阳,朱 均,等. 动静压可倾瓦径向滑动轴承系统阻尼测试及分析[J]. 机械科学与技术,1996,15(5):67-70.

[5] 袁小阳,王宏宾,高 禹,等. 流体动压滑动轴承油膜刚度阻尼系数的研究[J]. 机械工程学报,1992,28(5):83-87.

[6] J D Knight, L E Barrett. Analysis of tilting pad journal bearing with heat transfer effects[J]. ASME J. Tribol. ,

1988,110(1):128-133.

[7] C M Ettles. The analysis of pivoted pad journal bearing assemblies considering themxielastic deformation and heat transfer effects[J]. STLE Trib. Trans. ,1992,35(1):156-162.

[8] D W Parkins, D Homer. Tilting pad journal bearings measured and predicted stiffness coefficients[J]. STLE Trib. Trans. ,1993,36(3):359-366.

[9] 杨沛然, C M Rodkiewicz. 对称可倾瓦推力轴承的热弹性流体动力润滑[J]. 润滑与密封,1994(2):18-27.

[10] J Kim, A Palazzolo, R Gadangi. Dynamic characteristics of TEHD tilt pad journal bearing simulation including multiple mode pad flexibility model[J]. ASME J. Vibr. Acoust,1995,117(1):123-135.

[11] A. de Kraker, R. A. J. van Ostayen, D. J. Rixen. Calculation of stribeck curves for (water) lubricated journal bearings[J]. Tribology International, 2007, 40 (3): 459-469.

[12] 张国渊,袁小阳. 水润滑动静压轴承三维压力及温度场分布理论研究[J]. 润滑与密封,2006(8):4-7.

[13] 朱汉华,刘焰明,刘正林,等. 船舶尾轴承变形对其承载能力影响的理论及试验研究[J]. 润滑与密封,2007,32(6):12-14.

[14] 耿厚才,饶柱石,崔 升. 船舶轴系油膜计算与轴承反力分析[J]. 船舶力学,2004,8(5):120-124.

[15] 朱汉华,刘正林,严新平,等. 舰船尾轴承变形对其阻尼特性的影响研究[J]. 润滑与密封,2007,32(3):1-3.

[16] 贾小俊,范世东. 考虑轴颈倾斜的径向滑动轴承动态特性研究[J]. 船海工程,2008,37(5):54-57.

[17] 王晓宁. 流固热耦合水润滑可倾瓦轴承性能研究[D]. 西安:西安交通大学,2009.

[18] 郑 昂. 基于公理设计的转子动力学性能优化研究[D]. 西安:西安交通大学,2010.

[19] 朱 均. 流体动压润滑(二上)滑动轴承的性能计算和分析[J]. 润滑与密封,1982(3):46-56.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0156-05

公理设计中耦合问题的快速解耦方法研究

张彩丽¹, 付 宏², 任工昌¹, 杨 帆³

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西航天动力高科技股份有限公司, 陕西 西安 710077; 3. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:功能耦合是公理设计中普遍存在的问题,但是公理设计理论中提出的解耦模式并未从根本上解决设计中存在的参数之间的关联关系,是典型的折衷和妥协.在研究 TRIZ 冲突矩阵解决矛盾问题的基础上提出的多冲突快速创新求解方法,可有效解决公理设计中的功能耦合问题.提出了公理设计理论和 TRIZ 的集成设计模式下的耦合设计快速解耦方法,并给出了完整的设计求解流程.实际应用结果表明:本文提出的耦合设计快速解耦方法,具有简单、有效的显著特点,可以在产品概念设计阶段发挥积极作用.

关键词:ADT; 耦合设计; 解耦; TRIZ
中图分类号:TH702 **文献标志码:**A

Rapid decoupled method research for coupling problem in axiomatic design

ZHANG Cai-li¹, FU Hong², REN Gong-chang¹, YANG Fan³

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Aerospace Power Technology Limited Company, Xi'an 710077, China; 3. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Functional coupling is common problem existed in axiomatic design,the decoupling model put forward in axiomatic design theory cannot solve radically relationship between the parameters in fact,and it is typically a compromise phenomena. Multi-contradiction rapid innovation solution is put forward in the base of conflict matrix to solve contradiction problems in TRIZ,which can effectively solve the coupling in the axiomatic design. An ADT and TRIZ integrated design mode based fast decoupling method for coupling design is provided based on the study of rapid innovation solving method to TRIZ multi-contradiction, and the complete solution process is given. Practical application results shows the fast decoupling method proposed in this paper for the coupling design has a characteristics of simple and effective significantly,which can play a positive role in product conceptual design.

Key words:ADT; coupling design; decoupling design; TRIZ

* 收稿日期:2016-05-13
基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAF02B01); 国家自然科学基金项目(51175314); 陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0690)
作者简介:张彩丽(1973—),女,陕西合阳人,副教授,研究方向:机械创新设计方法、自动机械设计

0 引言

随着市场竞争的加剧,产品生命周期越来越紧缩,企业必须在尽可能短的时间内,设计并生产出满足市场需求的高性价比产品,才能占领市场,带来效益.在企业期望不断提高设计效率的过程中,初期概念设计扮演着极其重要的角色.传统设计方法中,概念设计主要采用类比设计或依赖设计经验进行设计,这种模式缺乏创新性,不能适应快速创新背景下激烈市场竞争的需要.因此,寻求更为先进、更有效率的概念设计方法,成为众多学者关注的内容^[1].

MIT 的 Suh 教授提出的公理设计理论(Axiomatic Design Theory, ADT)为设计过程提供了一种科学的思维方法,ADT 注意到设计过程中的层次性和系统性,能够快速生成产品的概念设计方案^[2].但对于复杂功能产品的设计,由于耦合的普遍存在,且 ADT 未提供简洁、有效的耦合问题解耦方法,导致 ADT 框架下的设计过程反复迭代,造成设计时间延迟、设计成本增加.

国内外学者针对这一问题,展开了大量的研究工作.近年来,将 ADT 和发明问题解决理论 TRIZ 有机融合,利用 ADT 发现设计中存在的问题,借助 TRIZ 创造性的解决问题,开始受到广泛关注^[3-7].但目前绝大部分研究都集中在 ADT 设计矩阵中“对冲突”问题的解耦上,对于设计中普遍存在的“多冲突”耦合设计缺乏深度研究.

1 公理化设计理论

1.1 ADT 简介

公理化设计理论是美国 MIT 机械工程系 Nam P Suh 教授提出的一种设计决策方法.该理论在产品设计领域有重要的影响.目前有代表性的应用主要集中在机械产品设计、软件设计等方面.

公理化设计将设计划分为四个域:用户域(Customer Needs, CNs)表示用户需求;功能域(Functional Requirements, FRs)表示产品所要实现的一系列功能;物理域(Design Parameters, DP_s)表示满足功能需求的设计参数;过程域(Process Variables, PVs)表示设计过程中工序和工艺的变量集合. ADT 描述的产品设计过程就是以用户需求为驱动,由功能域→物理域→过程域的反复迭代与映射过程,并且提供是否为最佳设计的分析判断准则,如图 1 所示.

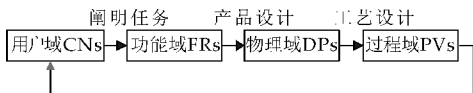


图 1 公理化产品设计过程

公理设计定义四个域是通过映射机制相互联系的问题域.从概念设计的角度,功能域向物理域的映射就是建立功能—物理结构的过程,即概念设计中进行功能分解并求原理解的过程.

在映射变换的过程中,公理设计提出两条设计公理来检验设计的正确性和最优性:

(1)独立性公理.即保证 FRs 的相互独立,使得 DP_s 的调整只对其满足的 FRs 产生影响.公理设计定义了功能域和物理域之间的映射关系如下所示.

$$\begin{Bmatrix} FR_1 \\ \vdots \\ FR_n \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1j} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2j} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{i1} & a_{i2} & \cdots & a_{ij} & \cdots & a_{in} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nj} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \times \begin{Bmatrix} DP_1 \\ \vdots \\ DP_n \end{Bmatrix}$$

$$\text{式中 } a_{ij} = \frac{\partial FR_i}{\partial DP_j}, FR_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} DP_j.$$

式中 A 为设计矩阵, A 中数据元素 a_{ij} 表示 FR_i 和 DP_j 之间的相关性.如果调整设计参数 DP_j ,功能要求 FR_j 相应的发生变化,则 A 中元素 a_{ij} 就是 X ,表示 FR_i 和 DP_j 是相关的,否则 $a_{ij} = 0$,表示两者不相关.公理设计中的每一个功能都是设计矩阵 A 中的某一行与相对应的设计参数之间的相乘.矩阵 A 呈现出如下几种典型形式:对角矩阵、三角矩阵和一般矩阵.

$$\begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} X & 0 \\ X & X \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} X & X \\ X & X \end{bmatrix}$$

其中对角矩阵称为非耦合设计,是理想设计.三角矩阵为准耦合设计,一般矩阵为耦合设计.根据独立公理原则,具有更高独立性原则的设计是最优设计.因此,设计矩阵最理想的状态就是对角矩阵,其次是三角矩阵,最不理想的就是一般矩阵.

(2)信息公理.即设计要满足信息量最小,最小信息量的设计是最佳设计.信息公理中信息量由式 $I_{sys} = -\log_2 P_{\{m\}}$ 计算得出.其中: $P_{\{m\}}$ 是所有 m 个 FRs 都满足情况下的联合概率.当所有 FRs 都满足独立公理时,系统的信息量为:

$$I_{\text{sys}} = -\log_2 P_{\{m\}} = -\log_2 \left(\prod_{i=1}^m P_i \right) = -\sum_{j=1}^m \log_2 P_i$$

信息公理可以作为从可能的设计方案中优选出最好设计的依据。

对于比较复杂的产品设计,由于功能、参数之间不可避免的存在着交互作用,耦合现象是普遍存在的。按照独立公理设计要求,应该对其进行解耦设计或重新设计。

1.2 公理设计存在的问题

公理设计虽然提供了两条设计公理以及相应的公式作为设计优劣的判断准则,而且实际应用中由此推导出一些推论和定理,用以指导设计过程。但实际上,设计过程中很难做到设计矩阵是对角矩阵或者三角矩阵,而更多的是一般矩阵,即耦合设计。设计公理可以帮助设计者判断设计的合理性,但耦合设计不满足设计公理要求的现象,公理设计并未提出有效的解耦措施,而是需要设计者根据经验去修改。其中文献[2]中提到的方法应用较多。该方法认为既然很难做到设计矩阵是非耦合的,但是设计中应该力求做到准耦合设计。在准耦合设计中,根据 FR_s 和 DP_s 之间的关系,按照一定顺序确定设计参数。即首先确定设计矩阵中不对其它功能要求产生影响的设计参数,再选择受其它功能要求影响的设计参数,且要预先考虑已经确定的设计参数对其产生的影响,这样才能满足设计公理中独立性公理。

这里面存在两个问题:一是普遍存在的耦合设计如何尽量做到准耦合设计?二是准耦合设计必须按照某一适当的顺序排列设计参数,这是典型的约束条件下设计,是折衷和妥协,并未彻底解决设计中存在的参数之间的关联关系。这些问题如何解决,ADT 并未提供方法。一些学者引入 TRIZ 冲突处理机制,将矩阵中“对冲突”进行创新求解^[4-7],但是对于更加普遍存在的“多冲突”如何处理没有说明。这对于 ADT 在概念设计阶段的推广应用就造成了一定的困难。

2 TRIZ 多冲突问题求解模式

TRIZ 理论成功地揭示了创造发明的内在规律和原理,着力于澄清和强调系统中存在的矛盾,不是采取折衷或者妥协的做法,而是完全解决矛盾,获得最终的理想解。冲突问题求解方法是 TRIZ 理论应用最为广泛的发明问题求解方法^[8]。

2.1 TRIZ 冲突解决的一般方法

在 TRIZ 理论中,冲突被划分为技术冲突和物

理冲突。技术冲突是指当技术系统的某一参数得到改善时常常会引起另一些参数或者特性的恶化。物理冲突是同一设计参数出现截然相反的设计需求。

由于实际冲突参数千差万别,TRIZ 将设计中的具体参数抽象为描述性能的 39 个通用工程参数(在其他学者的研究中,39 个参数被扩展成为 48 个工程参数,以便更加适用于现代设计实际问题),并从全球 250 万份发明专利中提炼出解决问题的 40 个基本发明原理。TRIZ 理论将通用工程参数之间的冲突和发明原理之间建立起相互对应关系,形成冲突矩阵。冲突矩阵是一个 49×49 的矩阵,其中第一行或者第一列是按照顺序排列的 48 个通用工程参数,其余 48 行 48 列形成矩阵。矩阵元素为“,”间隔的若干数字,这些数字就是 40 个发明原理的序号。矩阵中第一列表示期望改善的通用工程参数,第一行描述的是避免恶化的工程参数。实际应用时,选择第一列中期望改善的一个参数,选择第一行中避免恶化的一个参数,对应的行、列交叉处,就是 TRIZ 推荐的最有可能成功解决问题的发明原理序号。

2.2 多冲突问题的快速求解

实际进行产品设计时,由于各种因素制约,面临冲突时,往往是多对冲突同时出现,甚至冲突之间相互耦合,彼此关联。在概念设计的初期阶段,要完全理清多冲突彼此间的详细关系,并非易事,这使得多冲突问题的求解一直缺乏简洁、快速、有效的方法。

文献[9]研究了冲突矩阵中统计分析的可行性,文献[10]研究了单目标问题的快速创新求解策略。这些研究充分表明,冲突矩阵中发明原理的统计分析是有意义的,具有实践的可行性。

因此本文在上述研究基础上,提出了多冲突问题的快速求解方法。即列出所有可能冲突的设计参数,借助计算机快速计算能力,排列组合,列举出设计参数所有可能的冲突——包括可以预见的和不可预见的冲突。然后查找冲突矩阵,统计所有冲突推荐的发明原理及其频次,较高频次出现的发明原理意味着在所有可能的冲突中,该发明原理能解决的覆盖的冲突数多,就有可能指出问题的求解思路。因此设计出多冲突问题解决流程如下:

Step1:列举所有存在潜在冲突的设计参数;

Step2:设计参数排列组合,列举所有可能的冲突,形成冲突链表;

Step3:提取冲突链表中的每一对冲突推荐的

发明原理;

Step4:统计 Step3 中出现的所有发明原理及其频次,并按照频次降序排列;

Step5:按照推荐发明原理优先次序分别尝试每一个发明原理解决问题的可能性,尝试问题求解,直至问题得以解决.

整个过程仅需要进行简单的统计分析方法,就可能找到解决问题的方向,相比较于传统多冲突问题的求解方法,具有简单、明了的特点.

依据上述快速创新求解策略,利用 C #、SQLSERVER 数据库编写计算机辅助创新设计工具.用户提交实际问题对应的若干冲突参数对,程序自动统计每一对冲突所推荐的发明原理,并记录发明原理出现的频次,然后按照频次排列推荐的发明原理,点击推荐的发明原理,即可获取发明原理的含义、使用技巧、国内外重要发明专利中该原理的使用实例,以激发使用者的设计灵感.图 2 是该工具的运行截图.



图 2 多冲突求解软件运行截图

3 基于 TRIZ 的 ADT 耦合问题创新求解模式

TRIZ 善于问题解决、技术创新,ADT 善于系统设计,发现问题.因此两种理论的集成应用是一种有效的创新设计方法.

公理化设计中,当功能需求与设计参数不能满足独立公理时,就意味着多个功能之间相互耦合,某一设计参数的改变,会影响其它多个功能需求.这种现象与 TRIZ 理论中的冲突所表征的是相同的含义,因此可以使用 TRIZ 冲突问题标准求解方法和本文提出的多冲突问题快速创新求解方法对 ADT 中的耦合设计进行解耦.具体流程如下:

Step1:根据设计问题,在 ADT 框架下进行功能分解,建立设计矩阵.

Step2:通过设计矩阵的分析,识别耦合功能模块.

Step3:将耦合功能要求分别转化为 TRIZ 冲突矩阵中对应的通用工程参数,并判断冲突类型.

Step3.1 如明确是一对参数之间的冲突,则直接查找冲突矩阵获取问题解决的发明原理列表.

Step3.2:如为多对参数之间的关系,则应用本文提出的多冲突快速求解方法获取问题的发明原理列表.

Step4:逐一提取 Step3 中获取的每一个发明原理,并以其作为问题求解方法,形成若干可行的设计方案.

Step5:提取 Step4 中获取的各个设计方案的信息量,产生最佳设计方案.

Step6:由 Step5 产生的最佳设计方案确定新的 FRs 和 DPs,将最初的耦合设计转化为无耦合设计.

4 应用案例分析

以断路器开关的改进设计^[11]为例说明本文提出方法的有效性.断路器开关如图 3 所示.

通过运动控制两个相互接触的电极,使其处于开合状态.现在欲设计一个新型开关,在空间不变的前提下,使其传输功率增加一倍.

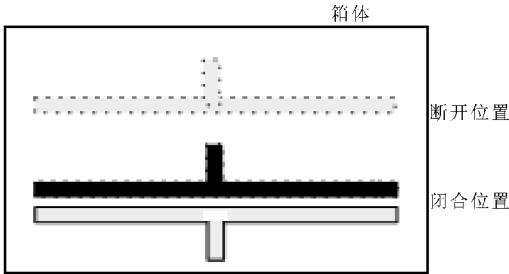


图 3 断路器开关示意图

由分析设计目标可知,功率 $P=U^2/R$,欲使传输功率 P 增加一倍,在传输电压 U 不变的情况下,需要电阻 R 减半,而电阻 $R=\rho l/A$. ρ 是电阻系数, l 是长度, A 是面积.因此开关功率增加,需要电极接触面积增大.而电极接触面积与电极形状、开关器箱体尺寸存在关系.

于是得到设计矩阵如下:

$$\begin{Bmatrix} FR_1 \\ FR_2 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} X & X & 0 \\ X & X & X \end{bmatrix} = \begin{Bmatrix} DP_1 \\ DP_2 \\ DP_3 \end{Bmatrix}$$

其中, FR_1 为传输功率增加; FR_2 为箱体体积不变. DP_1 为电极面积, DP_2 为电极接触面积, DP_3 为箱体的体积.

从设计矩阵可看出这是典型的耦合设计,将功能需求转换为实现目标的设计参数所对应的 TRIZ 通用工程参数:

增加电极面积——09:形状

增大接触面积——05:移动物体的面积

保持箱体体积——08:静止物体的体积

三个参数之间相互耦合、相互制约,利用本文提出的多冲突问题快速创新求解方法提取问题解决的发明原理^[12,13],结果如图 4 所示。

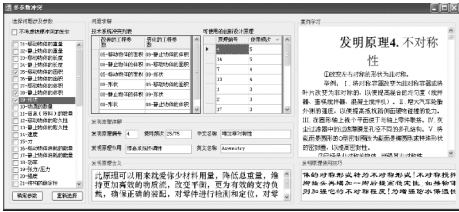


图 4 耦合冲突的求解结果

系统推荐的发明原理中,4、14、7 号在三个参数耦合的可能冲突中应用频次最高,意味着也是最有可能成功解决问题的方法。其中发明原理 4——不对称;发明原理 14 号——曲面化;发明原理 7——嵌套。这些发明原理分别应用、综合应用均可产生对应的解决方案。这里给出 7 号发明原理产生的解决方案,如图 5 所示改造后的断路器开关。

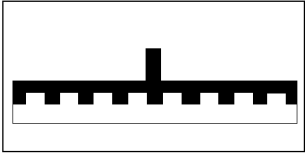


图 5 断路器设计新方案

运用本文提出的 TRIZ 多冲突问题快速创新求解方法^[14],对于断路器 ADT 设计过程中产生的耦合进行处理,得出新的解决方案,将原设计中平板电极改造为多个水平方向上相同功能的小电极,改变电极的形状,使其多层嵌套,从而在不改变箱体尺寸的前提下,大幅度增加电极的接触面积,达到功率增加一倍的设计目标。新方案的设计参数亦随之改变,对应的设计矩阵如下所示:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{传输功率加倍} \\ \text{箱体尺寸不变} \end{array} \right\} = \begin{bmatrix} X & 0 \\ 0 & X \end{bmatrix} = \left\{ \begin{array}{l} \text{梳状结构电极} \\ \text{箱体几何尺寸} \end{array} \right\}$$

根据公理设计之独立公理判断依据,设计矩阵为对角线矩阵,因此,改造后的设计方案是理想的设计方案。

5 结论

针对 ADT 在实际应用中缺乏有效的解耦

措施以及现有简单解耦算法是典型折衷和妥协这一问题,引入 TRIZ,在 TRIZ 标准冲突解决流程的基础上,提出多冲突快速求解策略,讨论了 TRIZ 理论冲突与 ADT 中耦合的对应关系,建立了 ADT 框架下耦合问题的解耦新方法和具体设计流程。实际结果表明,这种方法能够发挥积极作用,一定程度上能够简化解耦设计的难度,并且能加快解耦设计过程,有望对复杂功能产品的概念设计提供一种新的创新设计模型。

参考文献

[1] 唐 林. 产品概念设计基本原理及方法[M]. 北京:国防工业出版社,2006.

