



- 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

陕西科技大学学报

陕西科技大学学报

JOURNAL OF SHANXI UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY

SHANXI KEJI DAXUE XUEBAO

3 第35卷 第3期
VOL. 35 NO. 3
2017

第三十五卷 第三期 (总第172期)

二〇一七年六月

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

陕西科技大学学报

Journal of Shaanxi University of Science & Technology

Shaanxi Keji Daxue Xuebao
(双月刊 1982年创刊) 第35卷 第3期 2017年6月25日出版

(Bimonthly Started in 1982)
Vol. 35 No. 3 Jun. 2017

主管单位: 陕西省教育厅	Competent Authorities	The Education Department of Shaanxi Province
主办单位: 陕西科技大学	Sponsor	Shaanxi University of Science & Technology
主 编: 李志健	Chief Editor	Li Zhi-jian
副 主 编: 杨 军	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: 中国国际图书贸易集团有限公司 北京市海淀区车公庄西路35号 (邮政编码100048)	Distributed Abroad By	China International Book Trading Corporation 35, Chegongzhuang Xilu, P.O. Box 399, Beijing 100048, China
通信地址: 陕西省西安市未央大学园区	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 2096-398X
CN 61-1080/TS



陕西科技大学主办



目 次

· 轻工技术与工程 ·

阳离子木聚糖-METAC 共聚物的制备及其表征 王守娟, 孔凡功, 刘 苇, 等(1)

不同形态废弃玻璃钢加填对针叶木/PET 纸张的影响 张素凤, 刘 媛, 修慧娟(8)

不同干燥方式对微晶纤维素性能的影响 张美云, 王 静, 李金宝(14)

芳纶纤维/NFC 复合纸基材料的界面及强度性能研究
..... 郝 杨, 陆赵情, 赵永生, 等(18)

纸尿裤边角料绒毛浆纤维回用研究 孟卿君, 刘丽娜, 张素凤, 等(25)

端氨基树枝状聚合物对 Cr(VI) 的吸附性能研究 强涛涛, 赵 静, 任龙芳, 等(30)

丙烯酸酯树脂-羧甲基壳聚糖复合涂膜的热分解机理 ... 强西怀, 李 玉, 崔 璐, 等(36)

阳离子酪素乳液的合成及其性能研究 张元霞, 马建中, 徐群娜(42)

铝厂赤泥脱碱技术研究 丁绍兰, 张敏娜, 王 明, 等(47)

· 材料科学与工程 ·

气氛对钼酸铵分解的影响及产物的电学性能 许占位, 王 天, 刘鑫悦, 等(53)

多级结构 NiO 纳米材料的合成及电学性能 李翠艳, 王重阳, 欧阳海波, 等(59)

KCl 改性二氧化硅光子晶体自组装及其性能 伍媛婷, 张琴帆, 仝小飞, 等(63)

阳极氧化对玻璃纤维复合铝箔材料撕裂强度的影响 马明明, 楚 楚, 阎 何(68)

掺杂钼尾矿发泡水泥制备工艺优化 李凯斌, 周春生, 刘彦峰, 等(75)

· 化学与化学工程 ·

3-氨基苯磺酸改性聚苯胺/醇酸树脂的制备及性能 李小瑞, 邹明明, 费贵强, 等(79)

高铝玻璃减薄优化工艺研究 李运涛, 牛俊丽, 许淑墙, 等(86)

松香基水煤浆分散剂的合成、应用及其吸附性能 李俊国, 刘晓桓, 朱军峰, 等(90)

磷化钢微球的制备、表征及其性能	刘淑玲, 韩晓莉, 仝建波, 等(95)
基于 3-(3-羧基-苯氧基)邻苯二甲酸与 Cd(II)的配位聚合物的合成、结构及性质	张亚男, 张 鹏, 殷海菊, 等(101)
含酰胺基阳离子双子表面活性剂的合成及性能	王 晨, 谢 宁, 秋列维, 等(106)
致密油藏细分注水的模糊数学判别法	徐 杨, 张 涛, 梁 聪, 等(111)
阴离子型葫芦巴胶压裂液体系研究	张 雄, 秋列维, 孙同成, 等(116)

• 生命科学与工程 •

超滤对普通焦糖性质的影响	李 祥, 马倩鹤, 豆静茹(121)
马铃薯渣发酵产活性蛋白饲料培养基优化	罗仓学, 宋雅芸, 邵明亮(127)
微囊细胞 Nisin 发酵条件的研究	贺小贤, 魏洁茹, 宇文亚焕, 等(132)
苹果渣乳酸菌发酵工艺条件优化	杨 辉, 闫晓哲, 杜娇娇(138)
可得然胶酸法降解寡糖的 HPLC/ESI-MS 分析	孙玉姣, 戚歆宇, 张 涵, 等(143)
地肤子乙醇提取物对自由基清除能力的对比研究	王 静, 侯 令, 张 华, 等(148)

• 机械、电气工程与信息技术 •

CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层抗高温氧化及切削性能研究	张 靖, 赵雪妮, 王旭东, 等(153)
单抽汽轮机热电耦合的模糊解耦控制	李 艳, 拓福婷, 刘丽芳(159)
基于恒压频比交直交无级变频调速方法研究	孟彦京, 张 焕, 马汇海, 等(166)
基于距离虚拟补偿的 DV-Hop 定位算法	党宏社, 刘 勇, 苕 瑶, 等(171)
无线通信系统中无线携能通信技术的性能研究	郭 晶, 卢 锦(176)

• 物理与数学科学 •

一类位置不变重尾指数估计	李彤彤(180)
Camassa-Holm 方程的一种三层守恒有限差分格式	常 红, 丁丹平(186)



CONTENTS

Preparation and characterization of cationic xylan-METAC copolymer	WANG Shou-juan, KONG Fan-gong, LIU Wei, et al(1)
Effects of different forms WGFRP on Kraft pulp/PET paper	ZHANG Su-feng, LIU Yuan, XIU Hui-juan(8)
Effect of different drying methods on the properties of microcrystalline cellulose	ZHANG Mei-yun, WANG Jing, LI Jin-bao(14)
Study on interfacial bonding and strength properties of aramid Fiber/NFC paper based compsite	HAO Yang, LU Zhao-qing, ZHAO Yong-sheng, et al(18)
Study on recycling of diaper offcut fluff pulp fiber	MENG Qing-jun, LIU Li-na, ZHANG Su-feng, et al(25)
Study on adsorption properties of amine-terminated dendritic polymer for hexavalent chromium	QIANG Tao-tao, ZHAO Jing, REN Long-fang, et al(30)
The thermal decomposition mechanism of acrylic resin-carboxymethyl chitosan composite coating	QIANG Xi-huai, LI Yu, CUI Lu, et al(36)
Study on synthesis and properties of cationic casein emulsion	ZHANG Yuan-xia, MA Jian-zhong, XU Qun-na(42)
Study on dealcalization of red mud in aluminum industry	DING Shao-lan, ZHANG Min-na, WANG Ming, et al(47)
Effect of different atmosphere on decomposition products of ammonium molybdate	XU Zhan-wei, WANG Tian, LIU Xin-yue, et al(53)
Synthesis and properties of hierarchical NiO nano materials	LI Cui-yan, WANG Chong-yang, OU YANG Hai-bo, et al(59)
Self-assembling and characterization of KCl modified SiO ₂ colloidal crystals	WU Yuan-ting, ZHANG Qin-fang, TONG Xiao-fei, et al(63)
Effects of anodic oxidation on tear strength for glass fiber composite aluminum foil	MA Ming-ming, CHU Chu, YAN He(68)
Preparation and technological optimization of the foamed cement with molybdenum tailings	LI Kai-bin, ZHOU Chun-sheng, LIU Yan-feng, et al(75)
Synthesis and performance of 3-aminobenzenesulfonyl acid copolymerized oolyaniline with alkyd resin	LI Xiao-rui, ZOU Ming-ming, FEI Gui-qiang, et al(79)
Study on the optimization of high alumina glass thinning	LI Yun-tao, NIU Jun-li, XU Shu-qiang, et al(86)

Synthesis,application and adsorption property of a dispersing agent based on rosin for coal water mixture	<i>LI Jun-guo, LIU Xiao-huan, ZHU Jun-feng, et al</i>	(90)
Synthesis,characterization and optical properties of InP microscopes	<i>LIU Shu-ling, HAN Xiao-li, TONG Jian-bo, et al</i>	(95)
Synthesis,crystal structures and properties of Cd-coordination polymers based on 3-(3-carboxy-phenoxy) phthalic acid	<i>ZHANG Ya-nan, ZHANG Peng, YIN Hai-ju, et al</i>	(101)
Synthesis and properties of containing amide cationic gemini surfactant	<i>WANG Chen, XIE Ning, QIU Lie-wei, et al</i>	(106)
Layered injection wells distinguished by fuzzy mathematics method in tight reservoirs	<i>XU Yang, ZHANG Tao, LIANG Cong, et al</i>	(111)
Study on anionic fenugreek gum fracturing fluid system	<i>ZHANG Xiong, QIU Lie-wei, SUN Tong-cheng, et al</i>	(116)
Effect of ultrafiltration on the properties of the plain caramel	<i>LI Xiang, MA Qian-he, DOU Jing-ru</i>	(121)
Optimization of culture medium for producing active protein feed from potato residue by solid-state fermentation	<i>LUO Cang-xue, SONG Ya-yun, SHAO Ming-liang</i>	(127)
Study on the fermentation conditions of <i>streptococcus</i> microcapsule cell for the production of Nisin ..	<i>HE Xiao-xian, WEI Jie-ru, YU WEN Ya-huan, et al</i>	(132)
Optimization of apple residue <i>lactobacillus</i> fermentation	<i>YANG Hui, YAN Xiao-zhe, DU Jiao-jiao</i>	(138)
Analysis on the oligosaccharide products of curdlan from acidic hydrolysis by using HPLC and ESI-MS	<i>SUN Yu-jiao, QI Xin-yu, ZHANG Han, et al</i>	(143)
Study on comparison of free radical scavenging activities in the ethanol <i>Kochia scoparia</i> extract	<i>WANG Jing, HOU Ling, ZHANG Hua, et al</i>	(148)
Study on high temperature oxidation resistance and cutting performance of CrTiAlSiCN composite gradient coating	<i>ZHANG Jing, ZHAO Xue-ni, WANG Xu-dong, et al</i>	(153)
Fuzzy decoupling control of thermo-electric coupling single extraction turbine	<i>LI Yan, TUO Fu-ting, LIU Li-fang</i>	(159)
Research on the method of constant voltage frequency ratio and AC-DC-AC stepless variable frequency speed regulation	<i>MENG Yan-jing, ZHANG Huan, MA Hui-hai, et al</i>	(166)
DV-Hop localization algorithm based on distance virtual compensation	<i>DANG Hong-she, LIU Yong, CHANG Yao, et al</i>	(171)
Performance analysis of SWIPT technology in wireless communication system	<i>GUO Jing, LU Jin</i>	(176)
A class of heavy tailed index estimator of location invariant	<i>LI Tong-tong</i>	(180)
A three-level conservative finite difference scheme for Camassa-Holm equation	<i>CHANG Hong, DING Dan-ping</i>	(186)



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0001-07

阳离子木聚糖-METAC 共聚物的制备及其表征

 王守娟^{1,2}, 孔凡功², 刘 苇¹, 侯庆喜^{1*}

(1. 天津科技大学 造纸学院 天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457; 2. 齐鲁工业大学 造纸与植物资源工程学院 制浆造纸科学与技术教育部重点实验室, 济南 250353)

摘要:木聚糖是半纤维主要的聚糖之一,通过改性可以转变为高附加值的产品.进行了木聚糖和阳离子功能性单体[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(METAC)在水相中共聚合成木聚糖-METAC 共聚物的研究.对共聚反应中的各个因素,包括 METAC/木聚糖的摩尔比、反应温度、反应时间、pH 以及木聚糖浓度,对最终产物的接枝率和电荷密度的影响进行了探讨.利用傅里叶红外光谱(FTIR)、电荷密度测定仪、元素分析仪、凝胶渗透色谱(GPC)、粘度仪以及水力学粒径分析仪对木聚糖-METAC 的结构及特性进行了分析.结果表明,在水相溶液中,采用过硫酸钾为引发剂,可以成功制备出具有阳离子电荷的木聚糖-METAC 共聚物.最优合成工艺条件为:3:1 METAC/木糖摩尔比,2.5 h 反应时间,75 °C, pH 7.0 和 25 g/L 木聚糖浓度.制得的木聚糖-METAC 的电荷密度和接枝率分别可以达到 2.62 meq/g 和 113%.共聚反应后其分子量由木聚糖的 21 640 g/mol 增加为 112 350 g/mol.木聚糖-METAC 共聚物的水溶液符合假塑性流体特征.

关键词:共聚反应; 木聚糖; METAC; 共聚物

中图分类号:TS721

文献标志码:A

Preparation and characterization of cationic xylan-METAC copolymer

 WANG Shou-juan^{1,2}, KONG Fan-gong², LIU Wei¹, HOU Qing-xi^{1*}

(1. College of Papermaking Science and Technology, Tianjin Key Laboratory of Pulp & Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China; 2. College of Papermaking and Plant Resource Engineering, Key Laboratory of Pulp and Paper Science and Technology of Ministry of Education, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China)

Abstract: Xylan is a part of hemicelluloses of woody materials and can be converted to value-added products. In this paper, Birch xylan was selected as a model and rendered cationic via copolymerization with [2-(Methacryloyloxy) ethyl] trimethylammonium chloride (METAC). The influences of reaction conditions, including molar ratio of METAC/xylose, temperature, pH, reaction time as well as xylan concentration, on the copolymerization were investigated in details. The optimum conditions were 3:1 molar ratio of METAC/xylose, 2.5 h reaction time, 75 °C reaction temperature, pH 7 and 25 g/L xylan concentration. The

* 收稿日期:2017-03-27

基金项目:国家自然科学基金项目(31570566,31500489,31170547); 山东省自然科学基金项目(ZR2011CM011, ZR2013CQ020)

作者简介:王守娟(1978—),女,山东诸城人,副教授,在读博士研究生,研究方向:植物资源化学工程与生物质基纤维功能材料

通讯作者:侯庆喜(1961—),男,山西大同人,教授,博士,研究方向:清洁制浆机理与技术, qingxihou@tust.edu.cn

copolymer was characterized by charge density analyzer, viscometer, gel permeation chromatography (GPC), hydrodynamic diameter analyzer, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and elemental analyzer. The results showed that the charge density and grafting ratio of xylan-METAC copolymer prepared at optimum conditions could reach to 2.62 meq/g and 113 % respectively. The molecular weight was increased from original 21 640 g/mol to 112 350 g/mol. The solution of xylan-METAC copolymer had pseudoplastic behavior.

Key words: copolymerization; xylan; METAC; copolymer

0 引言

木聚糖是阔叶木半纤维素的主要聚糖之一,其在针叶木中的含量也较高.它是由木糖结构单元通过(1-4)- β 苷键连接在一起的高分子聚糖,其主链结构中主要为木糖,其次还含有木糖基、乙酰基、呋喃式阿拉伯糖基、吡喃式葡萄糖醛酸基等支链结构^[1].改性木聚糖的应用比较广泛,例如可以用作制备水凝胶^[2],纳米纤维素-木聚糖薄膜^[3],聚吡咯/纳米纤维纤维素薄膜和涂料^[4],废水处理剂^[5]以及食品、医药^[6],造纸工业添加剂等^[7,8].

近几年,该类天然高分子聚合物及其应用得到了广泛关注^[5].对于阳离子聚糖的合成,已有一些报道.如阳离子壳聚糖-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]氯化铵^[9]、阳离子改性淀粉^[10]、聚丙烯酰胺接枝罗望子多糖^[11]、阳离子普鲁兰多糖^[12]、阳离子瓜尔胶^[13]、阳离子聚丙烯酰胺接枝淀粉^[14]和阳离子葡聚糖右旋糖苷^[15]等.

Dax 等^[16]合成的阳离子半纤维素水凝胶成功用于采矿废水中砷和铬的去除.孔等^[17]在碱性条件下合成了阳离子木糖-CHMAC 聚合物.阳离子燕麦 β -D 葡聚糖和巨尾桉 4-O-甲基葡萄糖醛酸化的产品用作造纸湿部添加剂也已有报道^[18,19].但是,阳离子木聚糖-METAC 共聚物的合成还未见报道.

本文以桦木木聚糖为原料,以[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(METAC)为阳离子单体,采用自由基聚合反应,使木聚糖和[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(METAC)发生共聚,以期制备阳离子木聚糖-METAC 聚合物,并探讨各反应条件对最终共聚物特性的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

桦木木聚糖(≥ 90),聚([1 \rightarrow 4]- β -D-木糖),[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵溶液(METAC)(80%的水溶液)以及过硫酸钾

($K_2S_2O_8$, $\geq 99.0\%$)均购于 Sigma-Aldrich 公司.聚乙烯硫酸钾(PVSK),分子量 100 000~200 000 g/mol (97.7% 酯化)由 Wako Pure 日本化学品公司提供.乙醇(95%)从 Fisher Scientific 公司购买.

1.2 实验方法

1.2.1 木聚糖-METAC 聚合物的制备

在 250 mL 三口烧瓶中,加入 1 g 木聚糖,溶解到一定量的水中,木聚糖浓度 10~33 g/L.把烧瓶置于一定温度的水浴锅内,采用氮气排氧 30 min.然后,加入一定量的单体 METAC,采用 1 mol/L NaOH 或 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液调节反应溶液的 pH 值至 2~11(依据实验需要进行调节).然后,加入 0.03 g 过硫酸钾作为引发剂反应一定时间(0.5~3 h).反应完成后,冷却,然后用 80% 乙醇沉淀阳离子木聚糖-METAC 聚合物^[17].未反应的 METAC 以及聚合的共聚物聚合 METAC 均溶于 80% 乙醇溶液中而被去除.沉淀出来的共聚物用 95% 的乙醇洗 3 次,悬浮液用 Sorvall ST 16 离心机(Thermo Fisher)以 3 500 r/min 离心分离 10 min.沉淀物在 105 $^{\circ}C$ 的烘箱内干燥.均聚物(PMETAC)在相同的实验条件下通过将 1 g 木聚糖用 1 g 去离子水代替制备而得,温度 75 $^{\circ}C$,反应 2.5 h, pH 7.0.实验过程中,检测了单体和均聚物在乙醇中的溶解性能,目的是确定乙醇沉淀聚合物的可行性.

1.2.2 电荷密度分析(PCD 分析)

称约 0.05 g 聚合物溶解到 50 g 水中,溶液置于 30 $^{\circ}C$ 的摇床(Innova 3100, Brunswick Scientific, Edison, NJ, USA)中以 150 r/min 摇晃 2 h.然后用粒子电荷滴定仪(Mütek PCD 04 电荷滴定仪)进行滴定,0.005 mol/L 的 PVSK 作为滴定液滴定聚合物的阳离子电荷密度.

1.2.3 元素分析

聚木糖分子结构中没有氮元素,聚合物中的氮元素来自单体 METAC,因此氮元素的含量决定了 METAC 接到木聚糖上的含量,即接枝率.通过元素分析可以确定氮元素的含量,从而可以计算出聚

合物的接枝率. 元素分析利用 CHNS Elemental vario EL 元素分析仪进行测定. 根据 Fang 等^[20]研究木素-聚丙烯酰胺接枝率计算公式, 确定木聚糖-METAC 的接枝率可以通过公式 1 计算得到.

$$\text{接枝率} = \frac{N/14 \times M_w(\text{METAC})}{100 - N/14 \times M_w(\text{METAC})} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: N 是样品中的氮含量(%), M_w (METAC)是 METAC 的分子量(207.7 g/mol).

1.2.4 粘度测定

不同浓度木聚糖溶液和木聚糖-METAC 溶液的粘度测定在 25 °C 下进行, 使用 Brookfield DV-II + Pro 粘度计进行测定. 实验中, 不同浓度的聚合物均采用 NO. S61 的转子进行测定, 转子的旋转速度从 1 r/min 到 100 r/min 进行调节, 以便测定样品的粘度.

1.2.5 分子量测定

用凝胶渗透色谱(GPC)进行木聚糖和木聚糖-METAC 聚合物的分子量分析, 采用马尔文 GPC-max VE2001 Module Viscotek TDA305 凝胶渗透色谱仪, 配有多检测器(紫外、RI、粘度计、直角激光探测器).

对于木聚糖分子量的测定, 采用 PolyAnalytic PAA206 和 PAA203 色谱柱, 用 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液作为溶剂和洗脱液, 流速为 0.7 mL/min, 柱温为 35 °C, 采用聚氧化乙烯作为标准物. 约 5 mg 木聚糖先溶于 10 mL 0.1 mol/L NaNO₃ 溶液中进行搅拌, 转速 600 r/min, 溶解时间 48 h, 温度 35 °C, 然后将溶液用直径 13 mm 的尼龙过滤器(孔径 0.2 μm)进行过滤, 滤液用于分子量分析.

对于木聚糖-METAC 聚合物分子量的测定, 采用 PolyAnalytic PAC000101 和 PAC000103 色谱柱, 柱温维持在 30 °C, 采用 5% 的乙酸溶液作为洗提液或者流动相, 聚苯乙烯作为校准样. 取约 50 mg 的试样溶于 5% 的乙酸溶液中, 并在室温下搅拌 24 h, 搅拌速率为 200 r/min. 样品用直径 13 mm 的过滤器(孔径 0.2 μm)进行过滤, 然后用于分析, 洗提液的流速设为 0.7 mL/min.

1.2.6 水力学粒径检测

使用水力学粒径测定光散射仪(DLSA, BI-200SM Brookhaven 仪器美国公司), 测定木聚糖和木聚糖-METAC 的粒径, 散射角 90°.

制备 0.5 g/L 的木聚糖和木聚糖-METAC 试样, 在 pH 7 的条件下搅拌 30 min, 并在室温下静置 24 h. 然后将试样用过滤器(孔径为 0.22 μm)进行过滤. DLSA 光源功率设为 35 mW, 采用波长 637 nm 的固态激光发射器.

1.2.7 傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)

木聚糖、木聚糖-METAC 和均聚物 PMETAC 的红外光谱分析使用 Bruker Tensor 37 傅里叶变换红外分光光度计进行测定, 分辨率 4 cm⁻¹, 在 600~4 000 cm⁻¹扫描范围内进行测定样品.

2 结果与讨论

2.1 反应机理

METAC 和木聚糖(xylan)反应的机理如图 1 所示. 该反应以过硫酸钾为引发剂, 在引发剂的作用下, 木聚糖中的木糖单元中的羟基被引发, 在 C2 或者 C3 位的羟基上产生木糖-羟基自由基. METAC 的烯基比较活跃, 在引发剂作用下也可产生 METAC 自由基, 成为木糖自由基的接受体, 随着链增长生成木聚糖-METAC, 如图 1 所示. 同时, 此反应中也会伴随着副反应的发生, 即 METAC 自由基的自身聚合(链增长), 从而生成均聚物 PMETAC. 反应过程中的共聚反应和均聚反应都受反应条件的影响, 因此我们对反应条件进行了优化.

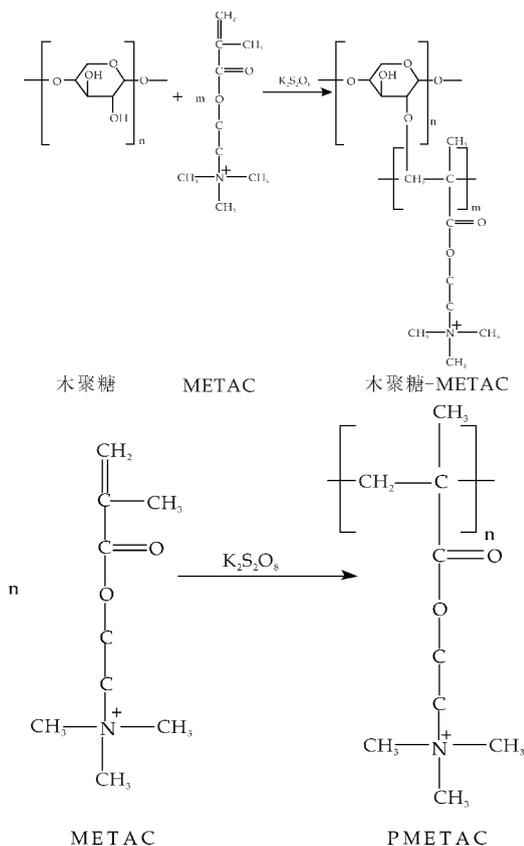


图 1 木聚糖与 METAC 反应机理

2.2 反应条件的优化

前期试验证明, 单体 METAC 和均聚物 PMETAC 在 80% 乙醇中是可溶解的, 而合成的聚

合物木聚糖-METAC 却不溶. 因此, 将聚合物在乙醇溶液中进行沉淀出来是较好的分离提纯木糖-METAC 聚合物的方法. 本实验中木聚糖和 METAC 由引发剂引发产生自由基, 通过自由基反应进行共聚制得. 通常, 接枝共聚反应中自由基的产生可以通过紫外光 (UV)^[21]、微波 (microwave)^[22] 和引发剂如硝酸铈铵、过硫酸钾和氧化还原引发剂^[23,24]. 因为过硫酸钾是一种便宜且有效的引发剂, 其他文章中也有报道使用. 因此, 本实验直接采用了过硫酸钾, 根据文献选定了它的用量为木聚糖的 3.0 %^[12].

2.2.1 METAC/木聚糖摩尔比的影响

单体的用量在聚合反应中是一个重要的参数, 单体用量过低, 合成反应不充分, 反之, 用量过高, 对反应有一定影响易造成合成成本增加. 因此, 首先优化了单体的用量. 此实验中单体 METAC 用量对接枝率和电荷密度的影响如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 随着 METAC 用量的增加, 接枝率和电荷密度增加. 可以认为, 在引发剂作用下, 随着单体浓度的增加, 产生了更多的 METAC 自由基, 与木聚糖大分子自由基结合的机会更多, 生成的木聚糖-METAC 相对增加, 从而使得聚合物产率增加^[9]. 此实验选择单体 METAC 与木糖比的摩尔比为 3 : 1.

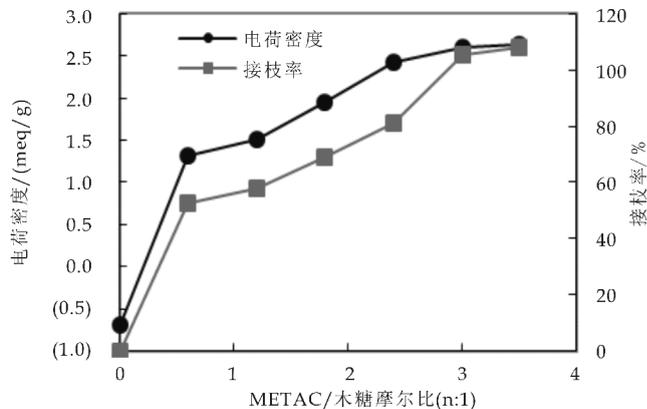


图 2 METAC/木糖摩尔比的影响
(反应条件: 2 h, 70 °C, pH 4, 25 g/L 木聚糖浓度)

2.2.2 温度的影响

图 3 为反应温度对木聚糖-METAC 聚合物的电荷密度和接枝率的影响. 从图 3 可以明显看出, 从 50 °C 到 75 °C, 随着温度的升高, 共聚物的接枝率和电荷密度增加明显. 可以解释为, 随着温度升高, 单体分子运动活跃程度增加, 其与引发剂的碰撞机会加大, 从而可以引发更多的自由基产生^[12]. 但是, 温度从 75 °C 升到 80 °C 时, 由于副反应均聚

物的大量生成, 木聚糖-METAC 的终止反应导致了反应产物的减少, 因此电荷密度和接枝率都下降^[12].

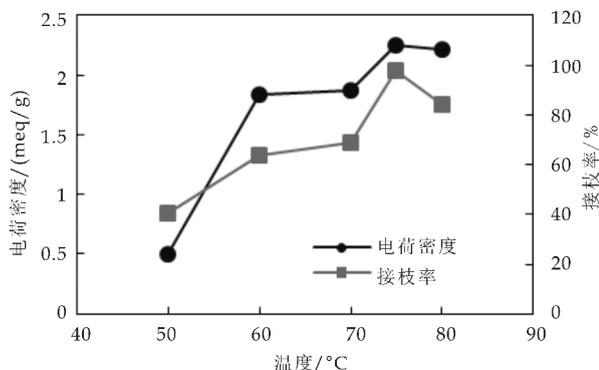


图 3 温度的影响(反应条件: 3 : 1 的 METAC/木糖摩尔比, 2 h, pH 4, 25 g/L 木聚糖浓度)

2.2.3 反应时间的影响

反应时间对接枝率和电荷密度的影响如图 4 所示. 由图 4 可看出, 随着时间延长到 2.5 h 的过程中, 共聚物的接枝率和电荷密度均逐渐增加, 但是当时间超过 2.5 h 后, 最终产物的电荷密度和接枝率均出现了下降趋势, 这主要是反应过程中在酸性条件下部分聚合的 METAC 片段发生了部分降解的原因, 这与其他研究者在进行淀粉与 METAC 发生共聚反应时所得结论是一致的^[25].

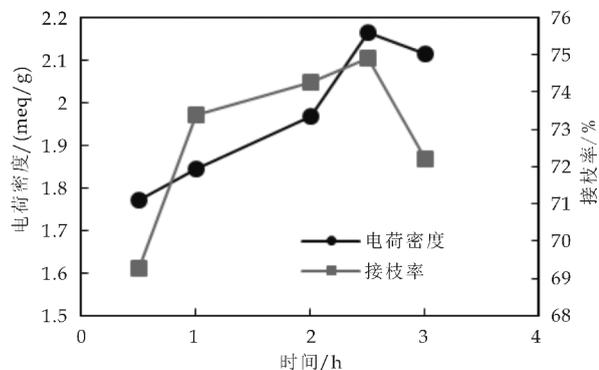


图 4 反应时间的影响(反应条件: 3 : 1 的 METAC/木糖摩尔比, 75 °C, pH 4, 25 g/L 木聚糖浓度)

2.2.4 pH 的影响

图 5 为 pH 对反应性能的影响. 从图 5 可以看到, 反应受 pH 影响较大. 在中性条件下, 当 pH 为 7 时, 接枝率和电荷密度达到最高; 当 pH 为 11 时, 接枝率只有 29.86 %, 电荷密度为 -1.647 meq/g, 说明生成的聚合物很少. 根据 Komkova 等^[26]的研究结果, 在碱性条件下, 与季铵盐基团连接的 β -碳原子能够被 OH^- 攻击从而使季铵盐基团转变为叔铵盐基团, 而叔铵盐基团在中性条件下是

基本不显示离子性,从而对于最终共聚物的阳离子电荷量没有贡献.也就是说,在强碱性条件下,季铵基非常不稳定而容易分解,转变为叔铵盐,从而使最终的产物中没有了带有阳离子电荷的基团,最终产物表现不出阳离子性.但由图5也可看出,其接枝率为29.86%,说明聚合反应发生了,生成了少量木聚糖-METAC 聚合物,但是由于生成的正电荷量少,使得电荷密度仍为负值.因此,本实验选定最优 pH 为7.

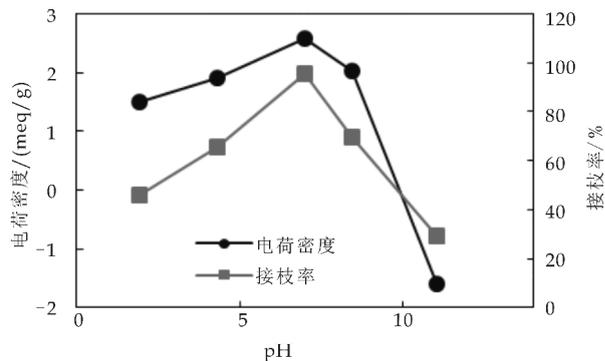


图5 pH 的影响(反应条件:3:1的 METAC/木糖摩尔比,75 °C, 2.5 h,25 g/L 木聚糖浓度)

2.2.5 木聚糖浓度的影响

木聚糖浓度对反应产生的影响如图6所示.结果表明,25 g/L 的木聚糖浓度是最佳的.随着木聚糖浓度的增加,METAC 自由基更易于与木糖自由基发生链增长反应,对反应是有利的.但是浓度过高,溶液粘稠度增加,搅拌困难,METAC 自由基与木糖自由基的接触机会降低,从而阻碍了共聚物的生成.因此,选定最优的木聚糖浓度为25 g/L.

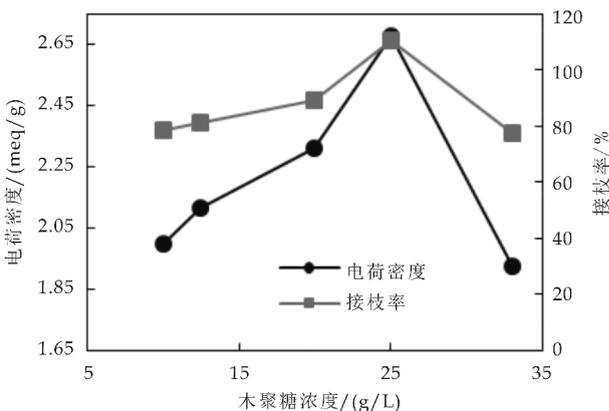


图6 木聚糖浓度的影响(反应条件:3:1的 METAC/木糖摩尔比,75 °C, 2.5 h,pH 7.0)

上述实验对工艺条件进行了优化,得出了最佳反应条件为3:1 METAC/木糖摩尔比,2.5 h 反应时间,75 °C 反应温度,pH 为7和25 g/L 木聚糖

浓度.在此条件下合成的木聚糖-METAC 聚合物的电荷密度为2.62 meq/g,氮含量3.58%,相应的接枝率为113%.根据公式1可以看出,接枝率超过了100%,说明木聚糖-METAC 聚合物中接枝上的 METAC 的量大于木聚糖的量,METAC 单元赋予了木聚糖一定的阳离子性能.接下来,对聚合物试样进行了粘度、FTIR、GPC、DLSA 和元素分析.聚合物的电荷密度理论上可以通过氮含量来进行推算,假定1 mol 季铵基等同于1 eq 的电荷密度^[27].通过3.58%氮含量计算得出理论电荷密度为2.56 meq/g,与实际通过PCD分析测定的2.62 meq/g 相近.

2.3 FTIR 分析

对最优工艺条件下的木聚糖-METAC 共聚物进行了 FTIR 光谱图分析,如图7所示.可以看出,图谱中在3350 cm^{-1} 、2891 cm^{-1} 、1595 cm^{-1} 、1157 cm^{-1} 、1022 cm^{-1} 和891 cm^{-1} 处出现了木聚糖的特征吸收峰.891 cm^{-1} 峰为 β -糖苷键连接,说明木糖单元是通过1,4 β -糖苷键连接在一起的^[28],1718 cm^{-1} 处的吸收峰是C=O 伸缩振动吸收峰^[10],1472 cm^{-1} 处氨基C-N 弯曲振动吸收峰^[10]及947 cm^{-1} 处季铵盐的特征吸收峰在木聚糖-METAC 共聚物和均聚物 PMETAC 谱图上均清晰可见^[9].

木聚糖-METAC 上的特征峰1718 cm^{-1} 、1472 cm^{-1} 以及947 cm^{-1} 的存在表明,单体 METAC 成功与木聚糖发生了共聚反应.

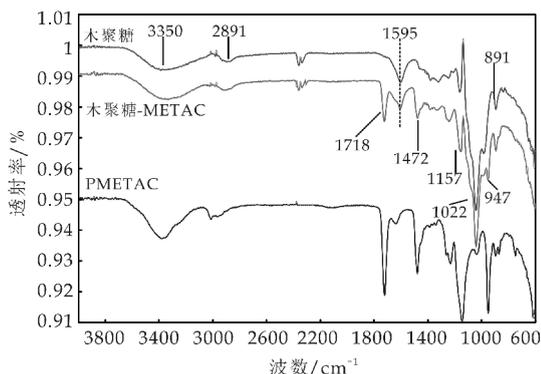


图7 木聚糖、木聚糖-METAC 和 PMETAC 的 FTIR 图

2.4 元素分析

元素分析是为了测定木聚糖和木聚糖-METAC 聚合物中碳、氢、氧和氮的含量,测定结果如表1所示.从表1可以看出,木聚糖-METAC 中碳含量略高于木聚糖的碳含量(43.4%对43.0%),而氧含量低于木聚糖(40.3%对47.4%),这与单

体 METAC 中碳氧含量有关. 木聚糖-METAC 中氮含量为 3.58%, 而木聚糖中没有氮. 这些变化充分证明了合成反应的成功进行. 此外, 由元素分析数据可计算出木糖单元(C5 单元)方程式为 $C_5H_{8.24}O_{4.16}N_0$, 而木糖-METAC(C5 单元)方程式为 $C_5H_{11.63}O_{3.45}N_{0.36}$, 可以比较看出各元素含量的变化.

表 1 木聚糖和木聚糖-METAC 的元素分析

元素含量/%	木聚糖	木聚糖-METAC
N	0.0	3.58
C	43.0	43.4
H	5.9	8.5
O	47.4	40.3

2.5 粘度、分子量及水力学粒径分析

一定温度下, 聚合物溶液的粘度与聚合物的结构和聚合物的分子量有关^[29]. 相同的浓度下, 与低分子量、短分子链的聚合物相比较, 高分子量、长链的聚合物具有更高的粘度^[30]. 另外, 聚合物的浓度也是粘度的重要参数, 浓度越高, 粘度越大^[29]. 另外, 温度、剪切力等因素都会对粘度有一定的影响. 本实验测定了木聚糖和木聚糖-METAC 在一定温度、不同浓度下的粘度, 结果如图 8 所示.

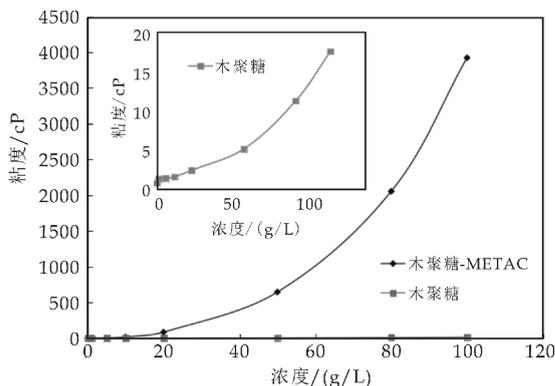


图 8 木聚糖和木聚糖-METAC 不同浓度下的粘度变化 (pH 7.25, 25 °C)

从图 8 可以看到, 在一定温度下, 随着浓度增加, 木聚糖和木聚糖-METAC 的粘度增加. 在同一浓度下, 木聚糖-METAC 的粘度比木聚糖的高, 而且随着浓度增加, 这种粘度差异更加明显 (尤其是浓度高于 20 g/L 时). 这是由于聚合物的分子量较大或更多的大分子结构 (大分子粒径, 下面实验的水力学粒径分析进行了验证) 或者两者的作用使得木聚糖-METAC 的粘度较大. Krishnamoorthi 等^[31]研究了葡萄糖(dextran)与丙烯酰胺的聚合, 葡萄糖-聚丙烯酰胺共聚物的粘度为 10.2 cP, 高于葡萄糖的 2.0 cP, 这与本实验结果是相一致的.

为了验证上述实验的结论, 实验中通过凝胶渗透色谱(GPC)分析了木聚糖和木聚糖-METAC 的

分子量, 采用水力学粒径测定光散射仪(DLSA)测定了聚合物分子的水力学粒径, 结果如表 2 所示. 由表 2 数据可知, 木聚糖-METAC 分子质量为 112 350 g/mol, 远远高于木聚糖的 21 640 g/mol, 这又一次验证了木聚糖和 METAC 的成功聚合. 同时, 无论在水相中还是无机盐 NaCl 介质中, 木聚糖-METAC 的水力学粒径比木聚糖高的多. 粒径越大, 粘度越高, 与上述粘度分析吻合. 可见, 木聚糖-METAC 的分子量比木聚糖高, 粒径比木聚糖高是其粘度增加的主要原因.

表 2 木聚糖和木聚糖分子量和水力学粒径

试样	木聚糖	木聚糖-METAC
数均分子量 Mn/(g/mol)	11 890	65 970
质均分子量 Mw/(g/mol)	21 640	112 350
多分散性 Mw/Mn	1.82	1.70
水力学粒径 Hy/nm(水溶液)	150	669
水力学粒径 Hy/nm (1 mg/ml NaCl 溶液)	86.5	112

从表 2 还可以看到, 水力学粒径受盐 NaCl 的影响较大, NaCl 的加入使木聚糖和木聚糖-METAC 水力学粒径下降明显. 溶液中盐的加入减少了大分子链之间的相互作用, 从而使分子之间弱键结合减少, 分子间的聚集减少, 因此形成的大分子聚集体减少. 但是能够在一定程度上反映出较为真实的分子粒径. 当然, 分子的聚集对聚合物的粘度的增加是有贡献的^[32].

此外, 还讨论了剪切速度对粘度的影响, 结果如图 9 所示. 从图 9 可以明显看到, 聚合物的粘度随着剪切速率的增加而减小, 这说明木聚糖-METAC 符合假塑性流体的行为(剪切稀化现象), 或者说是非牛顿流体行为, 符合奥斯特瓦尔德-德沃尔幂律(Ostwald-de Waele power law)关系. 有文献报道^[33,34]木聚糖和 METAC 水溶液都具有假塑性流体的特征, 此实验证明了两者的聚合物木聚糖-METAC 水溶液也具有假塑性流体的特征.

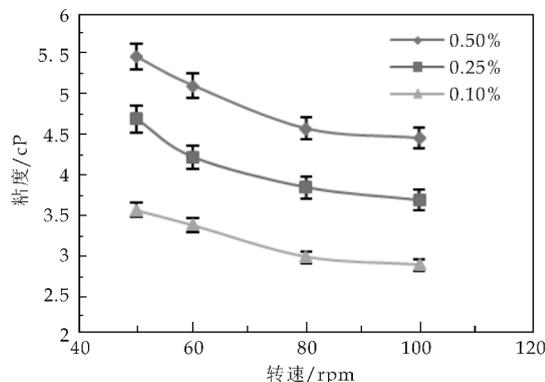


图 9 木聚糖-METAC 溶液分别在不同浓度 0.10%、0.25%、0.50%, 及不同剪切力下的粘度(25 °C)

3 结论

(1) FTIR、GPC、元素分析以及水力学粒径分析均表明,木聚糖与 METAC 在过硫酸钾引发下,在水相体系中,能够发生共聚反应,生成带有阳离子基团的木聚糖-METAC 聚合物。

(2) 木聚糖和 METAC 聚合反应的最佳工艺条件为 3 : 1 METAC/木糖摩尔比,2.5 h 反应时间,75 °C,pH 为 7.0 以及 25 g/L 木聚糖浓度.在该条件下制得的木聚糖-METAC 的电荷密度和接枝率分别可以达到 2.62 meq/g 和 113%. 共聚反应后其分子量由木聚糖的 21 640 g/mol 增加为 112 350 g/mol.

(3) 木聚糖-METAC 共聚物的粘度分析表明,在一定温度下,随着浓度增加,木聚糖和木聚糖-METAC 共聚物的粘度增加.在同一浓度下,木聚糖-METAC 的粘度比木聚糖的高,而且随着浓度增加,这种粘度差异更加明显.木聚糖-METAC 共聚物的水溶液符合假塑性流体特征。

参考文献

- [1] Ren J L, Sun R C, Liu C F, et al. Two-step preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse [J]. *Polym Degrad Stabil*, 2006, 91 (11): 2 579-2 587.
- [2] Kuzmenko V, Hagg D, Toriz G, et al. In situ forming spruce xylan-based hydrogel for cell immobilization [J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 102: 862-868.
- [3] Saxena A, Elder T J, Pan S, et al. Novel nanocellulosic xylan composite film [J]. *Compos Part B-Eng*, 2009, 40(8): 727-730.
- [4] Sasso C, Bruyant N, Beneventi D, et al. Polypyrrole (PPy) chemical synthesis with xylan in aqueous medium and production of highly conducting PPy/nanofibrillated cellulose films and coatings [J]. *Cellulose*, 2011, 18 (6): 1 455-1 467.
- [5] Wang S Y, Li H L, Ren J L, et al. Preparation of xylan citrate-A potential adsorbent for industrial wastewater treatment [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(2): 1 960-1 965.
- [6] Oliveira E E, Silva A E, Nagashima T, et al. Xylan from corn cobs, a promising polymer for drug delivery: Production and characterization [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(14): 5 402-5 406.
- [7] Petzold Welcke K, Schwikal K, Daus S, et al. Xylan derivatives and their application potential-mini-review of own results [J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 100: 80-88.
- [8] Fang R, Cheng X S, Xu X R. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azodyes from simulated wastewater [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(19): 7 323-7 329.
- [9] Wang J P, Chen Y Z, Ge X W, et al. Gamma radiation-induced grafting of a cationic monomer onto chitosan as a flocculant [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(9): 1 752-1 757.
- [10] Pourjavadi A, Fakoorpoor S M, Hosseini S H. Novel cationic-modified salep as an efficient flocculating agent for settling of cement slurries [J]. *Carbohydr Polym*, 2013, 93(2): 506-511.
- [11] Ghosh S, Sen G, Jha U, et al. Novel biodegradable polymeric flocculant based on polyacrylamide-grafted tamarind kernel polysaccharide [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(24): 9 638-9 644.
- [12] Constantin M, Mihalcea I, Oanea I, et al. Studies on graft copolymerization of 3-acrylamidopropyl trimethylammonium chloride on pullulan [J]. *Carbohydr Polym*, 2011, 84 (3): 926-932.
- [13] Huang J H, Liu A Q. Synthesis of grafted copolymer of cationic guar gumacrylamide and its flocculation properties [J]. *Abstr Pap Am Chem S*, 2005, 229: 133.
- [14] Cao J P, Zhang S, Han B L, et al. Characterization of cationic polyacrylamide-grafted starch flocculant synthesized by one-step reaction [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123(2): 1 261-1 266.
- [15] Ghimici L, Nichifor M. Novel biodegradable flocculating agents based on cationic amphiphilic polysaccharides [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(22): 8 549-8 554.
- [16] Dax D, Chavez M S, Xu C L, et al. Cationic hemicellulose-based hydrogels for arsenic and chromium removal from aqueous solutions [J]. *Carbohydr Polym*, 2014, 111: 797-805.
- [17] Kong W Q, Ren J L, Wang S Y, et al. A promising strategy for preparation of cationic xylan by environment-friendly semidry oven process [J]. *Fiber Polym*, 2014, 15 (5): 943-949.
- [18] Song X L, Hubbe M A. Cationization of oat betad glucan as a dry strength additive for paper [J]. *Tappi J*, 2014, 13 (7): 57-64.
- [19] Postma D, Chimphango A F A, Gorgens J F. Cationization of eucalyptus grandis 4-O-methyl glucuronoxylan for application as a wetend additive in a papermaking process [J]. *Holzforchung*, 2014, 68(5): 519-527.
- [20] Fang R, Cheng X S, Fu J, et al. Research on the graft copolymerization of EH-lignin with acrylamide [J]. *Natural Science*, 2009(1): 17-22.
- [21] Pohjanlehto H, Setälä H, Kammiovirta K, et al. The use of N,N'-diallyldiamides as cross-linkers in xylan derivatives-based hydrogels [J]. *Carbohydr Res*, 2011, 346(17): 2 736-2 745.
- [22] Sinha S, Mishra S, Sen G. Microwave initiated synthesis of polyacrylamide grafted casein (CAS-g-PAM)-its application as a flocculant [J]. *Int J Biol Macromol*, 2013, 60: 141-147.
- [23] Xi D L, Yang C, Liu X Y, et al. Graft polymerization of styrene on soy protein isolate [J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98(3): 1 457-1 461.



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0008-06

不同形态废弃玻璃钢加填对 针叶木/PET 纸张的影响

张素风, 刘媛, 修慧娟

(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:以玻璃钢深加工时产生的碎料(WGFRP)为研究对象. 通过筛分、粉碎处理, 根据形态大小将 WGFRP 分为 4 个等级, 分析了形态、粒径及其分布等性能; 在此基础上将其作为填料分别加入针叶木和 PET 浆粕基纸张中, 研究了不同形态、不同含量 WGFRP 对手抄片物理性能的影响. 研究表明: 加入 WGFRP, 纸张紧度和抗张指数均降低, 对于针叶木纸, 小粒径 WGFRP 对纸张抗张指数的影响比大粒径小, 而 PET 基纸恰好相反, 大粒径 WGFRP 加填纸的抗张指数大于小粒径, 但是伸长率较小.

关键词:废弃玻璃钢; 筛分; 粉碎; 手抄片; 物理性能

中图分类号:X783

文献标志码:A

Effects of different forms WGFRP on Kraft pulp/PET paper

ZHANG Su-feng, LIU Yuan, XIU Hui-juan

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

Abstract: Emphasis is given in this study to characterization of WGFRP debris from the deep processing cutting molding. Morphology, size and distribution of WGFRP by grinding and screening have been analyzed. And on this basis, the effects of size fraction and content of the WGFRP on the physical properties of the Kraft and PET pulp hand-sheet were investigated. Research results showed that the tightness and tensile strength of paper became lower. For Kraft, small WGFRP had more of an effect on tensile strength than large, but PET was opposite. Paper filled with large size WGFRP showed superior tensile index than small size, but the elongation was lower.

Key words: WGFRP; screen; grind; handsheet; physical properties

* 收稿日期:2017-01-16

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2015KTCQ01-44); 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室访问学者项目(12JS024)

作者简介:张素风(1972—), 女, 山西洪洞人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 纤维资源高效利用和特种纸

0 引言

玻璃钢复合材料由于其轻质高强、耐腐蚀性能好、热性能良好等优越的性能,自1958年开发研究以来便得到各行各业的青睐^[1]。据统计,目前世界各地共计已经开发了高达4万多种玻璃钢产品,主要用于建筑业、化工、汽车、铁路运输业、电气工业和通信工程等行业。多年来,玻璃钢制品应用领域不断扩大,品种、产量逐年上升,与此同时其废弃物数量剧增^[2]。据保守估计,50多年来,我国的废弃玻璃钢已达数百万吨,而且还在以每年数十万吨的速度增长^[3]。因此,每年产生的废弃玻璃钢数量相当可观。然而,直到目前,仍然缺少行之有效的方法处理这些废弃玻璃钢。

许多国外制造商通过研究和生产实践表明,玻璃钢废弃物是可以回收再利用的^[4,5],通过预处理,可以将废弃玻璃钢与树脂等通过挤压成型工艺制备出新的复合材料^[6]。我国传统处理废弃玻璃钢的方法有填埋、焚烧,但填埋会占用大量土地、污染地下水,焚烧会产生有毒气体,污染空气环境、危害人们身体健康^[7]。随着环境问题日益突出,人们保护环境意识的增强,世界各国也开始重视玻璃钢废弃物的回收,目前,研究的回收处理手段包括物理回收、化学回收、能量回收等^[8]。

鉴于此,本文探究了废弃玻璃钢的另一种回收利用方法。首先对废弃玻璃钢进行物性分析,然后采用内部加填的方法,通过将不同粒径的废弃玻璃钢与纤维进行混合抄片,研究了湿法造纸过程中玻璃钢对纸张性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验原料

针叶木浆,加拿大进口,打浆度为46°SR;PET浆粕,上海兰邦公司;废弃玻璃钢,上海耀华玻璃钢有限公司。

1.2 实验仪器

高速粉碎机(FZ-10型,新昌县城关红利数控制造厂);激光粒度分析仪(BT-9300H型,丹东市百特仪器有限公司);纤维解离机(991738型,Lorentzen & Wetter公司);纸样抄取器(ZQSJ1-B-II型,咸阳通达设备有限公司);平板硫化机(XLB400 * 400 * 2型,青岛鑫城一鸣橡胶设备有限公司);电脑测控厚度紧度仪(DC-HJY03型);抗张强度测定仪(SE-062型,Lorentzen & Wetter公

司);扫描电镜(TESCAN VEGA 3 SBH型,捷克TESCAN)。

1.3 实验方法与性能检测

1.3.1 废弃玻璃钢预处理

WGFRP碎料,来源于玻璃钢深加工时切割成型产生的碎屑,首先使用40目标准检验筛筛分废弃玻璃钢,将其分为粗大组分(A)和细小组分(B)。对细小组分,进一步使用高速粉碎机分别粉碎1 min、3 min,得到粉碎程度不同的废弃物粉料B1(粉碎时间为1 min)和B3(粉碎时间为3 min)。

1.3.2 废弃玻璃钢的物性分析

采用激光粒度分析仪分别检测组分B、B1、B3的粒径分布、中位径、比表面积、体积平均径、面积平均径等。

1.3.3 纸样制备

将准备好的废弃玻璃钢和针叶木浆、PET浆粕,按照一定配比,通过湿法成型进行配抄定量为100 g/m²的手抄片。对于PET浆粕纸,再使用平板硫化机进行热压处理,根据前期实验优化得到的热压工艺,压力设定为15 MPa,时间为1 min,温度为220 °C。

1.3.4 纸张物理性能检测

按照现行国标方法检测纸张物理性能,主要包括紧度和抗张强度。

1.3.5 纸张结构分析

采用SEM对纸张表面形态进行观察。

2 结果与讨论

2.1 样品分级

经过筛分和粉碎,废弃玻璃钢最终被分为4个等级,如图1所示。废弃玻璃钢碎料外观大致呈白色,略带青色,含有形态不一的被树脂黏结的玻璃纤维束、不同长度的玻璃纤维和大小不同的树脂颗粒。经过筛分,粗大组分中主要为玻璃纤维束和粗大的片状物质,细小组分中大部分是单根的玻璃纤维和树脂颗粒。进一步将细小组分进行粉碎,原料中的玻璃纤维被切断,纤维变得更短、更小,树脂颗粒在强烈的机械作用下变成粉末状,且随着粉碎时间的增加,机械剪切作用越明显,物料变得更细,粒径更小。