[2] Nam Pyo Suh. 公理设计——发展与应用[M]. 谢友柏,袁晓阳,徐 华,等. 北京:机械工业出版社,2004.

[3] 蔡池兰,肖人彬. 公理设计下基于系统创新思维的解耦方法[J]. 机械工程学报,2006,42(11):184-191.

[4] 刘 刚,卢耀祖,田晋跃,等. 基于公理设计的集成模型及其应用[J]. 中国工程机械学报,2007,5(1):39-42.

[5] 田启华,杨红梅. 基于公理设计的产品设计解耦方法[J]. 工程设计学报,2007,14(6):435-439.

[6] 崔玉莲,吴 纬. 基于 TRIZ 冲突解决原理的产品设计解耦[J]. 机械设计与研究,2010,26(6):19-22.

[7] 张路军. 公理化设计理论与 TRIZ 集成的设计方法研究[J]. 工程设计学报,2006,13(6):447-450.

[8] 檀国华. TRIZ 及应用——技术创新过程与方法[M]. 北京:高等教育出版社,2012.

[9] 张武成. 技术创新方法概论[M]. 北京:科学技术出版社,2010.

[10] 杨 帆,张彩丽,任工昌. 基于 TRIZ 冲突矩阵的单目标问题快速求解方法研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(3):140-144.

[11] 邹 峰,何 桢,于爱兵. 运用 TRIZ 进行解耦设计方法的研究与应用[J]. 哈尔滨工业大学学报,2009,41(10):265-268.

[12] 张彩丽,杨 帆,任工昌. 产品创新设计方法中 TRIZ 和 QFD 的集成模式研究[J]. 机械设计与研究,2014,30(5):30-33.

[13] 张彩丽,杨 帆,任工昌. TRIZ 多冲突问题快速求解方法及其程序设计[J]. 机械设计,2014,31(10):8-12.

[14] 张彩丽,杨 帆,任工昌. TRIZ 理论中非标准冲突问题的快速求解[J]. 机械设计与制造,2013(11):259-261.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0161-05

融合 RGB-D 相机和光度立体的三维数字化方法研究

李 健, 杜希瑞, 梁 洁, 马泳潮, 王立梅

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:近年来随着 3D 技术的发展,如何实现高效、高精度、低成本的三维数字化成为本领域一个研究热点.本文提出了一种以深度信息为约束,结合光度立体法对深度进行修正的重建方法.首先由 RGB-D 相机得到的原始深度信息估算出光源和物体表面各点的法向量,然后构造包含深度信息、法向信息和光滑性约束的代价函数,通过对该代价函数作适当变形,采用最小二乘优化求解出较为理想的被测物体表面三维数字化模型.通过实验可以看出:相较于 RGB-D 相机直接测量,本方法的重建结果在噪声抑制和重建细节上有明显的改善.

关键词:光度立体法; RGB-D 相机; 三维重建

中图分类号:TP273 **文献标志码:** A

Research on 3D digitizing method fusing RGB-D camera and photometric stereo

LI Jian, DU Xi-rui, LIANG Jie, MA Yong-chao, WANG Li-mei

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

Abstract: With the development of 3D Technology, how to achieve the 3D model efficiently, accurately and cheaply has been a hot topic in this field. In this paper, a new reconstruction method is proposed which is based on depth information and photometric stereo method to optimize the reconstruction results. Firstly, the light source and normal vector information are estimated using the depth map achieved by RGB-D camera. Then the cost function is composed which includes depth information, normal information and smoothness constraint. Finally, with some modification on the cost function, a satisfied 3D model of measured object can be optimized by least square method. Compared with the traditional photometric stereo method, our method is easier to realize, the overall deformation can be avoided and the details of the measured object can be better preserved. Furthermore, with the help of color photometric stereo, our method can realize the 3D reconstruction of dynamic non-rigid objects efficiently. It is shown from the experimental that the method proposed can achieve a better result with low noise and more details than the depth data direct from RGB-D camera.

Key words: photometric stereo; RGB-D camera; 3D reconstruction

* 收稿日期:2016-04-28

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2015GY044); 陕西省教育厅专项科研计划项目(15JK1097); 陕西省高等教育教
学改革研究项目(15BY43); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1239)

作者简介:李 健(1975—),男,陕西蒲城人,教授,博士,研究方向:计算机视觉、数字图像处理

0 引言

三维重建技术在电影特效、虚拟试衣、三维游戏、自然场景建模等越来越多的领域受到关注,其研究意义与商业价值日益凸显。

近年来随着各类深度捕获设备(例如 ToF 摄像机、Kinect)的逐步问世,获取稠密深度图数据将会变得越来越容易^[1-3].如何有效地将这些深度设备获得的深度数据进行处理以获取高质量的三维模型,日益为人们所关注.而现有的深度捕获设备都存在一定程度的不准确性,单纯使用这些设备难以获得高质量的深度数据。

本文融合 RGB-D 相机和光度立体方法^[4-6],通过构造包含深度信息、法向信息和光滑性约束的代价函数,经优化求解得到兼顾整体形状和细节信息的高质量三维数字化模型.相较于深度相机重建,本文采用的方法由于融合了被测物体表面的光照信息,使得重建结果更为光顺,并拥有更丰富的细节,提高了数字化结果的实用性。

1 系统设计和算法总体框架

融合 RGB-D 相机和光度立体的三维数字化方法的总体求解框架如图 1 所示.算法的输入是被测物体深度数据和 3 个光源光照下的图像数据.输出为改进质量的被测物体表面三维数字化点云模型.这里,假设输入的深度和图像数据是由事先标定好的 Kinect 获得,相机的参数已知。

首先,对被测物体的粗糙模型进行预处理.通常,直接由深度相机得到的深度数据噪声很大,其中离群点和高斯噪声为比较有代表性的两类噪声,需要使用剔除离群点,置信区间分割和双边滤波等算法对其进行预处理以得到被测表面的一个相对光滑的估计。

其次,求解被测物体表面上各点的法矢量.由上一步被测物体表面的粗糙模型可以得到对应于其上各点法矢量的初始估计;基于朗伯体漫反射光照模型,由表面上各点的法矢量和彩色光源照射下的对应 RGB 信息,可以求出对应于三个三原色光源方向的矩阵描述,然后再将光源信息代入光度立体方程,交替优化得到被测物体表面上各点法矢量的准确估计。

最后,利用变分方法构造一个融合深度信息、法向信息和光滑性约束的代价函数,并对该代价函数作适当变形,采用最小二乘优化求解出改进质量的被测物体表面三维数字化模型。

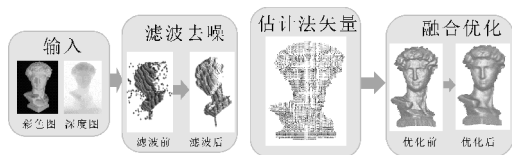


图 1 本文算法框架

2 算法详细描述

考虑到算法中的第一步相对容易,故本节主要对其关键的后面两步即光源与法矢量的估计和融合优化做详细的描述。

2.1 光源与法矢量估计

(1)光照模型:在朗伯体表面反射模型下,物体表面一点的亮度只与其表面反射系数和表面法线方向线性相关.设图像上一点在光源 k 的照射下的亮度为 I_p^k ,其表面的单位法向量为 N_p ,表面反射率为 η_p ,光源 k 的方向以列向量表示,记为 S_p^k .则有:

$$I_p^k = \eta_p (S_p^k)^T \cdot N_p \quad (1)$$

以式(1)为基本理论指导,我们就可以根据亮度和法矢量的关系构造出合适的方法对法矢量进行求解。

(2)光度立体和彩色光度立体:由于 N_p 含有 x, y, z 三个方向上的分量,为了求解 N_p 就要至少拍摄三个不同光照条件下的物体照片.也就是说需要分时对不同方向的灯光单独打开拍摄图像.光度立体法即是通过从三个或三个以上不同位置光源照射被测物体获得对应图像,并据此来求解出光照矩阵和物体表面的法矢量及其深度值.而彩色光度立体法则采用三种基色(如红、绿、蓝色光)的彩色光源同时去照射被测物体,叠加后的颜色可由这三基色线性分解开并分别求解,可以通过单幅照片解决物体的三维数字化问题,其描述如式(2)所示:

$$I_p^{(rgb)} = (\eta_p^{(rgb)})^T \cdot (S_p^{(rgb)})^T \cdot N_p \quad (2)$$

这里,向量 $I_p^{(rgb)}$ 为目标物体上 p 点在 R, G, B 三个通道下的亮度构成的列向量,列向量 $\eta_p^{(rgb)}$ 表示 p 点对不同色光的反射率, $S_p^{(rgb)} = (S_p^r, S_p^g, S_p^b)$ 为三色光源的方向矢量构成的矩阵。

(3)光源和法矢量估计:若光源为无限远的平行光源,则对应于某一特定的光源(红、绿或蓝),认为物体表面每一点的光源方向相同.如果物体只由一种材质构成,则物体表面每一点的 $\eta_p^{(rgb)}$ 是相等的.在这样的假设下,将某一点在三色光源照射下的亮度排列为列向量 I ,将 $\eta^{(rgb)} S^{(rgb)}$ 写到一个矩阵中统一考虑,记为 M ,这样就得到了式(3)。

$$I_p = M \cdot N_p \quad (3)$$

注意到表面光强是光源方向和物体表面法向共同作用的结果,如果知道其中一个的值,就可以使用此公式计算出另外一个的值.由于 Kinect 提供了一个含有噪声的深度图像,可以使用这些信息对物体表面的法向量做一个初步的估计,然后使用法向信息构造出如下代价函数,通过优化方法估计出不同光照条件下的光源矩阵 M :

$$\min_M \sum_i (I_p - M \cdot N_p)^2 \quad (4)$$

一旦得出了光源矩阵 M ,就可以使用方程(3)重新对物体表面的法向量进行更为精确的估计.通过求 M 的伪逆,然后左乘方程两边就可以求得每一个像素点对应的法向量的准确估计.

2.2 融合优化

截至目前,我们得到了每一个像素点的法向量和原始深度值,在这一节将详细介绍将它们进行融合的方法并最终求得物体更准确的三维形状信息.

2.2.1 坐标及表示

设图像上一点的网格坐标(以图像左上角为原点时)为 (i, j) ,主点位置为 (i_0, j_0) ,则以主点为坐标原点的图像坐标表示为:

$$\begin{cases} u = i - i_0 \\ v = j - j_0 \end{cases}$$

以主点位置作为坐标原点,镜头光轴向外方向作为 Z 轴正向,根据相机的小孔成像模型,则曲面的参数方程如式(5)所示.

$$\vec{S}(u, v) = \left[\frac{u}{f_u} Z(u, v), \frac{v}{f_v} Z(u, v), Z(u, v) \right]^T \quad (5)$$

其中 f_u, f_v 为 u 方向和 v 方向上的焦距,可通过相机标定等方法来获得, $Z(u, v)$ 表示由 Kinect 测得的经滤波处理后 (u, v) 点的深度值.令 $\vec{\mu}_{uv} = \left[\frac{u}{f_u}, \frac{v}{f_v}, 1 \right]^T$,上式可以写作:

$$\vec{S}(u, v) = \vec{\mu}_{uv} Z(u, v) \quad (6)$$

2.2.2 代价函数的构造

为了求得物体表面更准确的三维形状信息,根据已有的法向和深度信息及常规情况下物体表面符合平滑约束的特点,我们构造出如式(7)所示由深度项、法向项和平滑项三部分构成的代价函数:

$$E(\hat{Z}) = \lambda_d E_d(\hat{Z}) + \lambda_n E_n(\hat{Z}) + \lambda_s E_s(\hat{Z}) \quad (7)$$

其中, $E_d(\hat{Z})$ 对应深度项, $E_n(\hat{Z})$ 对应法向项, $E_s(\hat{Z}) = \nabla^2(\hat{Z})$ 为拉普拉斯平滑项.而 λ_d, λ_n 和 λ_s 分别对应三者各自的权重,它们决定了上述三部分对重

建结果影响的大小.通常,为了保证重建结果含有较多的细节信息, λ_n 可以取一个较大的值,而 λ_d 相应的取值较小,平滑权重 λ_s 一般取值也较小.下面对代价函数中的深度项和法向项做进一步说明.

(1)深度项:这里,深度项可以表示为估计值 (\hat{Z}) 对应的点与原始值 Z 对应的点之间的三维距离之差的平方和,如式(8)所示.求和符号表示对每一个像素点进行累加求和.

$$E_d(\hat{Z}) = \sum_{u, v} \|\vec{\mu}_{uv} Z(u, v) - \vec{\mu}_{uv} \hat{Z}(u, v)\|^2 \quad (8)$$

(2)法向项:设通过光度立体法求得了像素点 (u, v) 的法向量为 $\vec{N}_{uv}^0 = [N_{uv}^0, N_{uv}^0, N_{uv}^0]^T$.而由式(6)曲面的参数方程 $\vec{N}(u, v)$,分别对其沿 u 和 v 方向求导,可以得出其沿 u 和 v 方向的切向量分别为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{S}}{\partial u} &= \vec{\mu}_{uv} \frac{\partial \hat{Z}}{\partial u} + \left[\frac{\hat{Z}}{f_u}, 0, 0 \right] \\ \frac{\partial \vec{S}}{\partial v} &= \vec{\mu}_{uv} \frac{\partial \hat{Z}}{\partial v} + \left[0, \frac{\hat{Z}}{f_v}, 0 \right] \end{aligned} \quad (9)$$

容易想到,曲面上一点的法向量和切向量的内积应该为零,故可以写出如下的法向代价函数:

$$E_n(\hat{Z}) = \sum_{u, v} \left(\vec{N}_{uv}^0 \cdot \frac{\partial \vec{S}}{\partial u} \right)^2 + \left(\vec{N}_{uv}^0 \cdot \frac{\partial \vec{S}}{\partial v} \right)^2 \quad (10)$$

2.2.3 最小二乘求解

为了求解式(7)代价方程,这里将 $E_d(\hat{Z})$ 和 $E_n(\hat{Z})$ 做适当变形,写成如下形式:

$$E_d(\hat{Z}) = \sum_{u, v} \|\vec{\mu}_{uv} Z(u, v) - \vec{\mu}_{uv} \hat{Z}(u, v)\|^2 = \sum_{u, v} \|\vec{\mu}_{uv}\|^2 [Z(u, v) - \hat{Z}(u, v)]^2 \quad (11)$$

$$E_n(\hat{Z}) = \sum_{u, v} \left(\vec{N}_{uv}^0 \cdot \frac{\partial \vec{S}}{\partial u} \right)^2 + \left(\vec{N}_{uv}^0 \cdot \frac{\partial \vec{S}}{\partial v} \right)^2 = \sum_{u, v} \left[\left(\vec{N}_{uv}^0 \cdot \vec{\mu}_{uv} \right) \frac{\partial \hat{Z}}{\partial u} + \frac{N_{uv}^0}{f_u} \hat{Z} \right]^2 + \sum_{u, v} \left[\left(\vec{N}_{uv}^0 \cdot \vec{\mu}_{uv} \right) \frac{\partial \hat{Z}}{\partial v} + \frac{N_{uv}^0}{f_v} \hat{Z} \right]^2 \quad (12)$$

将(11), (12)代入(7)后得到:

$$E(\hat{Z}) = \lambda_d \sum_{u, v} \|\vec{\mu}_{uv}\|^2 [Z(u, v) - \hat{Z}(u, v)]^2 + \lambda_n \sum_{u, v} \left[\left(\vec{N}_{uv}^0 \cdot \vec{\mu}_{uv} \right) \frac{\partial \hat{Z}}{\partial u} + \frac{N_{uv}^0}{f_u} \hat{Z} \right]^2 + \lambda_n \sum_{u, v} \left[\left(\vec{N}_{uv}^0 \cdot \vec{\mu}_{uv} \right) \frac{\partial \hat{Z}}{\partial v} + \frac{N_{uv}^0}{f_v} \hat{Z} \right]^2 + \lambda_s \nabla^2(\hat{Z}) \quad (13)$$

注意到上式可以看做是一个超定的线性最小二乘系统,将上式改写为矩阵方程,如式(14)所示.

$$\begin{bmatrix} \lambda_d \parallel \mu \parallel \\ \lambda_n (N^0 \cdot \mu) \frac{\partial}{\partial u} + \frac{N_x^0}{f_u} \\ \lambda_n (N^0 \cdot \mu) \frac{\partial}{\partial v} + \frac{N_y^0}{f_v} \\ \lambda_s \nabla^2 \end{bmatrix}_{4mn \times mn} [\hat{Z}]_{mn \times 1} = \begin{bmatrix} \lambda_d \parallel \mu \parallel Z_{mn \times 1} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (14)$$

假设待计算的深度矩阵的长和宽分别是 m 和 n . 在式(14)中, \hat{Z} 是按照像素顺序将所有的深度变量排列成的列向量, Z 是按照相应顺序排列成的原始深度信息, 它们都是 mn 维的列向量. 算子 $\frac{\partial}{\partial u}$, $\frac{\partial}{\partial v}$ 以及 ∇^2 是在此种排列下构造出的 $mn \times mn$ 维偏导计算矩阵和拉普拉斯算子矩阵. $\parallel \mu \parallel, \mu, N^0, N_x^0, N_y^0$ 是按相同排列顺序写出的对角矩阵($mn \times mn$ 维), 将这些量按照与 \hat{Z} 相同的顺序排列在矩阵的主对角线上, 其余矩阵元素均为零. 如此一来, 就能够通过最小二乘法求得 \hat{Z} 的值.

至此, 通过选取不同的 $\lambda_d, \lambda_n, \lambda_s$ 值, 可以计算得到物体的三维点云数据的准确估计. $\lambda_d, \lambda_n, \lambda_s$ 的不同取值可以有效控制各部分信息在最后重建结果中的影响力, 从而得到一个兼顾总体形状和细节信息的重建模型. 详细重建结果见 3.2 节实验部分.

3 实验及结果

3.1 实验系统

(1)实验系统组成: 本文设计的三维数字化系统的结构如图 2 所示. 系统包含一个 Kinect2.0 的 RGB-D 相机, 红、绿、蓝 3 个光源和计算机, 其中三个光源与被测物体之间形成一个正三棱锥型, 被测物体处在正三棱锥的顶点, 3 个光源都朝向被测物体, 选用黑布作为背景便于进行图像有效区域的分割.

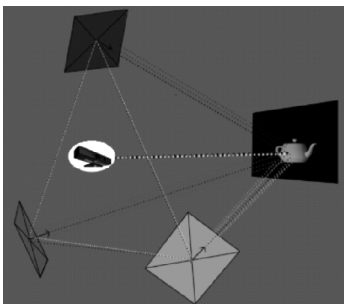


图 2 测量系统组成

Kinect 相机放在中轴线上, 与被测物体的距

离控制在 Kinect 的有效测量范围内, 取值在 2.3 m 左右, 三光源与正三棱锥中心轴的角度保持在 $20^\circ \sim 40^\circ$, 光源距被测物体的距离越远越好, 但同时要保证有足够的光线照到物体上. 通过微软提供的 Kinect SDK 编写的采集程序来控制 Kinect 获得彩色照片和深度照片. 图 3 展示了测量系统的实际照片. 其中包含一台 Kinect 2.0, 呈对称排列的三色光源, 用以控制 Kinect 进行拍摄的一台便携式电脑, 并以黑布为背景对大卫塑像进行拍摄.



(a)光源和 Kinect 位置 (b)被测物体位置 (c)所用光源

图 3 测量系统组成

(2)Kinect 内参的估计: 由于在对点云坐标的计算中需要用到 Kinect 的内参数据, 而在实验中发现通过使用传统的相机标定方法^[7]对 Kinect 的内参进行标定时往往存在较大的误差, 故使用了一种新的优化方法来求解其相关的参数, 以提高重建结果的可信度. 采用的代价函数如式(15)所示.

$$E(f_i, f_j, i_0, j_0) = \sum_{i,j} \left[\frac{i-i_0}{f_i} Z(i,j) - C_i(i,j) \right]^2 + \left[\frac{j-j_0}{f_j} Z(i,j) - C_j(i,j) \right]^2 \quad (15)$$

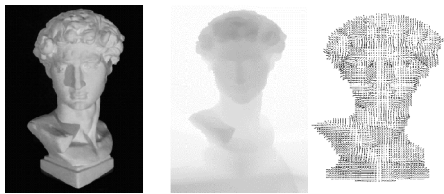
其中, i, j 表示图像上的网格坐标, i_0, j_0 为主点位置, f_i, f_j 为 i, j 方向上的焦距, $Z(i, j)$ 为测得的每一点的深度值, C_i 和 C_j 为通过 KinectSDK 得到的 i, j 方向上的相机坐标. 考虑到通过小孔成像模型计算得到的相机坐标应当与 KinectSDK 得到的坐标一致, 故可以通过最小化式(15)的方法来求解相机的焦距和主点位置. 使用此算法求得的 Kinect 内参如下: $f_i = f_j = 1\,062.959$, $i_0 = 640.271$, $j_0 = 1\,02.762$.