2.2 WGFRP碎料粒径分析

分别测试WGFRP未经粉碎的细小组分(B)、粉碎1 min组分(B1)和粉碎3 min组分(B3)的粒径分布、中位径、体积平均径、面积平均径、比表面

积,结果如表 1、表 2 和图 2 所示。

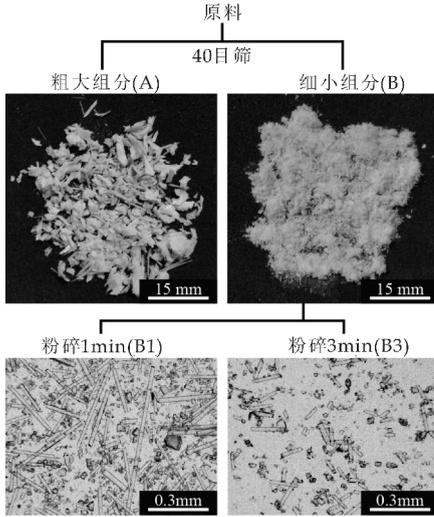


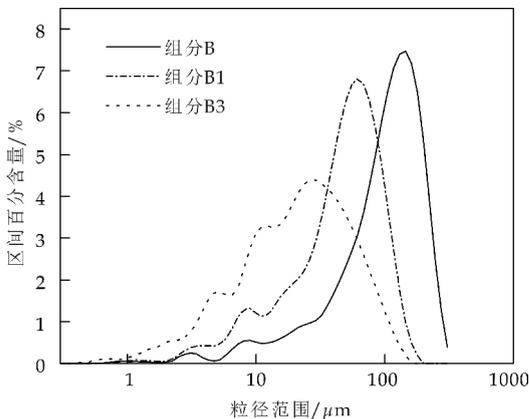
图 1 经过筛分、粉碎得到的不同尺寸 WGFRP 光学显微镜图

表 1 WGFRP 粒径分布结果

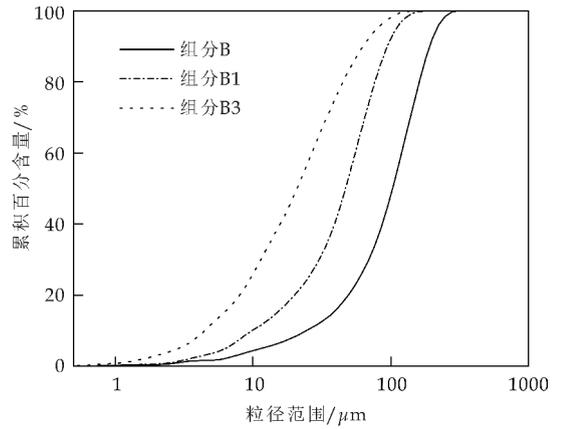
百分含量/%	粒径范围/ μm		
	组分 B	组分 B1	组分 B3
<10	4.32	10.11	25.86
10~20	3.52	8.9	20.41
20~30	3.78	9.67	19.87
30~50	8.55	24.61	17.14
50~75	13.67	26.42	10.99
75~115	24.35	16.86	5.1
115~200	33.85	3.43	0.63
200~310	7.96	0	0

表 2 WGFRP 中位径、面积平均径、体积平均径、比表面积

	中位径 $/\mu\text{m}$	面积平均径 $/\mu\text{m}$	体积平均径 $/\mu\text{m}$	比表面积 $/(\text{m}^2/\text{kg})$
组分 B	115.06	43.39	119.23	51.21
组分 B1	52.41	24.17	56.21	91.93
组分 B3	23.31	10.98	31.30	202.32



(a) 粒径区间百分含量



(b) 粒径累积百分含量

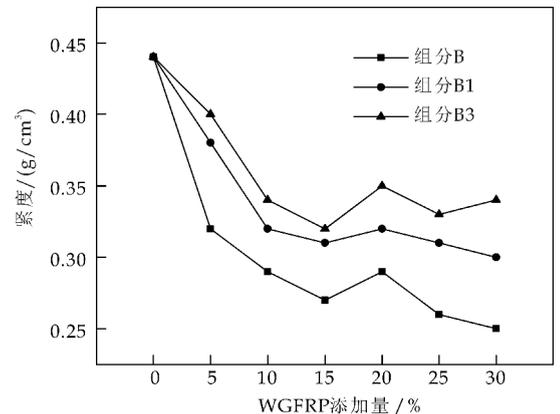
图 2 WGFRP 粒径分布结果

分析表 1 数据可知,经过粉碎处理,玻璃钢的粒径明显变小。组分 B,分布在 $75\sim 200\ \mu\text{m}$ 之间的粒子占 58.20%;组分 B1,分布在 $30\sim 115\ \mu\text{m}$ 之间的粒子占 67.89%;组分 B3,小于 $30\ \mu\text{m}$ 的粒子占 63.41%。这一结果也反应在图 2(a)和图 2(b)中,随着粉碎时间增加,粒径曲线向左移动,表明体系中小粒径的颗粒数量增加。

中位径又称平均粒径,表示累计 50% 点的直径或称 50% 通过粒径;面积平均径指表面等于粒子中所有颗粒平均表面积的粒子的平均直径;有相同体积和粒子数的平均直径被称为体积平均径,这三种方法通常都用于表征物质的粒径。经测量,这三种组分中位径、面积平均径、体积平均径和比表面积变化趋势一致,即经过粉碎处理,玻璃钢的粒径明显变小,且随着粉碎时间的延长,微细粉末颗粒大量增加。相应地,随着粒径减小,其比表面积显著增加。

2.3 废弃玻璃钢对针叶木手抄片性能的影响

将不同组分的玻璃钢分别按照一定比例与针叶木纤维混合抄纸,测得纸页的紧度和强度结果如图 3 所示。



(a) 紧度

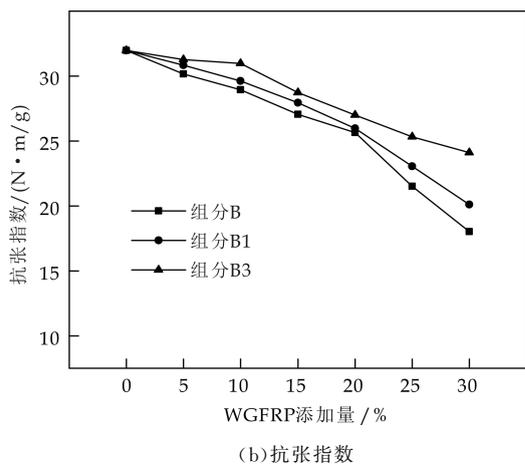


图 3 废弃玻璃钢含量和纸页性能的关系

由图 3(a)可知,废弃玻璃钢的添加显著降低了纸页的紧度,当废弃玻璃钢添加量为 10%,纸页的紧度呈明显的下降趋势,再增加添加量,紧度呈现上下小幅波动.比较三种不同粒径废弃玻璃钢,添加 B 组分玻璃钢使得纸张紧度下降程度最大,在同样的添加量下,玻璃钢粒径越小,纸张紧度越大,这是由于小颗粒会填充到纸张纤维之间,减少了纸张的空隙,且颗粒越小,一方面更易于粘附在纤维表面,另一方面,更易于填充在纤维间.

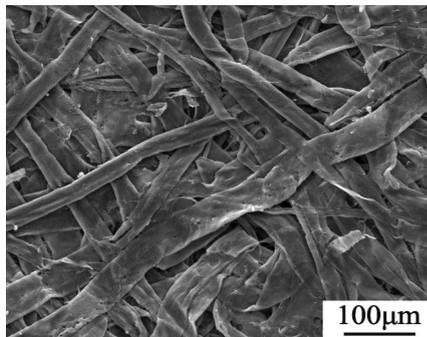
由图 3(b)可知,随着废弃玻璃钢含量的增加,纸张的抗张指数呈明显的下降趋势,当废弃玻璃钢添加量小于 10%时,纸张抗张指数的下降缓慢.这可能是因为当废弃玻璃钢在纸张中添加量较少时,其对纤维间的结合影响相对较弱,所以抗张强度下降较少,当增加用量,纸张中纤维的相对量和纤维间的相互接触面积减少^[9],当添加量大于 10%后,抗张强度下降剧烈.

因此,在后期使用中以小于 10%的添加量为宜.从总体上看,添加废弃玻璃钢会降低纸张强度,但是比较添加这三种不同粒径的废弃玻璃钢发现,添加 B 组分玻璃钢更不利于纸张的强度性能,这可能是因为玻璃纤维刚性大,长的玻璃纤维阻隔了针叶木纤维之间形成氢键的可能,造成针叶木纤维间结合点减少,强度下降^[10].而经过粉碎,玻璃钢粒径变小,玻璃纤维变短,甚至成为玻璃纤维粉末,此时,废弃玻璃钢比表面积显著增加,靠静电吸附作用,小的粒子能均匀附着在针叶木纤维表面,虽然仍然阻碍针叶木纤维间的结合,但是阻隔程度小于长玻璃纤维,因此对纸张强度的影响要稍小于粒径大的颗粒.

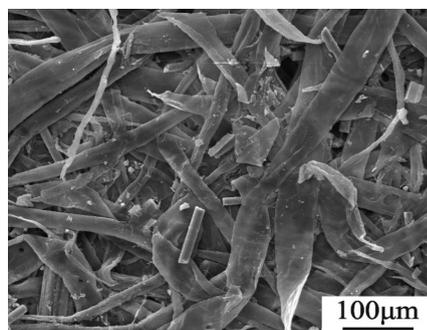
另一方面,玻璃钢的主要成分是玻璃纤维和热固性有机树脂,其中玻璃纤维表面有硅羟基,有机树脂中也含有一定的醇羟基^[11].因此,当玻璃钢加到纸张中,可能与植物纤维形成氢键结合,基于这一理论,粒径越小,比表面积越大,能暴露更多的

羟基与纤维结合,对纸张强度的影响较小.

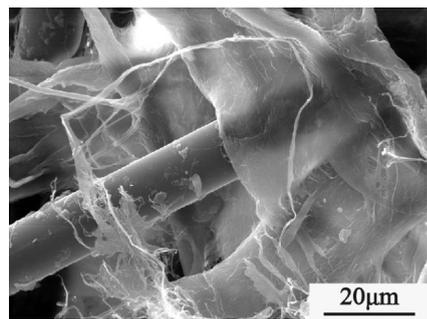
手抄片表面的 SEM 观察结果如图 4 所示.相比于纯针叶木纸张(如图 4(a)所示),添加废弃玻璃钢后(如图 4(b)和 4(c)所示),纸张结构更加松散,玻璃纤维和树脂颗粒能均匀分散在针叶木纤维中,但是玻璃纤维、树脂颗粒和针叶木纤维之间结合并不紧密.玻璃纤维仅仅能穿插在针叶木纤维中,两者之间存在明显的界面,且硬挺的玻璃纤维阻碍了针叶木纤维相互之间形成氢键结合的机会,从而降低了纸张强度.



(a) 纯针叶木纸



(b) 废弃玻璃钢/针叶木纸(500×)



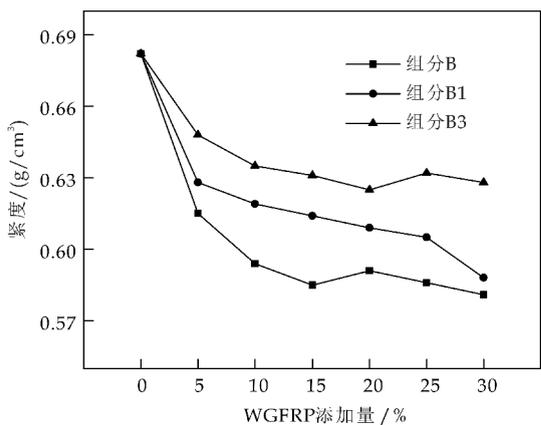
(c) 废弃玻璃钢/针叶木纸(3 000×)

图 4 手抄片表面的 SEM

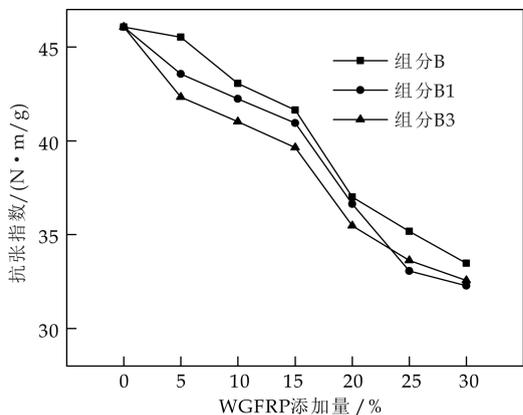
2.4 废弃玻璃钢对 PET 浆粕手抄片性能的影响

将不同组分玻璃钢分别按照一定比例与 PET 浆粕混合抄纸,测得纸页的紧度、抗张指数、伸长率结果分别如图 5(a)、5(b)、5(c)所示.

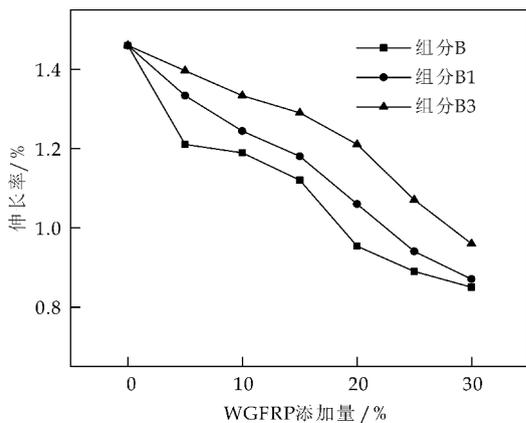
由图 5(a)可知,在 PET 纸中添加废弃玻璃钢使得纸张紧度下降,当添加量小于 10%,纸张紧度急剧下降,再继续增大添加量,紧度下降程度减缓,



(a) 紧度



(b) 抗张指数



(c) 伸长率

图 5 废弃玻璃钢对 PET 纸性能的影响

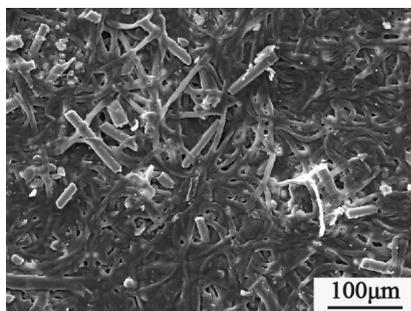
呈现波动趋势,这一趋势与废弃玻璃钢在针叶木手抄片中添加的变化一致。

由图 5(b)可知,PET 纸的抗张指数随着废弃玻璃钢添加量的增大而减小.当添加量小于 10%,纸张抗张指数缓慢下降,当继续增大添加量超过 10%,纸张抗张指数急剧下降.从总体上看,添加废弃玻璃钢会降低纸张强度,但是比较添加这三种不同粒径的废弃玻璃钢发现,添加 B 组分废弃玻璃钢对纸张强度影响最小,B1 组分次之,B3 组分使纸张强度下降最多.界面作用和玻璃纤维增强分别是影响合成纤维纸强度的重要因素^[12].虽然废弃玻璃钢中含有的热固性树脂会阻碍 PET 间的界面

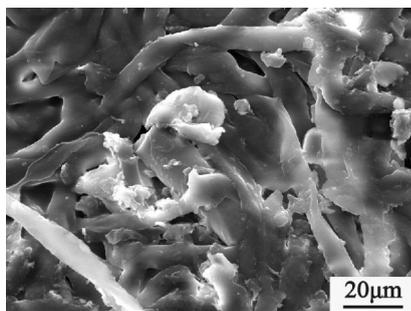
粘合,但是玻璃纤维能起到增强作用,在一定程度上弥补了树脂带来的负面影响.玻璃纤维和 PET 之间的搭结使外力及应力均匀分布,提高强度. B 组分中玻璃纤维较长,能有效分散应力,而经过粉碎的废弃玻璃钢,长玻纤被切断,失去了增强作用,作为填料,短纤维和颗粒共同阻碍了浆粕之间的粘合^[13,14].当添加量为 10%,B 组分废弃玻璃钢纸张抗张指数比空白样下降了 16.8%,而 B1 组分废弃玻璃钢纸下降了 19.6%,B3 组分废弃玻璃钢纸下降了 24.7%。

由图 5(c)可知,随着废弃玻璃钢添加的增加,PET 纸伸长率下降,且在同一添加量下,过 40 目筛的废弃玻璃钢使纸张伸长率下降程度最大,粉碎 1 min 次之,粉碎 3 min 使纸张伸长率下降最小.这可能是因为玻璃纤维具有刚性,在一定程度上影响了 PET 纸的伸缩性,且纤维越长这种影响效果越明显^[15]。

图 6 是废弃玻璃钢/PET 浆粕手抄片经过热压后表面的 SEM 观察结果.从图 6(a)可以看出,玻璃纤维和树脂颗粒分布在 PET 浆粕中,热压时,浆粕发生熔融,玻璃纤维、树脂颗粒和浆粕粘在一起.由于玻璃纤维刚性大,热压过程中不变形,这在一定程度上阻碍了 PET 浆粕间的黏结,从图 6(b)明显能看出 PET 浆粕熔融后能对玻璃纤维和树脂颗粒产生一定粘附作用,但这种粘附作用并不强.它们之间仍然存在一定的界面,因此添加废弃玻璃钢会降低纸页强度。



(a) 放大倍数 500×



(b) 放大倍数 2000×

图 6 废弃玻璃钢/PET 浆粕手抄片表面的 SEM

3 结论

(1)经粉碎处理,废弃玻璃钢中玻璃纤维被切断,树脂颗粒变小,粉碎时间越长,粒径越小,比表面积越大。

(2)在纸张中添加废弃玻璃钢会降低纸张的紧度和强度性能,而且添加量越大,纸页强度越低。

(3)对于针叶木/废弃玻璃钢纸,相比于添加小粒径玻璃钢,大粒径使纸张强度下降更为剧烈,但在 PET 浆粕纸中,恰好相反。

参考文献

- [1] 陈晓松,侯文顺. 废弃玻璃钢的资源化研究进展[J]. 热固性树脂,2012,27(5):75-79.
- [2] 薛忠民. 中国玻璃钢/复合材料发展回顾与展望[J]. 玻璃钢/复合材料,2015,42(1):5-12.
- [3] 徐佳,孙超明. 树脂基复合材料废弃物的回收利用技术[J]. 玻璃钢/复合材料,2009,36(4):100-103.
- [4] Palmer J, Ghita O R, Savage L, et al. Successful closed-loop recycling of thermoset composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(4): 490-498.
- [5] 徐伟,袁琨. 复合材料废弃物回收技术发展[J]. 玻璃钢/复合材料,2013,40(2):102-104.
- [6] Castro A C M, Carvalho J P, Ribeiro M C S, et al. An inte-

grated recycling approach for GFRP pultrusion wastes: Recycling and reuse assessment into new composite materials using fuzzy boolean nets[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 66(5): 420-430.

- [7] 马洪霞. 不饱和聚酯废弃物的回收利用[J]. 热固性树脂, 2010, 25(2): 38-42.
- [8] 段志军,段望春,张瑞庆. 国内外复合材料回收再利用现状[J]. 塑料工业, 2011, 39(1): 14-18.
- [9] 吴静,牛梅红,李清伟,等. 贝壳粉作为填料对纸张性能的影响[J]. 中国造纸, 2015, 34(12): 7-10.
- [10] 冯春,陈港,柴欣生,等. CaCO₃-细小纤维复合填料对纸张物理性能的影响[J]. 中国造纸, 2010, 29(2): 14-17.
- [11] 李涛,马颖化,郝宁,等. 粉煤灰基硅酸钙填料的粒径对其在纸张中加填性能的影响[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(2): 30-34.
- [12] 胡俊梅. ABS/PET 复合材料的制备及界面相容性[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(6): 155-158.
- [13] Varga C, Miskolczi N, Bartha L, et al. Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface[J]. Materials & Design, 2010, 31(1): 185-193.
- [14] 宁彩珍. 短玻璃纤维增强 PET 复合材料的研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
- [15] 刘庆辉. 玻璃纤维增强尼龙 6 复合材料性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2012.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 7 页)

- [24] Thakur V K, Thakur M K, Gupta R K. Rapid synthesis of graft copolymers from natural cellulose fibers[J]. Carbohydr Polym, 2013, 98(1): 820-828.
- [25] Wang F, Zou J, Zhu H, et al. Preparation of high effective flocculant for high density waste drilling mud[J]. Journal of Environmental Protection, 2010(2): 179-182.
- [26] Komkova E N, Stamatialis D F, Strathmann H, et al. Anion-exchange membranes containing diamines: Preparation and stability in alkaline solution[J]. J Membrane Sci, 2004, 244(1-2): 25-34.
- [27] Fatehi P, Singh R, Ziaee Z, et al. Preparation and characterization of cationic poly vinyl alcohol with a low degree of substitution[J]. Eur Polym J, 2011, 47(5): 997-1 004.
- [28] Shuaiyang W, Huiling L, Junli R, et al. Preparation of xylan citratea potential adsorbent for industrial wastewater treatment[J]. Carbohydr Polym, 2013, 92(2): 1 960-1 965.
- [29] Milas M, Rinaudo M, Tinland B. The viscosity dependence on concentration, molecular-weight and shear rate of xanthan solutions[J]. Polymer Bulletin, 1985, 14(2): 157-164.

- [30] Parvathy P C, Jyothi A N. Rheological and thermal properties of saponified cassava starch-g-poly (acrylamide) superabsorbent polymers varying in grafting parameters and absorbency[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(11): 169-172.
- [31] Krishnamoorthi S, Mal D, Singh R P. Characterization of graft copolymer based on polyacrylamide and dextran[J]. Carbohydr Polym, 2007, 69(2): 371-377.
- [32] Kabel M A, Van Den Borne H, Vincken J P, et al. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(1): 94-105.
- [33] Anis M, Nadrah A H S, Kamarudin H, et al. Isolation and functional properties of hemicelluloses from oil palm trunks[J]. J Oil Palm Res, 2011, 23: 1 178-1 184.
- [34] Liu H L, Wu Y M, Xu J, et al. Solution properties of low charge density amphoteric terpolymers via aqueous dispersion polymerization[J]. Asian J Chem, 2010, 22(6): 4 795-4 807.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0014-04

不同干燥方式对微晶纤维素性能的影响

张美云^{1,2}, 王 静¹, 李金宝^{1,3}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 东华大学 国家重点实验室, 上海 200051; 3. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要:在同一工艺条件下,制备微晶纤维素试样,并研究了鼓风、真空、冷冻和喷雾干燥对其结晶度、粒径分布和微观形貌的影响.利用 X 射线衍射仪对试样的衍射峰位和结晶度值进行了表征.用激光粒度仪对试样的粒径大小及分布情况进行了测试.用环境扫描电镜对试样的微观形貌进行了观察分析.结果表明,喷雾干燥处理后的微晶纤维素结晶度值大且粒径小,粒子分布更均匀,纤维挺硬,表面光滑且较为完整,长度较均一,破裂少.因此,对比发现喷雾干燥更适合与微晶纤维素的制备及应用.

关键词:微晶纤维素;干燥方式;结晶度;粒径;微观形貌

中图分类号:TS71⁺²

文献标志码:A

Effect of different drying methods on the properties of microcrystalline cellulose

ZHANG Mei-yun^{1,2}, WANG Jing¹, LI Jin-bao^{1,3}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. State Key Laboratory, Donghua University, Shanghai 200051, China; 3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Under the same conditions, the microcrystalline cellulose samples were prepared, and the effects of blowing, vacuum, freezing and spray drying on the crystallinity, particle size distribution and microstructure were studied. The diffraction peaks and crystallinity of the samples were characterized by X ray diffractometer. The particle size and distribution of the samples were tested by laser particle size analyzer. The microscopic morphology of the samples was observed by Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM). The results showed that the microcrystalline cellulose handled by spray dry had a higher crystallinity value and the particle size was small and distributed uniformly. The fiber was hard and the surface was smooth and complete, the length is uniform and the cracking was less. Therefore, it was found that spray drying was more suitable for the preparation and application of microcrystalline cellulose.

Key words: microcrystalline cellulose; drying method; crystallinity; particle size; micromorphology

* 收稿日期:2017-01-11

基金项目:东华大学国家重点实验室开放基金项目(LK1601);华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室开放基金项目(201505)

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

在自然界中,纤维素是取之不尽、用之不竭的可再生生物资源.因此,由纤维素制得的微晶纤维素也是可再生生物资源.微晶纤维素(Microcrystalline cellulose, MCC)是天然植物纤维经过酸水解至极限平衡聚合度的可自由流动的结晶状粉末,颜色为白色,无臭、无味,聚合度一般在 15-375,并且具有一定流动性,不溶于水、稀酸和油脂等^[1].因此微晶纤维素具有粘合、赋型以及吸水膨胀等作用,并在食品工业^[2]、日化产业^[3]、医药卫生^[4]、材料工业^[5]等领域得到广泛的应用.而 MCC 的基本性能,比如结晶度、粒径和形态分布对其应用性能有很大的影响.

罗素娟^[6]利用甘蔗渣浆粕制备微晶纤维素,采用工业盐酸,固液比 1:15,温度恒定的条件下反应 35 min 即制得 MCC,经检测,与目前国内使用的产品相比,产物粒径较小(中位粒径 11.2 μm)且分布均匀,经应用试验,效果良好.实现了 MCC 在人造皮革行业的应用.

微晶纤维素作为天然产物,且具有高强度、高结晶度及较大的比表面积等优势,因此已经被很多研究者将它作为纤维素增强复合材料的潜在起始原料^[7-9].Lee S 等^[5]指出 MCC 的整体特性受原料的来源以及制备方法的影响,同时 MCC 可以作为挤压/滚圆过程的填料;相比于 MCC,高结晶度的纳米纤维素具有较高的热稳定性,这使得 PVA 复合膜的拉伸强度和热性能得到显著改善.

储晓琴等^[10]考察了真空干燥、喷雾干燥两种方法对大血藤提取物的粉体学性质的影响,发现喷雾干燥法简单快捷,所制粉末粒度均匀,圆整性好,真空干燥法时间长,成本高,而且干燥后产物结块,难于回收,得到的结论是干燥方式的不同导致了干燥产物粉体学性质的差异.作者发现,将多种干燥方式对产物性能影响的对比研究较为少见.

因此,本实验研究了不同干燥方式对微晶纤维素性能的影响.首先在同一工艺条件下水解纤维素,然后采用不同的干燥方式,即鼓风干燥、真空干燥、冷冻干燥和喷雾干燥烘干制得微晶纤维素.利用 X 射线衍射仪、激光粒度仪和环境扫描电镜对不同产品的结晶度、粒径分布和微观形貌进行表征和评价以寻找最佳的干燥方式.

1 实验部分

1.1 原料、试剂

桉木硫酸盐溶解浆,由山东巴普贝博浆纸有限公司提供,聚合度为 661,结晶度为 56.47%;37% 的 HCl,分析纯;去离子水.

1.2 仪器、设备

超声波清洗仪器, KQ2200 型,昆山市超声仪器有限公司;电热鼓风干燥箱, DHG-9053A, 上海一恒科技有限公司;强力电动搅拌机, JB200-D 型, 上海标本模型厂;恒温水浴锅, W201CS, 北京科伟永兴有限公司;循环水多用真空泵, SHB-3, 河南郑州杜甫仪器厂;冷冻干燥机, FD-1B-50, 北京博医康实验仪器有限公司;喷雾干燥机, YC-015, 常州市海正药化设备有限公司;真空干燥箱, DZF 型, 西安仪贝尔仪器设备有限公司;X 射线衍射仪, D/max2200PC, 日本 Rigaku;环境扫描电镜 (SEM), FEI Q45 + EDAX Octane Prime, 美国 FEI 和 EDAX;激光粒度仪, BT-9300H 型, 丹东市百特仪器有限公司.