3.2 三维数字化重建

(1)原始数据的采集: 使用上述实验系统对图 4 中的大卫像进行拍照, 得到了相对应的彩色图像和深度图像, 分别如图 4(a) 和 (b) 所示. 这里为了方便展示, 对图 4(b) 中的深度图像进行了特殊处理, 加强了对比度. 图 4(c) 为图 4(b) 中对应点云法矢量估计结果的描述.

(2)本文方法与 Kinect 直接采集的比较: 先对从深度图像获得的原始数据进行去噪处理, 然后使用本文的重建算法进行融合重建, 将 λ_n 取值为 0.9, λ_d 取值为 0.1, λ_s 取值为 0.000 1 进行重建的

结果如图 5 所示.



(a)彩色图像 (b)深度图像 (c)法矢量估计

图 4 采集到的彩色图像和深度图像

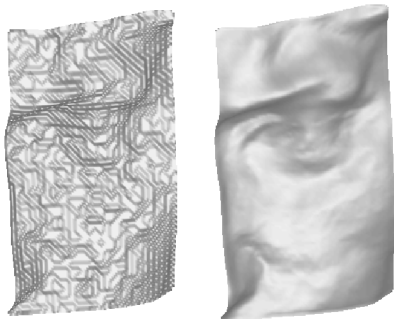


(a)彩色图像 (b)Kinect 重建 (c)本文重建

图 5 石膏像重建结果

其中,图 5(a)为物体彩色照片,图 5(b)为 Kinect 获得的原始深度图仅进行去噪处理后的建模结果.图 5(c)为本文方法的重建结果,可以看出由于结合了光度信息,重建结果显得更为平滑,光度信息对于 Kinect 采集到的原始深度数据中的噪声起到了很好的修复作用.另外从实验中可以得出:随着 λ_d 的增加,由法向提供的细节信息逐渐减少,深度约束逐渐占到主导地位,重建结果逐渐接近原始的深度图像.实验中, λ_d 的取值在 0.07 到 0.13 之间得出的重建结果较为理想.

取图(5)a 中方框内部分放大显示,如图 6 所示.图 6(a)为 Kinect 测得的原始深度图像的建模结果,图 6(b)为本文的重建结果.由图可见:原始 Kinect 的建模结果由于测量设备本身分辨率不高和噪声过大的原因,许多细节信息根本无法在原始



(a)Kinect 重建 (b)本文重建

图 6 局部比较

的建模结果中体现出来,而由于本文的重建方法加入了光度立体提供的额外信息,在细节的表现效果上相较于 Kinect 重建有了很大的提高,从而弥补了 Kinect 的测量结果中噪声过大、细节信息不够清晰的缺陷.

4 结论

本文使用 RGB-D 相机,结合光度立体方法,对物体的高精度三维重建方法进行了探索.相比于经典的光度立体方法,由于已知了物体大致的深度信息,从而可以方便地估计出被测物体表面的法向信息,从而可以直接而不需要借助于采样球来确定相应的光源方向,对于物体的三维数字化变得更为简单易行;相较于直接由 RGB-D 相机获取物体的三维信息,本文方法由于融入了物体表面的光照信息,因此生成的三维模型更为光顺,也包含了更多物体表面的细节信息,提升了将本文重建方法运用到实际中的可能性.

参考文献

[1] 杨红庄,陆 炎,方 清,等.全自动深度相机三维扫描系统[J]. 计算机辅助设计与图形学学报,2015,27(11): 2 039-2 045.

[2] 李方召,金士尧,林 帅,等.1 秒采集的三维头像摄影系统[J]. 计算机辅助设计与图形学学报,2015,27(6): 1 099-1 103.

[3] 姜翰青,赵长飞,章国锋,等.基于多视图深度采样的自然场景三维重建[J]. 计算机辅助设计与图形学学报,2015, 27(10):1 805-1 815.

[4] Sk. Mohammadul Haque, Avishek Chatterjee, Venu Madhav Govindu. High quality photometric reconstruction using a depth camera[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), Columbus:IEEE Computer Society,2014:2 283-2 290.

[5] 李 健,马泳潮,张玉杰,等.利用改进的彩色光度立体法实现非刚性体三维数字化[J]. 计算机辅助设计与图形学学报,2015,27(9):1 750-1 758.

[6] R. J. Woodham. Photometric method for determining surface orientation from multiple images[J]. Optical Engineering,1980,19(1):139-144.

[7] Z. Zhang. A flexible new technique for camera calibration [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence,2000,22(11):1 330-1 334.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0166-05

CDR 数字广播业务描述信息的 编码调制研究设计

张俊涛, 郭 蔷

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:对广播电影电视行业标准(GY/T268.1-2013)中调频频段数字音频广播(FM-CDR)系统物理层中的信道编码与调制子系统内业务描述信息编码与调制方法进行了研究与设计.着重以新提出的算法编写 MATLAB 函数并设计了信道编码中交织模块,并应用 MATLAB/Simulink 对业务描述信息信道编码与调制在使用矩阵交织和 CDR 标准交织算法进行对比仿真.仿真结果证明:CDR 标准业务描述信息编码中提出的交织模块算法误比特率小于使用矩阵交织时的误比特率.该交织模块的算法性能优越,可以应用在信息帧长度较长、译码精度要求较高的通信系统中,为以后的研究提供参考.

关键词:调频频段数字化广播;信道编码;交织器

中图分类号:TN92 **文献标志码:**A

Research and design of coding and modulation of CDR digital broadcasting service description information

ZHANG Jun-tao, GUO Qiang

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

Abstract: In this article, according to the FM band digital audio broadcasting system of the radio, film and television industry standards (GY/T268.1-2013), the service description information coding and modulation subsystem of physical channel module is researched and designed. Mainly studied the algorithm of channel coding. Using MATLAB/Simulink complete service description information channel coding and modulation in the use of matrix interleaver and the interleave module proposed in CDR standard were compared. Simulation results show that the bit error rate of the interleave module proposed in CDR standard is less than bit error rate of the matrix interleaver. The interleave module put forward by the standard performance is superior, and it can be used in the frame length is longer, 0 decoding communication system with high accuracy, provide reference for future research.

Key words: digital audio broadcasting in FM band; channel coding; interleaver

* 收稿日期:2016-04-26
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2011K02-11); 陕西省教育厅专项科研计划项目(2011JK1001)
作者简介:张俊涛(1966—),男,陕西西安人,教授,研究方向:软件无线电

0 引言

随着数字技术的不断发展,数字化电视和数字化广播的建设已在我国相应的影视机构及电视台快速发展.2012 年国家广电总局在中国国际广播电视信息网络展览会上已明确提出,在 2015~2016 年,我国地级以上城市都将实现数字音频广播的全方位覆盖^[1-3].针对早期基于数字声音广播系统(DAB;Dgital Audio Broadcasting)标准中存在的 1.536 MHz 信道带宽受限于 FM/AM 的兼容问题^[4-6],2013 年 8 月国家广电总局颁布了具有我国自主知识产权的调频频段数字音频广播标准(FM-CDR,frequency modulation-China digital radio),以下简称 CDR.该标准给出了我国调频频段广播数字化的方案,并且根据频率规划的现状可提供灵活的频谱模式,进行系统参数和信道编码方式的设计,符合我国广播数字化的发展方向^[7-9].

交织器的设计目的是尽量减小输出序列和输入序列之间的相关性.矩阵交织是最早应用于信道编码中的交织器,也是最为通用的交织方式.IEEE802.11^[10,11]系列标准是无限局域网 WLAN(Wireless Local Area Network)中应用最广的标准,其交织方式采用矩阵交织,系统性能优越.矩阵交织器具有计算量小、复杂性低以及交织速度快等优势,其硬件更易实现.本文主要研究了业务描述信息信道编码与调制,重点对编码中交织模块进行了研究和设计.通过使用 MATLAB/Simulink 完成业务描述信息的信道编码及调制设计,并且将矩阵交织器放入业务描述信息信道编码中与 CDR 标准中交织算法进行对比,分析交织模块性能.

1 CDR 系统结构

1.1 数字音频广播发射系统

调频频段数字音频广播系统通过数字编码调制技术实现数字音频广播业务和数据业务的播出,其系统结构如图 1 所示.调频频段数字音频广播发射系统由音频和数据输入子系统、复用子系统及信道编码与调制子系统构成.

调频频段广播系统可同时传输多路数字音频及业务数据至复用子系统.由复用子系统生成主业务数据、业务描述信息、包含编码调制和频谱模式等的控制信息,再通过物理层的信道编码与调制子系统,产生最终的射频发射信号.最后接收子系统完成对发射信号的接收和解调^[12].

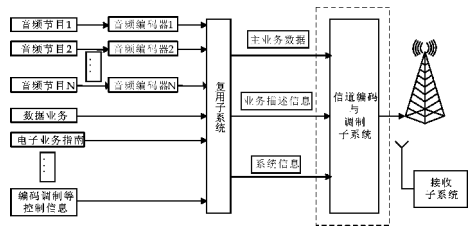


图 1 调频频段数字音频广播系统结构图

1.2 系统的物理层结构

调频频段数字音频广播物理层的编码和调制子系统功能框图如图 2 所示.信道编码与调制子系统的物理层输入为上层数据流,输出为射频信号.信道编码与调制子系统将来自于上层的主业务数据、业务描述和系统信息进行相应的信道编码,包括扰码、LDPC 编码、卷积编码和星座映射等.编码后插入离散导频形成 OFDM 符号,进行 OFDM 调制,实现数模频谱的灵活选择^[9,12].

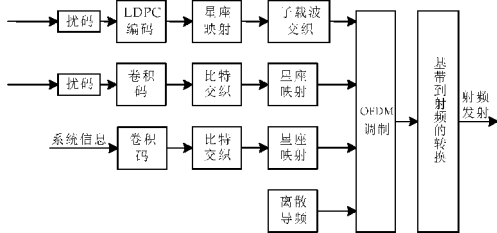


图 2 物理层的编码和调制功能框图

2 CDR 系统业务描述信息的编码调制设计

2.1 加扰模块设计

上层复用子系统产生的业务描述信息由一个二进制伪随机序列 $P_s(i)$ 进行加扰.如图 3 所示, $P_s(i)$ 由线性反馈移位寄存器产生,其对应生成多项式为: $x^{12} + x^{11} + x^8 + x^6 + 1$,移位寄存器的初始值为 100000000000,在每个逻辑帧的起始位置重置线性反馈移位寄存器至初始值.

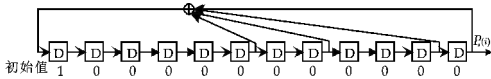


图 3 产生扰码的线性反馈移位寄存器

2.2 卷积编码模块设计

卷积编码采用约束长度为 7 的 1/4 卷积码,卷积码的编码器如图 4 所示,对应的八进制生成多项式为: [133,171,145,133],移位寄存器初始值全为 0.

2.3 比特交织模块设计

经过卷积编码的业务描述信息采用比特交织,交织以交织块为单位进行,其交织算法如下:设交

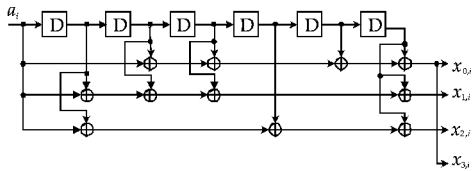


图 4 卷积码编码器

织前的输入序列为 $U=(u_0,u_1,u_2,\cdots,u_{N_{MUX}-1})$, 其中 N_{MUX} 为交织块的长度, 交织后的输出序列为: $V=(v_0,v_1,v_2,\cdots,v_{N_{MUX}-1})$, 则 $V_n=U_{R(n)}$, 其中 $R(n)$ 可按照下列算法求得:

```
for(i=0,i<s;i++)
{
    if (P(i)<NMUX)
    {
        R(n)=p(i)
    }
}
```

其中, $p(0)=0, p(i)=\text{mod}(5\times p(i-1)+g), s), (i\neq 0), s=2^{\lceil \log_2 N_{MUX} \rceil}, g=(s/4)-1$.

2.4 星座映射

业务数据和业务描述信息经过比特交织后采用 16QAM 映射方式. 各种符号映射加入功率归一化因子, 使各种符号映射的平均功率趋同. 调制方式支持非分层调制方式和分层调制方式^[12].

2.5 离散导频模块设计

OFDM 符号包含虚子载波、连续子载波、离散子载波以及数据子载波, 相应放置的信息就是零信号、系统信息、导频以及业务数据、业务描述信息^[9,13]. 其中, 业务数据、业务描述信息和系统信息已由前面编码获得相应子载波, 离散导频根据图 5 所示产生器, 产生随机信号, 进行 QPSK 调制即可获得. 传输模式为 1 和 3 时, $p_1=62N_I$, 传输模式为 2 时, $p_1=32N_I$, 两路信号为:

$$pI=\{pI_1,pI_2,\cdots,pI_{pI}\}$$
$$pQ=\{pQ_1,pQ_2,\cdots,pQ_i,pQ_{pI}\}$$

形成比特流: $pI_1\ pQ_1, pI_2\ pQ_2, \cdots, pI_{pI}\ pQ_{pI}$.

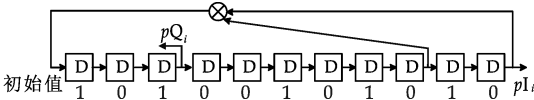


图 5 离散导频伪随机序列产生器

3 业务描述信息编码不同交织模块对比分析

3.1 矩阵交织器算法

矩阵交织算法中编码后的一组信息 $X=(x_1,$

$x_2,\cdots,x_{16})$, 按列写入大小为 $M\times N$ 的阵列存储器, 从存储器里按行输出, 送入突发差错信道, 信道输出再送入反交织器. 完成交织器的相反变换, 即按行写入按列读出. 反交织器的输出, 即阵列存储器中按列读出的信息, 这样信道中的连续突发错误被解交织器以 M 个比特为周期进行分隔再送往解码器, 如果这 M 个错误比特处于信道编码的纠错能力范围内, 则达到了消除突发错误的目的^[14,15].

根据信息序列写的次序 (LR:left-to-right 或 RL:right-to-left) 和读写的次序 (TR:top-to-bottom 或 BT:bottom-to-top) 的不同, 矩阵交织器有 4 种基本模式: LR/TP, LR/BT, RL/TP, RL/BT. 矩阵交织具有以下特性: 任何长度 $l\leq M$ 的突发差错, 经过交织变换后, 成为至少被 $N-1$ 位隔开的独立差错; 任何长度 $l>M$ 的突发差错, 经过交织变换后, 可将长突发变换成短突发, 其突发长度为 $l'\leq \left\lfloor \frac{l}{M} \right\rfloor$. 在不计信道时延的条件下, 完成交织与去交织变换两端间的时延为 $2MN$ 个符号, 交织和去交织各占 MN 个符号.

3.2 CDR 标准交织算法

根据 CDR 标准^[12], 业务描述信息交织模块的算法, 编写 MATLAB 函数生成交织模块. 在传输模式 1 下, 交织块长度 N_{MUX} 为 3408. 函数程序流程图如图 6 所示.

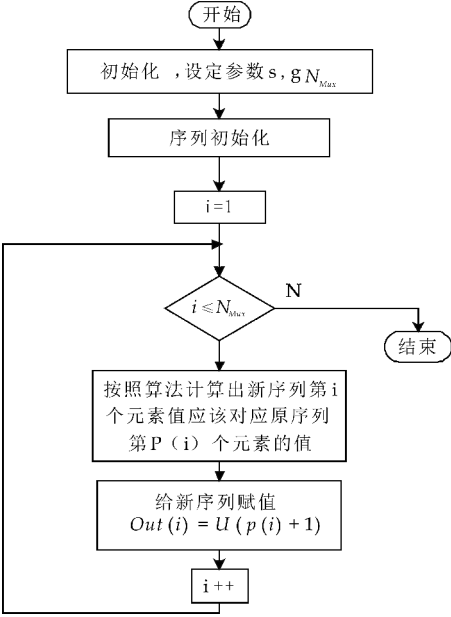


图 6 交织算法程序流程图

CDR 标准中交织过程描述代码如下:

```
function y=fcn(u)
Nmux=3408;
```

```
s=2^(log2(Nmux));
g=(s/4)-1;
p=zeros(3408,1);
R=zeros(3408,1);
data=zeros(3408,1);
for i=1:1:3408
    if (i<=1)
        p(i)=0;
    else
        p(i)=mod((5 * p(i-1)+g),s);
    end
    data(i) = u(p(i)+1);
end
```

3.3 仿真结果分析

根据前面所述的设计原理,应用 MATLAB/Simulink 进行模块仿真. 仿真参数如表 1 所示.

表 1 仿真参数

参数名称	参数值
OFDM 数据体长度	2. 51
有效子载波数	242
OFDM 符号数	56
循环前缀长度/ms	0. 294 1

对比两种交织性能仿真图如图 7 所示. Binary error pattern generator 模块用于模拟信道中的随机错误和突发错误. 其参数 Probabilities 设为 $0.001 * \text{ones}(1,8)$, 表示每个码字中发生 1~8 个比特的错误概率均为 0.001. Goto1 模块的 Tag 设为 Err, Form1 模块的 Goto Tag 选为 Err. Binary error pattern generator 模块的输出第一路通过 Goto1 模块与 CDR 标准提出的算法交织后的比特数据进行模二加法操作. 第二路与矩阵交织后的比特数据进行模二加法操作.

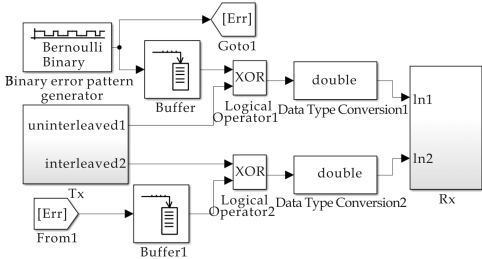


图 7 交织模块性能仿真图

在如图 8 所示的 Tx 子系统中,以 CDR 标准中业务描述信息的信道编码为例. 采用 Bernoulli Binary Generator 模拟生成业务描述信息序列 $P_i(i)$. 选中 Frame-based out puts, 使其输出为帧格式. Convonlutional encoder 是卷积编码模块, 参数设置满足约束长度为 7 的 1/4 卷积码, 其八进制生

成多项式为: [133,171,145,133]. 其多项式参数均设定为 poly2trellis(7,[133 171 145 133]). 卷积编码模块的输出分为两路, 分别连接两种不同的交织算法.

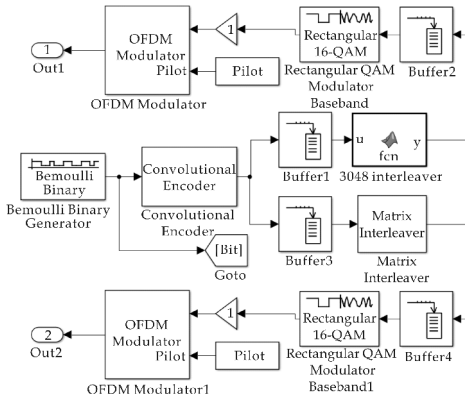


图 8 Tx 子系统模型框图

在如图 9 所示的 Rx 子系统中,经过突发错误信道后的数据分别进行 OFDM 解调、解交织和 Viterbi 译码, 并与原始信息比特进行比较, 统计译码后的误比特率. Viterbi 译码模块的参数与 Tx 子系统中卷积编码模块的参数设置相同. Buffer7 和 Buffer10 模块用来完成 3048 Deinterleaver 模块与 Viterbi Decoder 模块以及 Matrix Deinterleaver 模块与 Viterbi Decoder1 模块之间的速率匹配. 由于交织后的数据产生时延, Buffer5、Buffer6、Buffer8 和 Buffer9 模块是对原始消息比特进行时延, 以便正确的与解交织后的译码比特相比较.

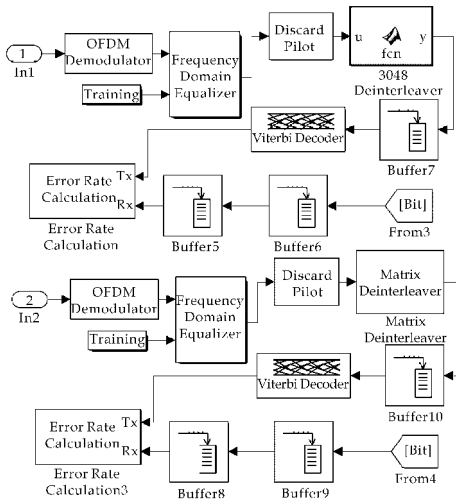


图 9 Rx 子系统模型框图

各模块参数设置完成后,把仿真时间设为 10. 仿真结果如图 10 所示,在信噪比较高时,CDR 标准交织性能比矩阵交织性能好大约 2 dB. 通过分析可知矩阵交织时,经过交织矩阵和反交织矩阵后,原来信道中的连错变成了个数较少的连错. 但

是当使用矩阵交织中出现矩形错误时交织会完全失效. 这样的交织没有做到完全的无序. 而 CDR 标准中提出的交织算法, 是根据数字音频广播在不同的传输模式和调制方式下, 选取不同的交织块长度, 不同的交织块长度产生不同的参数, 从而使交织输出的信息序列重新排列. 不同的参数决定的输出序列不同. 这样的交织使原来信道的突发差错变成了无记忆、随机性的独立差错, 这样的交织器做到的无序性比矩阵交织更好. 可见对于信息帧较短的通信系统, 使用矩阵交织较好. 对于信息帧长度较长, 交织长度相应增长, 译码精度要求较高的通信系统如数字音频广播系统应采用 CDR 提出的交织算法.

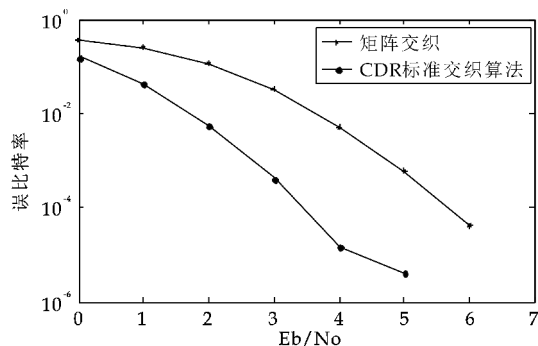


图 10 交织算法仿真结果对比

4 结论

本文对 CDR 标准中业务描述信息信道编码与调制系统进行研究, 并应用 MATLAB/Simulink 对业务描述信息数据的编码与调制进行了仿真. 重点对 CDR 标准中提出的交织算法与矩阵交织算法做了对比研究. 仿真结果可以看出突发错误信道中交织器的作用. 信噪比较高时, CDR 标准中交织模块算法误比特率小于矩阵交织误比特率. 验证了本算法的可行性与优越性. 该交织模块的算法可以应用在信息帧长度较长, 译码精度要求

较高的通信系统中.

参考文献

- [1] 蔺晓娜. 数字音频技术在广播电视中的应用[J]. 中国有线电视, 2016(1): 76-78.
- [2] 朱康宁, 周颖龙, 吴国光. 调频频段数字音频广播(CDR)在广东省的探索和实践[J]. 广播电视信息, 2014(1): 40-43.
- [3] 吴智勇, 盛国芳, 李锦文. 中央广播节目无线数字化覆盖试点工程数字音频广播发射系统[J]. 广播与电视技术, 2015, 42(7): 24-26.
- [4] 王进峰, 郑妍, 杨爱武. 浅谈我国调频广播的数字化标准[J]. 有线电视技术, 2015(6): 112-115.
- [5] 高原, 马乐. 数字音频广播 DAB 在我国的发展及启示[J]. 电子测试, 2015(15): 109-110.
- [6] ETSI ES 201 980 V3. 1. 1., Digital Radio Mondrian System Specification[S].
- [7] 常健. 数字音频广播的特点分析[J]. 中国高新技术企业, 2016(2): 81-82.
- [8] 周亚明, 李淑杰. 调频数字音频广播激励器技术指标测试技巧[J]. 数字技术与应用, 2016, 42(5): 110-113.
- [9] 陈冬英. CDR 标准的数字调制系统研究与设计[J]. 微电机与应用, 2015, 34(23): 65-68.
- [10] Suresh T, Shunmugathan K L. An efficient ofdm transceiver design suitable to Ieee 802. 11a wlan standard[J]. International Journal of Computer Science and Information Security, 2010, 8(2): 18.
- [11] Bertholod U, Jondral F K, Brandes S. Ofdm based overlay systems: A promising approach for enhancing spectral efficiency[J]. IEEE Communications Magazine, 2007(12): 52-58.
- [12] GY/T 268. 1-2013. 调频频段数字音频广播第 1 部分: 数字音频广播信道帧结构、信道编码和调制[S].
- [13] 盛国芳, 王涛. 调频频段数字音频广播系统的实验性能测试[J]. 广播电视信息, 2014, 40(16): 44-48.
- [14] 周小虎, 黄佩伟. 矩阵交织器的通用 CPLD 实现方法[J]. 信息技术, 2005(4): 58-59, 62.
- [15] 任宇辉. 比特交织编码调制技术的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.

【责任编辑: 陈佳】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0171-06

基于 GA-BP 神经网络的供暖期 空气质量指数预测分析

杨 云, 杨 毅

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:空气质量指数(AQI)是定量描述空气质量状况的无量纲指数,其预报工作有利于减弱或预防空气严重污染事件的发生.针对冬季供暖期 AQI 指数的预测问题,本文提出了一种基于遗传算法优化神经网络的预测方法.以西安市环境监测站提供的数据作为研究对象,分别建立了基于 BP 神经网络的 AQI 预测模型和基于遗传算法优化的 BP 神经网络 AQI 预测模型,并对预测结果进行了对比分析.结果表明,遗传算法优化后的神经网络(GA-BP)的预测结果在泛化能力上较 BP 神经网络要好,其模拟结果更接近于真实值,具有更高的精准度和精确度.

关键词:空气质量指数;预测;BP 神经网络;遗传算法;优化

中图分类号:TP183;X831 **文献标志码:** A

Prediction and analysis of air quality index in heating period based on GA-BP neural network

YANG Yun, YANG Yi

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

Abstract: Air quality index (AQI) is a non dimensional index to quantitatively describe the condition of air quality, the forecast work helps to weaken or prevent the occurrence of serious air pollution incidents. According to the prediction of AQI in heating season, a prediction method based on GA-BP is proposed in this paper. Using the monitoring data of Xi'an monitoring station as study object, a AQI prediction model based on BP neural network and a AQI prediction model based on BP neural network optimized by the genetic algorithm are established respectively, compare and analyze the predicted results of these two models. The results show that the generalization ability of GA-BP model are better than BP model, and the simulation result is close to reality, has higher accuracy and precision.

Key words: air quality index (AQI); prediction; back propagation neural network; genetic algorithm; optimization

* 收稿日期:2016-04-17

基金项目:陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2015SF277);陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2014K15-03-06);西安市科技计划项目(NC1403(2),NC1319(1))

作者简介:杨 云(1965—),女,陕西咸阳人,教授,博士,研究方向:数据库与数据挖掘

0 引言

近年来,随着雾霾天气的逐渐增多,空气质量受到了越来越多民众的关注.空气的质量情况将直接影响着人们的身体健康,据世界卫生组织统计,每年平均有 200 万未成年人死于空气污染^[1].中国科学院院士、前中国卫生部部长陈竺与专家合作发表于《柳叶刀》的报告称:估计我国每年因室外空气污染导致的早死人数在 35~50 万之间.

我国是世界上大气污染状况比较严重的国家之一,其中城市大气污染更为突出.统计显示,从 1961 年到 2012 年间,发生大范围雾霾事件的天数大概达到 491 天,其中冬季发生的天数超过 360 天,约占 70% 以上^[2].尤其是在北方冬季采暖季节,城市中的采暖锅炉需要消耗大量煤炭,并且释放大量的灰尘、SO₂、CO 等有害物质.此外,冬季气象条件非常不利于污染物扩散,这也是造成重污染天气的原因.因此,面对冬季日益严重的空气污染状况,对供暖期的空气质量进行预测势在必行,这对于开展环境治理工作有着十分重要的意义.

目前,空气质量的预测多是针对单一的污染物质,而空气中污染物的成分较为复杂,传统预测模型的预测结果并不十分准确^[3,4].由于空气质量易受气象条件影响,每日的空气质量指数呈非线性变化关系,很难通过常规方法进行预测.神经网络具有强大的非线性映射能力,在解决上述问题时展现出了强大的优势,但单一的 BP 神经网络存在极易陷入局部最优的缺陷,从而影响预测结果^[5-7].

鉴于此,本文将遗传算法和 BP 神经网络算法相结合,利用遗传算法的全局搜索最优解的特点,解决了 BP 神经网络容易出现局部最优的问题.可利用其最优参数对冬季采暖期内的空气质量指数预测模型进行训练和预测,从而提高预测结果的精度和正确率.

1 空气质量指数(AQI)预测的原理

空气质量指数(Air Quality Index,简称 AQI)是定量描述空气质量状况的无量纲指数.我国现行的空气质量评价标准是 2012 年初出台的《环境空气质量标准》.参与评价的污染物质为细颗粒物(PM_{2.5})、可吸入颗粒物(PM₁₀)、臭氧(O₃)、CO、SO₂、NO₂ 等六个指标^[8].

具体的 AQI 计算方法参照《环境空气质量标准》,以细颗粒物(PM_{2.5})、可吸入颗粒物(PM₁₀)、

二氧化硫(SO₂)、二氧化氮(NO₂)、臭氧(O₃)、一氧化碳(CO)等 6 项污染物的实测浓度值分别计算得出空气质量分指数(IAQI)后,再从各项污染物的 IAQI 中选择最大值确定为 AQI.

由于污染物的迁移传输需要一定条件以及一定时间,故气象条件对污染物质的扩散以及积累起着重要影响. AQI 很大程度上也受到气象条件的影响.因此,本文中空气质量预测将选用前一日的 PM_{2.5}、PM₁₀、CO、SO₂、O₃、NO₂ 浓度,前一日的 AQI 指数以及前一日风力级别等 8 个因素作为影响因子.设空气质量指数的影响因子为 X ,所预测的后一日空气质量指数值为 Y ,则:

$$X = \{x_1, x_2, \dots, x_m\} \quad (1)$$

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_m) \quad (2)$$

式(1)~(2)中: x_i 表示第 i 个影响因子; m 表示影响因子的总数目; f 为预测函数.通过对历史数据的训练,得到后一日 AQI 指数与 8 个影响因子之间的关系,最终实现对 AQI 指数的预测.

2 仿真数据来源

本文所使用数据来自于中国空气质量在线监测分析平台.对西安市区内的高压开关厂、小寨、高新西区、兴庆小区、经开区、曲江文化产业集团、市人民体育场、广运潭、草滩、纺织城、长安区、临潼区、阎良区等 13 个空气质量监测站点采集的数据进行了汇总,然后对上述 13 个站点每小时数据计算求平均,从而得出了每日 AQI 指数以及各污染物浓度数据.

3 遗传算法优化 BP 神经网络的空气质量预测模型

3.1 BP 神经网络

BP(Back Propagation,简称 BP)神经网络在 1986 年由 Rumelhart 和 McClelland 为首的科学家小组提出,是一种按误差逆传播算法训练的多层前馈网络,是目前应用最广泛的神经网络模型之一.

如图 1 所示,典型的 BP 神经网络为 3 层结构,即输入层、隐含层和输出层. BP 神经网络的学习过程是由模式的正向传播和误差的反向传播所组成.在正向传播过程中,输入信息通过隐含层处理并传向输出层,如果输出层的信息与预期输出不符的话,则进入误差的反向传播过程.将期望输出与实际输出的误差沿原通路进行反向传播,通过修改各连接层的权值以及阈值,使得期望输出与实际

输出的误差减小,不断重复此过程,使得整个网络朝着误差减小的方向变化,直至误差减小至目标值。

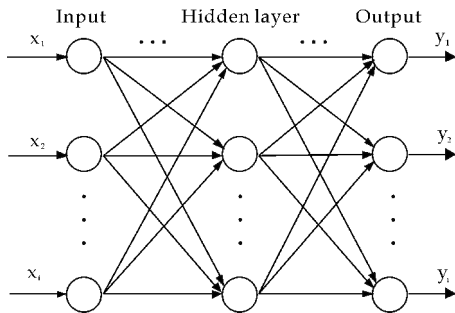


图 1 BP 神经网络结构图

3.2 遗传算法优化网络参数

遗传算法 (Genetic Algorithms, 简称 GA) 是在 1962 年由美国 Michigan 大学 Holland 教授提出的模拟自然界遗传机制和生物进化论而成的一种过程搜索最优解算法。引入自然界“优胜劣汰,适者生存”的原理,按照所选择的适应度函数并通过遗传中的选择、交叉和变异对初始种群中的个体进行筛选,其中适应度值好的个体保留,而适应度差的个体淘汰,从而形成了新的种群^[9]。新群体既继承了上一代的信息,又优于上一代。如此反复,直至满足条件,末代种群可以看做问题的最优解。

遗传算法优化网络参数的主要步骤如下:

(1)对种群进行初始化,选择合适的编码方法。本文采用实数编码,直接使用问题变量进行编码,使用实数参与遗传操作,无需特定的编码与解码。该方法便于较大空间的遗传搜索,提高了遗传算法的精度要求^[10],避免了编码和解码的过程,使遗传算法更接近问题空间。

(2)选择适应度函数。用训练数据训练 BP 神经网络预测输出,将预测输出与期望输出之间的误差绝对值和 E 作为个体适应度值 F ,其计算公式为:

$$F = k \left(\sum_{i=1}^n \text{abs}(y_i - o_i) \right) \quad (3)$$

式(3)中: n 为网络输出节点数; y_i 为 BP 神经网络第 i 个节点的期望输出; o_i 为第 i 个节点的预测输出; k 为系数。

(3)进行选择操作。本文采用轮盘赌法,即基于适应度比例的选择策略,每个个体 i 的选择概率 p_i 为:

$$f_i = k / F_i \quad (4)$$

$$p_i = \frac{f_i}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (5)$$

式(4)~(5)中: F_i 为个体 i 的适应度值; k 为系数; N 为种群个体数目。

(4)进行交叉操作。交叉操作是产生新个体的主要方法,决定了遗传算法的全局搜索能力。由于本文采用实数编码,因此交叉操作采用实数交叉法。第 k 个染色体 a_k 和第 l 个染色体 a_l 在 j 位的交叉操作方法如下:

$$\left. \begin{aligned} a_{kj} &= a_{kj}(1-b) + a_{lj}b \\ a_{lj} &= a_{lj}(1-b) + a_{kj}b \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

(5)进行变异操作。变异操作是产生新个体的辅助方法,决定了遗传算法的局部搜索能力^[9]。选取第 i 个个体的第 j 个基因 a_{ij} 进行变异,具体操作如下:

$$a_{ij} = \begin{cases} a_{ij} + (a_{ij} - a_{\max}) * f(g) & r > 0.5 \\ a_{ij} + (a_{\min} - a_{ij}) * f(g) & r \leq 0.5 \end{cases} \quad (7)$$

式(7)中: a_{\max} 为基因 a_{ij} 的上界; a_{\min} 为基因 a_{ij} 的下界; $f(g) = r_2(1 - g/G_{\max})^2$, r_2 为一个随机数; g 为当前迭代次数; G_{\max} 为最大进化次数; r 为 $[0, 1]$ 间的随机数。

通过重复以上步骤对 BP 神经网络的初始权值和阈值进行优化,从而可使得优化后的 BP 神经网络能够更好地预测函数输出。

3.3 基于 GA-BP 神经网络的预测模型

BP 神经网络在解决非线性映射问题上具有强大的优势,其通过学习过程产生的网络模型对于测试样本而言,具有很强的预测能力。但由于 BP 神经网络采用梯度下降的寻优方式,容易陷入局部极小值,且在节点个数的选取以及权值的设定上尚未有明确的指导,这些都将对输出结果产生影响。

通过遗传算法的引入,可有效地改善上述问题。遗传算法优化 BP 神经网络,是使用遗传算法来对 BP 神经网络的阈值和权值进行优化。通过选择、交叉、变异等一系列操作,选择搜索方向,对初始的网络模型进行一次优化,在达到一定的收敛程度后,对 BP 神经网络进行二次训练。

遗传算法中每一代种群中的每个个体都包含了 BP 网络中的所有权值和阈值,通过计算每个个体的适应度值并对其进行遗传操作,从而找到适应度最优的个体。BP 网络最终使用这个最优个体得到的权值和阈值再对网络进行赋值。利用遗传算法对 BP 神经网络的权值及阈值进行优化,将提高整

个预测模型的收敛速度以及精度,其算法流程如图 2 所示。

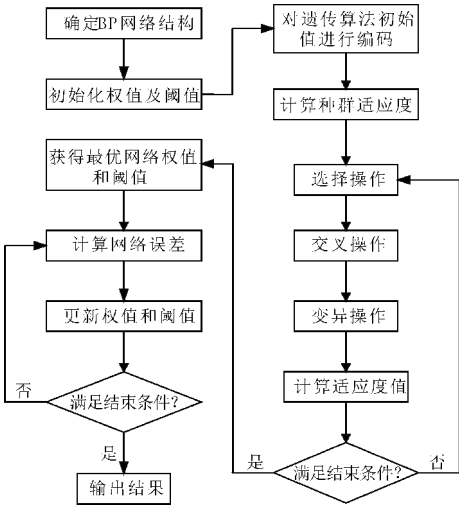


图 2 GA-BP 神经网络算法流程图

4 实验仿真

4.1 数据介绍

本次仿真实验的数据选取西安市 2014~2015 年冬季供暖期空气质量监测数据. 由于冬季气象条件不利于污染物质扩散,加之气候原因造成的提前供暖等因素,故在已获取环境数据的基础上对其进行了筛选,剔除无效或者缺失数据后,保留了 2014 年 1 月 28 日~2014 年 3 月 17 日、2014 年 11 月 13 日~2015 年 3 月 17 日以及 2015 年 11 月 13 日~2015 年 12 月 23 日等三大时段,总计 215 条日空气质量监测数据。

使用样本数据中 70% 的数据作为训练样本, 30% 的数据作为测试样本. 训练样本和测试样本分别由两组输入矩阵和输出矩阵组成, 一组输入输出

矩阵进行网络训练,而另一组输入输出矩阵则对训练好的网络进行测试。

其中,输入数据由一个 $8 \times m$ 的矩阵所表示:

$$P = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{18} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{28} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{m8} \end{bmatrix}$$

在矩阵 P 中,每列元素分别代表一个影响空气质量指数 AQI 的影响因子, $a_{m1} \sim a_{m8}$ 分别表示当日 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 、 CO 、 NO_2 、 SO_2 、 O_3 的日均浓度值、当日风力级别以及当日 AQI 指数值,每行数据按照时间序列依次排列。

输出数据由一个 $m \times 1$ 的矩阵所表示: $T = [b_1 \quad b_2 \quad \cdots \quad b_m]^T$. 在矩阵 T 中, $b_1 \sim b_m$ 表示后一日的 AQI 指数值,输出矩阵 T 中的每一行均与输入矩阵 P 中的每一行相对应。

4.2 数据预处理

数据的规范化处理是进行仿真实验前必不可少的一个步骤,尤其是在涉及到神经网络使用的时候. BP 神经网络采用梯度下降的寻优方式,即使梯度值产生很小的变化,神经网络权值也会发生变化,取值范围大的数据所取权值一般要比取值范围小的数据所取权值大^[11],因而会造成映射的失真,导致最终结果远离最优的解值。

在本次仿真实验的样本数据中,影响空气质量指数(AQI)的各影响因子无论是在数值范围还是数值单位上都存在着一定的差异,具体如表 1 所示. 表 1 中 CO 浓度的数值单位为 mg/m^3 ,而其它污染物质的数值单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 例如,某一日的风力级别为 2.429,而 AQI 指数却为 101,相差几十倍,因此需要将这些有量纲数据转变为无量纲数据。

表 1 部分样本数据

PM _{2.5} 浓度 /($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM ₁₀ 浓度 /($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CO 浓度 /(mg/m^3)	NO ₂ 浓度 /($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO ₂ 浓度 /($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	O ₃ 浓度 /($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	风力级别	当日 AQI 指数
63.1	194.6	1.950	35.8	53.8	32	4.190	123
61.5	87.1	1.853	30.0	29.9	28	3.217	84
75.2	95.2	1.841	33.1	48.4	23	2.429	101
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
180.2	231.2	2.410	46.0	73.4	26	1.800	231
69.5	100.0	1.932	36.6	55.8	41	1.708	96
83.3	115.0	1.993	43.2	57.8	46	2.083	111

本文采用 mapminmax() 函数将原始数据归一到 $[-1, 1]$ 之间,假设数据 $d = \{d_j\}$ 归一化后为 $d^* = \{d_j^*\}$, 其计算公式为:

$$d_j^* = (y_{\max} - y_{\min}) \cdot \frac{d_j - d_{\min}}{d_{\max} - d_{\min}} + y_{\min} \quad (8)$$

式(8)中: y_{\min} 与 y_{\max} 是人为设定的上界与下界(在 Matlab 中分别是 -1 和 1), d_{\min} 和 d_{\max} 是数据样本的最大值与最小值^[12]. 对数据样本进行归一化处理后的数据如表 2 所示。

表 2 归一化后的数据

PM _{2.5} 浓度	PM ₁₀ 浓度	CO 浓度	NO ₂ 浓度	SO ₂ 浓度	O ₃ 浓度	风力级别	当日 AQI 指数
-0.365 17	1	-1	-0.648 59	-0.461 72	-0.688 04	-0.976 74	0.256 68
0.203 2	0.719 61	-1	-0.432 22	-0.434 23	-0.472 56	-0.972 48	0.657 07
-0.376 09	-0.205 99	-1	-0.734 15	-0.604 02	-0.820 05	-0.995	-0.156 66
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
0.555 36	1	-0.994 68	-0.614 65	-0.375 76	-0.789 01	-1	0.998 26
0.240 56	0.798 7	-0.995 91	-0.361 49	-0.010 14	-0.280 98	-1	0.725 51
-0.365 17	1	-1	-0.648 59	-0.461 72	-0.688 04	-0.976 74	0.256 68

4.3 Matlab 下实现仿真

4.3.1 基于 BP 神经网络的 AQI 指数预测

采用 Matlab 平台进行仿真实验. 根据 Kolmogorov 定理, 具有单隐含层的 BP 神经网络能在闭集上以任意精度逼近任意非线性连续函数^[13]. 因此, 本次仿真实验选取单隐藏层 BP 神经网络, 并根据实际需要选取网络模型的各个参数. 部分参数的选取参照已有经验公式. 其中, 输入层节点个数为 8, 输出层节点个数为 1, 隐藏层节点个数参照经验公式(9)进行计算:

$$k = \sqrt{m + n} + a \tag{9}$$

式(9)中: k 表示隐藏层节点的个数; m 表示数据层节点个数; n 表示输出层节点个数; a 为[1,

10]之间的任意整数. 通过计算, 可知 k 的取值范围在 4~13 之间, 因此, 分别对隐藏层节点的取值进行实验.