1.3 实验内容

1.3.1 微晶纤维素的制备

原料经浸泡、疏解、离心脱水后装入聚乙烯袋中室温下放置 24 h 平衡水分,称取上述已平衡水分的原料(阔叶木溶解浆)10 g(按绝干浆计)于三口烧瓶中,固液比 1:15, 2.5 mol/L HCl 溶液和去离子水在 250 mL 碘量瓶中预热,待恒温水浴锅中温度达到 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,迅速将碘量瓶中的酸溶液倒入三口烧瓶与纤维素原料混合进行酸水解反应,超声波清洗器进行协同水解反应,加热水解 70 min.同时用搅拌器搅拌,搅拌速度 120 r/min.反应结束后立即将产物转移至 50 mL 玻璃滤器中,在真空抽吸作用下洗涤、过滤,洗至中性后将产物移入聚乙烯袋中待测.

1.3.2 微晶纤维素的干燥

将上述所制得的产物即微晶纤维素进行不同方式的干燥,本实验采用了电热鼓风干燥、真空干燥、冷冻干燥及喷雾干燥.

1.4 检测方法

1.4.1 X 射线衍射分析(XRD)

对四种产物采用日本理学 D/max2200PC 自动 X 射线衍射仪进行结晶度测试.测试条件:Cu 靶 Ka 射线源, Ni 滤波片, $\lambda=0.154 \text{ nm}$, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描范围 $10^{\circ}\sim 60^{\circ}(2\theta)$, 扫描速度 $4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$. 结晶度根据峰面积法^[11]由 MDI Jade 5.0 软件多次分峰拟合得到.

1.4.2 激光粒度仪分析

将试样于蒸馏水中分散为悬浮液,超声 1 min 后,采用丹东市百特仪器有限公司生产的 BT-9300H 型激光粒度仪进行测试.

1.4.3 环境扫描电镜分析(ESEM)

试样经表面喷金处理后,采用美国 FEI Q45 型环境扫描电镜观察试样的微观形貌.

2 结果与讨论

2.1 不同干燥方式产物的结晶度

产物在不同干燥方式下的 X 射线衍射谱图如图 1 所示.由于衍射峰的强度可间接反映晶体结构的完整性^[12],因此,对在 $2\theta=22.7^\circ$ 左右出现的尖锐且强度很高的单峰可进一步说明冷冻干燥和喷雾干燥其对产物结晶度的提高优于鼓风干燥和真空干燥.此外,水解后产物特征峰的出峰位置保持一致,均在 $2\theta=15.1^\circ$ 、 16.5° 、 22.7° 、 34.7° 处出峰并分别对应于纤维素晶体的四个晶面,代表纤维素结晶区的特征结构^[13].

同时,可从图 1 看出,所制得的 MCC 为典型的纤维素 I 的晶型,说明酸水解过程未破坏纤维素的晶型结构,水解纤维素产物仍保持着完整的纤维素 I 的结晶结构^[14].分别计算出鼓风、真空、冷冻和喷雾干燥下所对应的结晶度值为 77.77%、77.87%、78.92%、82.00%.造成结晶度存在差异的主要原因就是不同的干燥方式下是否进行了研磨.随着研磨时间的延长,MCC 的结晶度先降低后趋于稳定^[15].由于鼓风干燥和真空干燥后所得产物结块大,硬度高,所以需要研磨粉碎的时间较长.冷冻干燥后的产物较松软,只需稍微研磨即可制得 MCC 粉末,相比之下,喷雾干燥是将悬浮液直接喷涂干燥成 MCC 粉末,且速度快,能耗低,无需进行研磨.

由图 2 可知,不同干燥方式下产物的粒径基本均呈现正态分布的趋势,这与 Wang 等^[16]的研究相符合.产物的粒径较为规整,尺寸分布范围较窄.鼓风、真空、冷冻和喷雾干燥下所对应的粒子的中位粒径为 $23.14\ \mu\text{m}$ 、 $25.94\ \mu\text{m}$ 、 $23.13\ \mu\text{m}$ 、 $20.30\ \mu\text{m}$.喷雾干燥是直接料液喷成雾滴,分散在热气流中,使水气迅速汽化而达到干燥目的.这与其他三种干燥方式相比可直接快速的制得微晶纤维素粉体,大大缩短了干燥时间.从而使得微晶纤维素的氢键结合减弱,表现为粒子的尺寸较小.结合图 2 可以更明显地看出喷雾干燥下所制得微晶纤维素的粒径明显小于其他三种干燥方式.

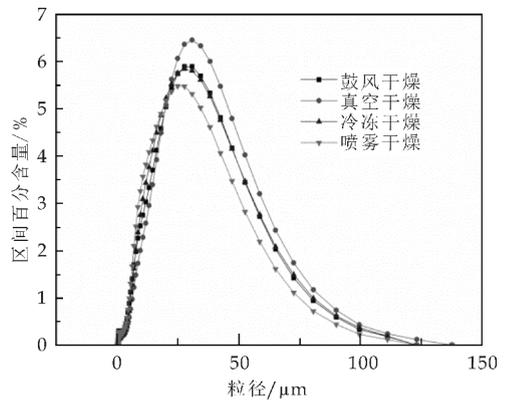


图 2 不同干燥方式下产物的粒径分布

2.3 微观形貌

取四种干燥方式的微晶纤维素于扫描电镜下做进一步的观察,结果如图 3 所示.

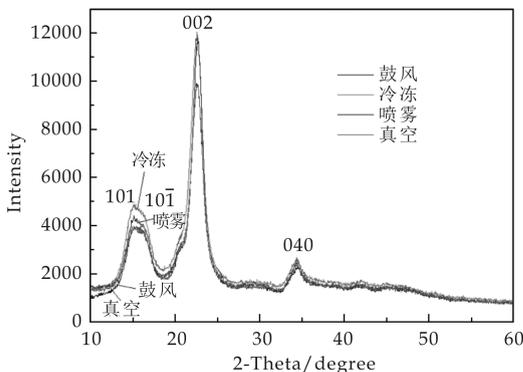
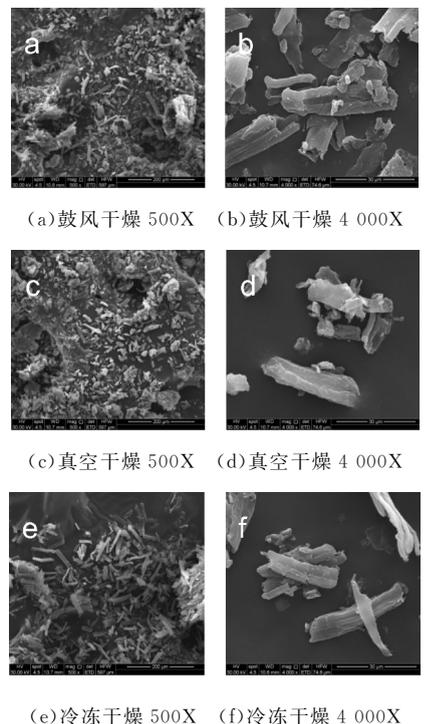
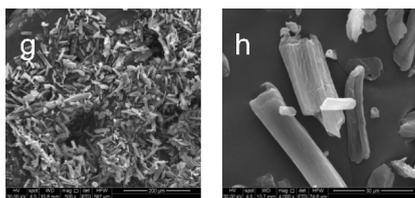


图 1 不同干燥方式产物的 X 射线衍射谱图

2.2 粒径分析

不同干燥方式下产物的粒径分布如图 2 所示.



(g)喷雾干燥 500X (h)喷雾干燥 4 000X

图3 不同干燥方式下产物的微观形貌

由 ESEM 图可直观看出,产物中均有短棒状的纤维,鼓风干燥后的纤维如图 3(a)、(b)所示,絮聚现象严重,且纤维长短不一,纤维表面较为光滑,但纤维较多破裂;真空干燥后的纤维如图 3(c)、(d)所示,有较多小的絮聚团,纤维尺寸更加短小,一部分纤维破裂为碎片,失去了完整的纤维形态;冷冻干燥后的纤维如图 3(e)、(f)所示,较多地断裂为短棒状的晶粒,暴露出更多的断裂面,表面积也随之增加,纤维素表面较光滑,纤维长度降低,表面有严重的剥层现象且断裂面不规整;喷雾干燥后的纤维如图 3(g)、(h)所示,絮聚团少,纤维较为完整,长度较均一,纤维挺硬、排列规则且紧密,表面光滑且平均长度分布在 $50\ \mu\text{m}$ 左右,破裂较少。综上分析可以得出,喷雾干燥所得的产物性能优于其他干燥方式。

3 结论

(1)同一工艺条件下所制得的微晶纤维素用鼓风、真空、冷冻和喷雾干燥这四种方式处理后,产物仍保持着完整的纤维素 I 的结晶结构,说明酸水解过程未破坏纤维素的晶型结构。产物的结晶度值分别是 77.77% 、 77.87% 、 78.92% 、 82.00% ,由于研磨时间的长短,使其存在一定程度的差异。而喷雾干燥所得产物无需研磨,结晶度值高,说明喷雾干燥的效果是最佳的。

(2)产物粒径较为规整,尺寸分布范围较窄,均呈现正态分布的趋势。由于喷雾干燥所需时间短,减弱了纤维素之间的氢键结合,从而使得微晶纤维素的粒径明显小于其他干燥方式。故考虑粒子的粒径,喷雾干燥亦是较优。

(3)喷雾干燥所得的微晶纤维素形态分布均一,未出现絮聚团。纤维较为完整,长度较均一,纤维挺硬、排列规则且紧密,表面光滑且平均长度分布在 $50\ \mu\text{m}$ 左右,破裂较少。

参考文献

- 化工,2013,40(4):13-14.
- Xiang LY, Mohammed M A P, Baharuddin A S, et al. Characterisation of microcrystalline cellulose from oil palm fibres for food applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 148: 11-20.
- Agarwal C, Ilindra A, Karadbhajne V, et al. Carboxymethyl cellulose versus microcrystalline cellulose in the manufacturing of liquid detergents[J]. Indian Journal of Chemical Technology, 2012, 19(2): 149-151.
- Uesu N Y, Pineda E A, Hechenleitner A A. Microcrystalline cellulose from soybeanhusk: Effects of solvent treatments on its properties as acetylsalicylic acid carrier[J]. Int J Pharm, 2000, 206: 85-96.
- Lee S, Mohan D J, Kang I, et al. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading[J]. Fibers and Polymers, 2009, 10(11): 77-82.
- 罗素娟. 甘蔗渣微晶纤维素的研制[J]. 广西化工, 1997, 26(3): 4-7.
- Bhattacharyya S K, Parmar B S, Chakraborty A, et al. Exploring Microcrystalline Cellulose (MCC) as a green Multifunctional Additive (MFA) in a typical Solution-Grade Styrene Butadiene Rubber (S-SBR)-based tread compound [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(32): 10 649-10 658.
- Bai W, Li K. Partial replacement of silica with microcrystalline cellulose in rubber composites[J]. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing, 2009, 40(10): 1 597-1 605.
- Junior De Menezes A, Siqueira G, Cuntelo A A S, et al. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites[J]. Polymer, 2009, 50(19): 4 552-4 563.
- 储晓琴, 桂双英, 梁媛. 干燥方式对大血藤提取物粉体学性质的影响[J]. 安徽医药, 2013, 17(10): 1 663-1 666.
- Park S, Baker J O, Himmel M E, et al. Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance[J]. Biotechnol Biofuels, 2010, 3: 1-10.
- 吴建锋, 赵娜, 徐晓虹. 高分子网络法合成纳米 ZnO 粉体的 XRD 分析[J]. 功能材料, 2007, 38(5): 2 084-2 086.
- French A D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs[J]. Cellulose, 2014, 21(2): 885-896.
- 张向荣. MCC 与纤维素乙醇耦合联产技术与机理[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- 熊福全, 周亮, 刘盛全, 等. 液氮研磨对桉树木粉颗粒结构的影响[J]. 南京林业大学学报, 2014, 38(6): 125-129.
- Wang D, Shang S B, Song Z Q, et al. Evaluation of microcrystalline cellulose prepared from kenaf fibers[J]. J Ind Eng Chem, 2010, 16(1): 152-156.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0018-07

芳纶纤维/NFC 复合纸基材料 的界面及强度性能研究

郝 杨¹, 陆赵情^{1*}, 赵永生¹, 丁 威², 张美娟²

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

摘 要:芳纶纸基材料中由于芳纶纤维表面呈惰性,与基体之间的界面结合强度不佳,而纳米纤维素(NFC)因其优异的性能对复合材料具有增强效果.采用磷酸溶液对芳纶纤维进行改性来增加其表面粗糙度和活性,并研究了 NFC 含量对芳纶纸基材料性能的影响.结果表明,当 NFC 的含量为 20% 时,成纸的抗张指数、撕裂指数、层间结合强度分别提高了 1.99、1.5 和 1.66 倍,抗张能量吸收(TEA)提高了 99.7%.傅立叶红外光谱仪(FT-IR)表明强度性能的提升主要是因为 NFC 表面丰富的游离羟基和芳纶纤维表面的活性基团能够产生很强的氢键缔合作用;扫描电镜(SEM)结果显示 NFC 像“蛛网”或“蚕丝”状的薄膜结构粘贴在芳纶纤维上,作为短切纤维和沉析纤维的界面粘结桥梁和填充剂而使得纸张的界面粘结强度大幅度提高.

关键词:芳纶纤维; NFC; 界面结合; 强度性能中图分类号:TQ342⁺.722

文献标志码:A

Study on interfacial bonding and strength properties of aramid Fiber/NFC paper based compsite

HAO Yang¹, LU Zhao-qing^{1*}, ZHAO Yong-sheng¹, DING Wei², ZHANG Mei-juan²

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

Abstract: The interfacial bond strength between aramid fiber and matrix is inferior because of the surface inertness of aramid fiber in aramid paper sheet. Nanofiber cellulose (NFC) has been widely studied in reinforcing composite due to its excellent mechanical performance. In this paper, aramid fiber was modified by phosphoric acid solution in order to increase its surface activity and roughness. The aramid fiber/NFC paper composites was prepared by adding different ratios of NFC and the properties of aramid fiber/NFC paper based composite were investigated. The results showed that the paper tensile index, tear index, interlayer bond strength increased by 1.99, 1.5 and 1.66 times, respectively. In addition, TEA was also improved by an increment of 99.7% with 20% NFC. It can be found that enhanced mechanical

* 收稿日期:2016-12-19

基金项目:陕西省科技厅科技新星专项项目(2015KJXX-34); 陕西省教育厅产业化培育计划项目(15JF012)

作者简介:郝 杨(1981—),女,陕西铜川人,在读硕士研究生,研究方向:高性能纸基功能材料

通讯作者:陆赵情(1979—),男,浙江金华人,教授,博士,研究方向:高性能合成纤维及其纸基材料,luzhaoqing@sust.edu.cn

properties of aramid fiber /NFC paper were derived from the strong hydrogen bonding interaction between aramid fiber and NFC by the fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The scanning electron microscopy(SEM) showed that NFC thin film structure just like the “spider web” or “silk” could become the pivotal bonding bridge and filling agent between chopped and fibrid, which could improve interficail adhesion strength of paper sheet greatly.

Key words: aramid fiber; NFC; interfacial bond strength; strength properties

0 引言

芳纶纤维因芳香族聚酰胺纤维分子结构本身具有较高的取向度和结晶度,从而赋予了纤维较高的比强度、比模量,并兼具优良的耐热性能和介电性能^[1,2].芳纶纸基材料是以芳纶短切纤维(chopped fiber)和芳纶沉析(或芳纶浆粕)(fibrid)纤维为原料,利用现代造纸湿法抄造技术抄造成纸,再经后续加工处理后制备所得.其作为轻量化结构材料、绝缘材料、电子材料等广泛应用于轨道交通、电子电工、航空航天、国防军事等高科技领域,在现代工业领域中占据着举足轻重的地位^[3,4].芳纶纸基材料作为重要的战略物质和高新材料,一直是国内外学者竞相研究的热点.

通常在芳纶纸基材料中,短切纤维呈刚性棒状结构在纸张中扮演着“骨架”的角色,具有增强和提高应力传递的作用;而沉析纤维是短切纤维的另一种差异化产品,形态柔顺似毛羽,表面呈不规则的薄膜褶皱状,起着粘结短切纤维和自身的作用^[5].由于短切芳纶纤维本身的皮芯层结构导致纤维表面的化学活性基团少、表面润湿性差,它的这种化学惰性致使其缺乏潜在的界面结合能力,从而使纸张的强度受到了约束^[6].之前的研究^[7]表明,芳纶纸的强度主要来自于纤维之间的物理随机桥联作用和纤维自身的刚性,所以纤维间界面粘接较弱,导致纸张结构疏松多孔,继而直接影响纸张的机械强度.因此,有效改善短切纤维和沉析纤维之间的界面结合特性对提升芳纶纸机械性能至关重要.

纳米纤维素(NFC)尺寸分布在1~100 nm,长径比100~1 000,由于其具有高强高模、高比表面积、生物相容性好、可生物降解等优点,因此应用广泛^[8].关于NFC的研究多见于增强复合材料、吸附材料、过滤材料、生物医药材料等领域.而在聚合物复合材料方面,NFC对聚乙稀醇(PVA)、聚乳酸(PLA)、聚乙烯等增强增韧方面的相关研究较多.结果显示复合材料的强度、模量、热稳定性和热膨胀性等都得到了明显的提升^[9,10].但是,NFC在芳

纶纸基材料方面的应用鲜有报道.考虑到NFC优异的性能和补强效果,本论文选用了NFC和芳纶纤维为原料,利用造纸湿法成形技术抄造成纸.

实验中采用磷酸溶液对芳纶短切纤维进行改性,主要是因为磷酸改性可以增加纤维的表面活性和粗糙度,并对纤维表面产生的损伤小,且工艺简单等^[11,12].采用扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、傅立叶红外光谱仪(FT-IR)等对改性前后的芳纶纤维的表面形貌和化学结构进行了表征.此外研究了NFC的添加量对芳纶纸基材料界面的增强效应、复合纸的微观结构及其对芳纶成纸力学性能的影响.NFC在改善芳纶纸基材料因界面缺陷导致的力学性能差等问题具有积极的促进作用,同时论文结果也将拓宽NFC在芳纶纸基材料中的应用.

1 实验部分

1.1 实验原料

间位芳纶短切纤维,间位沉析纤维,由烟台民士达特种纸业股份有限公司提供,其中短切纤维长度3~5 mm,直径约10 μm ,沉析纤维呈不规则薄膜褶皱状;纳米纤维素(NFC),由加拿大Cellulose Lab公司提供,平均直径为20~60 nm;聚氧化乙烯(PEO),相对分子质量约为300~400万,其水溶液pH值为中性,日本助友精化株式会社提供;十二烷基苯磺酸钠(LAS),分析纯,上海英鹏化学试剂有限公司提供.

1.2 芳纶纤维的磷酸处理

将间位芳纶短切纤维在一定浓度的LAS溶液中清洗以除去纤维表面的油渍,然后烘干,采用质量分数为20%的磷酸溶液在40 $^{\circ}\text{C}$ 下处理2 h,用清水反复冲洗再在105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥4 h至绝干后备用^[13].

1.3 芳纶纤维/NFC纸基材料的制备及性能检测

制备定量为100 g/m^2 的芳纶纤维/NFC复合纸,磷酸处理后的短切纤维和沉析纤维按4:6的

比例,加入 0.3%PEO(相对绝干纸质量)作为分散剂,采用标准疏解机分散成混合浆料,添加不同含量的 NFC 分散液,在纸页成形器上抄造成纸.芳纶纤维/NFC 纸基材料经恒温恒湿处理后,根据 Tappi 标准 T410 om-01,采用瑞典 L&W 公司的 SEO64 型抗张强度仪测定抗张指数;根据 Tappi 标准 T410 om-04,采用美国 MIT 公司的 ProTear 60-2600 型撕裂强度测定仪测定撕裂指数;采用上海林纸科学仪器有限公司 KRK 2085-D 层间结合强度仪测定层间结合强度.

1.4 芳纶纤维/NFC 复合纸的微观形貌及性能表征

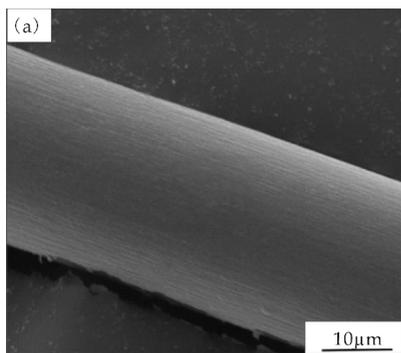
采用德国 Bruker 公司 VECTOR22 型 FT-IR 光谱仪半定量分析磷酸处理的芳纶纤维表面基团的变化及芳纶纤维/NFC 复合纸界面处的化学结合,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;采用日本日立公司 S-4800 型 SEM 对芳纶纤维表面形貌及芳纶纸的界面结合状态进行观察,绝干样品经喷金处理后,采用二次电子成像模式,加速电压为 3.0 kV ;采用日本精工生产的型号为 SPA400-SPI3800N 的 AFM 对绝干芳纶纤维进行观察,扫描范围为 $2\times 2\ \mu\text{m}$,利用自带软件计算纤维表面粗糙度,并产生纤维的三维视图等.

2 结果与讨论

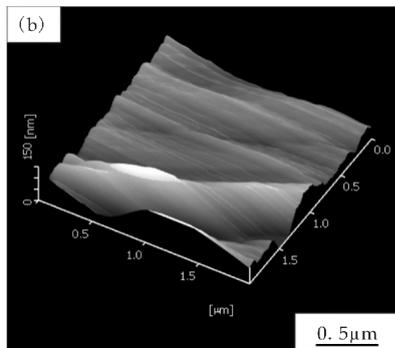
2.1 磷酸处理对芳纶纤维及纸基材料性能影响

2.1.1 芳纶纤维的表观形貌

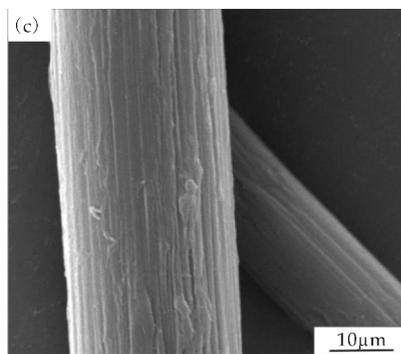
芳纶短切纤维表观形貌如图 1(a)所示,由于纤维特有的皮芯层结构导致其表面晶格致密,延轴向高度取向,表面呈光滑的棒状结构,因此,纤维表面活性基团较少^[14].纤维经过磷酸改性后如图 1(c)所示,表面出现了沿着纤维轴向分布的高低不平的凹槽及沟壑,这些凹陷和凸峰增大了芳纶纤维的比表面积和接触点. AFM 测得经磷酸改性前后芳纶短切纤维的表面褶皱,表面粗糙度 Ra 和表面均方根粗糙度 RMS 的变化如表 1 和图 1(b)、(d)所示.可以看出,磷酸处理后纤维微观表层的粗糙程度增加.一般而言,对于纤维填充体系,纤维表面粗糙度越大,芳纶短切纤维与基体的浸润性能改善,二者之间的机械互锁作用越强,界面结合越好^[15].对于芳纶纸而言,磷酸改性一定程度上能够改善芳纶短切纤维与沉析纤维的界面相容性,继而使得芳纶纸的界面粘结得到提升.



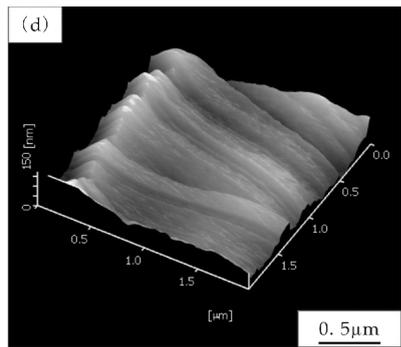
(a) 改性前短切纤维 SEM 图



(b) 改性前短切纤维 AFM 图



(c) 改性后短切纤维 SEM 图



(d) 改性后短切纤维 AFM 图

图 1 改性前后芳纶短切纤维表观形貌图

表 1 磷酸改性前后芳纶短切纤维的表面粗糙度

短切纤维的粗糙度/nm	改性前	改性后
表面粗糙度(Ra)	23.13	28.45
表面均方根粗糙度(RMS)	25.26	29.18
表面褶皱高度(Max)	112.37	146.18

2.1.2 芳纶纤维表面的化学基团

图 2 为芳纶短切纤维磷酸处理后的红外光谱

图. 分析可知,改性前后芳纶短切的红外出峰形状几乎相近,在 1654 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰是 $\text{C}=\text{O}$ (酰胺 I 带) 的伸缩振动, 1535 cm^{-1} 是 $\text{N}-\text{H}$ 的面内弯曲振动和部分 $\text{C}-\text{N}$ (酰胺 II 带) 的伸缩振动耦合引起的吸收谱带; 1308 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{N}$ (酰胺 III 带) 的伸缩振动引起的,酰胺 II 带的吸收强度强于酰胺 III 带; 690 cm^{-1} 是 $\text{N}-\text{H}$ (酰胺 I 带) 的面外弯曲振动.

所不同的是改性后的短切在 3301 cm^{-1} 处吸收峰的强度增强,峰形变宽,表明生成了羟基等活性基团. 由于芳纶短切中酰胺键具有较强的供电能力,使得苯环的邻间位具有较高的反应活性,而磷酸具有表面刻蚀和氧化的能力,苯环的邻间位在路易斯酸的作用下易发生亲电取代反应^[16],反应机理如图 3(a) 和 (b) 所示,另外,酰胺键也会发生少部分的水解,生成极性更强的氨基^[17]. 总之,磷酸改性后短切光滑的表面被刻蚀,引入了活性基团等.

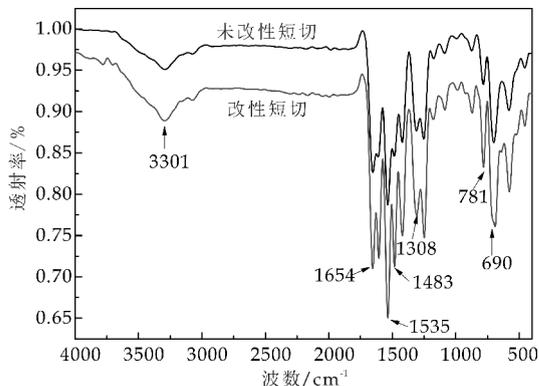


图 2 改性前后芳纶纤维的红外光谱图

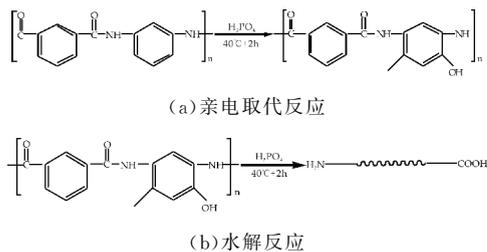


图 3 磷酸改性芳纶纤维的反应机理图

2.1.3 改性芳纶纤维对成纸力学性能的影响

本文研究了改性芳纶短切纤维对芳纶纸成纸性能的影响. 磷酸改性后的芳纶短切纤维再和芳纶沉析纤维抄造成纸. 由图 4 可知,对比改性前后的纸张性能可以看出,改性后纸张的抗张指数、撕裂指数、层间结合强度和抗张能量吸收 (TEA) 有略微的增加. 文献^[18]表明,芳纶纤维经磷酸溶液处理后,纤维的直径不变,单丝强度上升,这对纸张的力学强度有一定的裨益. 此外,改性后的短切纤维

表面粗糙度和活性基团增加,加强了其和沉析纤维的机械锁和作用,然而短切纤维的刚性结构及惰性使得其改性后纤维的粗糙度和暴露出来的活性基团有限,并不能使沉析纤维对短切纤维产生很强的包覆粘结能力,进而使成纸的强度性能有略微的提升.