在 Matlab 下编写完整的 BP 神经网络预测程序, 以平均绝对百分比误差 (Mean Absolute Percent Error, MAPE) 这个指标来定量评判预测模型的性能.

$$MAPE = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{|v_c - v_d|}{v_d} \times 100\% \tag{10}$$

式(10)中: M 是检测样本的个数; v_c 是预测模型的输出; v_d 是模型期望的输出. 通过计算误差可得出预测的精度, 其结果如表 3 所示.

表 3 不同隐藏层节点数 BP 神经网络的预测精度

隐层节点数	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
预测精度/%	69.728	68.758	68.516	69.972	71.436	71.703	71.575	71.336	70.768	70.474

由表 3 可知, 当隐藏层节点个数为 9 时, 预测效果最佳. 因此, 基于 BP 神经网络的 AQI 指数预测模型的隐藏层节点个数为 9, 预测准确率为 71.703%, 其拟合曲线如图 3 所示.

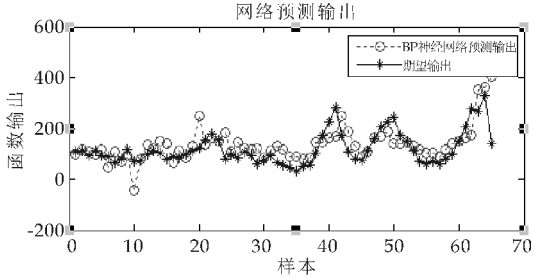


图 3 BP 神经网络的 AQI 预测结果

4.3.2 基于 GA-BP 神经网络的 AQI 指数预测

遗传算法优化 BP 神经网络分为 BP 神经网络结构的确定、遗传算法优化和 BP 神经网络预测等 3 个部分. 该网络的输入数据维数为 8, 输出数据维数为 1. 根据输入/输出数据的维数, 通过不断实验, 发现当隐藏层节点个数为 9 的时候, 网络预测结果最佳. 因此, 确定网络结构为 8-9-1, 网络初始权值为 $8 \times 9 + 9 \times 1 = 81$ 个, 阈值为 $9 + 1 = 10$ 个, 遗传算法的个体编码长度为 $81 + 10 = 91$.

遗传算法的初始种群数如果太小, 会导致算法性能较差, 得不到可行的解; 若初始种群过大, 虽然会增加优化信息, 但是也会增加计算量^[14]. 因此, 本实验选取遗传算法种群规模为 10, 进化次数为 50, 交叉概率为 0.4, 变异率为 0.2. 将预测输出与期望输出之间的误差绝对值和作为个体适应度值, 得到如图 4 所示的适应度进化曲线.

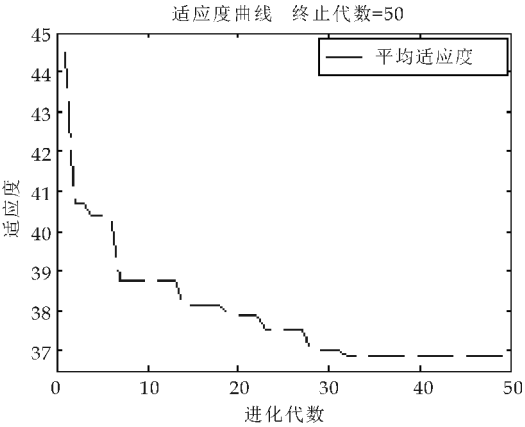


图 4 适应度进化曲线

由于本文采用 BP 网络的训练误差绝对值作为个体适应度值, 故适应度值越低, 个体的适应度

越高.由图 4 可以得知,当进化代数在 0~10 代之间时,平均适应度值下降得最为迅速;当在 10~30 代之间时,平均适应度值下降趋于平缓;当 30 代之后,平均适应度值保持稳定状态.

遗传算法采用自适应的优化方法,在网络达到一定的收敛程度时,找到适应度最优的个体,该个体的初始权值和阈值为优化后的权值阈值.因此,将进化 30 代之后的最优个体的权值以及阈值赋给 BP 神经网络,所得到的最优初始权值、阈值如表 4 所示.

表 4 最优初始权值、阈值

输入-隐含层间 权值(72 个)	隐含-输出层间 权值(9 个)	隐含层节点 阈值(9 个)	输出层节点 阈值(1 个)
0.108 1	2.896 8	0.024 79	-1.347 1
-0.105 3	1.287 7	2.076 53	—
1.515 0	1.579 5	2.374 03	—
-1.892 1	2.376 8	2.726 85	—
1.467 3	1.202 4	1.095 71	—
⋮	1.591 0	-0.876 6	—
2.424 8	-2.883 4	1.897 17	—
2.424 8	-0.365 4	-0.506 5	—
-2.845 2	1.335 3	0.501 3	—

使用归一化处理后的数据进行网络训练,在进行 200 次迭代过程之后,得到的拟合曲线如图 5 所示.从图 5 可以看出,经遗传算法优化后的 BP 神经网络预测结果与期望输出两者之间存在一定的误差,但是误差范围较小,虽然局部波动较大,但在整体趋势上与期望的结果大体一致,且经过优化后的 BP 神经网络的预测精度达到了 85.703%.

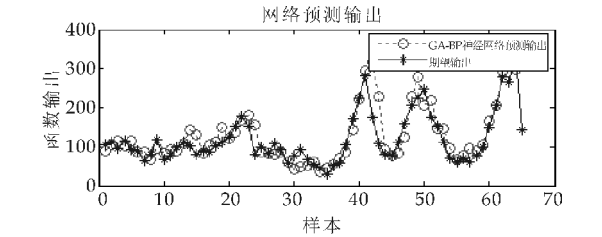


图 5 GA-BP 神经网络的 AQI 指数预测结果

4.4 实验结果分析

使用同一数据,分别建立基于 BP 神经网络以及基于遗传算法优化的 BP 神经网络预测模型. BP 神经网络采用 8-9-1 的网络结构,隐含层传递函数采用 logsig,输出层传递函数选择 purelin,训练函数选择 traingdx,阈值和权值学习函数采用 learnrgd,训练样本及测试样本的归一化方法与 GA-BP 相同.该两种预测模型的预测结果如图 6 所示.

从图 6 可以明显看出,经遗传算法优化过的 BP 神经网络的拟合程度明显好于单一的 BP 神经网络.对两者进行比较,可以得出表 5 所示的对比

结果.

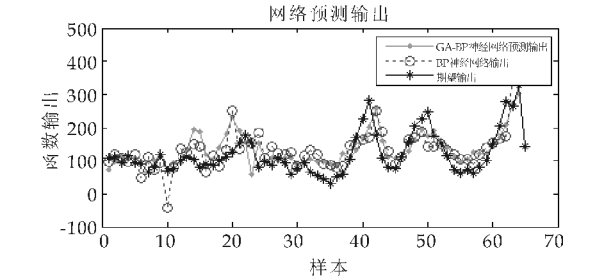


图 6 BP 神经网络与 GA-BP 神经网络对比

表 5 BP、GA-BP 神经网络对比数据

	BP 神经网络	GA-BP 神经网络
AQI 指数预测正确率/%	71.703	85.703

5 总结

本文针对冬季供暖期的空气质量指数(AQI)预测问题,提出了一种基于遗传算法优化的神经网络预测方法.采用遗传算法对 BP 神经网络的权值及阈值进行优化,使其具备了较强的非线性映射能力,从而优化后的网络模型能够在全局范围内进行最优值的寻找^[15],解决了 BP 神经网络容易陷入局部最小值的缺陷.因此,经遗传算法优化后的 BP 神经网络在预测空气质量指数的问题上要优于单一 BP 神经网络,具有良好的应用前景.

参考文献

[1] 冯 奇,徐 胜,吴胜军,等.大气细颗粒物(PM_{2.5})在环境科学中的研究简述[J].环境科学与技术,2012,35(61): 167-170.

[2] 佟彦超.中国重点城市空气污染预报及其进展[J].中国环境监测,2006,22(2):69-71.

[3] 郭庆春,何振芳,李 力,等.人工神经网络在大气污染预测中的应用研究[J].工业仪表与自动化装置,2012(4): 18-22.

[4] 孙荣基,赵 松,张小琴,等.一种基于 BP 神经网络改进算法的 PM_{2.5} 预测方法[J].四川环境,2015,34(4):85-90.

[5] 祝翠玲,蒋志方,王 强.基于 BP 神经网络的环境空气质量预测模型[J].计算机工程与应用,2007,43(22):223-227.

[6] Kim T, Valdés J B. Nonlinear model for drought forecasting based on a conjunction of wavelet transforms and neural networks[J]. American Society of Civil Engineers, 2014,8(6):319-328.

[7] 王 琨,王文师,张 夏,等.基于 BP 神经网络模型的森林空气质量评价[J].哈尔滨工业大学学报,2010,42(8): 1 278-1 281.

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0177-05

基于畸变补偿的飞机铆钉尺寸测量方法研究

胡江涛, 张俊涛, 汤 伟

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对目前飞机铆钉尺寸测量效率和测量精度低,不能满足现代工业快速、精密测量要求的问题,本文提出了一种基于机器视觉的飞机铆钉尺寸测量方法.该方法以面阵工业 CCD 相机作为光学传感器,配置合适的照明条件,利用畸变补偿技术克服面阵相机的非线性失真,并通过 Radon 变换方法实现了飞机铆钉尺寸的精确测量.实验结果表明:该方法能够实现飞机铆钉的在线快速、高精度测量.

关键词:飞机铆钉;畸变补偿;Radon 变换;尺寸测量

中图分类号:TP391.41 **文献标志码:**A

Research on measurement method of aircraft rivet dimension based on distortion compensation

HU Jiang-tao, ZHANG Jun-tao, TANG Wei

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

Abstract: Aiming at the problem of low efficiency and accuracy of dimension measurement for aircraft rivet, which did not meet the requirements of modern industry quick and precise measurement, this paper put forward a kind of aircraft rivet dimension measurement way based on machine vision. This method takes the CCD-array as optical sensors, designs suitable lighting conditions, uses the distortion compensation technology and combines the Radon transform to realize accurate measurement for the aircraft rivet dimension. The experimental results show that the method can realize the aircraft rivet online fast, high precision measurement.

Key words: aircraft rivet; distortion compensation; Radon transform; dimension measurement

0 引言

飞机制造是一个复杂的系统工程,需要对各个部位进行装配.飞机铆钉具有不易脱落、且拆装方便的特点,从而便于对飞机进行经常性的检测维护,故已被广泛应用于飞机结构装配连接中.飞机

* 收稿日期:2016-02-09

基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2011K02-11);陕西省教育厅专项科研计划项目(2011JK1001)

作者简介:胡江涛(1992—),男,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:数字图像处理

在每次飞行过程中,都要经历地-空-地循环载荷作用,因此其结构连接部位会产生严重的应力集中.为了保证飞机的安全飞行,其中飞机铆钉的质量显得极其关键^[1,2].

作为飞机的重要零件,飞机铆钉的尺寸测量至关重要.在对图 1 所示的飞机铆钉进行测量时,其具体内容包括:

- (1)拟筛选铆钉的内径范围在 $\phi 3 \sim 5 \text{ mm}$;长度为 $5 \sim 40 \text{ mm}$;
- (2)拟筛选铆钉的外圆直径范围在 $\phi 8 \sim 9 \text{ mm}$;
- (3)对铆钉头部埋头面夹角进行测量,测量范围为 $100 \pm 1^\circ$;
- (4)筛选单批批量一般在 $1 \sim 5$ 万件,年筛选总量 ≥ 300 万件.



图 1 某种飞机铆钉的原始图

在当前铆钉加工企业的加工现场,飞机铆钉的尺寸参数测量主要依靠人工完成,即使用一些简易的测量工具进行手工测量.这种测量方法的检测效率和检测精度较低,产品质量难以得到保证,故不能满足现代工业快速、精密测量的要求.因此,研究出低成本、高精度、高效率的飞机铆钉测量系统便显得尤为重要.

目前,CCD(电荷耦合器件)技术已经得到快速发展.因其具有灵敏度、精度、集成度高和光谱响应宽的特点,已被广泛应用于各种机械零件的在线、非接触检测领域^[3,4],但该方法运用在飞机铆钉尺寸检测领域却尚无报道.

本文根据飞机铆钉的特点对基于机器视觉的飞机铆钉尺寸测量方法进行了研究.设计出恰当的光源照明条件^[5,6],并结合畸变补偿技术对 CCD 相机获得的铆钉原始图像进行了校正,还使用了 Radon 变换和最小二乘法计算出了飞机铆钉的尺寸参数,从而实现了飞机铆钉在线的快速、高精度测量.

1 铆钉测量和分选过程流程

本文提出的飞机铆钉尺寸测量方法的工作原理如图 2 所示.整个系统包括运动控制部分、光源系统、图像采集和处理部分.其中,运动控制部分由 PLC、自动送料振动盘、传送带、旋转平台和分拣装置组成;而由计算机和工业相机群组成的图像采集和处理部分则是系统的核心,其图像处理算法则是本文方法的技术关键.

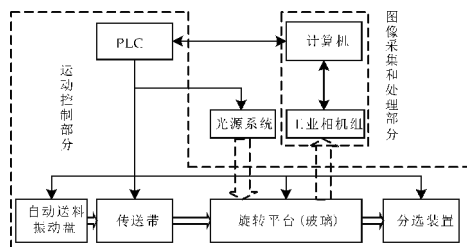


图 2 飞机铆钉在线测量系统框图

系统的工作过程是:自动送料振动盘通过振动使无序的待测飞机铆钉头部向下,自动有序定向排列,匀速运动的传送带将待测铆钉依次送至旋转的圆盘上;在图 3 所示的光源照明条件下,当定位检测器探测到待测物体已经运动至接近摄像头的拍摄中心时,向 CCD 相机发出启动脉冲信号,不同位置的 CCD 相机分别对铆钉的埋头面和正面进行拍摄,从而保证图像的快速获取;计算机使用合适的图像处理算法对原始图像进行处理、分析、识别,并根据测量结果输出逻辑控制值执行气动喷嘴的动作,将待测飞机铆钉进行分类收集.

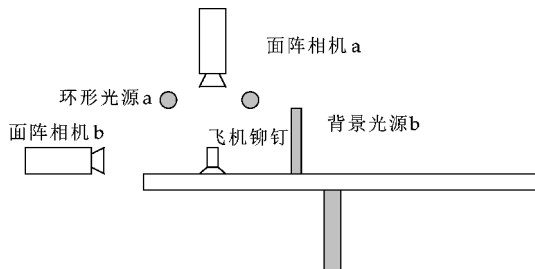


图 3 飞机铆钉的拍摄和照明条件示意图

2 基于畸变补偿的飞机铆钉尺寸测量算法

本文提出了一种基于畸变补偿的飞机铆钉尺寸测量方法,其流程如图 4 所示.该方法由图像预处理算法、轮廓提取算法、畸变补偿算法、尺寸计算算法和统计分析算法等组成.其中,畸变补偿算法和尺寸计算算法(尺寸测量和夹角测量)是铆钉测量的关键.

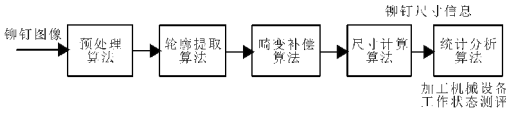


图 4 飞机铆钉尺寸测量算法流程图

2.1 飞机铆钉的尺寸测量和夹角测量

在图 3 中,面阵相机 b 拍摄到了飞机铆钉的正面图像,根据该图像可以测量飞机铆钉的铆钉埋头面夹角、铆钉内径、铆钉长度、埋头面厚度等物理量。其中,埋头面的夹角能够通过拟合埋头面的两条直线方程进而计算直线夹角得到;铆钉的长度、内径以及埋头面厚度能够通过其对应平行线间的距离获得。从而可将飞机铆钉尺寸参数的测量转变为对目标直线的检测^[7]。

Radon 变换在提取直线特征方面具有很强的抗噪能力和鲁棒性,常常被用来检测船舶的 V 形航迹以及道路、桥梁、机场跑道的识别^[8,9]。飞机铆钉的待测目标具有“直线型”特征,因此,本文通过 Radon 变换的方法实现了对飞机铆钉边缘图像中直线的检测。Radon 变换定义如下:

$$R(\rho, \theta) = \iint_D f(x, y) \delta(\rho - x \cos \theta - y \sin \theta) dx dy \quad (1)$$

式(1)中: D —整个图像 xy 平面; $f(x, y)$ —在图像点 (x, y) 的灰度; ρ —直线到坐标原点的距离; θ —直线与 x 轴正方向的夹角; δ —Dirac Delta 函数。

Radon 变换是图像空间在 $\rho - \theta$ 空间的投影^[10]。因此,本文中铆钉特征图像的每一条直线(或较长的线段)都在 $\rho - \theta$ 空间形成一个亮点,亮点的参数即为对应直线的参数。这样一来,直线的检测便转化为在 $\rho - \theta$ 空间中亮点的检测,即将三维空间的直线距离转化为 Radon 空间的两点距离。

在图 3 中,面阵相机 a 拍摄到了飞机铆钉的埋头面图像,可根据该图像测量飞机铆钉的外圆直径。本文通过拟合埋头面图像的最小外接矩形,并根据计算最小外接矩形参数的方法来实现对飞机铆钉外圆直径的间接测量。

在获取铆钉图像的过程中,由于 CCD 相机光学系统不可避免地存在多种类型的几何畸变,使得铆钉图像与真实图像相比存在失真。该问题是基于机器视觉的尺寸检测的一个难点问题^[11,12],故为了获得高精度的尺寸参数,需要对飞机铆钉原始图像进行畸变校正。

2.2 畸变补偿算法

在铆钉图像上定义直角坐标系 $u-v$,像素点坐标 (u, v) 代表该像素点在数组中的行数和列数,并未用物理单位表示该像素的位置,因此,需要再建立一个以物理单位表示图像的坐标系。一般使用 (u, v) 表示以像素为单位的图像坐标系的坐标,使用 (x, y) 表示以毫米为单位的图像坐标系的坐标。在成像过程中,像素点存在偏差,每一个像素在 x 轴和 y 轴方向上的物理尺寸为 dx, dy ,则铆钉图像中任一像素点在两个坐标系中存在如下关系:

$$u = \frac{x}{dx} + u_0, v = \frac{y}{dy} + v_0 \quad (2)$$

式(2)中: (u_0, v_0) 为物理坐标系 (x, y) 原点在图像坐标系 (u, v) 中的坐标。

可描述为:

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{dx} & 0 & u_0 \\ 0 & \frac{1}{dy} & v_0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

其逆变换为:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} dx & 0 & -u_0 dx \\ 0 & dy & -v_0 dy \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ 1 \end{bmatrix} \quad (4)$$

由于摄像机制造及工艺等原因,光学系统存在着非线性几何失真,使得目标像点与理论像点相比存在多种类型的几何畸变,可概括为径向畸变和切向畸变^[13]。对于大多数机器视觉应用,切向畸变可以忽略^[14],径向畸变只考虑低次项的畸变系数 k_1, k_2 ,则摄像机的畸变模型为

$$\begin{cases} x_c = x(1 + k_1 r^2 + k_2 r^4) \\ y_c = y(1 + k_1 r^2 + k_2 r^4) \end{cases} \quad (5)$$

即:

$$\begin{cases} f_1(x, y) = (1 + k_1 r^2 + k_2 r^4)x - x_c = 0 \\ f_2(x, y) = (1 + k_1 r^2 + k_2 r^4)y - y_c = 0 \end{cases} \quad (6)$$

式(6)中: k_1, k_2 为畸变系数, $r^2 = x^2 + y^2$ 。

求解式(6),能够通过畸变后的投影坐标 (x_c, y_c) 计算畸变前的投影坐标 (x, y) 。本文通过牛顿迭代法^[15]求此方程组,其基本思想如图 5 所示。

其中:

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1(x, y)}{\partial x} & \frac{\partial f_1(x, y)}{\partial y} \\ \frac{\partial f_2(x, y)}{\partial x} & \frac{\partial f_2(x, y)}{\partial y} \end{vmatrix}$$

$$J_x = \frac{1}{J} \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1(x,y)}{\partial y} & f_1(x,y) \\ \frac{\partial f_2(x,y)}{\partial y} & f_2(x,y) \end{vmatrix}_{(x,y)}$$
$$J_y = \frac{1}{J} \begin{vmatrix} f_1(x,y) & \frac{\partial f_1(x,y)}{\partial x} \\ f_2(x,y) & \frac{\partial f_2(x,y)}{\partial x} \end{vmatrix}_{(x,y)}$$

令 (x_c, y_c) 为初始估计点 $p_0(x_0, y_0)$ 坐标,当 s 足够小时,逼近结束,此时逼近结果 (x_{n+1}, y_{n+1}) 为畸变补偿后投影坐标值。

对飞机铆钉图像进行畸变补偿的步骤为:

- (1)取铆钉畸变图像上的像素坐标 (u, v) ;
- (2)根据公式(4)计算畸变图像的物理坐标 (x_c, y_c) ;
- (3)通过图 5 所示的牛顿迭代法计算补偿图像的物理坐标 (x, y) ;
- (4)根据公式(3)计算补偿图像的像素坐标 (u, v) 。

通过上述方法,能够获得畸变图像每个像素点所对应的补偿图像像素点的位置,从而完成了对畸变图像的补偿,保证了对飞机铆钉尺寸和夹角测量。

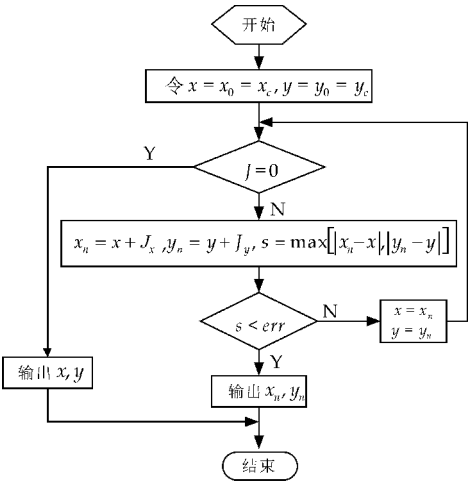


图 5 牛顿迭代法算法流程图

2.3 飞机铆钉尺寸测量和夹角测量的步骤

飞机铆钉尺寸测量的具体步骤如下:

- (1)根据牛顿迭代法对飞机铆钉原始图像进行畸变补偿;
- (2)根据不同的待测参数对补偿图像进行特征提取;
- (3)对特征图像进行边缘检测;
- (4)对边缘图像进行 Radon 变换,根据 Radon 变换结果确定飞机铆钉的尺寸参数。

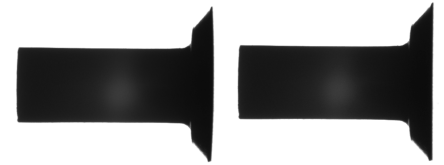
飞机铆钉埋头面的夹角测量同样需要提取正面图像的特征区域,即埋头面处的两条直线,并对所提取的两条直线通过 Radon 变换的方法进行拟合,求解直线方程的参数.飞机铆钉埋头面夹角检测的具体步骤如下:

- (1)根据牛顿迭代法对飞机铆钉原始图像进行畸变补偿;
- (2)提取飞机铆钉的埋头面特征图像,并对其进行边缘检测;
- (3)使用公式(1)的 Radon 变换对特征直线进行检测,确定存在直线的大致区域;
- (4)利用最小二乘法确定直线区域内特征点回归直线的精确参数;
- (5)根据两直线方程的参数确定埋头面夹角。

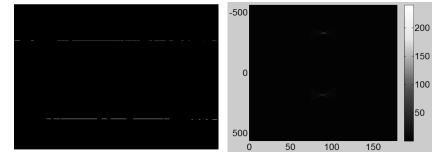
3 系统检测效果及分析

3.1 飞机铆钉内径的测量

飞机铆钉内径的测量如图 6 所示.图 6(a)为飞机铆钉正面的原始图像,畸变矫正后的正面图像如图 6(b)所示.对内径区域进行特征提取,其边缘检测图像如图 6(c)所示,图 6(d)为内径部分的 Radon 变换图.特征图像中的两条直线对应 Radon 变换域空间两个最大局部亮点, Radon 变换域中两个亮点所对应的参数 ρ 之差即为内径部分两条直线的距离.对相机进行标定,由标定结果计算出铆钉的内径为 4.009 mm,测量时间为 0.661 s.而铆钉内径的真实值为 4.030 mm,测量的相对误差为 0.52%。



(a) 铆钉正面原始图像 (b) 畸变补偿后正面图像



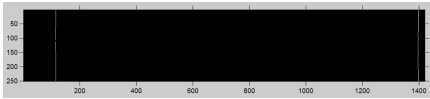
(c) 内径特征边缘图 (d) 内径特征 Radon 变换图

图 6 飞机铆钉内径的测量图

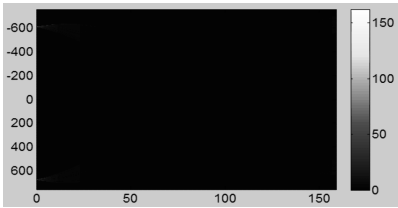
3.2 飞机铆钉长度的测量

飞机铆钉长度的测量如图 7 所示.对图 6(b)的飞机铆钉畸变校正图进行特征提取,特征区域的边缘图像如图 7(a)所示,图 7(b)为飞机铆钉长度

特征的 Radon 变换图. 图 7(b) 的 Radon 变换域中两亮点之间的距离即为飞机铆钉的物理长度, 经标定后计算出飞机铆钉的长度为 9.913 mm, 测量时间为 0.548 s. 而铆钉的真实长度为 9.920 mm, 测量的相对误差为 0.07%.



(a) 铆钉长度特征边缘图

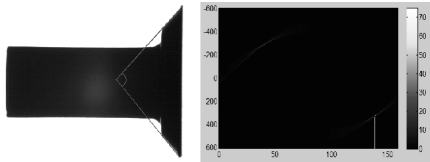


(b) 长度特征 Radon 变换图

图 7 飞机铆钉长度的测量图

3.3 飞机铆钉埋头面夹角的测量

飞机铆钉埋头面夹角的测量如图 8 所示. 其中, 铆钉埋头面夹角如图 8(a) 所示, 图 8(b) 为埋头面特征边缘图像的 Radon 变换结果图. 根据 Radon 变换图中的亮点坐标参数, 使用最小二乘法确定的两条直线的 θ 值分别为 40.10° 和 139.15° , 即待测飞机铆钉的埋头面夹角为 99.05° , 测量时间为 0.475 s. 而铆钉埋头面夹角的真实值为 99.70° , 相对误差为 0.65%.



(a) 铆钉正面图像 (b) 铆钉埋头面夹角 Radon 变换图

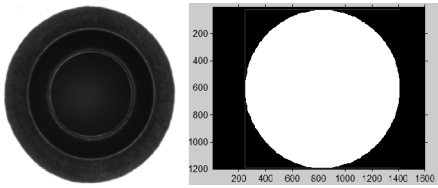
图 8 飞机铆钉埋头面夹角的测量图

3.4 飞机铆钉外圆直径的测量

飞机铆钉外圆直径的测量如图 9 所示. 其中, 图 9(a) 为飞机铆钉埋头面原始图像, 图 9(b) 为飞机铆钉埋头面的最小外接矩形. 对所拟合的最小外接矩形参数进行求解, 经过标定后得到飞机铆钉的矩形参数, 即飞机铆钉的外圆直径为 8.525 mm, 测量时间为 0.694 s. 而铆钉外圆的真实直径为 8.560 mm, 相对误差为 0.41%.

3.5 测量误差分析

本文对 3 组飞机铆钉进行了测量, 其得到的结果如表 1 所示.



(a) 铆钉埋头面图像 (b) 铆钉外圆最小外接矩形图

图 9 飞机铆钉外圆直径的测量图

表 1 飞机铆钉尺寸参数的测量结果

	测量值	真实值	相对误差 / %
内径 / mm	3.998	4.030	0.79
	4.009		0.52
	4.013		0.42
长度 / mm	9.914	9.920	0.06
	9.913		0.07
	9.990		0.71
埋头面夹角 / ($^\circ$)	99.20	99.70	0.50
	99.05		0.65
	99.29		0.41
外圆直径 / mm	8.572	8.560	0.14
	8.525		0.41
	8.619		0.69

经过实验验证, 本文所提出的飞机铆钉在线测量方法具有测量时间短、测量精度高等优点, 能够满足对飞机铆钉各种尺寸参数的快速、高精度测量要求, 从而能够较好地提高飞机铆钉尺寸参数的测量精度和测量效率.

4 总结

本文研制了一种基于畸变补偿技术的飞机铆钉在线测量方法. 针对飞机铆钉尺寸参数测量精度低的问题, 由 CCD 相机组拍摄飞机铆钉正面图像和埋头面图像, 再使用图像畸变补偿技术下的 Radon 变换实现了飞机铆钉尺寸参数的高精度测量.

实验证明, 本文所提出的方法能够实现对飞机铆钉快速、高精度测量, 相比传统的人工检测, 提高了测量效率和测量精度, 并有效地克服了人工检测的主观性所带来的误差和低效.

参考文献

[1] 田冬凤. 飞机机身铆接构件疲劳性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.

[2] 严素欣, 黄其青, 殷之平, 等. 基于损伤力学的飞机铆接结构疲劳损伤分析[J]. 航空计算技术, 2013, 43(4): 43-46.

[3] 陈 聪, 姚大志. 高灵敏度 CCD 和图像特征在车牌识别中的应用[J]. 计算机仿真, 2015, 32(11): 164-168.

[4] 刘 瑛, 张宝峰. 面阵 CCD 在视觉测量中的应用[J]. 天津理工大学学报, 2005, 21(6): 52-54.

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0182-05

循环矩阵填充的均值算法

余丽峰¹, 王川龙^{2*}

(1. 山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006; 2. 太原师范学院 工程科学计算山西省高等学校重点实验室, 山西 太原 030012)

摘要:在奇异值阈值法的基础上,针对循环矩阵的特殊结构分别对一般低秩复循环矩阵和特殊低秩实循环矩阵作保结构的均值算法.首先给出构造低秩循环矩阵的方法;其次,给出了修正的保结构算法;最后通过数值实验验证结果.

关键词:循环矩阵; 矩阵填充; 算法; 阈值

中图分类号:O241.6 **文献标志码:**A

A mean value algorithm for circulant matrix completion

YU Li-feng¹, WANG Chuan-long^{2*}

(1. School of Mathematical Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 2. Higher Education Key Laboratory of Engineering Science Computing in Shanxi Province, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030012, China)

Abstract:We propose a mean algorithm to preserving the structure according to the special structure of general low-rank complex circulant matrix and special low-rank real circulant matrix. Firstly, we construct a low-rank circulant matrix; Secondly, the preserving structure algorithm for the circulant matrix is proposed; Finally, the results are verified through numerical experiments.

Key words:circulate matrix; matrix completion; algorithm; threshold

0 引言

自从 Candés 和 Recht 在 2009 年提出通过凸优化进行矩阵填充^[1],矩阵填充就在信息领域快速发展,研究人员后续提出了很多理论^[2-5]和算法^[6-9].矩阵填充问题可以应用到很多领域,例如:控制^[10]、计算机图像^[3]和机器学习^[11,12]等.循环矩阵在信息处理和图像处理上都有重要的应用.目前,还没有人研究循环矩阵的保结构算法,本文就将针对循环矩阵的特点对其进行研究.

对循环矩阵的填充问题可以表示为下面的凸优化问题

$$\begin{aligned} \min_x & \|X\|_* \\ \text{s. t. } & P_\Omega(X) = P_\Omega(M) \end{aligned} \tag{1}$$

其中: X 和 M 均是循环矩阵, $\Omega \subset \{-n+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, n-1\}$. 定义一个位移矩阵 R_l :

* 收稿日期:2016-06-11

基金项目:国家自然科学基金项目(11371275)

作者简介:余丽峰(1992—),女,山西忻州人,在读硕士研究生,研究方向:数值计算与优化

通讯作者:王川龙(1964—),男,山西侯马人,教授,博士,研究方向:数值计算与优化, clwang1964@163.com

$$R_l=r(ij)_{n\times n}=\begin{cases}1, j-i=l\\1, j-i=-n+l(i\neq j)\\0, j-i\neq l \text{ 且 } j-i\neq -n+l\end{cases}\tag{2}$$

$$l=0,\cdots,n-1$$

对于一个矩阵 X , 定义其指标集为 $\Omega\subset\{-n_1+1,\cdots,-1,0,1,\cdots,n_2-1\}$, $\bar{\Omega}$ 是 Ω 的补集, P_Ω 是 Ω 的投影算子, 向量 $\text{diag}(X,l)$ 是由 Toeplitz 矩阵 X 的第 l 条对角线元素构成的, 且 $l\in\Omega$, 则有:

$$\text{diag}(P_\Omega(X),l)=\begin{cases}\text{diag}(X,l), & l\in\Omega\\ \vec{0} & l\notin\Omega\end{cases}$$

一般而言, 循环矩阵都是方阵, 因此这里的 n_1, n_2 相等记为 n .

1 生成低秩循环矩阵

循环矩阵的特殊结构导致了循环矩阵几乎都是满秩的, 对于矩阵填充问题, 一般意义上针对的是低秩矩阵, 所以生成一个低秩的循环矩阵就是首要解决的问题.

1.1 特殊低秩循环矩阵

最容易构成的是一类由循环向量生成的循环矩阵, 这类矩阵只要满足: 用来生成循环向量的数组元素个数可以整除该向量的维数即可, 这样生成的循环矩阵的秩即数组的个数.

定义 若 c 是一个秩为 r 的 n 元循环向量, 且 $\frac{n}{r}\in Z^+$, 则由该循环向量生成的循环矩阵是低秩的.

其实, 这是由一个秩较小的满秩循环矩阵构成的一个分块循环矩阵, 该分块矩阵中只有这一个矩阵.

例 设 $a=(1,2,3)$, 则由 a 构成的循环向量为 $c=\{1,2,3,1,2,3\}$, c 的维数 6 可以整除 a 的维数 3, 因此由 a, c 构成的循环矩阵分别为

$$A=\begin{bmatrix}1 & 2 & 3\\3 & 1 & 2\\2 & 3 & 1\end{bmatrix}$$

和

$$C=\begin{bmatrix}1 & 2 & 3 & 1 & 2 & 3\\3 & 1 & 2 & 3 & 1 & 2\\2 & 3 & 1 & 2 & 3 & 1\\1 & 2 & 3 & 1 & 2 & 3\\3 & 1 & 2 & 3 & 1 & 2\\2 & 3 & 1 & 2 & 3 & 1\end{bmatrix}$$

显然,

$$C=\begin{bmatrix}A & A\\A & A\end{bmatrix}.$$

若 $c=\{1,2,3,1,2\}$, 则可生成循环矩阵

$$\begin{bmatrix}1 & 2 & 3 & 1 & 2\\2 & 1 & 2 & 3 & 1\\1 & 2 & 1 & 2 & 3\\3 & 1 & 2 & 1 & 2\\2 & 3 & 1 & 2 & 1\end{bmatrix}$$

显然, 上述矩阵是满秩的.

对于采样数据结构有特殊循环矩阵定义那样的特点, 可以按照分块矩阵做填充. 稍后对其进行分析. 下面描述生成普通低秩循环矩阵的方法.

1.2 低秩循环矩阵

对于一个 $n\times n$ 的循环矩阵 C 有 n 个互不相同的特征值, 文献[13]有:

$$F^{-1}CF=\text{diag}(\lambda_0,\lambda_1,\cdots,\lambda_{n-1})\tag{3}$$

可知, 假设给定一组向量 $\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_{n-1}$, 该向量有 $r(r<n)$ 个非零元, 且这 r 个数互不相同, 其余 $n-r$ 个数为 0, 又有矩阵 F 和 F^{-1} 是非奇异的, 那么就有矩阵:

$$C=F\text{diag}(\lambda_0,\lambda_1,\cdots,\lambda_{n-1})F^{-1}\tag{4}$$

如此就可得出一个低秩的循环矩阵 C , 记 $\Lambda=\text{diag}(\lambda_0,\lambda_1,\cdots,\lambda_{n-1})$.

由于 $F\in C^{n\times n}$, $\Lambda=\text{diag}(\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_{n-1})$, 由 Fourier 矩阵的结构特点知, 生成的低秩循环矩阵 $C\in C^{n\times n}$, 是个复矩阵. 如何利用循环复矩阵的特点, 得到一个保持循环矩阵结构的算法, 就是接下来要做的工作.

2 算法

2.1 低秩复循环矩阵填充

由(4)可知

$$C=F\text{diag}(\lambda_0,\lambda_1,\cdots,\lambda_{n-1})F^{-1},$$

则

$$C^*=F\text{diag}(\bar{\lambda}_0,\bar{\lambda}_1,\cdots,\bar{\lambda}_{n-1})F^{-1},$$

运算如下:

$$\begin{aligned}C^*&=(F\text{diag}(\lambda_0,\lambda_1,\cdots,\lambda_{n-1})F^{-1})^*=\\& (F^{-1})^*(\text{diag}(\lambda_0,\lambda_1,\cdots,\lambda_{n-1}))^*F^*=\\& F\text{diag}(\lambda_0^*,\lambda_1^*,\cdots,\lambda_{n-1}^*)F^{-1}=\\& F\text{diag}(\bar{\lambda}_0,\bar{\lambda}_1,\cdots,\bar{\lambda}_{n-1})F^{-1}\end{aligned}$$

则

$CC^*=F\text{diag}(|\lambda_0|^2,|\lambda_1|^2,\cdots,|\lambda_{n-1}|^2)F^{-1}$
由文献[14]可知, C 的奇异值 σ_i 为 $|\lambda_i|$, ($i=1,\cdots,n$) 对任意的 C, F 左奇异矩阵, F^{-1} 为右奇异矩阵,

但直接利用傅里叶变换代替奇异值分解的算法并不收敛。

按照文献[15]的算法,类似的对循环矩阵的奇异值分解做一个均值算法来保持结构。

算法 1 循环矩阵填充的均值保结构算法 (The Mean Algorithm for Circulate Matrix 简称 CMA 算法)

初始化: Ω 为下标集合, $P_{\Omega}(M)$ 为样本值, τ_0 为参数, c 为常数且 $0 < c < 1$, ϵ 表示误差, 令初始矩阵为 $Y_0 = P_{\Omega}(M)$, $k := 0$;

第一步: 对矩阵 Y_k 进行奇异值分解

$$[U_k, \Sigma_k, V_k] = \text{svd}(Y_k)$$

令

$$X_{k+1} = U_k D_{\tau_k}(\Sigma_k) V_k;$$

第二步: 计算

$$c_l = \frac{\text{sum}(\text{diag}(P_{\Omega}(X_{k+1}), l) + \text{diag}(P_{\Omega}(X_{k+1}), -n + l))}{n}$$

$l \in \bar{\Omega}$, 令

$$\bar{X} = \sum_{l \in \bar{\Omega}} c_l R_l$$

R_l 是(2)中的 R_l 且令

$$Y_{k+1} = \bar{X} + P_{\Omega}(M)$$

第三步: 若 $\|Y_{k+1} - Y_k\|_F / \|Y_k\|_F < \epsilon$, 停止;

否则, $\tau_{k+1} = c\tau_k$, $k := k + 1$; 转第一步。

经过实验发现, 均值算法对低秩循环复矩阵的填充效率并不理想, 虽然结构可以保持, 但运行时间过长, 误差变化不大, 因此可以判断出是求均值耗费的时间过长。因此这个算法还需在均值修正或奇异值分解上做改进。

2.2 特殊循环实矩阵填充

算法 2 特殊循环矩阵的均值算法 (The Mean Value Algorithm for Special Circulate Matrix 简记为 CMV) 在 CMA 算法的基础上, 用 Lanczos 方法对 Y_k 进行奇异值分解, 只需将算法 1 的第一步更改为:

$$[U_k, \Sigma_k, V_k] = \text{lansvd}(Y_k)$$

由此得到一个新的算法。

算法 3 特殊循环矩阵的降阶奇异值算法 (The Reduce Order Singular Value Thresholding Algorithm for Special Matrix 简记为 RSVT) 改变算法的初始化采样矩阵,

初始化: 记样本下标集合 Ω , $\Omega \in \{-m+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, m-1\}$, $m = n/2$, $m/r \in \mathbb{Z}^+$, 样本元素 $P_{\Omega}(M)$, M 是特殊循环矩阵 C 的 m 阶顺序主子矩

阵, 误差 ϵ , 参数 τ, c 为常数且 $0 < c < 1$, 给定初始矩阵 $Y_0 = P_{\Omega}(M)$, $k := 0$;

第一步: 对矩阵 Y_k 进行奇异值分解

$$[U_k, \Sigma_k, V_k] = \text{svd}(Y_k)$$

令

$$X_{k+1} = U_k D_{\tau_k}(\Sigma_k) V_k;$$

第二步: 计算

$$c_l = \frac{\text{sum}(\text{diag}(P_{\Omega}(X_{k+1}), l) + \text{diag}(P_{\Omega}(X_{k+1}), l - n))}{n}$$

$l \in \bar{\Omega}$, 令

$$\bar{X} = \sum_{l \in \bar{\Omega}} c_l R_l$$

R_l 是(2)中的 R_l 且令

$$Y_{k+1} = \bar{X} + P_{\Omega}(M)$$

第三步: 若 $\|Y_{k+1} - Y_k\|_F / \|Y_k\|_F < \epsilon$, 停止; 否则, $\tau_{k+1} = c\tau_k$, $k := k + 1$; 转第一步。

由 1.1 的定义可知一类特殊的低秩循环矩阵, 若存在一个秩为 r 的低阶循环矩阵 A , 一个所有元素均是 1 的矩阵 B , 则有低秩循环矩阵:

$$C = B \otimes A \quad (5)$$

则 C 的秩为 r 。

由文献[16]可知 Kronecker 积关于范数和运算的几点性质, 所以根据(5)式得

$$\|C\|_F = \|A\|_F \|B\|_F \quad (6)$$

由于 B 是所有元素均为 1 的矩阵, 所以对于 m 阶 B 就有

$$\|B\|_F = m \quad (7)$$

可求得 B 的特征值 λ_B 等于奇异值 σ_B 等于 m 。同样由文献[16]可知 Kronecker 积有分配率, 用式子可表示为:

$$C \otimes A \pm C \otimes B = C \otimes (A \pm B) \quad (8)$$

利用式(6), (7)和(8)可得如下简单定理:

定理 1 若对于(1)有最优填充矩阵 \hat{Y} , 且 \hat{Y} 保持结构, 则有如下关系式:

$$\frac{\|\hat{Y} - M\|_F}{\|M\|_F} = \frac{\|\bar{Y} - \bar{M}\|_F}{\|\bar{M}\|_F} \quad (9)$$

证明: 由于要保持结构, 则有 $\hat{Y} = B \otimes \bar{Y}$, $M = B \otimes \bar{M}$, 所以

$$\begin{aligned} \frac{\|\hat{Y} - M\|_F}{\|M\|_F} &= \frac{\|B \otimes \bar{Y} - B \otimes \bar{M}\|_F}{\|B \otimes \bar{M}\|_F} = \\ \frac{\|B \otimes (\bar{Y} - \bar{M})\|_F}{\|B \otimes \bar{M}\|_F} &= \frac{\|\bar{Y} - \bar{M}\|_F \cdot \|B\|_F}{\|\bar{M}\|_F \cdot \|B\|_F} = \\ \frac{\|\bar{Y} - \bar{M}\|_F}{\|\bar{M}\|_F} \end{aligned}$$

由式(9)可以看出, 对于此类循环矩阵, 只需要对其

r 阶顺序主子矩阵(即循环矩阵的前 r 行 r 列)进行填充即可. 由该类循环矩阵生成的方式可知, 其 r 阶顺序主子矩阵是一个低阶满秩的矩阵, 由此可知, 要解决这个问题, 就要解决低阶满秩填充的问题.