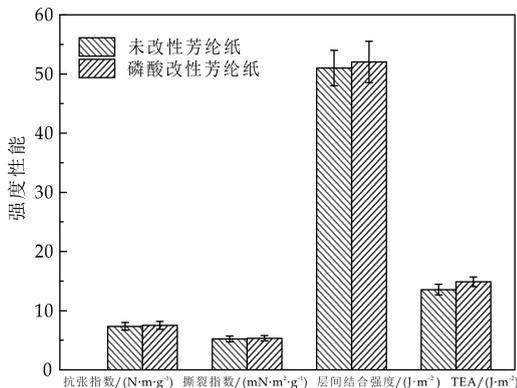


图 4 改性前后芳纶纸的力学性能

2.2 NFC 对芳纶纸基材料强度性能的影响

为了更好地提升成纸的强度性能,采用改性后的芳纶纤维、沉析纤维,再加入 NFC 悬浮液共混成形抄造成纸. 研究了 NFC 的添加对芳纶纸基材料界面的增强效应、微观结构及成纸力学性能的影响.

图 5 显示,随着 NFC 添加量的逐渐增加,纸页的抗张指数有较大幅度的提高,在 NFC 含量为 20% 时,抗张指数和撕裂指数分别达到了峰值 $22.44\text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $13.33\text{ mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,是原纸的 1.99 和 1.5 倍. NFC 因其具有大的比表面积、较高的粘结力、表面裸露着丰富的游离羟基,使其有利于附着在芳纶纤维上. 因此,NFC 可以作为短切纤维和沉析纤维之间的粘结桥梁和填充剂来增加纤维之间的机械锁和和界面粘结力. 此外,纳米纤维素自身优异的强度性能也是芳纶纸页理想的增强材料. 在受到一定的拉伸应力时,NFC 作为一种界面应力传递桥梁可以充分地实现应力传递,从而起到改善应力集中的效果,进而提高复合纸的力学性能. 然而力学强度并未随着 NFC 的加入呈现持续的增加趋势. 当 NFC 含量超过 25% 时,成纸的力学强度开始下降,这很可能是过量添加 NFC 后会降低纸张的滤水性,而滤水速率的降低会导致大量 NFC 絮聚,起不到桥接作用.

复合纸在拉伸过程中的力学强度可以通过静态强度和动态强度来评价. 抗张强度指芳纶纸基材料在使用过程中所能承受的最大拉伸应力,可以反映纸张的静态强度. 而动态强度可以用抗张能量吸

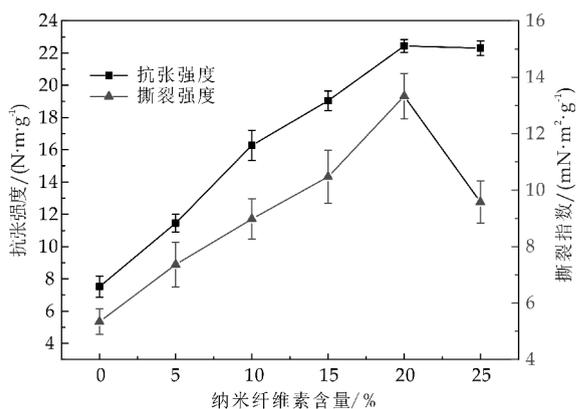


图 5 NFC 含量对芳纶纸抗张和撕裂强度的影响

收(tensile energy absorption, TEA)来衡量,是纸张在拉伸时应力-应变曲线下的面积的等效功,取决于纸的抗张强度、伸长率和拉伸变形过程,更能全面地表示纸张的强度性质^[19,20].如图 6 所示,在 NFC 含量为 20%时,相比未添加 NFC 的芳纶纸,复合纸的 TEA 提高了 99.7%,这表明 NFC 的添加使纸张的韧性和破裂功增大.由于 NFC 具有较高的强度和模量,加入到芳纶纤维中作为增强相和粘结剂,可以充分消耗纸张中应力聚集所产生的能量,并将应力扩散,降低纸张因应力集中而造成的破损.因此,NFC 的加入可以提高芳纶纸基材料的强度和韧性.

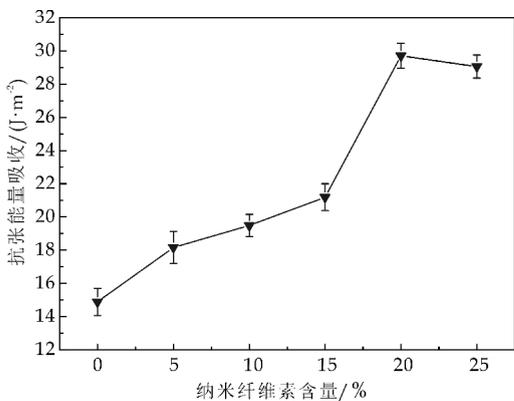


图 6 NFC 含量对芳纶纸 TEA 的影响

2.3 NFC 对芳纶纸基材料界面粘结强度的影响

纤维与基体之间的界面作为增强纤维与基体之间的连接桥梁,是纤维增强复合材料中的关键组分之一.界面粘结强度直接影响着纤维与基体之间的应力传递能力,从而对复合材料的宏观力学性能起着决定性作用^[21,22].将芳纶纸从 Z 向拉开为两层所得到的层间剪切强度(Z 向结合强度)可以从宏观力学性能上衡量芳纶纸基材料的界面粘结情况^[23-25].图 7 为 NFC 的添加量对芳纶纸的层间结合强度的影响,可以明显得出在 NFC 含量为 20%

时,复合纸的层间结合强度达到了原纸的 1.66 倍. NFC 作为一种很好的层间粘合剂将芳纶短切纤维和沉析纤维有效地粘结起来,有利于克服分子之间的摩擦力和限制分子间的相对迁移,从而提高了芳纶纸的界面粘结强度.

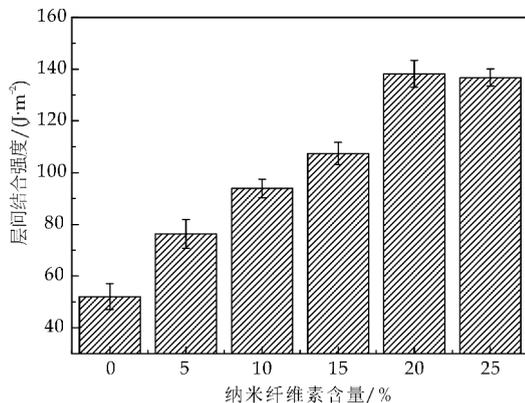


图 7 NFC 含量对芳纶纸层间结合强度的影响

2.4 芳纶纤维/NFC 纸基材料的界面微观结合状态

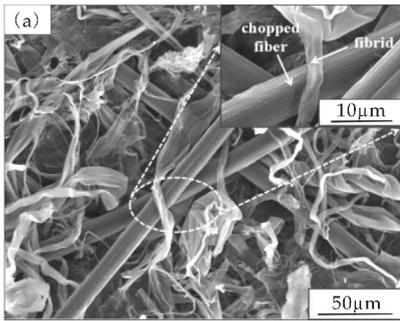
2.4.1 表观形貌

从前面的结果可以看出加入 20%的 NFC 抄造成的纸张的力学性能较为优异,在此采用扫描电镜观察芳纶纸的微观界面结合情况.如图 8(a)所示,磷酸改性后的短切纤维表面有凹凸不平的沟槽,沉析纤维呈柔软的薄膜状,未添加 NFC 的芳纶纸页结构中沉析纤维随机缠绕在短切周围,把二者的粘结点局部放大,可发现沉析和短切纤维之间的结合点较少,只是纤维间松散的物理搭接和相互交织.

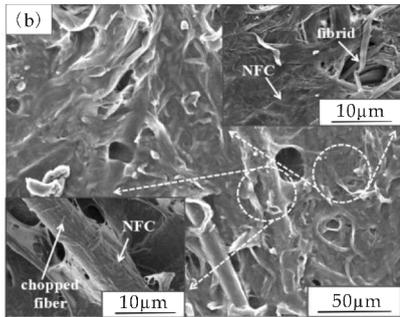
而加入 20%NFC 的芳纶纸张由于 NFC 的包裹作用使其表面更加致密,如图 8(b)所示,从结合点的局部放大图可以看出,NFC 彼此之间形成了“蛛网”或“蚕丝”状的薄膜结构,表面暴露出大量的活性基团—OH 使其具有较强的粘附力沿着短切纤维表面的沟槽铺展粘附在了纤维表面,再和形态柔顺的沉析纤维产生良好的界面相容性,从而增加了复合纸基材料的界面粘结强度,复合材料的力学性能也因此得到了大幅度的提升.

2.4.2 横截面和断面形貌

对比芳纶原纸和添加 20%NFC 的芳纶纸的横截面和断面,可以明显看出芳纶原纸的结构相对疏松,如图 9(a)所示,短切纤维和沉析纤维随机交织在纸页内部形成了不规则的空隙.由图 9(c)可知,断面处大量的短切纤维在拉伸应力的作用下被抽出,纤维结合处结构松散,损伤较大.如图 9(b)所

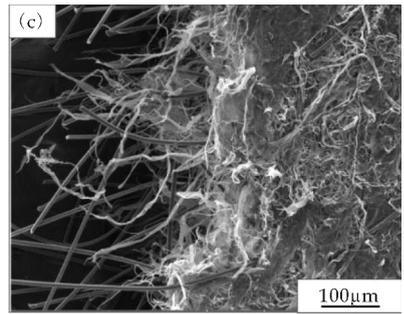


(a) 芳纶原纸、局部放大图

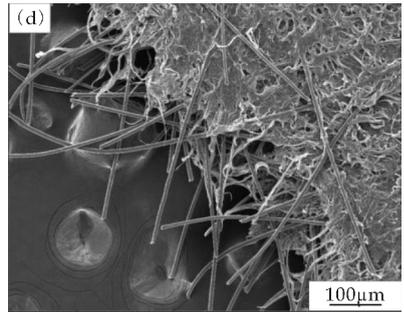


(b) 添加 20%NFC 芳纶纸、局部放大图

图 8 芳纶原纸和加 20%NFC 的芳纶纸 SEM 图



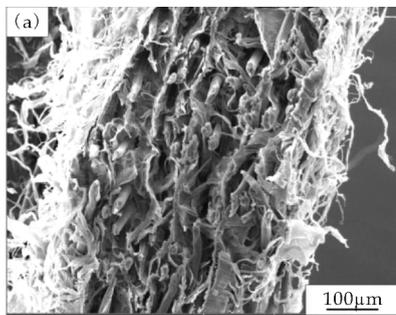
(c) 芳纶原纸断面



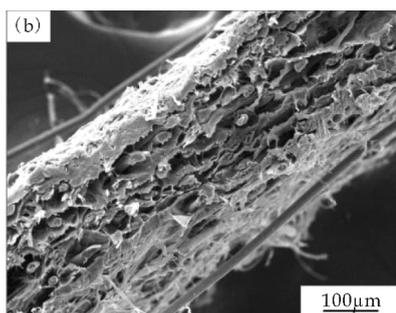
(d) 加 20%NFC 的芳纶断面

图 9 芳纶原纸和加 20%NFC 的芳纶纸横截面和断面 SEM 图

示,而加了 20%NFC 的芳纶纸张内部结构更加致密,从断裂面形貌图 9(d)也可以看出含有 NFC 的芳纶纸在裂口处短切纤维拔出较少,断面处结构紧致规整,说明 NFC 的加入增加了纸张的界面粘结强度,强的粘结力可以将裂口处的应力很好地传导和分散,减弱断面损伤。



(a) 芳纶原纸横截面



(b) 加 20%NFC 的芳纶纸横截面

2.5 芳纶纤维/NFC 纸基材料界面化学结构的变化

在复合材料成形过程中,基体与增强体之间经过复杂的物理交接和化学反应,形成了一个与基体和增强体的结构及性能都不相同的界面^[26]。为了进一步分析 NFC 增强芳纶纸的作用机理,在此采用 FT-IR 光谱分别研究 NFC/改性芳纶短切纤维及 NFC/沉析纤维界面结合处化学结构的变化,如图 10(a)所示,NFC/改性芳纶短切纤维在 $3\ 297\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度有所增强,峰的范围变宽,且向低波数略微移动,说明改性后芳纶短切纤维表面的活性基团 $-OH$ 与 NFC 中的 $-OH$ 之间能够产生很强的氢键缔合^[27],从而使 NFC 附着粘结在了短切纤维上;同样沉析纤维形态柔顺,呈薄膜褶皱状结构,这种特殊的形态使其表面积较大、表面粗糙程度高,纤维在水中暴露出来的游离 $-NH_2$ 含量较多^[28],更易和 NFC 结合,如图 10(b)所示, $3\ 296\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度增强且峰的范围变宽,且向低波数有小幅度移动,即可说明沉析纤维表面的游离 $-NH_2$ 和少量 $-C=O$ 和 NFC 之间 $-OH$ 产生了氢键缔合作用^[29,30],氢键结合机理示意图如图 11 所示,而 $1\ 654\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 536\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 310\ \text{cm}^{-1}$ 、 $780\ \text{cm}^{-1}$ 和 $690\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰位和峰形基本相似,且未出现新的特征峰,表明 NFC/芳纶纤维并未出现新的化学键结合。

NFC 作为短切纤维和沉析纤维的粘结桥梁缩小了不同相界面分子链之间的距离,且限制了分子链的移动,使得两者的相容性和界面粘结强度有了显著的提升。

和 $138.22 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 是原纸的 1.99、1.5 和 1.66 倍;TEA 提高了 99.7%。SEM 图像表明 NFC 像“蛛网”或“蚕丝”状的薄膜结构,作为短切纤维和沉析纤维之间的粘结桥梁和填充剂,增加了纤维之间的界面粘结力和复合纸的强度。

(2)FT-IR 光谱图表明芳纶纤维表面的活性基团与 NFC 上的游离羟基之间产生了很强的氢键缔合,缩小了短切纤维和沉析纤维不同相界面分子链之间的距离,且限制了分子链的移动,从而使芳纶/NFC 纸基材料的力学性能得到了提高。

参考文献

[1] Goulouti K, Castro J D, Keller T. Aramid/glass fiber-reinforced thermal break-thermal and structural performance [J]. Composite Structures, 2016(136):113-123.

[2] Kong H, Teng C, Liu X, et al. Simultaneously improving the tensile strength and modulus of aramid fiber by enhancing amorphous phase in supercritical carbon dioxide [J]. Rsc Advances, 2014, 39(4):20 599-20 604.

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

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

[5] 张美云, 王茹楠, 陆赵情, 等. 对位芳纶沉析纤维结构分析及其在纸基复合材料中的应用 [J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2015, 33(4):1-6, 12.

[6] Wang W, Li R, Ming T, et al. Surface silverized metaaramid fibers prepared by bio-inspired poly (dopamine) functionalization [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(6):2 062-2 069.

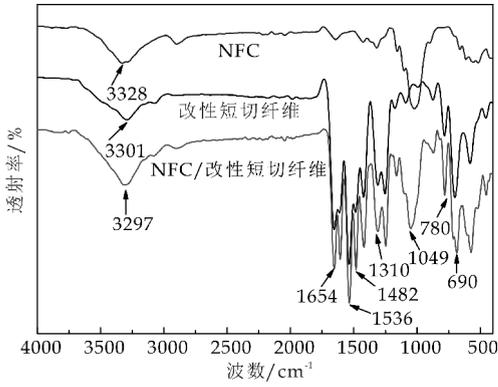
[7] 江 明. 对位芳纶沉析纤维结构表征及其纸基复合材料性能的研究 [D]. 西安:陕西科技大学, 2015.

[8] Liu D, Sun X, Tian H, et al. Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites [J]. Cellulose, 2013, 20(6):2 981-2 989.

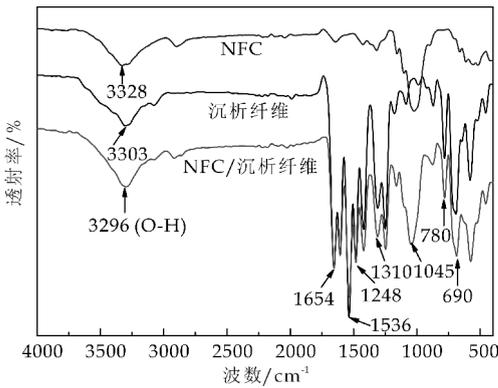
[9] Liu D, Yuan X, Bhattacharyya D. The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly (lactic acid) nanofibres [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47 (7): 3 159-3 165.

[10] Lu Z, Fan L, Zheng H, et al. Preparation, characterization and optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted. [J]. Biore-source Technology, 2013, 146(10):82-88.

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



(a)NFC/改性短切纤维



(b)NFC/沉析纤维

图 10 NFC 与芳纶纤维的结合红外光谱图

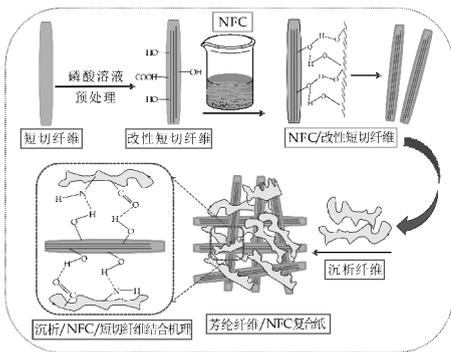


图 11 芳纶纤维与 NFC 结合界面机理示意图

3 结论

(1)随着 NFC 添加量的逐渐增加,芳纶纸的强度性能有了较大幅度的提高,在 NFC 含量为 20% 时,抗张指数、撕裂指数和层间结合强度分别达到了峰值 $22.44 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $13.33 \text{ mN} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0025-05

纸尿裤边角料绒毛浆纤维回用研究

孟卿君, 刘丽娜, 张素凤, 刘 叶, 钱立伟, 侯 晨

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

摘 要:纸尿裤边角料绒毛浆纤维中夹杂着超吸水性树脂(Super Absorbent Polymer, SAP), 存在回用困难的问题。通过添加化学品的的方式, 改变超吸水性树脂的凝胶状态, 实现纸尿裤边角料绒毛浆纤维的有效回用。采用动态滤水仪测试样品的滤水性能, 环境扫描电子显微镜表征样品结构, 超景深显微镜表征纸张的表面形貌。结果表明: 添加无机铝盐, 可以明显改善原料的滤水性能, 可以改变 SAP 的凝胶状态, 成纸无纸病。

关键词:纸尿裤; 超吸水性树脂; 无机铝盐

中图分类号: TQ325 **文献标志码:** A

Study on recycling of diaper offcut fluff pulp fiber

MENG Qing-jun, LIU Li-na, ZHANG Su-feng, LIU Ye, QIAN Li-wei, HOU Chen

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

Abstract: Diapers offcut fluff pulp fiber mix with Super Absorbent Polymer(SAP), that were recycled difficultly. The paper, SAP was exploded by adding chemicals, that led to recycling of diapers offcut fluff pulp fiber was come ture. The filtering performance of the sample was tested by dynamic filter water meter, structure of sample was tested by environmental scanning electron microscope, the surface morphology of the paper was studied by super depth of field microscope. Results show the filtering performance of raw material can significantly improve with adding inorganic aluminum salt. The SAP gel state can be changed with adding inorganic aluminum salt, and no disease into paper.

Key words: diaper; super absorbent polymer; inorganic aluminum salt

0 引言

近年来, 随着国内经济持续快速增长, 人民物质生活水平的改善, 生活的便捷, 婴儿及老年人对纸尿裤的使用量逐年增长。据统计, 2015 年, 中国婴儿纸尿裤总消费量达到 269.88 亿片, 预计 2018

年中国婴儿纸尿裤总消费量将达到 351.25 亿片^[1]。而在生产纸尿裤过程中, 会产生较多的边角料及性能不达标的废产品, 这部分材料直接废弃将造成极大的资源浪费, 同时也对环境造成一定的污染。如果将其回收再利用将利好环境且节约资源。

在纸尿裤领域, 国内外研究者一直致力于纸尿裤

* 收稿日期: 2017-04-01

基金项目: 陕西省科技厅重大科技专项项目(2015KTCQ01-44); 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室科研项目(12JS024); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ15-14); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(2016-024)

作者简介: 孟卿君(1981—), 女, 河北安国人, 工程师, 博士, 研究方向: 纸基材料印刷适性

裤的环保性、结构设计、吸液性能、舒适性等功能方面的研究,并取得了一定的成果,如金佰利公司推出的 Huggies Convertibles 的新式纸尿裤,既可以像普通短裤一样穿上,又可像一般纸尿裤一样在侧面扣紧^[2]. Seventh Generation 和 Nature 品牌的纸尿裤开发了环保型纸尿裤,因其产品使用的绒毛浆和香料不经含氯元素漂白,因而减少了对环境的污染^[3]. 某些纸尿裤生产厂家通过改变纸尿裤的面层材料及结构,来提高纸尿裤的反渗透性^[4-7]. 有研究表明通过改变导流层的材料及结构可以改善纸尿裤的吸收性^[8]. 专利 US7204907B 中,介绍了一种具有三维开孔结构的非织造材料,该材料能改善产品导流性能^[9]. 专利 201120300749 介绍了一种具有弹性的复合防漏底膜,使得纸尿裤的穿着更为舒适^[10].

在 SAP 相关技术方面,研究者们也已取得一定成果,例如,阮维青等^[11]采用紫外光辐射聚合法制备高吸水性树脂. Alla 等^[12]以丙烯酸和塔拉胶为原料,采用 γ 射线辐射引发聚合法制备出了具有互穿网络结构的高吸水性树脂. 张小磊等^[13]首先采用水溶液聚合法制备出了聚丙烯酸钠 SAP. 鲍艳等^[14]用不同的单体(丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸羟乙酯等)和丙烯酰胺共聚合成 SAP. 刘玉贵等^[15]以丙烯酸和丙烯酰胺为原料,采用反相悬浮聚合法合成 SAP.

但对于纸尿裤绒毛浆纤维的回用技术研究,在国内外鲜有报道. 原因主要是该类纤维的回用困难,其中掺杂着高吸水树脂 SAP(Super Absorbent Polymer),遇水膨胀形成凝胶,直接回用会给生产及产品质量造成很大问题,而 SAP 的脱除技术难度较大. 目前在纸尿裤绒毛浆纤维的回用技术研究领域,日本研究人员已经取得一些进展,专利 CN104411881A 中介绍了一种在使用过的纸尿裤等卫生用品中添加漂白杀菌剂,再加入交联剂,再对其进行解离、稀释,加入酸性物质并加热,再使用分离装置进行多次分离,最终将 SAP 从纸尿裤绒毛浆纤维中分离出来,以实现纤维回用^[16]. 但其工艺繁琐,化学品使用较多,能耗较大,且需要将 SAP 分离出来才可以实现纸尿裤绒毛浆纤维的回用.

在当今低碳经济和循环经济形势下,开发脱除 SAP 回用纸尿裤边角料绒毛浆纤维的生产技术,节约社会资源,是非常有必要的. 所以课题研究一种纸尿裤边角料绒毛浆纤维回用方法,解决了现有

技术中纸尿裤材料中高吸水树脂难脱除的问题. 采用无机铝盐破坏纸尿裤边角料绒毛浆纤维中的高吸水树脂的吸水功能,破除其凝胶状态,使其对纸浆不产生恶劣影响. 本研究将为纸尿裤边角料绒毛浆纤维的回收提供一定研究依据.

1 实验部分

1.1 实验原料

纸尿裤边角料绒毛浆纤维,由国内某纸业公司提供. 无机铝盐,郑州润丰环保公司.

1.2 实验内容

1.2.1 纸尿裤边角料绒毛浆纤维的组分分析及表征

根据 TAPPI 标准(T401cm-93)制片,用针头挑出少许样品附于载玻片上,加入赫氏试剂染色,盖上载玻片,并置于 PMB5-223IPL-5 光学显微镜的载物台上,观察纸尿裤边角料绒毛浆纤维形态. 并在样品中取出少许 SAP,将 SAP 放置于载玻片上,盖上盖玻片放置于德国 LEICA 型超景深显微镜载物台上,采用超景深显微镜观察 SAP 形貌,透射光模式.

1.2.2 破除纸尿裤边角料绒毛浆纤维中凝胶状 SAP

将纸尿裤边角料粉碎后溶于水中,再加入一定量无机铝盐,充分搅拌,然后采用 991738 型标准浆料疏解器疏解 10 000 转,得到纤维浆料;无机铝盐可以为氯化铝、硫酸铝或聚合氯化铝中的一种.

1.2.3 纸尿裤边角料绒毛浆纤维浆料滤水性检测

取 1 L 刻度的量桶,将浆料样品添加至量桶,并添加水至液面到 1 L 刻度处,并加入 50 目滤网的滤水保留游离度测试仪(BTG 公司生产,型号为 DFR-05)中,进行纸浆滤水性测试.

1.2.4 SAP 性状变化表征

采用美国 FEI 环境扫描电子显微镜表征 SAP 结构及其与无机铝盐反应后的结构.

1.2.5 纸尿裤边角料绒毛浆纤维造纸

采用 ZQJ1-B 型纸样抄取器抄纸. 首先将疏解后浆料加至纸样抄取器,加水至浆料上网浓度为 0.3 g/L,用搅拌器将纤维浆料搅拌均匀,放水,使之成为湿纸幅,其次用压辊进行手动压榨,最后放入纸页烘干机,在真空度为 0.06 MPa 的条件下,以 105 °C 的温度烘干 10 min,烘干后,放真空,取纸.

1.2.6 成纸表面形貌的表征

采用德国 LEICA 型超景深三维显微镜表征纸张的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 纸尿裤边角料绒毛浆纤维组分分析

通过光学显微镜观察放大 100 倍的纸尿裤边角料绒毛浆纤维(如图 1 所示)发现,纤维呈深蓝色,为化学浆纤维,且纤维为木材纤维,具有较高回用价值。该纤维回收后可避免制浆污染,且节约植物资源。



图 1 纸尿裤边角料绒毛浆纤维的显微镜图($\times 100$)

纸尿裤边角料绒毛浆纤维样品,将其浸泡于水中,肉眼观察发现水中除了有纤维外还有较多量的透明的不同体积的凝胶状物质,此物质即为 SAP 吸水后的状态,此物质手感滑腻,与纤维均匀的混合在一起。随着浸泡时间的延长,凝胶状物质的体积逐渐增大,大约 20 min 后,凝胶状物质体积恒定,但已占整个浆料的大部分体积,浆料整体变成粘稠状,可以预见,如果这种浆料上纸机,将导致糊网、纸页难以成型等严重生产问题。将凝胶状 SAP 挑出,采用超景深显微镜观察放大 140 倍的超吸水性树脂,发现 SAP 为透明胶状物质,其中包裹着些许细小纤维(如图 2 所示)。如果能够破除凝胶状态的 SAP,并释放出其间的细小纤维将为后续造纸减少生产及成纸问题。

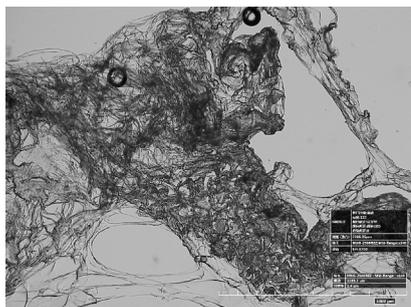


图 2 吸水性树脂超景深显微镜图($\times 140$)

2.2 纸尿裤边角料绒毛浆纤维成浆后滤水性能研究

SAP 在湿浆料中以凝胶状态存在,其与纤维混合在一起,用加热、筛选、挤压、离心等方法均不能除掉,凝胶状 SAP 的存在严重影响了纸浆的滤水性,将直接导致纸浆难于成形。本研究采用添加无机铝盐的方法除去 SAP 的吸水功能,改变其凝胶状态。

在纸尿裤边角料绒毛浆纤维纸浆中分别添加相当于样品绝干量的 2%、5%、8%、10%、12% 的无机铝盐,并标记为 2#、3#、4#、5#、6# 样品,不添加无机铝盐的浆料样品为 1# 样品,观察浆料中凝胶状 SAP 的破除效果。结果发现:1# 浆料肉眼可见凝胶状树脂,触感滑腻,浆料较粘稠。而适量的无机铝盐可以很好的破除 SAP,肉眼观察,发现 4#、5#、6# 浆料样品中已观察不到凝胶状 SAP,手感已无滑腻感;2# 浆料样品观察可见少量 SAP,手感微滑;3# 浆料样品中可看到些许 SAP,手感基本不滑腻。并对 6 种浆料样品进行滤水性测试,结果如表 1 所示。

表 1 1#~6# 样品滤水性能

样品编号	样品量/g	无机铝盐添加量/%	含水量/mL	滤水时间/s
1#	2.1	0	1 000	110
2#	2.1	2	1 000	40
3#	2.1	5	1 000	10
4#	2.1	8	1 000	1
5#	2.1	10	1 000	2
6#	2.1	12	1 000	1

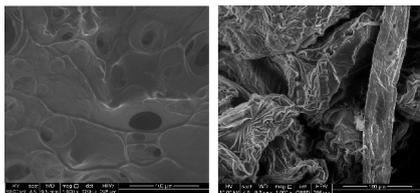
纸浆的滤水时间可以表征纸浆的滤水性,滤水时间越长,表明纸浆的滤水性越差,纸浆越不容易成形;反之,纸浆滤水时间越短,表明纸浆滤水性越好,纸浆越容易成形,利于抄纸。从表 1 中可以看出,1# 样品是没有添加无机铝盐的浆料,其滤水时间为 110 s;2# 样品为添加 2% 无机铝盐的浆料,其滤水时间为 40 s;3# 样品为添加 5% 无机铝盐的浆料,其滤水时间为 10 s;4#~6# 样品为添加 8%~12% 无机铝盐的浆料,其滤水时间为 1 s 或 2 s。以上结果表明,添加无机铝盐后,纸浆滤水性有明显提高,且随着无机铝盐添加量的增加,滤水性提高的幅度越大,当无机铝盐添加量为样品量的 8%、12% 时,纸浆的滤水性最好,此时浆料最易成形。

从上述结果可知,添加一定量的无机铝盐可以有效改善 SAP 对纸浆滤水性的影响。并发现当无机铝盐添加量大于 8% 时,可以得到比较理想的纸浆滤水性。

2.3 SAP 结构表征

图 3(a)为凝胶状 SAP 放大 1000 倍的环境扫描电子显微镜图,图 3(b)为添加了 8% 无机铝盐的

SAP 放大 1000 倍的环境扫描电子显微镜图. 从图 3 可以看出, SAP 处于凝胶状态时, 结构致密、表面相对光滑. 添加无机铝盐后, SAP 结构松散, 表面褶皱. 出现这种结构差异的原因可能是, 一方面无机铝盐可以破坏乳状液界面的双电层, 增加了油、水两相的密度差, 使内相水析出较快; 一方面, 无机铝盐增加了油、水两相的极性差, 使油在水中的溶解度降低, 从而实现破乳.

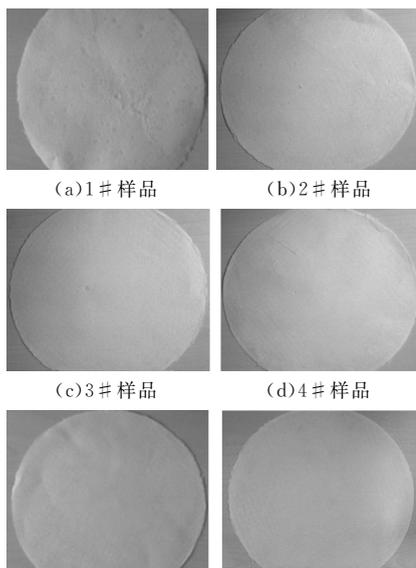


(a) 凝胶状 SAP (b) 添加无机铝盐后的 SAP

图 3 环境扫描电子显微镜($\times 1000$)

2.4 纸尿裤边角料绒毛浆纤维成纸的表征

将 1#~6# 浆料分别抄造成纸, 抄纸过程中发现: 1# 浆料, 抄片后, 其湿纸幅上有明显凝胶状超吸水性树脂, 烘干后其成纸有明显纸病, 纸页上有凹坑(如图 4(a)所示). 2#、3# 分别为添加 2% 及 5% 无机铝盐的浆料抄片, 其湿纸幅较平整、均匀, 有部分凸起, 说明仍有部分 SAP 的凝胶性状没有被改变. 干燥后发现其成纸表面仍存在少许凹坑, 存在纸病(如图 4(b)、(c)所示). 4#、5#、6# 分别为添加 8%、10%、12% 无机铝盐的浆料, 抄纸后湿纸幅平整、均匀, 未见凸起, 干燥后成纸未见凹坑, 没有纸病(如图 4(d)、(e)、(f)所示), 说明凝胶状的 SAP 在纸尿裤边角料绒毛浆纤维抄纸前已经被破除.



(a) 1# 样品 (b) 2# 样品
(c) 3# 样品 (d) 4# 样品
(e) 5# 样品 (f) 6# 样品

图 4 1#~6# 浆料成纸照片

超景深显微镜观察发现 1# 浆料成纸表面存在明亮反光物质(如图 5 所示), 此为 SAP 吸水润涨成凝胶状后再干燥的状态. 添加 8% 无机铝盐的 4# 浆料成纸在超景深显微镜下观察, 未见超吸水性树脂(如图 6 所示).

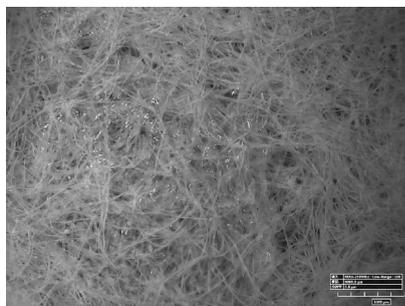


图 5 未添加无机铝盐的纸尿裤边角料绒毛浆纤维成纸超景深显微镜图($\times 50$)

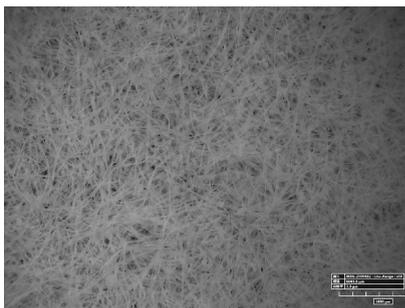


图 6 添加 8% 无机铝盐的纸尿裤边角料绒毛浆纤维成纸超景深显微镜图($\times 50$)

由上述结果可以发现, 添加无机铝盐, 可以解决 SAP 阻碍纸尿裤绒毛浆纤维回用的问题, 同时, 在制浆造纸中无机铝盐为常用化学助剂, 故选择无机铝盐也不会给后续的抄纸工段带来新的问题.

综上所述, 添加无机铝盐, 能够破除纸尿裤纤维中的凝胶状 SAP, 且浆料滤水性好, 易成形, 不糊网, 不会给生产造成困扰, 且成纸无纸病, 从而可实现纸尿裤边角料的回用.

3 结论

采用无机铝盐可以破坏高吸水树脂凝胶物质的界面双电层, 提高该物质的内、外两相密度差, 促使内相容易析出, 同时, 增加内、外两相的极性差, 使外相即油相在水中的溶解度降低, 破除 SAP 的性状. 将实现纸尿裤边角料绒毛浆纤维的有效回收, 有利于大幅度节约资源.

参考文献

[1] 中国产业信息网. 2016 年中国婴儿纸尿裤市场现状分析及发展趋势预测[DB/OL]. <http://www.chyxx.com/industry/201607/428472.html>, 2016-07-05/2017-01-15.

- [2] 白木. 纸尿裤市场发展综述[J]. 湖北造纸, 2004(3): 29-31.
- [3] 孟群华. 好奇出手, 纸尿裤市场新添子品类[J]. 市场观察, 2011(9): 48.
- [4] 王从南, 沈志明. 一项卫生用吸收性产品层面材料的专利开发[J]. 非织造布, 2001, 9(1): 50.
- [5] 冉和碧. 立体型拉伸打孔网面[P]. 中国专利: 200810210613, 2009-05-27.
- [6] 陈大鹏. 无纺布瞬吸孔纸尿裤[P]. 中国专利: 201020576050, 2011-05-08.
- [7] Richmond R. Cohen. Multilayered absorbent structures [P]. US: 5505719, 1996-04-09.
- [8] John P Ers Pamer. Absorbent structures having fluid acquisition and distribution layer[P]. US: 6479415B1, 2002-11-12.
- [9] James W Cree. Absorbent device using an apertured non-woven as an acquisition distribution layer [P]. US: 7204907B, 2007-04-17
- [10] 泉州恒峰卫生材料科技有限公司. 一种复合透气膜[P]. 中国专利: 201120300749, 2012-05-30.
- [11] 阮维青, 乔金梁, 黄毓礼, 等. 酰基膦氧化物光引发剂在 UV 光聚合合成高吸水树脂中的应用[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, 22(4): 213-218.
- [12] Abd Alla S G, Sen M, El Naggat A W M. Swelling and mechanical properties of superabsorbent hydrogels based on tara gum/acrylic acid synthesized by gamma radiation [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(2): 478-485.
- [13] 张小磊, 沈慧芳, 陈焕钦. 表面交联后处理对高吸水性树脂性能的影响[J]. 精细化工, 2013, 30(11): 1 274-1 278.
- [14] 鲍艳, 马建中, 李娜. 丙烯酸类高吸水树脂的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2011, 42(4): 693-695.
- [15] 刘玉贵, 张瑾, 朱忠其, 等. 聚(丙烯酸-丙烯酰胺)高吸水树脂吸水保水性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(13): 1 842-1 846.
- [16] 渡边治隆, 中谷彻, 扇元政人, 等. 再生纤维和再生纤维成型品[P]. 中国专利: CN104411881A, 2015-03-11.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第 24 页)

- [12] Park S J, Seo M K, Ma T J, et al. Effect of chemical treatment of kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2002, 252(1): 249-255.
- [13] 徐龙彬, 傅雅琴, 倪庆清. 芳纶纤维/SMPU-SiO₂ 复合材料的界面性能研究[J]. 高分子学报, 2011(10): 1 132-1 137.
- [14] 刘丽, 张翔, 黄玉东, 等. 超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 35-40.
- [15] 王成忠, 李鹏, 于运花, 等. UHMWPE 纤维表面处理及其复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 30-34.
- [16] Lin T K, Wu S J, Lai J G, et al. The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in kevlar-fiber/bismaleimide composites[J]. Composites Science & Technology, 2000, 60(9): 1 873-1 878.
- [17] Benrashid R, Tesoro G C. Effect of surface limited reactions on the properties of kevlar(R) fibers[J]. Textile Research Journal, 1990, 60(6): 334-344.
- [18] 王杨, 李鹏, 于运花, 等. 芳纶纤维的磷酸表面处理及其树脂基复合材料界面性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 7-12.
- [19] 胡开堂. 纸页的结构与性质[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.
- [20] 石淑兰. 纸浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010.
- [21] 武书彬, 谢来苏, 隆言泉. 打浆浓度对麦草浆纸页初期湿抗张能量吸收指数的影响[J]. 中国造纸, 1992(2): 26-30.
- [22] Sun L, Jia Y, Ma F, et al. Influence of interfacial properties on crack propagation in fiber reinforced polymer matrix composites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293(3): 194-205.
- [23] 赖娘珍, 周洁鹏, 王耀先, 等. 芳纶纤维/AFR 树脂复合材料界面粘结性能的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2011(4): 3-8.
- [24] Sun Z, Shi S, Hu X, et al. Adhesive joints between carbon fiber and aluminum foam reinforced by surface-treated aramid fibers[J]. Polymer Composites, 2015, 36(1): 192-197.
- [25] 钟林新. 纸基摩擦材料的界面结合性能及其摩擦、磨损性能的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [26] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [27] 陈航, 骆文, 梅长彤, 等. 傅里叶变换红外光谱在纳米纤维素研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10): 203-204.
- [28] 江明, 张美云, 陆赵情, 等. 对位芳纶沉析纤维性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(8): 8 075-8 078.
- [29] 张素凤, 李鹏辉, 刘媛, 等. 热压温度对芳纶 1414 纤维/1313 浆粕复合纸微区结合特征的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(6): 1-6.
- [30] 张广宏. 氢键的形成条件及对物质性质的影响[J]. 宁夏师范学院学报, 2007, 28(3): 84-88, 98.

【责任编辑: 陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0030-06

端氨基树枝状聚合物对 Cr(VI) 的吸附性能研究

 强涛涛¹, 赵 静¹, 任龙芳¹, 王学川¹, 刘景涛², 郑书杰³

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市市政公用技术应用服务中心, 陕西 西安 710016; 3. 天津中石油昆仑燃气有限公司, 天津 300000)

摘要:以乙二胺(EDA)和三聚氰氯(CNC)为原料,制备出不同代数的端氨基树枝状聚合物(ADP),并将其应用于Cr(VI)的吸附性能研究当中。研究表明:一至五代的ADP对Cr(VI)的去除率均大于80%;ADP-3在最佳吸附条件(pH=2、温度45℃、时间3h、吸附剂用量4g/L)对Cr(VI)的去除率为96%;吸附行为研究结果表明吸附动力学符合拟二级动力学方程,热力学符合Freundlich等温模型。

关键词:端氨基树枝状聚合物; Cr(VI); 吸附; 吸附动力学; 吸附热力学

中图分类号:TQ319

文献标志码:A

Study on adsorption properties of amine-terminated dendritic polymer for hexavalent chromium

 QIANG Tao-tao¹, ZHAO Jing¹, REN Long-fang¹, WANG Xue-chuan¹,
 LIU Jing-tao², ZHENG Shu-jie³

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Xi'an Municipal Public Utility Technologies Application Service Center, Xi'an 710016, China; 3. Petro China Kunlun Gas Co., Ltd., Tianjin 300000, China)

Abstract: With ethylenediamine (EDA) and cyanuric chloride (CNC) as raw materials to prepare the different generations of amine-terminated dendritic polymers (ADP), which was applied to the investigate of adsorption property in Cr(VI). The results showed that the remove rate of Cr(VI) were all above 80% treated by the first to fifth generations of ADP. The remove rate of Cr(VI) was 96% by ADP-3 under the optimum adsorption conditions, in which the pH value was 2, temperature was 45 °C, adsorption time was 3 h, and the dosage of adsorbent was 4 g/L. Furthermore, the adsorption behavior showed that the adsorption process followed Freundlich isothermal and pseudo second-order adsorption model.

Key words: amine-terminated dendritic polymer; hexavalent chromium; adsorption; adsorption kinetic; adsorption thermodynamic

0 引言

环境中的铬(Cr)一般是以 Cr(III) 和 Cr(VI)

两种形态广泛存在,其中 Cr(III)是可以被人体吸收利用,而大量吸收 Cr(VI)则会致癌、致突变^[1],因而 Cr(VI)的处理对环境污染治理及人体健康至

* 收稿日期:2016-12-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51403120); 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,教授,博士,硕士生导师,研究方向:天然产物加工

关重要. 目前工业上处理 Cr(VI)的方法主要有化学沉淀法^[2]、膜过滤法^[3]、胺类有机溶剂提取法^[4]、离子交换法^[5]、生物法^[6]及吸附法^[7]. 相比较而言, 吸附法具有去除率较高、操作过程简单、设备简单且吸附剂易于回收再利用等优点^[8].

张猛^[9]利用三乙烯四胺对花生壳进行氨基改性, 研究发现经氨基改性后花生壳对 Cr(VI)的吸附性能有很大的提高, 吸附容量可达 132.38 mg/g; Muniyappan 等^[10]研究了端氨基功能化壳聚糖对 Cr(VI)的吸附性能, 研究发现与其他改性壳聚糖粉相比锆负载的壳聚糖粉显示出较高的 Cr(VI)吸附性能, 吸附容量为 185 mg/g, 且吸附过程符合 Freundlich 模型, 热力学研究显示吸附过程为自发、吸热过程; Ma F 等^[11]利用端氨基聚酰胺超支化聚合物改性壳聚糖, 并且研究了其对 Hg(II)的吸附行为.

树枝状大分子是一种有三维结构且结构高度有序的化合物. 与线性聚合物相比有高溶解度、低黏度的特点, 并且其分子末端含有大量活性官能团、分子结构呈三维空隙状结构^[12,13]. 因此, 树枝状大分子在许多领域显示出诱人的应用前景. Zhou L 等^[14]制备出了具有磁性的端羧基树枝状聚合物, 并研究了其对染料和药物的吸附性能, 研究发现该吸附剂在 5 min 内可吸附 95% 的甲基紫和 90% 的罗丹明 6G; Yu 等^[15]采用三聚氰胺基树枝状大分子功能化介孔材料 SBA-15 吸附 CO₂ 气体, 实验结果证明经三聚氰胺树枝状大分子接枝后的 SBA-15 对 CO₂ 吸附能力可增大近一倍.

本文在前期研究^[16]基础上, 采用乙二胺(EDA)和三聚氰氯(CNC)为原材料制备出不同代数的端氨基树枝状聚合物(ADP), 研究其对溶液中 Cr(VI)的吸附性能, 目的在于降低 Cr(VI)废水处理能耗.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

(1)主要试剂:三聚氰氯, 纯度 99%, 郑州阿尔法化工有限公司; 乙二胺, AR, 天津市滨海科迪化学试剂有限公司; 丙酮, AR, 利安隆博华(天津)医药化学有限公司; 重铬酸钾, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 二苯碳酰二肼, 盐酸, AR, 北京化工厂; 浓硫酸, AR, 漯河市致远化工有限公司; 乙二胺四乙酸二钠, AR, 天津市达森化工产品销售有限公司.

(2)主要仪器:722E 型可见分光光度计, 上海光谱仪器有限公司.

1.2 端氨基树枝状聚合物的制备

端氨基树枝状聚合物的制备^[16]具体操作过程

如下:称取一定量的 CNC, 将其用一定量的丙酮溶解后加入到三口烧瓶中, 在冰水浴条件下缓慢滴加蒸馏水稀释了的 EDA(CNC 与 EDA 摩尔比为 3.6 : 1), 并使其在冰水浴条件下反应 1 h; 之后将温度升高到 35 °C, 并冷凝回流, 持续反应 2 h; 最后, 将温度升至 65 °C, 反应 2 h. 反应过程中滴加 NaOH 溶液中和反应生成的 HCl, 使 pH 保持在 6.0~6.5 之间. 反应结束之后将反应液进行抽滤, 抽滤过程中用蒸馏水和丙酮反复冲洗以去除未反应的杂质, 得到 ADP-1, 将其烘干干燥备用.

称取一定量的 ADP-1, 并以之作为反应物, 根据 ADP-1 的制备过程制备出 ADP-2, 同理制备出 ADP-3、ADP-4、ADP-5.

CNC 与 EDA 发生逐步反应制备 ADP-1 反应过程如图 1 所示. 不同代数的端氨基超支化聚合物结构如图 2 所示.

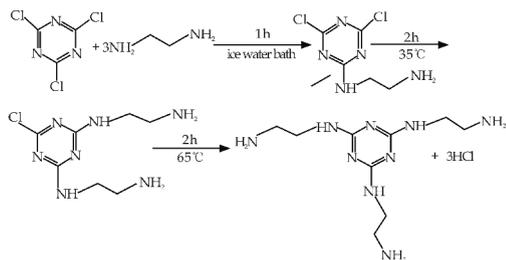
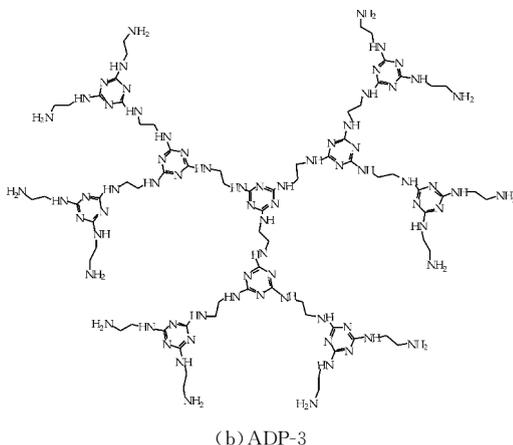
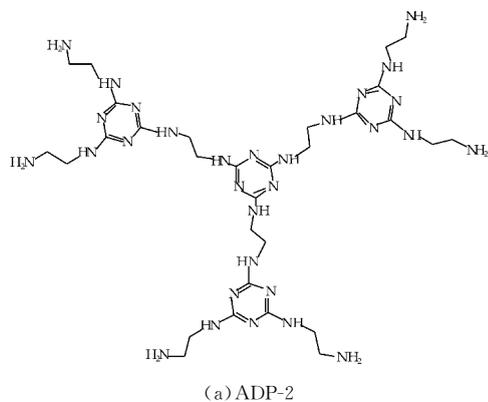
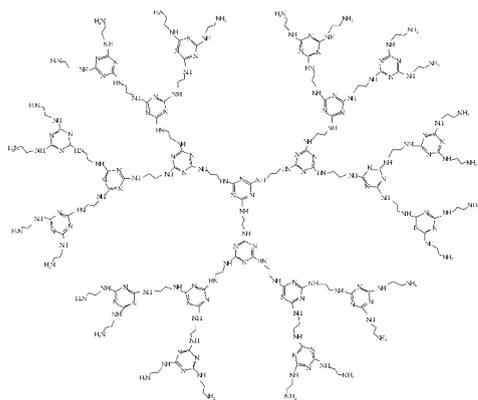
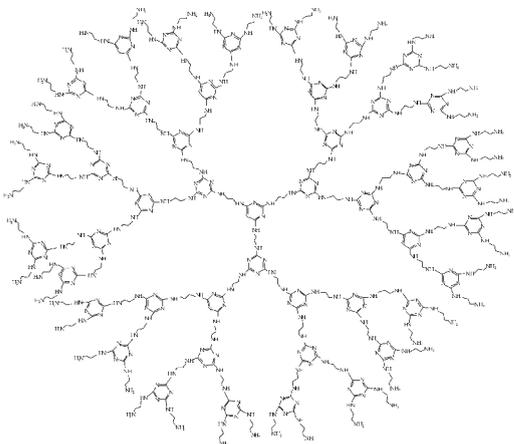


图 1 CNC 和 EDA 制备 ADP-1 反应过程





(c) ADP-4



(d) ADP-5

图 2 不同代数的端氨基超支化聚合物结构

1.3 吸附实验

以 Cr(VI) 去除率($\omega\%$)或吸附容量(q_e)为指标,对比不同代数的 ADP 对 Cr(VI)的吸附效果,之后通过单因素实验探究 pH、温度、时间和吸附剂用量对吸附效果的影响。

Cr(VI)吸附容量(q_e)和去除率($\omega\%$)计算公式如下:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

$$\omega\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (2)$$

式(1)、(2)中: C_0 (mg/L)和 C_e (mg/L)分别为吸附前后 Cr(VI)的浓度, V (L)表示 Cr(VI)溶液的体积, M (g)为 ADP 的质量。

Cr(VI)浓度的测定采用二苯碳酰二肼分光光度法^[17]。

1.4 吸附性能研究

1.4.1 吸附动力学研究

向 3 个置有一定量 Cr(VI)浓度为 100 mg/L 重铬酸钾溶液的碘量瓶中各加入 4 g/L ADP-3,调节 pH 均为 2.0,将其分别置于 35 °C、40 °C、45 °C 的恒温振荡器中振荡吸附,每隔 1 h 测其吸附容

量,从而得到不同温度下的动力学曲线^[18]。再根据准一级和准二级动力学方程对所得数据进行拟合。准一级和准二级动力学方程分别为公式(3)和(4)^[19]:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

式(3)、(4)中: t (h)表示吸附时间, q_t (mg/g)表示时间为 t 时刻时的吸附容量, q_e (mg/g)表示平衡吸附容量, k_1 (1/h)表示一准级速率常数, k_2 表示准二级速率常数。

1.4.2 吸附热力学研究

取一定量 Cr(VI)浓度分别为 50 mg/L、75 mg/L、100 mg/L、125 mg/L、150 mg/L 的重铬酸钾溶液分别置于五个碘量瓶中,调其 pH 均为 2.0,各加入 4 g/L ADP-3。分别于 35 °C、40 °C、45 °C 恒温振荡器中振荡吸附 3 h 后测其吸附平衡浓度,从而得到 Cr(VI)在不同温度下的吸附等温线。最后,用 Langmuir 和 Freundlich 方程对数据进行拟合。Langmuir 和 Freundlich 模型分别为公式(5)和(6)^[20]:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q^0} + \frac{t}{b q^0} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K \quad (6)$$

式(5)、(6)中: K 、 n 、 b 、 q^0 均为常数, q^0 为吸附剂对 Cr(VI)的单层最大吸附量, q^e (mg/g)是平衡吸附容量。

2 结果与讨论

2.1 分析表征

将制得的 ADP-3 经蒸馏水和丙酮冲洗数次以去除未参与反应的原材料,之后真空干燥得到纯产物 ADP-3,采用 FTIR 其进行分析表征。

图 3 为 ADP-3 的红外谱图。由图 3 可以看出,在 802 cm^{-1} 、1 404 cm^{-1} 、1 585 cm^{-1} 和 33 260 cm^{-1} 处有明显的吸收带:802 cm^{-1} 处为三嗪环面外弯曲振动吸收峰;1 404 cm^{-1} 和 1 585 cm^{-1} 处为三嗪环骨架振动峰^[21];3 326 cm^{-1} 为 N-H 伸缩振动。