在解决填充问题之前, 先发现了这类分块循环矩阵与决定其秩的小块循环矩阵的特征值和奇异值之间的关系, 其关系见定理 2.

定理 2 已知 $C=B\otimes A$, A 是 r 阶的循环矩阵, B 是元素均为 1 的 m 阶矩阵, 若 A 的特征值为 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_r$, 则 C 的特征值为 $m\lambda_1, m\lambda_2, \cdots, m\lambda_r$. 同理, 若 A 的奇异值为 $\sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_r$, 则 C 的奇异值为 $m\sigma_1, m\sigma_2, \cdots, m\sigma_r$.

证明: 由循环矩阵的特点有

$$F^{-1}CF = \text{diag}(\xi_1, \xi_2, \cdots, \xi_r),$$

即

$$F^{-1}(A \otimes B)F = (F^{-1}AF) \otimes (F^{-1}BF) =$$

$$\text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_r) \otimes m$$

所以

$$\xi_i = m\lambda_i, (i = 1, \cdots, r), \xi_j = 0, (j = r + 1, \cdots, n);$$

同理, 得到奇异值为 $m\sigma_1, m\sigma_2, \cdots, m\sigma_r$.

由(9)可知, 若 RSVT 算法的输出矩阵为 \bar{Y} , 问题(1)的最优解为 \bar{Y} , 则

$$\frac{\|\bar{Y} - C\|_F}{\|C\|_F} = \frac{\|\bar{Y} - M\|_F}{\|M\|_F}$$

因此, 求得的局部误差就等于全局误差.

本文所有算法的收敛性分析均与文献[15]相同, 文献[15]的全部引理定理仍然成立, 具体引理定理及详细证明过程见文献[15].

3 数值实验

比较 CMA 算法和 SVT 算法时, 在 SVT 算法的实验中, 参数选取依据文献[7], 其中误差为 $\epsilon = 10^{-4}$, $\tau_0 = 0.2 \|P_\Omega(M)\|_2$, $c = 0.8$, CMA 算法的参数根据经验设置为误差 $\epsilon = 10^{-6}$, 其余与 SVT 算法相同. CMV 算法的参数根据文献[15]设置 $\tau_0 = 0.2 \|P_\Omega(M)\|_2$, $c = 0.8$, $\epsilon = 10^{-6}$. 实验都是在同一工作环境下进行, 其中, 采样密度表示为 $p = m/n$, 其中 m 为已知元素的个数. 在循环矩阵的特殊结构下 $0 \leq m \leq n$. \hat{Y} 表示输出矩阵, M 为采样矩阵, RSVT 算法的参数设置为: τ 的初始值定义为 $\tau_0 = 0.5 \|P_\Omega(M)\|_2$, 参数选取依据文献[7], 其中误差为 $\epsilon = 10^{-4}$. 表 1 是特殊循环矩阵填充的 SVT 和 CMV 算法比较, 表 2 是特殊循环矩阵填充的 RSVT 和 CMV 算法比较.

表 1 循环矩阵填充的 SVT 和 CMV 算法比较

size(n)	rank(r)	m/n	algorithm	# iter	time/s	$\frac{\ \hat{Y} - M\ _F}{\ M\ _F}$
500	10	0.4	SVT	57	10.926 1	$3.419\ 8e^{-6}$
			CMV	56	15.693 2	$3.846\ 2e^{-6}$
500	10	0.5	SVT	57	12.2731	$3.491\ 4e^{-6}$
			CMV	57	11.926 3	$3.536\ 8e^{-6}$
800	10	0.4	SVT	55	49.237 8	$3.455\ 3e^{-6}$
			CMV	54	20.669 5	$3.878\ 3e^{-6}$
800	10	0.5	SVT	56	50.043 8	$3.879\ 0e^{-6}$
			CMV	56	21.342 6	$3.264\ 6e^{-6}$
1 000	10	0.4	SVT	55	102.320 2	$3.423\ 4e^{-6}$
			CMV	55	30.771 8	$3.881\ 8e^{-6}$
1 000	10	0.5	SVT	56	104.415 9	$3.812\ 7e^{-6}$
			CMV	56	33.280 0	$3.724\ 7e^{-6}$
1 500	10	0.4	SVT	54	344.538 3	$3.512\ 7e^{-6}$
			CMV	54	67.021 1	$3.431\ 4e^{-6}$
1 500	10	0.5	SVT	55	346.564 0	$3.407\ 5e^{-6}$
			CMV	55	69.871 2	$3.5141e^{-6}$
2 000	10	0.4	SVT	55	831.210 9	$3.615\ 5e^{-6}$
			CMV	55	110.186 6	$3.419\ 8e^{-6}$
2 000	10	0.5	SVT	56	860.471 2	$3.638\ 6e^{-6}$
			CMV	56	120.744 8	$3.826\ 2e^{-6}$

表 2 特殊循环矩阵填充的 RSVT 和 CMV 算法比较

size(n)	rank(r)	m/n	algorithm	# iter	time/s	error
500	10	0.4	RSVT	56	2.193 1	$3.336\ 8e^{-6}$
			CMV	56	15.693 2	$3.846\ 2e^{-6}$
500	10	0.5	RSVT	62	2.552 7	$2.891\ 7e^{-6}$
			CMV	57	11.926 3	$3.536\ 8e^{-6}$
800	10	0.4	RSVT	55	6.533 2	$3.460\ 0e^{-6}$
			CMV	54	20.669 5	$3.878\ 3e^{-6}$
800	10	0.5	RSVT	55	6.488 3	$3.971\ 3e^{-6}$
			CMV	56	21.342 6	$3.264\ 6e^{-6}$
1 000	10	0.4	RSVT	56	11.957 7	$3.234\ 3e^{-6}$
			CMV	55	30.771 8	$3.881\ 8e^{-6}$
1 000	10	0.5	RSVT	57	12.090 3	$3.288\ 4e^{-6}$
			CMV	56	33.280 0	$3.724\ 7e^{-6}$
1 500	10	0.4	RSVT	54	40.486 5	$3.490\ 6e^{-6}$
			CMV	54	67.021 1	$3.431\ 4e^{-6}$
1 500	10	0.5	RSVT	54	41.585 0	$3.496\ 0e^{-6}$
			CMV	55	69.871 2	$3.514\ 1e^{-6}$
2 000	10	0.4	RSVT	55	109.073 5	$3.253\ 4e^{-6}$
			CMV	55	110.186 6	$3.419\ 8e^{-6}$
2 000	10	0.5	RSVT	56	114.750 7	$3.253\ 4e^{-6}$
			CMV	56	120.744 8	$3.826\ 2e^{-6}$

由定理 1 可得到一个最简循环填充矩阵, 但得到的矩阵是一个低阶满秩矩阵, 经验证发现不能用已知的低秩矩阵填充方法求解, 但这仍然提供了一种思路, RSVT 算法就是在此基础上得到的. 由表 2 可知, 将特殊循环矩阵按规律降阶也能达到快速的效果, 而且针对这类特殊矩阵, 效果甚至略优于均值算法. 因此, 可以通过取顺序主子矩阵, 顺序主子矩阵的阶数必须远大于秩.

4 结论

本文针对低秩循环矩阵的复矩阵结构, 运用其特殊性质, 对低秩循环矩阵做一个保结构的算法. 首先, 给出求低秩循环矩阵的方法; 其次, 提出修正

的保结构算法;最后通过数值实验观测分析,并对一类特殊结构的实循环矩阵进行填充,利用 Kronecker 积得到降阶算法.在数值实验中得出对于一般的低秩复循环矩阵保结构算法效果不理想,仍然可以进行改进,而对于特殊的实循环矩阵降阶算法还可以继续改进.

参考文献

[1] E. J. Candès, B. Recht. Exact matrix completion via convex optimization[J]. Foundations of Computational Mathematics, 2009, 9: 717-772.

[2] E. J. Candès, T. Tao. The power of convex relaxation: Near optimal matrix completion[J]. IEEE Transactions on Information Theory, 2010, 56: 2 053-2 080.

[3] R. H. Keshavan, A. Montanari, S. Oh. Matrix completion from a few entries[J]. IEEE Transactions on Information Theory, 2010, 56: 2 980-2 998.

[4] B. Recht. A simpler approach to matrix completion[J]. Journal of Machine Learning Research, 2011, 12: 3 413-3 430.

[5] G. A. Watson. Characterization of the sub-differential of some matrix norms[J]. Linear Algebra and Its Application, 1992, 170: 33-45.

[6] Z. Lin, M. Chen, Y. Ma. The augmented lagrange multiplier method for exact recovery of corrupted low-rank matrices[EB/OL]. <http://arxiv.org/abs/1009.5055>, 2010-09-26.

[7] J. F. Cai, E. J. Candès, Z. Shen. A singular value thresholding algorithm for matrix completion[J]. SIAM Journal

on Optimization, 2010, 20: 1 956-1 982.

[8] D. Goldfarb, S. Ma. Convergence of fixed-point continuation algorithms for matrix rank minimization[J]. Foundations of Computational Mathematics, 2010, 11: 183-210.

[9] B. Recht. A simpler approach to matrix completion[J]. Journal of Machine Learning Research, 2011, 12: 3 413-3 430.

[10] M. Mesbahi, G. P. Papavassilopoulos. On the rank minimization problem over a positive semi definite linear matrix inequality[J]. IEEE Transactions on Automatic Control, 1997, 4: 239-243.

[11] Y. Ami, M. Fink, N. Srebro, et al. Uncovering shared structures in multiclass classification[C]//Twenty-fourth International Conference on Machine Learning. New York: Association for Computing Machinery, ACM, 2007: 17-24.

[12] A. Argyriou, T. Evgeniou, M. Pontil. Multitask feature learning[J]. Advance in Neural Information Processing Systems, 2007, 19: 41-48.

[13] 徐仲, 张凯院, 陆全. TOEPLITZ 矩阵类的快速算法[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1998.

[14] G. H. Golub, C. F. Van Loan. Matrix computations[M]. 3rd edition. Baltimore: The Johns Hopkins University Press, 1996.

[15] Chuan Long Wang, Chao Li. A mean value algorithm for toeplitz matrix completion[J]. Applied Mathematics Letters, 2015, 41: 35-40.

[16] 王文丹, 马昌凤. 关于矩阵 Kronecker 积的几个范数公式[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2015, 31(6): 10-17.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 176 页)

[8] 国家环境保护部. 环境空气质量标准(HJ 633-2012)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.

[9] 杨海滨, 韩朋. 遗传算法浅析[J]. 黑龙江科技信息, 2009(11): 139, 53.

[10] 水勇. 遗传算法的研究与应用[J]. 软件, 2014, 35(3): 107, 110.

[11] 杨娟丽, 徐梅, 王福林, 等. 基于 BP 神经网络的时间序列预测问题研究[J]. 数学的实践与认识, 2013, 43(4): 158-164.

[12] 柳小桐. BP 神经网络输入层数据归一化研究[J]. 机械工程与自动化, 2010(3): 122-123, 126.

[13] Gupta. River-flow forecasting using higher-order neural networks[J]. American Society of Civil Engineers, 2014, 17(5): 655-666.

[14] 黄建国, 罗航, 王厚军, 等. 运用 GA-BP 神经网络研究时间序列的预测[J]. 电子科技大学学报, 2009, 38(5): 687-692.

[15] 王德明, 王莉, 张广明. 基于遗传 BP 神经网络的短期风速预测模型[J]. 浙江大学学报(工学版), 2012, 46(5): 837-841, 904.

【责任编辑:晏如松】

* 文章编号:1000-5811(2016)04-0187-06

基于复杂网络的交互效应下多项目组合风险优化研究

王重阳, 郑唯唯*, 刘 晨

(西安工程大学 理学院, 陕西 西安 710048)

摘 要:针对区间形态的交互效应多项目组合风险优化问题,运用复杂网络统计特征分析多项目组合中各项目的重要性及在组合网络中的地位,依据项目的成功概率与对其余项目成功概率的贡献量对组合进行优化,构建交互效应下区间型多项目组合风险优化模型;并根据算法流程,利用复杂网络软件 Gephi 以及 Matlab 编程,提高了算法运行效率,并通过实验验证方法的有效性.

关键词:项目组合风险;交互效应;复杂网络理论
中图分类号:O157.1;N945.15 **文献标志码:**A

The optimization research of multi-project portfolio risk based on the complex network under the interaction effect

WANG Chong-yang, ZHENG Wei-wei*, LIU Chen

(School of Science, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: In order to research the multi-project portfolio risk optimizing with the interval information and interaction effect. Used the statistical characteristics of complex network to analysis the importance and position of the project in the portfolio network, and used the probability of the project success and the amount of contribution to the other project success to optimize portfolio network, then constructed the interval multi-project portfolio risk optimization mode. According to the algorithm process, used the complex network software Gephi and Matlab programming design the process, improve the efficiency of the algorithm and validates the effectiveness of the method through the experiment.

Key words: project portfolio risk; interaction; complex network theory

0 引言

自 1975 年, Baker 和 Freeland^[1]首次提出项目间存在交互效应的影响; 1993 年, Schmidt^[2]系统的提出了项目间基于资源、技术以及收益的交互关系, 并将其定量融合在项目组合选择模型. 之后,

* 收稿日期: 2016-04-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(71272049); 西安工程大学研究生创新基金项目(CX2015011)

作者简介: 王重阳(1989—), 女, 河南巩义人, 在读硕士研究生, 研究方向: 最优化算法及其应用

通讯作者: 郑唯唯(1962—), 女, 福建莆田人, 教授, 博士, 研究方向: 生物数学、系统分析及优化, zww@nwpu.edu.cn

关于交互效应对项目组合风险、收益及成本的影响逐渐引起了研究者的重视. 文献[3,4]研究了在交互效应影响下,项目组合风险的度量及优化问题;文献[5-8]基于交互效应视角,研究了项目的最优组合选择问题. 但现有关于项目组合交互效应的研究,较少涉及到交互效应影响下区间型多项目组合风险优化问题. 2013 年,杨瑞等^[6]研究了三个或三个以上项目间存在交互效应的情况,提出了改进的多项目交互组合选择优化模型;杨颖等^[7]采用关联性分配矩阵量化描述了三个及以上项目共同作用时的相互依赖程度,综合考虑项目间的收益依赖、资源依赖和技术依赖等关联特征,构建研发项目组合选择问题的非线性规划模型.

而复杂网络研究的目的之一是为了了解网络结构与网络功能之间的相互关系与影响,文献[9]针对加权复杂网络的特点,在对节点重要度进行评估时考虑了边权对其的影响,提出了改进的加权网络的节点收缩方法;文献[10-11]利用节点接近度和节点在其邻域中的关键度对节点的重要度进行评估的方法,提出了利用节点重要度评价矩阵来确定关键节点,提高了节点重要度评估的效率和有效性;文献[12]利用节点的影响力来判断网络中的关键节点. 由以上研究可知,关于交互效应下的多项目组合风险问题的研究与复杂网络具有相似性. 2015 年,管杜鹃等^[13]基于复杂系统的视角,利用等级全息建模法(HHM),从不同层级识别风险因素,建立交互效应下多项目组合风险网络;并依据复杂系统的脆性理论,得出了项目组合脆性风险的内因是由交互效应所构成的项目间的交互耦合结构引起的^[14];提出了基于贝叶斯网络的新的组合风险的度量方法^[15].

鉴于此,本文运用复杂网络理论研究交互效应下区间型多项目组合风险优化问题,利用网络的统计特征分析项目的影响力及组合的稳定性,依据项目成功概率及对其他项目成功概率影响力的大小对项目组合进行优化,并得到组合网络中各项目的重要性,构建区间型多项目组合风险优化模型,得到了项目组合的最优风险.

1 基于复杂网络的多项目组合风险适应性分析

1.1 项目组合网络分析

复杂网络,即具有高度复杂性的网络,其节点具有多样性、数目巨大等特点,且网络结构复杂. 而

交互效应下的区间型多项目组合风险中的项目具有多样性,且随着项目数的增加,项目间的相互影响越来越复杂. 基于此,可尝试利用复杂网络理论对多项目组合风险进行分析与优化,而复杂网络中分为无向无权、无向加权、有向无权与有向加权四种网络,根据多项目组合风险的具体情况,对项目组合网络分析如下:

(1)在组合中,若项目间存在相互影响,则认为项目间存在一条连边;若项目间不存在相互影响,则项目间无边相连. 其连边上的数值,即权值,表示项目间相互影响的大小;

(2)当项目间存在交互效应的影响时,其影响值为一非零数,即权值不为零,从而研究交互效应影响下的多项目组合风险需要用加权网络,故本章中对无权无向及有向无权网络不进行讨论;

(3)当项目间存在相互影响,且其影响值大小相同时,可采用加权无向网络对项目组合进行描述,其影响值的大小表示为项目间相应连边的权重值;

(4)若项目间存在相互影响,且其相互影响是不对称的,则利用加权有向网络对其进行描述. 项目间存在的不对称的相互影响及影响力的大小,使用网络中的有向边及相应边上的权值表示.

1.2 项目组合网络统计特征分析

假设复杂网络 $G(V, E)$, 有 $N = |V|$ 个节点, $M = |E|$ 条边. 复杂网络常用的统计特征有:度(degree),介数(Betweenness Centrality),聚类系数(Clustering Coefficient),平均路径长度(Average Path Length),中心性等. 其在多项目组合网络中的含义如下:

(1)项目节点 v 的度值 d :表示与项目 v 存在交互效应影响的项目个数,即项目 v 对整个组合网络的影响范围;

(2)项目节点 v 的介数 b :表示项目 v 对于网络中项目对之间沿着最短路径传输信息的控制能力,即项目 v 的介数越大,其对信息传输的控制能力越大;

(3)项目节点 v 的聚类系数 C :表示各项目之间关联影响的密集程度,表示项目间相互影响的广度;

(4)网络的平均路径长度 L :表示项目间相互影响的深度,体现网络弹性的大小,对外界信息变动的适应能力;当 L 值较小时,则说明组合网络对

外界信息的变动的适应能力较强,能够及时应对突发情况;

本文运用复杂网络原理对区间型多项目组合风险进行优化,利用网络的度、介数及聚类系数来对项目组合风险进行分析及优化.