2.2 吸附对比结果

在相同吸附条件分别用 ADP-1~ADP-5 吸附处理 Cr(VI),结果显示 ADP-1~ADP-5 对 Cr(VI)均有很好的去除效果,Cr(VI)去除率均在 80% 以上(如图 4、图 5 所示)。根据实验效果对比结果,ADP-3 的吸附效果最好,因此,选用 ADP-3 作为吸附材料进行后续吸附研究。

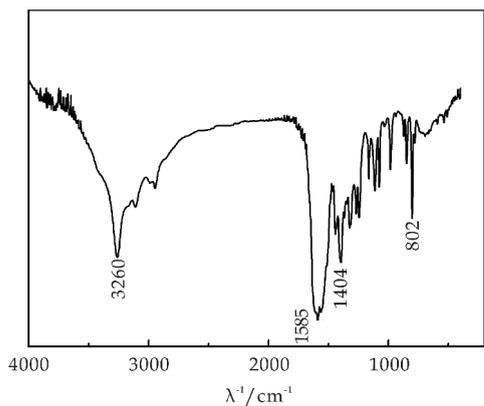
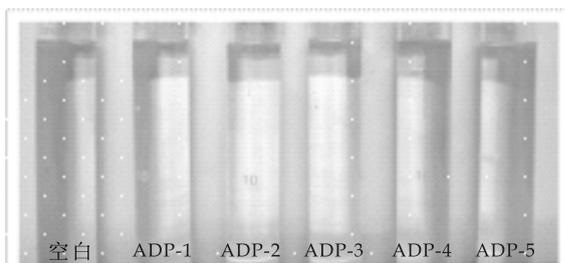
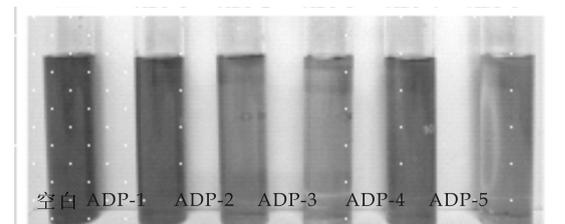


图 3 ADP-3 的 FTIR 谱图



(a) 显色前



(b) 显色后

图 4 不同代数 ADP 吸附 Cr(VI)效果对比图

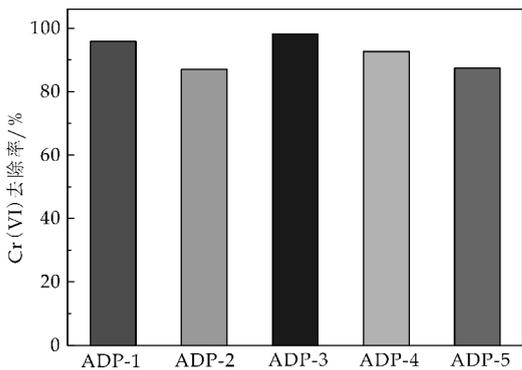


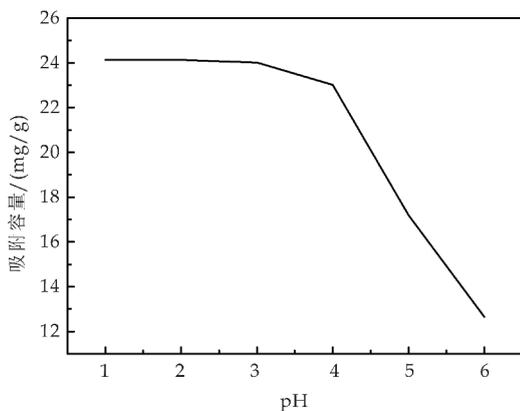
图 5 Cr(VI)去除率对比结果

2.3 吸附单因素实验

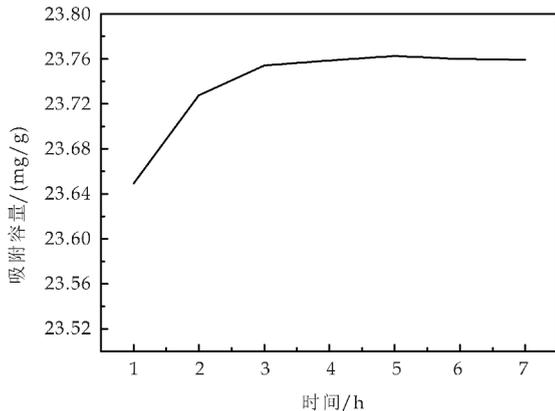
图 6(a)、(b)、(c)、(d)分别为 pH、吸附时间、温度、吸附剂用量对吸附效果的影响. 由图 6(a)可以看出当, pH 在 1~4 范围内时, 随着 pH 的增大吸附容量略微下降, 但 pH 为 4~6 时吸附容量急剧下降, 原因是在酸性条件下 ADP-3 末端的一NH₂和 Cr(V)分别是以 -NH₃⁺和 Cr₂O₇²⁻的

状态存在于水溶液中的. 因而, 在较低 pH 条件下一NH₃⁺与 Cr₂O₇²⁻离子间静电吸附作用越强^[22]; 由图 6(b)可以看出, 在一定时间内, 随着吸附时间的增长吸附容量逐渐增大, 而当时间超过 3 h 后, 继续延长吸附时间吸附容量保持不变. 这是由于当吸附时间达到 3 h 时吸附已达到平衡, 此时 ADP-3 表面的吸附点已全部 Cr(VI)占据, 因此继续延长吸附时间对吸附容量影响不大^[23]; 由图 6(c)可以看出, 随着温度的升高吸附容量逐渐增大, 由于吸附过程通常是吸热反应, 随着温度的升高, 被吸附物质的扩散速度增大, 因此增大了被吸附物与吸附剂吸附点的接触机会, 从而使得吸附速率增大; 由图 6(d)可以看出, 随着吸附剂用量的增大 Cr(VI)去除率呈增大趋势, 而吸附容量呈减小趋势. 原因是随着吸附剂用量的增大, 能够与 Cr(VI)作用的吸附点越多, 因此 Cr(VI)去除率增大^[24]. 而当 Cr(VI)浓度保持不变时, 随着吸附剂用量的增大, 单位吸附剂与 Cr(VI)接触的机会减少, 因此吸附容量呈减小趋势.

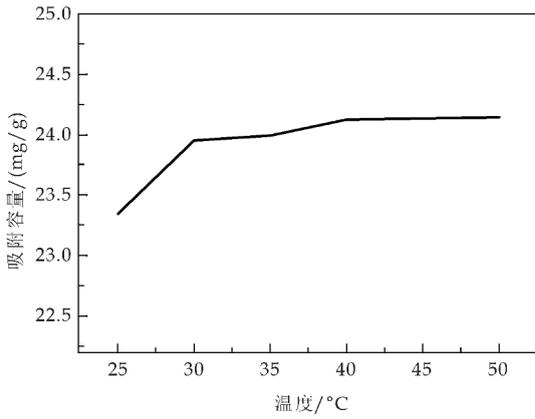
综上所述, ADP-3 对溶液中的 Cr(VI)最佳吸附条件为: pH=2、吸附温度 45 °C、吸附时间 3 h、ADP-3 用量为 4 g/L, 在此吸附条件下 ADP-3 对 Cr(VI)的去除率可达 96%.



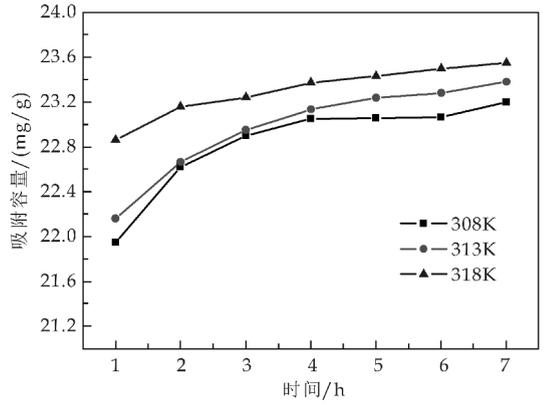
(a) pH 对吸附效果的影响



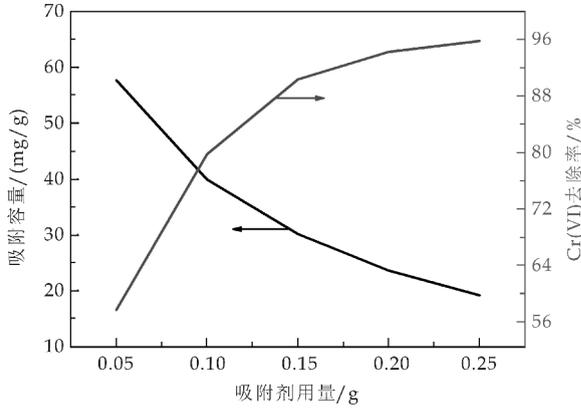
(b) 时间对吸附效果的影响



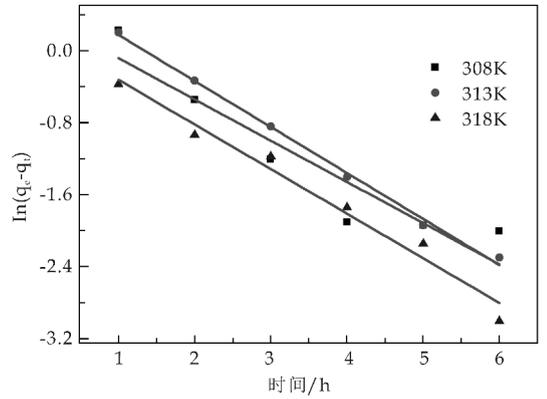
(c) 温度对吸附效果的影响



(a) 不同温度条件下时间对吸附效果的影响



(d) 吸附剂用量对吸附效果的影响



(b) 准一级动力学拟合曲线

图 6 不同吸附条件的影响

2.4 吸附性能

2.4.1 吸附动力学

图 7(a)为不同温度条件下吸附容量与时间的关系曲线. 由图 7(a)可以看出, 温度越高吸附容量越大, 且随着时间的增长吸附容量呈先增大后趋于平稳的趋势, 与图 6(c)、(b)结果一致.

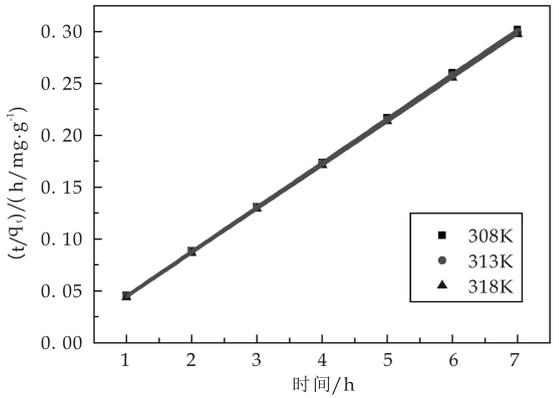
图 7(b)、(c)分别为准一级和准二级动力学拟合曲线. 由图可以看出, 准二级动力学方程拟合效果更好. 表 1 为准一级和准二级动力学方程拟合参数结果. 由表 1 结果可知, 准二级动力学方程的拟合相关系数 $R^2 = 0.9999$, 而准一级动力学方程拟合相关系数 $R^2 \leq 0.9961$. 因此, 准二级动力学方程能够更好的描述 ADP-3 对 Cr(VI)的吸附行为, 说明吸附过程以化学吸附为主^[25].

表 1 准一级和准二级动力学拟合参数

温度 /K	准一级动力学			准二级动力学		
	$k_2/(1/h)$	$q_e/(mg/g)$	R^2	$k_2/(mg \cdot (g \cdot h)^{-1})$	$q_e/(mg/g)$	R^2
308	1.055 2	23.198	0.856 7	0.658 3	23.375	0.999 9
313	1.176 6	23.379	0.996 1	0.545 7	23.602	0.999 9
318	1.141 2	23.547	0.969 7	0.924 5	23.674	0.999 9

2.4.2 吸附热力学

由图 8(a)可以看出, 温度越高 ADP-3 对 Cr(VI)的吸附容量越大, 与图 6(c)结果一致, 这说明



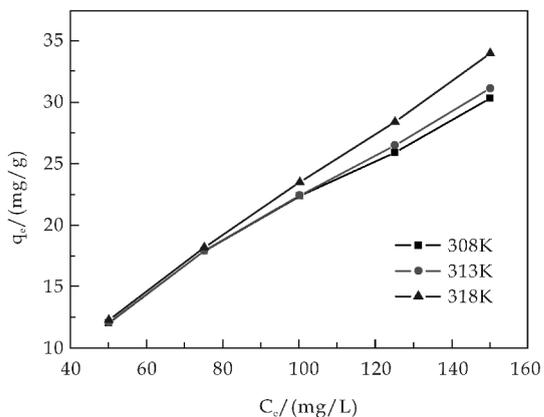
(c) 准二级动力学拟合曲线

图 7 动力学拟合曲线

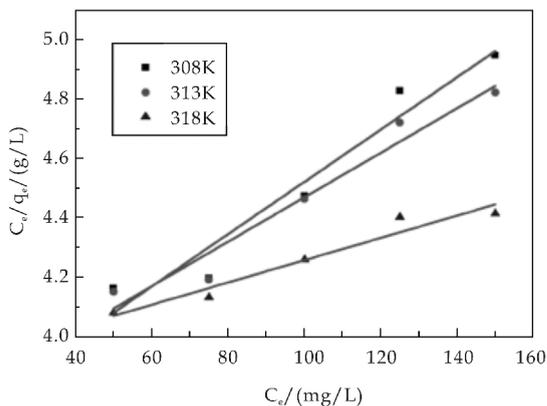
吸附过程是吸热过程, 升高温度有利于吸附过程的进行. 图 8(b)和(c)分别为 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合结果, 表 2 为 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数结果. 由图 8(b)、(c)及表 2 可以看出, Freundlich 模型更能描述 ADP-3 对 Cr(VI)的吸附过程, 即该吸附过程为多层吸附^[26,27].

表 2 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数

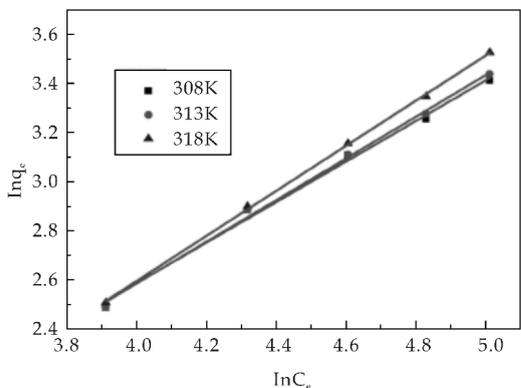
温度 /K	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$b/(L/mg)$	$q^0/(mg/g)$	R^2	$1/n$	K	R^2
308	0.002 4	113.38	0.928 5	0.828 2	0.483 4	0.992 6
313	0.002 0	133.38	0.941 6	0.850 8	0.441 1	0.996 0
318	0.001 0	265.96	0.934 1	0.920 1	0.337 7	0.999 3



(a)不同温度条件下浓度对吸附效果的影响



(b)Langmuir 拟合曲线



(c)Freundlich 拟合曲线

图 8 热力学参数拟合曲线

3 结论

(1)ADP-1~ADP-5 对 Cr(VI)均有很好的吸附效果,Cr(VI)去除率均大于 80%;

(2)ADP-3 对 Cr(VI)的最佳吸附条件为:pH=2、温度 45℃、时间 3 h、吸附剂用量 4 g/L,在此条件下 Cr(VI)去除率为 96%;

(3)吸附动力学行为符合准二级动力学方程,吸附过程以化学吸附为主;吸附热力学行为符合

Freundlich 等温模型,吸附为多层吸附.

参考文献

- [1] 陈志蓉,张庆生.六价格的危害性评价及其检测回顾[J].中国药事,2012,26(7):683-687.
- [2] Gheju M,Balcu I. Removal of chromium from Cr(VI) polluted wastewaters by reduction with scrap iron and subsequent precipitation of resulted cations[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,196(196):131-138.
- [3] Religa P, Kowalik Klimeczak A, Gierycz P. Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium (III) recovery from salt mixture solution[J]. Desalination,2013,315(8):115-123.
- [4] Senol A. Amine extraction of chromium (VI) from aqueous acidic solutions[J]. Separation & Purification Technology,2004,36(1):63-75.
- [5] Mustafa S,Shah K H,Naeem A, et al. Chromium (III) removal by weak acid exchanger Amberlite IRC-50 (Na) [J]. Journal of Hazardous Materials,2008,160(1):1-5.
- [6] Chen Y,Gu G. Preliminary studies on continuous chromium(VI) biological removal from wastewater by anaerobic-aerobic activated sludge process[J]. Bioresource Technology,2005,96(15):1 713-1 721.
- [7] Mohan D,Pittman C U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water[J]. Journal of Hazardous Materials,2006,137(2):762-811.
- [8] 范力,张建强,程新,等.离子交换法及吸附法处理含铬废水的研究进展[J].水处理技术,2009,35(1):30-33.
- [9] 张猛.氨基化改进花生壳对 Cr(VI)的吸附性能研究[D].济南:山东大学,2012.
- [10] Muniyappan R G,Sankaran M. Preparation of amine terminated polyamidoamine functionalized chitosan beads and its Cr(VI) uptake studies[J]. Carbohydrate Polymers,2013,91(2):631-637.
- [11] Ma F,Qu R,Sun C,etal. Adsorption behaviors of Hg(II) on chitosan functionalized by amino-terminated hyperbranched polyamidoamine polymers[J]. Hazard Mater,2009,172(2-3):792-801.
- [12] 张传海,李化毅,张明革,等.超支化聚合物制备方法的研究进展[J].高分子通报,2008(2):16-26.
- [13] 殷修扬,唐润理,李倩倩,等.树枝状超支化高分子的研究进展[J].中国科学:化学,2016,46(5):429-437.
- [14] Zhou L,Gao C,Xu W J. Magnetic dendritic materials for highly efficient adsorption of dyes and drugs[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2010,5(2):1 483-1 491.
- [15] Yu J,Li W,Wang Y D, et al. Synthesis, characterization and CO₂ capture of mesoporous SBA-15 adsorbents functionalized with melamine-based and acrylate-based amine dendrimers[J]. Microporous and Mesoporous Materials,2014,183:124-133.



* 文章编号: 2096-398X(2017)03-0036-06

丙烯酸酯树脂-羧甲基壳聚糖 复合涂膜的热分解机理

 强西怀¹, 李 玉¹, 崔 璐¹, 刘爱珍²

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

摘要: 基于含功能单体 AAEM(乙酰乙酸基甲基丙烯酸乙酯)的丙烯酸酯树脂与羧甲基壳聚糖(CMC)在室温条件下可发生自交联反应的特性,可制备一种新型的丙烯酸酯树脂-羧甲基壳聚糖交联复合涂膜.通过热重分析法研究了该涂膜在高温下的热分解规律,采用 Ozawa 法计算其热分解动力学参数,其结果表明:复合涂膜在整个热分解过程中的表观活化能为 150.96 kJ/mol;涂膜热分解过程可分为两个阶段,第一阶段失重率 α_T 小于 30%,活化能(E)随着 α_T 增大而逐渐变小,其活化能的平均值为 152.42 kJ/mol;第二阶段失重率 α_T 大于 30%,活化能(E)随着 α_T 增大而趋于平稳,其活化能(E)的平均值为 149.51 kJ/mol;通过 Coats-redfern 非等温积分法可推测出该复合涂膜的热分解反应过程的非等温动力学机理函数,其热分解初期的反应机理为随机成核及生长,后期为相界反应机制.

关键词: 丙烯酸酯树脂; 羧甲基壳聚糖; 热分解; 非等温动力学; 机理函数

中图分类号: O642.3

文献标志码: A

The thermal decomposition mechanism of acrylic resin-carboxymethyl chitosan composite coating

 QIANG Xi-huai¹, LI Yu¹, CUI Lu¹, LIU Ai-zhen²

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

Abstract: A acrylic resin containing functional monomer AAEM (Ethyl acetoacetate methacrylate) can crosslink with carboxymethyl chitosan(CMC) at room temperature. And a new type of acrylic resin-carboxymethyl chitosan crosslinked composite coating can be prepared. Thermal decomposition rules of this new composite coating was studied by thermogravimetric analysis method at high temperature, Ozawa method is used to calculate the thermal decomposition kinetic parameters. The results show that the apparent activation energy of the composite coating in the whole process of thermal decomposition is 150.96 kJ/mol. The thermal decomposition process can be divided into two phases. The conversion α_T of the first phase is less than 30%, and the activation energy (E) increases gradually with the decrease of

* 收稿日期: 2016-11-21

基金项目: 陕西省科技厅科技计划项目(2012JM6013)

作者简介: 强西怀(1963-),男,陕西眉县人,教授,研究方向:精细化学品

α_T during this stage. Its average activation energy is 152.42 kJ/mol. At the second phase, the conversion α_T is more than 30%, and the activation energy (E) tends to be stable with the increase of α_T . And the average activation energy is 149.51 kJ/mol. Through the Coats - redfern non isothermal integral method can infer that the composite coating of thermal decomposition reaction in the initial stage of reaction mechanism is random nucleation and growth and the final stage of reaction mechanism is interfacial reaction mechanism.

Key words: acrylic resin; carboxymethyl chitosan; thermal decomposition; non-isothermal kinetics; mechanism function

0 引言

丙烯酸酯树脂是以(甲基)丙烯酸酯类单体为主要原料通过自由基聚合而形成的一类树脂的统称,将功能单体如(AAEM)引入丙烯酸酯树脂分子链中,可赋予其许多新的功能,进而拓宽了丙烯酸酯树脂的应用领域,可广泛应用于工农业、机械、航空航天、汽车、电子电气、建筑、医药及日常生活等各个领域^[1,2].羧甲基壳聚糖为两性电解质高分子化合物,由壳聚糖天然产物羧甲基化衍生转化而成,具有优良的增稠性、分散性、乳化性、保湿性及成膜性,具备良好的可生物降解性^[3],能在较宽的pH值范围内溶解于水.

基于酮羰基与氨基的脱水缩合反应^[4],含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂与羧甲基壳聚糖可在室温条件下发生自交联反应,使得含 AAEM 功能单体的丙烯酸酯树脂乳液与羧甲基壳聚糖溶液所形成的交联复合涂膜在吸水性、力学性能、耐溶剂以及耐候性等性能方面将得到显著改善.为了解含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂-羧甲基壳聚糖交联复合涂膜在高温下的热分解规律,以这种复合涂膜为研究对象,通过热分解反应动力学的研究,采用 Ozawa 法计算得到了其热分解反应的活化能和指前因子,在此基础上运用 Coats-Redfern 积分法推断出这种复合涂膜的热分解机理函数^[5-8],从而推测出其热分解反应机制,这对于这类复合高分子材料的研制开发、加工和应用及其热稳定性研究等均具有重要的理论和实践意义.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂乳液,实验室自制参见文献[9];羧甲基壳聚糖,制备方法参见文献[10];Q500 热重分析仪,美国 TA Instruments 公司生产;VECTOR-22 傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克 Bruker 公司.

1.2 涂膜的制备

取 97 g 含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂

乳液,在搅拌条件下缓缓加入 3 g 羧甲基壳聚糖溶液(质量浓度为 1%),然后再充分搅拌 30 min 制得复合乳液.将复合乳液转移于聚四氟乙烯材质的成膜板上,室温晾干后,置于烘箱干燥 48 h(50 °C),取出胶膜,置于干燥器中调节至少 24 h 以上备用.

1.3 涂膜的热重分析

按实验要求裁取胶膜试样,采用 Q500 热重分析仪分别以不同升温速率 β (5 °C/min、10 °C/min、15 °C/min)测试胶膜的热分解过程.设置温度范围为 50 °C~500 °C;氮气气氛,流速为 50 mL/min.

1.4 涂膜的红外光谱检测

设置扫描范围 500~4 000 cm^{-1} ,溴化钾压片,采用 Bruker Vector33 傅里叶变换红外光谱分析仪对涂膜进行红外光谱分析.

1.5 涂膜热分解动力学参数计算方法

1.5.1 失重率 α_T

不同温度下涂膜的失重率 α_T 计算公式如式(1)所示.

$$\alpha = \frac{m_T - m_{T_i}}{m_{T_f} - m_{T_i}} \quad (1)$$

式(1)中: m_T —涂膜在温度为 T (整个分解过程的温度)时的残余质量,g; m_{T_i} —涂膜在温度为 T_i (起始分解的温度)时的残余质量,g; m_{T_f} —涂膜在温度为 T_f (分解完全时的温度)时的残余质量,g.

1.5.2 Ozawa^[11]方程

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{Rg(\alpha_T)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式(2)中: β —升温速率,°C/min; A —指前因子; $g(\alpha_T)$ —机理函数; α_T —温度为 T 时对应的失重率,%; E —活化能,kJ/mol; R —普通气体常量.根据 Ozawa 方程,对于相同的失重率 α_T , $\lg \beta$ 与 T^{-1} 存在线性关系,最后由直线的斜率即可求得涂膜的活化能 E .

1.5.3 Coats-redfern^[12]方程

根据非等温积分法 Coats-redfern^[12]方程,对

于相同的机理函数 $g(\alpha_T)$, 在不同的失重率 α_T 下 $\ln[g(\alpha_T)T^{-2}]$ 与 T^{-1} 线性相关, 如式(3)所示.

$$\ln[g(\alpha_T)T^{-2}] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

式(3)中: $g(\alpha_T)$ —机理函数; α_T —温度为 T 时对应的失重率, %; β —升温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; E —活化能, kJ/mol ; R —普通气体常量; A —指前因子.

2 结果与讨论

2.1 涂膜的红外光谱分析

AAEM-CMC 室温交联反应过程如图 1 所示.

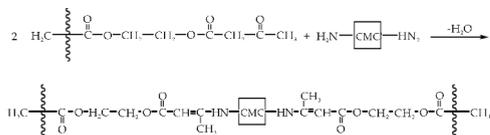


图 1 AAEM-CMC 交联反应示意图

此反应可在室温和弱酸性条件下发生脱水缩合反应, 丙烯酸树脂-羧甲基壳聚糖复合乳液在成膜干燥的过程中氨和水慢慢挥发, 体系逐渐的变成酸性, 反应得以发生, 实现室温自交联.

以 AAEM-CMC 为交联体系制备的复合涂膜的红外光谱如图 2 所示. 其中, 曲线 a 未引入交联体系, 曲线 b 引入了交联体系. 曲线 a 中 2954 cm^{-1} 和 2845 cm^{-1} 附近的特征吸收峰为烷基的 $\text{C}-\text{H}(\text{CH}_2)$ 吸收峰, 表明各种单体均已参加了共聚反应, 活性 $\text{C}=\text{C}$ 已经消失; 1723 cm^{-1} 附近的伸缩振动峰和 1160 cm^{-1} 附近的伸缩振动峰分别为酯键中的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 特征峰. 曲线 b 中 3359 cm^{-1} 处较宽的吸收峰属于 $-\text{NH}-$ 的特征吸收峰, $2970, 2921, 2842 \text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基的吸收峰; 1440 cm^{-1} 附近为 CO_2^- 的对称伸缩振动, 1640 cm^{-1} 附近的特征吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 双键吸收峰. 综上所述, 羧甲基壳聚糖上的氨基与 AAEM 上的羧基发生了脱水缩合反应.