2 区间型多项目组合风险优化模型

构建基于交互效应的项目成功概率的影响网络 $D_1=(V,E,W_1)$,其中, W_1 表示两项目间成功概率影响值. 因项目在执行过程中的不确定性,其成功概率的影响大小往往在一个范围内波动,故其数值呈现出区间数的形式,其数值构成的矩阵记为 \mathbf{A} ,如下:

$$\mathbf{A}=(a_{ij})_{N\times N}=[\underline{a}_{ij},\bar{a}_{ij}]_{N\times N}$$

其中, $a_{ii}(i=1,2,\cdots,N)$ 表示项目单独实施时的成功概率,为一确定数,其数值由管理者根据以往同类项目的实施情况进行评估; $a_{ij}(i\neq j)$ 表示交互效应下项目 i 对项目 j 成功概率的影响量.

利用交互效应下项目间成功概率的影响大小对组合网络进行优化,而在项目组合中,项目 v_i 的成功概率 $P(v_i)$ 由项目本身所具有的成功概率 a_{ii} 及其他项目对其产生的影响 $Apt(v_i)$ 构成;即在交互效应影响下,组合中项目成功概率越高,其面临的风险越小. 而在交互效应影响下当项目 v_i 成功概率 $P(v_i)$ 较小,且 v_i 对其他项目成功概率的影响 $Con(v_i)$ 较小或造成负影响时,则将项目 v_i 从组合网络中剔除,从而达到对组合风险的优化. 在有向加权网络 $D_1(V,E,W_1)$ 中,项目 v_i 受到的成功概率的影响量记为:

$$Apt(v_i)=[\underline{s}_i,\bar{s}_i]=\sum_{j=1}^N[\underline{a}_{ij},\bar{a}_{ij}]$$

(j=1,2,⋯,N;i≠j) (1)

同理,可得项目 v_i 对组合中其余项目成功概率的影响量如下:

$$Con(v_i)=[\underline{f}_i,\bar{f}_i]=\sum_{j=1}^N[\underline{a}_{ij},\bar{a}_{ij}]$$

(j=1,2,⋯,N;i≠j) (2)

由此可知,在交互效应影响下,组合网络中项目 v_i 的成功概率为:

$$p(v_i)=a_{ii}+Apt(v_i), i=1,2,\cdots,N \quad (3)$$

从而得到交互效应下各项目成功概率 $\mathbf{P}=(p(v_1),p(v_2),\cdots,p(v_N))$. 因出强度、入强度在复杂网络中大多表现为确定的数值,为方便构造交互效应下项目组合网络,对连边上的成功概率数值进行

处理后,得到矩阵 $\mathbf{B}=(b_{ij})_{N\times N}$,其中 $b_{ij}=50(\bar{a}_{ij}+\underline{a}_{ij})$, $(i\neq j)$. 利用 Gephi 得到各项目的介数 b_i 、聚类系数 C_i 及组合网络的平均路径长度 L . 利用专家评分法或 AHP 确定组合中各项目对其余项目成功概率影响量的最低值 ξ 及项目在组合中的介数最低值 \bar{b} .

当交互效应下项目 v_i 的成功概率 $p(v_i)$ 大于自身成功概率 a_{ii} ,且其对其余项目成功概率影响值和 \bar{f}_i 大于管理者给定的阈值 ξ ,则保留项目 v_i ;但当 $\bar{f}_i<\xi$ 时,若其介数 b_i 大于或等于阈值 \bar{b} ,保留项目 v_i ,否则项目不在组合中.

若交互效应下项目 v_i 的成功概率 $p(v_i)$ 小于 a_{ii} ,且 $\bar{f}_i\leq\xi$,则项目 v_i 不在组合中;否则项目在组合中. 具体优化方法如表 1 所示.

表 1 项目组合优化

$p(v_i), a_{ii}$	$Con(v_i)$	组合情况
	$\bar{f}_i \geq \xi$	✓
$p(v_i) \geq a_{ii}$	$\bar{f}_i \leq \xi$, 且 $b_i \geq \bar{b}$	✓
	$\bar{f}_i \leq \xi$, 且 $b_i < \bar{b}$	×
$p(v_i) < a_{ii}$	$\bar{f}_i > \xi$	✓
	$\bar{f}_i \leq \xi$	×

若项目 v_i 不在组合中,则在组合网络中将项目 v_i 及与 v_i 相连的边删掉,从而得到优化组合网络 D_2 ,从而得到项目间成功概率影响量矩阵 $\tilde{\mathbf{A}}$ 与 $\tilde{\mathbf{B}}$,并利用 Gephi 软件得到网络 D_2 的平均路径长度 L_2 、聚类系数 C_2 及介数 b_2 . 则在交互效应影响下项目组合网络风险 R 的计算方式如下:

$$\min R=1-\prod_{j=1}^N(a_{jj}+\sum_{i=1}^{i\neq j}[\underline{a}_{ij},\bar{a}_{ij}]) \quad (4)$$

3 风险分析

设原始项目组合网络的风险为 R_1 ,优化后的项目组合网络的风险为 R_2 . 分别计算网络原始组合网络 D_1 与优化后的网络 D_2 中各项目节点的聚类系数与介数. 对单个项目在整个组合中的作用,及整个网络的风险进行分析,结果如下:

(1)当网络中项目 v_i 的聚类系数 C_i 与介数 b_i 均较大时,说明项目 v_i 与其他项目的关系较紧密,对网络的影响范围较广,且处在关键通路的位置. 一旦项目 v_i 不能正常运行,其网络的整体风险会增大,从而当这种类型的项目进入组合时,需要管理者重点保护与扶持.

(2)当网络中项目 v_i 的聚类系数 C_i 较大、介数 b_i 较小时,说明项目 v_i 与其他项目的关系较紧密,但没有处在关键通路的位置,因此管理者需保

证项目 v_i 能够正常运行,维持或者降低项目本身所具有的风险,并提供相应保护措施。

(3)当网络中项目 v_i 的聚类系数 C_i 较小、介数 b_i 较大时,说明项目 v_i 与其他项目的关系一般,对组合风险产生的影响力较小,但其处在关键通路的位置上,部分信息必须通过项目 v_i 才能传递到网络中的其他项目.因此管理者必须保证项目 v_i

能够正常运行,以维持网络信息的传播。

(4)当网络中项目 v_i 的聚类系数 C_i 、介数 b_i 均较小时,说明项目 v_i 与其他项目的关系一般,且不在关键通路的位置上,因此管理者可考虑不实施项目 v_i 。

其算法流程图如图 1 所示。

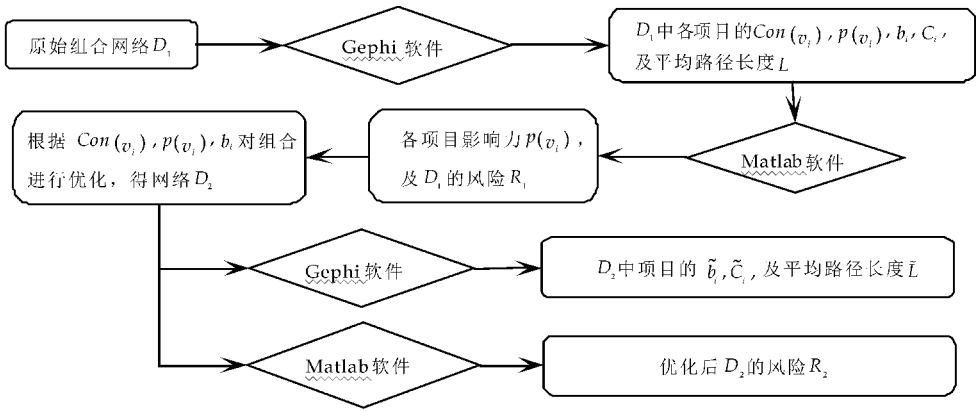


图 1 算法流程图

4 Matlab 实现与算例分析

算法运行环境为:处理器 Intel(R) Core(TM) i3-4030U CPU@1.90 GHz,内存 4 G,硬盘 465 G,操作系统为 Windows 8,编程语言为 Matlab

R2012b.算法测试数据如下:假设有 10 个项目,构建交互效应下项目间成功概率的复杂度网络 D_1 ,各项目间成功概率的变化值记为矩阵 A 。

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & [0.02, 0.06] & [0.20, 0.26] & [0.1, 0.14] & 0 & [0.1, 0.12] & -[0.14, 0.18] & 0 & 0 \\ -[0.13, 0.17] & 0 & [0.08, 0.10] & 0 & 0 & [0.03, 0.1] & -[0.01, 0.04] & [0.02, 0.06] & 0 & -[0.04, 0.09] \\ 0 & [0.02, 0.05] & 0 & 0 & 0 & [0.1, 0.18] & -[0.10, 0.14] & 0 & [0.02, 0.05] & [0.21, 0.27] \\ [0.1, 0.14] & 0 & [0.04, 0.06] & 0 & [0.08, 0.12] & 0 & [0.07, 0.10] & - & -[0.28, 0.35] & 0 \\ [0.08, 0.12] & [0.04, 0.09] & [0.10, 0.15] & 0 & 0 & -[0.2, 0.27] & [0.04, 0.09] & 0 & [0.13, 0.2] & 0 \\ [0.05, 0.08] & [0.1, 0.15] & -[0.25, 0.35] & [0.01, 0.03] & 0 & 0 & [0.03, 0.07] & 0 & 0 & -[0.03, 0.10] \\ [0.02, 0.04] & -[0.16, 0.27] & 0 & [0.02, 0.06] & 0 & [0.06, 0.09] & 0 & [0.03, 0.05] & 0 & -[0.10, 0.14] \\ [0.12, 0.16] & 0 & 0 & -[0.10, 0.15] & [0.10, 0.14] & 0 & -[0.01, 0.05] & 0 & [0.15, 0.23] & [0.09, 0.14] \\ 0 & [0.1, 0.15] & 0 & 0 & -[0.25, 0.33] & 0 & [0.15, 0.2] & [0.08, 0.12] & 0 & [0.02, 0.1] \\ -[0.02, 0.07] & 0 & [0.09, 0.13] & 0 & 0 & [0.01, 0.04] & 0 & 0 & [0.1, 0.14] & 0 \end{pmatrix}$$

从而可得矩阵 B 为:

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 4 & 23 & 12 & 0 & 11 & -16 & 0 & 0 \\ -15 & 0 & 9 & 0 & 0 & 6.5 & -2.5 & 4 & 0 & -6.5 \\ 0 & 3.5 & 0 & 0 & 0 & 14 & -12 & 0 & 3.5 & 24 \\ 12 & 0 & 5 & 0 & 10 & 0 & 8.5 & 0 & -31.5 & 0 \\ 10 & 6.5 & 12.5 & 0 & 0 & -23.5 & 6.5 & 0 & 16.5 & 0 \\ 6.5 & 12.5 & -30 & 2 & 0 & 0 & 5 & 0 & 0 & -6.5 \\ 3 & -21.5 & 0 & 3.5 & 0 & 7.5 & 0 & 4 & 0 & -12 \\ 14 & 0 & 0 & -12.5 & 12 & 0 & -3 & 0 & 19 & 11.5 \\ 0 & 12.5 & 0 & 0 & -29 & 0 & 17.5 & 10 & 0 & 6 \\ -4.5 & 0 & 11 & 0 & 0 & 2.5 & 0 & 0 & 12 & 0 \end{pmatrix}$$

则项目间交互效应网络如图 2 所示。

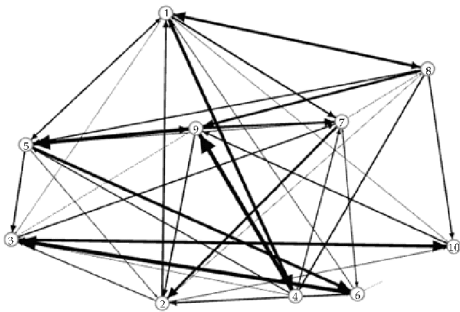


图 2 交互效应下项目间成功概率影响网络

在图 2 中,项目间的连边越粗,则说明在交互效应影响下,相应项目间的影响越大;反之,则说明其影响越小.在网络 D_1 中,若所有项目均实施,则将所需信息输入 Matlab 程序可得在交互效应下,各项目的成功概率 P 、组合风险值 R_1 ,并利用 Gephi 得到网络的平均路径长度 L_1 、聚类系数 C_1 和介数 b_1 分别为:

$$\tilde{A} = \begin{pmatrix} 0 & [0.02,0.06] & [0.20,0.26] & [0.1,0.14] & -[0.14,0.18] & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & [0.02,0.05] & [0.21,0.27] \\ [0.1,0.14] & [0.04,0.06] & 0 & [0.08,0.12] & 0 & -[0.28,0.35] & 0 \\ [0.08,0.12] & [0.10,0.15] & 0 & 0 & 0 & [0.13,0.2] & 0 \\ [0.12,0.16] & 0 & -[0.10,0.15] & [0.10,0.14] & 0 & [0.15,0.23] & [0.09,0.14] \\ 0 & 0 & 0 & -[0.25,0.33] & [0.08,0.12] & 0 & [0.02,0.1] \\ -[0.02,0.07] & [0.09,0.13] & 0 & 0 & 0 & [0.1,0.14] & 0 \end{pmatrix}$$

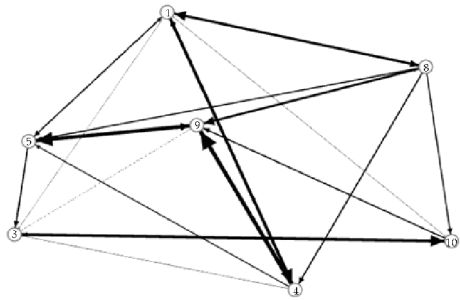


图 3 优化后的交互效应下项目间成功概率影响网络

其构成的网络如图 3 所示.将优化后得到的网络 D_2 的数据代入 Matlab 与 Gephi 中,其中由专家评分法得到 $\xi=0.05$; $\tilde{b}=5$,得到其组合风险值 R_2 、网络平均路径长度 L_2 、聚类系数 C_2 及介数 b_2 如下所示:

$$R_2=[0.304\ 1,0.593\ 4];\ L_2=1.452;$$
$$b_2=(4.750,1.750,0.500,1.333,2.583,5.500,2.583);$$
$$C_2=(0.40,0.55,0.60,0.55,0.55,0.40,0.50).$$

对组合网络 D_2 进行风险分析可知如下结论:

(1)项目 3、4、5 的介数最小,但聚类系数最大,

$$P=([0.92,1.00],[0.90,0.97],[0.73,0.80],[0.93,0.99],$$
$$[0.78,0.82],[0.85,0.99],[0.92,1.00],[0.59,0.65],[0.77,$$
$$0.92],[0.95,0.98])$$
$$R_1=[0.634\ 5,0.852\ 0];\ L_1=1.444;$$
$$C_1=(0.500,0.554,0.536,0.571,0.571,0.548,0.554,0.524,$$
$$0.452,0.533);$$
$$b_1=(5.750,3.533,5.083,2.833,3.783,3.083,4.533,3.950,$$
$$5.333,2.117);$$
$$Con(v)=([0.28,0.4],[-[0.04,0.05],[0.25,0.41],[0.01,$$
$$0.07],[0.19,0.38],[-[0.09,0.12],[-[0.13,0.18]),$$
$$[0.35,0.47],[0.10,0.24],[0.18,0.24])$$

由分析可知,在该组合网络中项目 1、3 的介数较大,且其聚类系数较高,在组合过程中需要管理者重点扶持与保护;而项目 9 的介数较大、聚类系数相对较低,则在管理过程中,需保证该项目的正常运行,从而更好的控制组合风险.依据表 1 的优化准则对组合网络 D_1 进行优化,去掉项目 2、6、7,从而得到新的组合网络.设经过优化后的的项目组合网络 $D_2=(V,E,W_2)$.网络 D_2 对应的项目间成功概率影响量矩阵 \tilde{A} 如下所示.

说明项目 4 对组合风险的影响较大,但不处在关键通路的位置,故需要管理者采取相应的措施进行保护与扶持;

(2)项目 1 和项目 9 的介数较大,但其聚类系数较低,处在关键通路的位置,故在执行过程中管理者需保证项目的正常运行;

(3)项目 8、10 的聚类系数和介数均较大,说明这些项目的组合风险的影响较大,且处在关键通路的位置,其实施情况对组合风险将产生较大影响,为控制组合风险,需要管理者重点保护与扶持;

(4)网络 D_2 对外界信息变动的适应能力较优化前的组合网络 D_1 无明显变化.

由以上分析可知,项目组合经过优化后,其优化后的风险较之前有较大降低;通过对项目节点的分析,得到对组合风险产生重要影响的项目,为管理者进行风险控制提供了有效的方法.

5 结论

运用复杂网络理论研究了交互效应下区间型多项目组合风险优化问题,能够较直观的看到各项

目间的相互影响及大小,利用复杂网络的统计特征分析各项目在组合网络中的重要性,并对组合网络进行优化,建立区间型多项目组合风险优化模型;利用计算机进行数值模拟,对比优化前后组合网络的风险值及对外界信息变动的适应能力,验证方法的有效性,提高运算效率,为管理者进行项目组合风险优化提供了一定的理论依据和方法.

参考文献

[1] Norman Baker,James Freeland. Recent advances in R&D benefit measurement and project selection methods[J]. Management Science,1975,21(10):1 164-1 175.
[2] Robert L. Schmidt. A model for R&D project selection with combined benefit,outcome and resource interactions [J]. IEEE Transaction Engineering Management, 1993, 40(4):403-410.
[3] 管杜鹏,郭 鹏. 交互效应及其影响度量下的项目组合关系分类[J]. 软科学,2014,28(10):125-129.
[4] 郭 鹏,潘女兆,赵 静. 基于项目交互效应的高新技术项目组合风险研究[J]. 科学学与科学技术管理,2009,30(6):5-9.
[5] 赵 静,郭 鹏,贾颖颖. 项目组合一致性风险测度及其选择决策研究[J]. 预测,2014,33(5):59-64.
[6] 杨 瑞,王安民,张连营. 改进的多项目交互组合选择优化

模型[J]. 工程管理学报,2013,27(6):71-75.
[7] 杨 颖,杨善林,马 英,等. 改进的基于多依赖性的 R&D 项目组合选择模型[J]. 系统工程学报,2011,26(6):834-841.
[8] Amir Hossein Ghapanchi, Madjid Tavana, Mohammad Hossein Khakbaz, et al. A methodology for selecting portfolios of projects with interactions and under uncertainty[J]. International Journal of Project Management, 2012(30):791-803.
[9] 朱 涛,张水平,郭戎潇,等. 改进的加权复杂网络节点重要度评估的收缩方法[J]. 系统工程与电子技术, 2009,31(8):1 902-1 905.
[10] 陈 静,孙林夫. 复杂网络中节点重要度评估[J]. 西南交通大学学报, 2009,44(3):426-429.
[11] 周 漩,张凤鸣,李克武,等. 利用重要度评价矩阵确定复杂网络关键节点[J]. 物理学报,2012,61(5):1-7.
[12] 刘 欣,李 鹏,刘 璟,等. 社交网络节点中心性测度 [J]. 计算机工程与应用,2014,50(5):116-120.
[13] 管杜鹏,郭 鹏. 复杂系统视角下的项目组合风险构成及分析[J]. 管理现代化,2015,35(3):90-92.
[14] 管杜鹏,郭 鹏. 基于脆性联系熵的项目组合脆性风险分析[J]. 管理学报,2015,12(10):1 553-1 561.
[15] 管杜鹏,郭 鹏. 基于贝叶斯网络的项目组合风险度量 [J]. 工业工程,2015,18(4):31-35.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 181 页)

[5] Qiaofen Zhang, Jian Gao. Research progress of lighting technology in machine vision[J]. China Illuminating Engineering Journal,2011,22(2):31-37.
[6] 浦昭邦,屈玉福,王亚福. 视觉检测系统中照明光源的研究 [J]. 仪器仪表学报,2003,24(4):438-439.
[7] Lee J H, Kim Y S, Kim S R, et al. Real-time application of critical dimension measurement of TFT-LCD pattern using a newly proposed 2D image-processing algorithm[J]. Optics & Lasers in Engineering,2008,46(7):558-569.
[8] 王世庆,金亚秋. SAR 图像船行尾迹检测的 Radon 变换和形态学图像处理技术[J]. 遥感学报,2001,5(4):289-295.
[9] 桑 农,鲁 鹏,张天序. 一种基于知识的雷达图像机场目标提取方法[J]. 红外与激光工程,2003,32(6):594-597.
[10] Yunping Chen, Yang Li, Huixiong Zhang, et al. Automatic power line extraction from high resolution remote sensing imagery based on an improved Radon transform

[J]. Pattern Recognition,2015,49:174-186.
[11] 张 敏,金龙旭,李国宁,等. 基于直线特征的摄像机镜头畸变标定方法[J]. 光学学报,2015,35(6):1-8.
[12] 余 俊,林家明,杨建宇,等. 基于新型靶的 CCD 摄像系统畸变测量与校正[J]. 光学学报,2007,27(8):1 440-1 442.
[13] 韩九强. 机器视觉技术及应用[M]. 北京:高等教育出版社,2009.
[14] Tsai R Y. A versatile camera calibration technique for high-accuracy 3D machine vision metrology using off-the-shelf TV cameras and lenses[J]. IEEE Journal of Robotics & Automation,1987,3(4):323-345.
[15] 杨彦景. 摄像机标定与畸变图像矫正算法的设计与实现 [D]. 沈阳:东北大学,2008.

【责任编辑:晏如松】