2.2 薄膜的 TG 和 DTG 测试表征

由图 3 和图 4 所示的测试结果可以看出, 在升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的测试条件下, 涂膜的热分解反应在 TG 曲线上表现为一个台阶, 在 DTG 曲线上呈单峰型. 根据复合涂膜热分解 TG 数据, 可求得在不同升温速率下, 含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂-羧甲基壳聚糖复合交联后所形成涂膜的失重率 α_T .

由涂膜热分解的 DTG 数据, 可得含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂-羧甲基壳聚糖交联复合涂膜在不同升温速率(β)下的特征参数, 如表 1 所示.

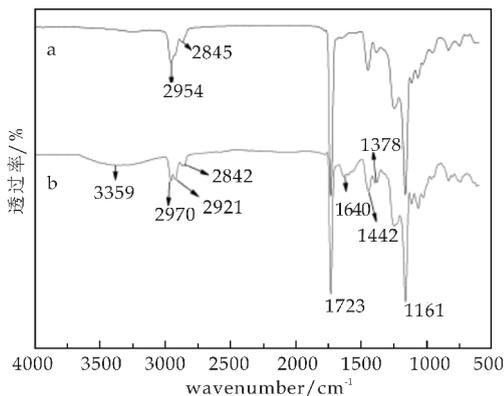


图 2 丙烯酸树脂乳液涂膜的红外光谱
a: 丙烯酸树脂乳液涂膜; b: 引入交联体系 AAEM-CMC 的复合涂膜

图 2 丙烯酸树脂乳液涂膜的红外光谱

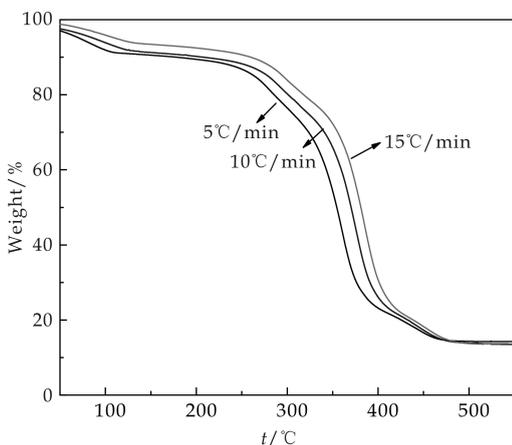


图 3 不同升温速率下复合涂膜的 TG 曲线

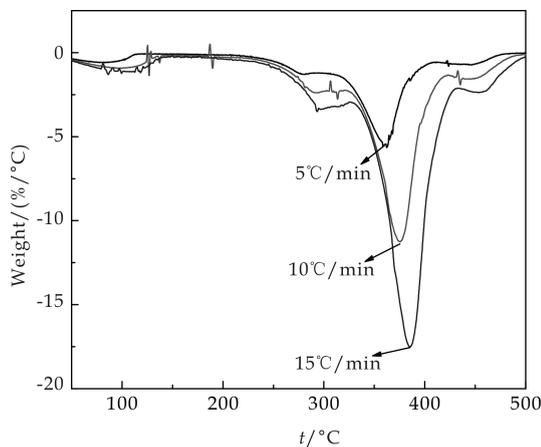


图 4 不同升温速率下复合涂膜的 DTG 曲线

表 1 复合涂膜 DTG 数据的特征参数

$\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	5	10	15
$T_i/^{\circ}\text{C}$	312.67	320.31	327.55
$T_p/^{\circ}\text{C}$	361.46	375.65	385.41
$T_f/^{\circ}\text{C}$	413.44	425.91	413.75

β : 升温速率; T_i : 初始温度; T_p : 峰值温度; T_f : 完成温度

2.3 热分解动力学参数计算

取涂膜热分解失重率 α 为 20%、30%、40%、50%、60%、70% 和 80%, 根据 Ozawa 方程作 $\lg\beta$

与 T^{-1} 的相关直线,如图 5 所示.由直线的斜率可求出不同失重率下涂膜热分解的表观活化能 E ,并由此求得 α_T 与其 E 的相关性曲线,如图 6 所示.

由图 6 可知,随着热分解过程的逐渐深入,含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂-CMC 交联复合涂膜的热分解表观活化能(E)呈现不同的变化趋势.当失重率 α_T 小于 30% 时,活化能(E)随着 α_T 增大而逐渐变小,其表观活化能的平均值为 152.42 kJ/mol;当失重率 α_T 大于 30% 时, E 随着 α_T 增大而趋于平稳, E 的平均值为 149.51 kJ/mol.由此推断出这种交联复合涂膜热分解可相应的分为两个阶段,与其复合涂膜的 TG、DTG 曲线吻合,两个阶段存在不同的反应机制控制,整个热分解过程中的表观活化能平均值为 150.96 kJ/mol.

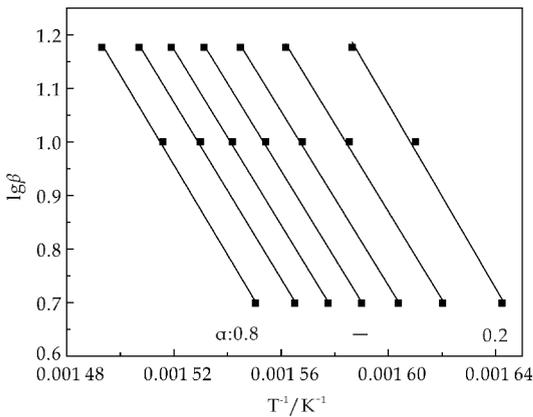


图 5 $\lg\beta$ 与 T^{-1} 关系曲线

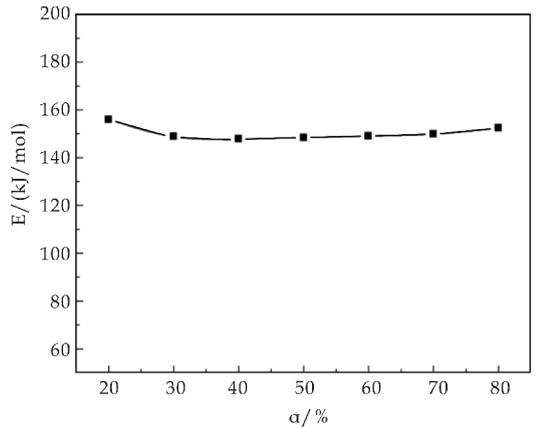


图 6 E 与 α_T 曲线

2.4 热分解机理函数推断

本文选取 26 个常见的固体材料分解反应机理函数^[13,14](涉及扩散、随机成核及生长、相界反应、化学反应等各种常见的反应机制),如表 2 所示.将分解机理函数分别代入(3)式中求解热分解反应动力学参数,通过比较判断,得到最可几机理函数,从而推断出热分解反应的相应反应机制.其主要判据^[15]是:(1)用普适积分方程和微分方程求得的活化能 E 和指前因子 A 在材料热分解反应正常范围之内,即 E 在 $80\sim 250\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, $(\lg A/s^{-1})$ 值在 $7\sim 30$ 之间;(2)相关系数的绝对值接近于 1;(3)对于同一机理函数,不同升温速率下的活化能 E 及频率因子 A 值相近;(4)与两点法、kissinger 法、Ozawa 法等求得的动力学参数值尽量一致.

表 2 热分解机理函数

编号	动力学模型	机理代号	$g(\alpha_T)$
1		D ₁	α^2 1D. Parabolic law
2	扩散	D ₂	$(1-\alpha)[\ln(1-\alpha)]+\alpha$ 2D. Valesi equation
3		D ₃	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$ 3D. Ginstling-Broushstein equation
4		D ₄	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ 3D. Jander equation
5		D ₅	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$ 3D. Anti-Jander equation
6		D ₆	$[\{1/(1-\alpha)^{1/3}-1\}]$ 3D. Zhuralev, Lesokinand tempelmin equation
7	随机成核及生长	A ₁	$[-\ln(1-\alpha)]$ Aurami-erofeer equation($n=1$)
8		A ₂	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ Aurami-erofeer equation($n=1.5$)
9		A ₃	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ Aurami-erofeer equation($n=2$)
10		A ₄	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$ Aurami-erofeer equation($n=3$)
11		A ₅	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$ Aurami-erofeer equation($n=4$)
12	相界反应	R ₁	$1-(1-\alpha)^{1/2}$ cylindrical symmetry($n=2$)
13		R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/3}$ cylindrical symmetry($n=2$)
14	幂函数法	P ₁	α $n=1$
15		P ₂	$\alpha^{1/2}$ $n=1/2$
16		P ₃	$\alpha^{1/3}$ $n=1/3$
17		P ₄	$\alpha^{1/4}$ $n=1/4$
18		P ₅	$\alpha^{3/2}$ $n=3/2$
19	化学反应	C _{1,5}	$(1-\alpha)^{-1/2}-1$ $n=1.5$
20		C ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$ $n=2$
21		C _{2,5}	$(1-\alpha)^{-3/2}-1$ $n=2.5$
22		C ₃	$(1-\alpha)^{-2}-1$ $n=3$
23		C _{3,5}	$(1-\alpha)^{-5/2}-1$ $n=3.5$
24		C ₄	$(1-\alpha)^{-3}-1$ $n=4$
25		C _{4,5}	$(1-\alpha)^{-7/2}-1$ $n=4.5$

在涂膜热分解失重率 α_T 为 20%、30%、40%、50%、60%、70% 和 80% 时分别对 $\ln[g(\alpha_T)T^{-2}]$ 与

T^{-1} 做线性回归, 由 Coats-redfern 方程计算出相应机理函数下的动力学参数, 结果如表 3 所示。

表 3 复合涂膜的动力学参数

函数	5 °C/min			10 °C/min			15 °C/min		
	E	lnA	r	E	lnA	r	E	lnA	r
D ₁	243.91	32.27	-0.994	238.98	30.27	-0.996	241.90	30.12	-0.996
D ₂	273.92	37.54	-0.997	268.16	35.27	-0.999	271.45	35.10	-0.999
D ₃	286.07	38.45	-0.998	279.96	36.06	-0.999	283.39	35.88	-0.999
D ₄	310.70	43.33	-0.999	303.87	40.70	-1.000	307.60	40.51	-1.000
D ₅	216.56	24.55	-0.991	212.27	22.79	-0.995	214.86	22.65	-0.995
D ₆	191.15	22.34	-1.000	186.40	20.61	-0.998	188.69	20.48	-0.998
A ₁	169.68	19.19	-1.000	165.57	17.67	-0.999	167.60	17.55	-0.999
A ₂	109.64	7.83	-1.000	106.83	6.80	-0.999	108.13	6.72	-0.999
A ₃	79.63	2.16	-1.000	77.46	1.37	-0.999	78.40	1.30	-0.999
A ₄	49.61	-3.52	-1.000	48.10	-4.06	-0.999	48.66	-4.12	-0.999
A ₅	34.61	-6.36	-1.000	33.41	-6.78	-0.999	33.80	-6.83	-0.999
R ₁	53.16	-3.09	-0.991	51.76	-3.62	-0.995	52.37	-3.69	-0.995
R ₂	150.14	14.22	-0.999	146.61	12.89	-1.000	148.40	12.78	-1.000
P ₁	116.74	8.69	-0.993	114.17	7.68	-0.996	115.55	7.58	-0.996
P ₂	53.16	-3.09	-0.991	51.76	-3.62	-0.995	52.37	-3.69	-0.995
P ₃	31.97	-7.02	-0.989	30.96	-7.39	-0.994	31.32	-7.44	-0.994
P ₄	21.37	-8.99	-0.987	20.56	-9.27	-0.992	20.79	-9.32	-0.992
P ₅	180.32	20.48	-0.993	176.57	18.98	-0.996	178.73	18.85	-0.996
C _{1.5}	202.61	25.01	-0.999	197.50	23.16	-0.997	199.94	23.03	-0.997
C ₂	239.78	33.05	-0.996	233.53	30.83	-0.993	236.41	30.68	-0.993
C _{2.5}	280.87	41.56	-0.992	273.32	38.93	-0.988	276.70	38.76	-0.988
C ₃	325.39	50.64	-0.988	316.44	47.55	-0.983	320.36	47.36	-0.983
C _{3.5}	372.86	60.22	-0.984	362.40	56.65	-0.978	366.90	56.44	-0.978
C ₄	422.77	70.24	-0.980	410.76	66.16	-0.97	415.84	65.93	-0.974
C _{4.5}	474.69	80.63	-0.978	460.99	76.02	-0.970	466.74	75.77	-0.970
C ₅	528.24	91.31	-0.975	512.85	86.17	-0.967	519.25	85.89	-0.967

结合最可机理函数判据, 由表 3 可知, 当失重率 α_T 小于 30% 时涂膜热分解反应最可几机理函数为机理函数 A₁, 而失重率 α_T 大于 30% 时最可几机理函数符合机理函数 R₂. 因此可推断出含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂-羧甲基壳聚糖交联复合涂膜热分解反应在反应初期为随机成核及生长反应机制, 在反应后期属于相界反应机制。

平均值为 150.96 kJ/mol. 这种复合涂膜热分解反应表现为两个阶段, 在反应初期为随机成核及生长反应机制, 最可几机理函数为 A₁, 在反应后期属于相界反应机制, 最可几机理函数为 R₂. 该涂膜热分解机理的推测对复合材料的开发及其热稳定性能的研究具有一定的理论和实践意义。

3 结论

参考文献

(1) 含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂-羧甲基壳聚糖交联复合涂膜的热分解反应在 TG 曲线上表现为一个台阶, 在 DTG 曲线上呈单峰型。

(2) 含功能单体 AAEM 的丙烯酸酯树脂-羧甲基壳聚糖交联复合涂膜的热分解表现活化能 E 的

[1] 王季昌. 涂料用丙烯酸树脂配方设计及其影响因素[J]. 中国涂料, 2010, 25(2): 45-48.
 [2] 王爱勤. 甲壳素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 9-10.
 [3] 艾倩, 强西怀, 阎哲. 室温自交联型丙烯酸树脂-壳聚糖复合乳液的制备及涂膜性能[J]. 涂料工业, 2014, 44(10): 43-47.

- [4] Ying Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(4 914): 68-69.
- [5] Heng Huang, Yao Xia, Sen Liao, et al. Synthesis of α - Al_2O_3 platelets and kinetics study for thermal decomposition of its precursor in molten salt[J]. Ceramics International, 2014, 40(6): 8 071-8 079.
- [6] C Di Blasi, A Galgano. Influences of properties and heating characteristics on the thermal decomposition of polymer/carbonnanotubeno composites[J]. Fire Safety Journal, 2013, 59: 166-177.
- [7] Cheng Z Y, Zhang G F, Fan X Z, et al. Synthesis, characterization, migration and catalytic effects of energetic ionic ferrocene compounds on thermal decomposition of main components of solid propellants[J]. Inorganica Chimica Acta, 2014, 421: 191-194.
- [8] 薛强. 室温自交联型阳离子丙烯酸酯树脂乳液的制备及涂膜性能[D]. 西安: 陕西科技大学, 2014.
- [9] 李万海, 程艳洁, 齐爱玖, 等. 羧甲基壳聚糖的制备及应用[J]. 吉林化工学院学报, 2008, 25(1): 7-10.
- [10] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bull Chem Soc Japan, 1965, 38(11): 1 881-1 886.
- [11] Raluca A, Mereu Amalia Mesaros, Traian Petrisor Jr, et al. Synthesis, characterization and thermal decomposition study of zincpropionate as a precursor for ZnO nanopowders and thin films[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 653-659.
- [12] M Nasui, R B Mos, T Petrisor Jr, et al. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a new copper propionate $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92(2): 439-444.
- [13] Bugajny M, Le Bras M, Bourbigot S, et al. Thermal behavior of ethylene propylene rubber/polyurethane/ammonium polyphosphate intumescent formulations-A kinetic study[J]. Polym Degrad Stab, 1999, 64(1): 157-163.
- [14] 张建军, 王瑞芬, 王淑萍. 双核铜-苯甲酸-邻菲咯啉三元络合物非等温热分解动力学研究[J]. 分析化学, 2004, 32(10): 1 371-1 374.
- [15] 强西怀, 王艳姣, 张辉. 丙烯酸树脂皮革涂饰中室温交联体系的研究进展[J]. 精细化工, 2011, 28(9): 887-892.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第 35 页)

- [16] Qiang T T, Luo M, Bu Q Q, et al. Adsorption of acid dye on hyperbranched aminated collagen fiber[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 197(197): 343-349.
- [17] GB/T 5750. 6-2006, 生活饮用水标准检验方法[S].
- [18] Anirudhan T S, Ramachandran M. Synthesis and characterization of amidoximated polyacrylonitrile/organobentonite composite for Cu(II), Zn(II), and Cd(II) adsorption from aqueous solutions and industry wastewaters[J]. Industry & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(16): 6 175-6 184.
- [19] 范荣玉, 郑细鸣. 铅(II)离子印记复合膜对重金属离子的吸附热力学与动力学[J]. 化工学报, 2013, 64(5): 1 651-1 659.
- [20] 顾迎春, 廖学品, 王玉路, 等. 胶原蛋白纤维固载 Zr(VI)对水体中染料的吸附[J]. 应用基础与工程科学学报, 2007, 15(3): 414-422.
- [21] 杨森. 三嗪类阻燃剂的合成研究[D]. 上海: 东华大学, 2009.
- [22] 赵永钢, 沈昊宇, 李勃, 等. 氨基功能化纳米 Fe_3O_4 磁性高分子吸附剂对废水中 Cr(VI)的吸附研究[J]. 化学学报, 2009, 67(13): 1 509-1 514.
- [23] 宋娟娟. 农业有机废物吸附废水中 Cr(VI)、 Cu^{2+} 的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010.
- [24] 黄进. 多功能介孔硅基吸附剂的制备及其对重金属废水的处理研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2013.
- [25] 张斐斐. 超支化聚合物改性胶原纤维的制备及其吸附性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015.
- [26] 陈素红. 玉米秸秆的改性及其对六价铬离子的吸附性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [27] 冯宁川. 橘子皮化学改性及其对重金属离子吸附行为的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0042-05

阳离子酪素乳液的合成及其性能研究

张元霞¹, 马建中^{1,2*}, 徐群娜^{1,2}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021)

摘要:以天然产物酪素(CA)为基材,通过自由基聚合在酪素体系中引入阳离子单体一甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA),获得了结构稳定、性能优异的阳离子酪素乳液.采用红外光谱(FT-IR)和动态光散射粒度仪(DLS)和最低成膜温度测试仪等对乳液的结构和性能进行了表征,通过菌落定量计数法对阳离子酪素的抗菌性进行了考察,并对其涂饰革样的综合性能进行考察.结果显示:阳离子单体已成功接枝到酪素的链段上;当酪素与阳离子单体质量比为 1:1.5 时,可获得电位为正,平均粒径为 214.2 nm 的乳液;阳离子酪素乳液最低成膜温度为 23.8 °C;采用阳离子酪素涂饰革样后,皮革的耐干湿擦性和柔软度得到了提高;并且与纯酪素相比,阳离子酪素对金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌效果,其抑菌率约为 80%.

关键词:酪素; 阳离子单体; 自由基聚合; 抗菌

中图分类号:O636.9

文献标志码:A

Study on synthesis and properties of cationic casein emulsion

ZHANG Yuan-xia¹, MA Jian-zhong^{1,2*}, XU Qun-na^{1,2}

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

Abstract: Using natural product casein as the matrix and methyl acrylic acid dimethyl amino ethyl methacrylate (DMAEMA) as the functional cationic monomer, cationic casein-based emulsion with stable structure and excellent performance was synthesized by free radical polymerization. The structure and performance of emulsion were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR) and dynamic light scattering particle size analyzer (DLS) and minimum film forming temperature tester and so on. The antibacterial property of emulsion was also investigated by colony-counting methods. The comprehensive performance of leather coating with cationic casein was also observed. Results showed that the cationic monomer had been successfully grafted onto casein chain. When the mass ratio of casein and cationic monomer was 1:1.5, latex particles were approximately 214.2 nm in size, ζ -potential was positive, minimum film-forming temperature was 23.8 °C. The dry and wet rubbing fastness and softness of leather had been significantly improved when adding cationic casein into finishing a-

* 收稿日期:2016-12-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21504049); 陕西省科技厅科研创新团队计划项目(2013KCT-08); 陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-03)

作者简介:张元霞(1991-),女,陕西榆林人,在读硕士研究生,研究方向:功能型酪素基阳离子涂层材料

通讯作者:马建中(1960-),男,山西沁水人,教授,博士生导师,研究方向:水性高分子的设计与合成、有机/无机纳米复合材料的关键技术、轻纺化学产品产业化,majz@sust.edu.cn

gent. Moreover, cationic casein emulsion had higher antibiotic resistance against staphylococcus aureus than that of pure casein, of which antibacterial rate was approximately 80%.

Key words: casein; cationic monomer; free radical polymerization; antibacterial

0 引言

酪素(Casein),也称酪蛋白、干酪素、乳酪素等,是一种从牛奶中提取的天然蛋白质。它由 α_{s1} -酪蛋白(α_{s1} -CN)、 α_{s2} -酪蛋白(α_{s2} -CN)、 β -酪蛋白(β -CN)和 κ -酪蛋白(κ -CN)组成^[1],其化学式大致为 $C_{170}H_{268}N_{42}SPO_{51}$,平均相对分子质量一般为75 000~350 000,等电点约为4.6。由于酪素具有良好的生物相容性和生物降解性,其成膜具有较好的粘合力、卫生性能、耐打光、耐熨烫等优异的性能,目前它已被广泛应用到了涂料^[2,3]、食品^[4]等领域。然而,酪素成膜硬脆,延伸性小,耐水性差,易发霉,单纯的酪素已经很难满足工业的需求,故需要对其进行改性。

课题组前期采用聚丙烯酸酯、己内酰胺^[5]、有机硅、纳米粒子^[6,7]对酪素进行改性,有效地改善了成膜硬脆、易发霉,耐水性差的缺陷,研究了各种功能型酪素(如自清洁型酪素、抗菌防霉型酪素等)。为了进一步赋予酪素基体更好的综合性能,将阳离子单体接枝到天然产物酪素上,使得酪素体系带正电荷,使其对正负电荷具有良好的平衡性能,同时还赋予乳液杀菌^[8,9]的作用,这是阴离子或非离子型聚合物乳液所不可比拟的功能。例如,李慧灵等^[10]以硝酸铈铵为引发剂,以甲基丙烯酰氧乙基-十八烷基-二甲基溴化铵为活性单体,与酪素进行接枝共聚反应制备季铵盐型酪素衍生物。

在此基础上,本文研究了阳离子单体甲基丙烯酸-2-二甲氨基乙酯(DMAEMA)与酪素的自由基聚合反应,从而获得了阳离子型酪素衍生物,并采用红外光谱、动态激光光散射粒度仪和最低成膜温度测试仪等对乳液的结构和性能进行表征,并通过菌落定量计数法对阳离子酪素的抗菌性进行了考察。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)材料和试剂:甲基丙烯酸-2-二甲氨基乙酯(DMAEMA),阿拉丁工业公司;酪素,广州市格奥高分子材料有限公司;过硫酸铵,天津市河东区红岩试剂厂;三乙醇胺,天津市天力化学试剂有限公司。

(2)仪器和设备:集热式恒温加热磁力搅拌器,西安予辉仪器有限公司;温度指示控制仪,上海医用仪表厂;DSX恒速数显控制器,杭州仪表电机有限公司;最低成膜温度测试仪,天津华银建工仪器

有限公司;数字皮革厚度测定仪,陕西科技大学阳光电子研究所;拉力试验机,高铁检测仪器公司;摩擦色牢度实验仪,高铁检测仪器有限公司;皮革柔软度测试仪GT-300,英国皮革技术中心;评定变色用灰色样卡GB/T250-2008,上海市纺织工业技术监督所;台式高速离心机TG16-WS,长沙湘仪离心机仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 阳离子乳液聚合

在装有搅拌器和冷凝装置的三口烧瓶中加入3.33 g酪素、0.81 g三乙醇胺和61.42 g的去离子水,保温2 h(温度为65℃,转速为300 r/min)。再升温至75℃,一次性加入4.99 g DMAEMA后,开始滴加引发剂过硫酸铵水溶液(每10秒1滴),DMAEMA滴加完毕后保温2 h,室温冷却即得到CA/DMAEMA复合乳液。

1.2.2 乳液稳定性测试

取4 mL的试样于5 mL的离心管中,进行离心沉淀,转速为3 000 r/min,时间为30 min,停机取出,观察是否有沉淀、絮凝或分层现象。若有该类现象之一,则视为不稳定,否则视为稳定。

1.2.3 红外光谱(FT-IR)测试

将干燥的光谱纯固体溴化钾研磨并压片,之后将乳液涂抹在溴化钾薄片上,待干燥后,采用日本日立公司的IR Prestige-21型傅里叶变换红外光谱仪在450~500 cm^{-1} 范围内扫描进行红外光谱测试。

1.2.4 乳液 Zeta 电位及粒径的测定

将乳液用蒸馏水稀释至100倍,采用英国MALVERN公司的Nano-ZS动态激光光散射粒度仪测试乳胶粒粒径及乳液Zeta电位。

1.2.5 乳胶膜性能检测

(1)乳胶膜的制备

分别称取相同质量的样品于相同大小的聚四氟乙烯成膜板中,使其分散均匀,将盛有乳液的培养皿放置于室温环境中自然干燥。待膜基本干燥后,将其放置于含有硅胶的干燥器中,放置24 h。待测的乳胶膜应该均匀平整,不应有气泡、波纹等缺陷。

(2)成膜外观

待膜干燥后对酪素薄膜的透明度,光泽度和柔软度观察,并将纯酪素与阳离子酪素薄膜的透明度、光泽度与柔软度进行对比。

(3)乳液最低成膜温度的测定

采用天津华银建工仪器有限公司的最低成膜温度测试仪对其乳液的最低成膜温度进行了测试,并将纯酪素和改性后的酪素乳液最低成膜温度进行了对比。

(4) 乳胶膜的耐水性

截取 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的薄膜,准确称量薄膜质量,记为 m_1 。室温下在去离子水中浸泡 24 h,取出膜并擦干称其质量,记为 m_2 ,乳胶膜的吸水率(W)以百分率表示,根据下面的公式计算:

$$W = [(m_2 - m_1) / m_1] \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: W —乳胶膜的吸水率,%; m_1 —未吸水的薄膜质量,g; m_2 —吸水后的薄膜质量,g。

(5) 乳胶膜的力学性能

用哑铃形标准模具对空调后的乳胶膜进行下样(全长 80 mm,有效长度 30 mm,中间宽度 5 mm,采用多功能材料试验机测定薄膜的抗张强度和断裂伸长率(拉伸速度 500 mm/min,回程速度 300 mm/min)。

① 抗张强度

抗张强度(P)是试样在拉力机上被拉断时,单位截面积上承受的负荷,以 N/mm^2 表示,计算公式如下:

$$P = F/S \quad (2)$$

式(2)中: P —试样的抗张强度, N/mm^2 ; F —试样断裂时断裂截面上所受的力,N; S —试样断裂面的面积, mm^2 。

② 断裂伸长率

断裂伸长率(E)是试样被拉断时的伸长与原长度的比值,以百分率表示,计算公式如下式:

$$E = (L_1 - L_0) / L_0 \quad (3)$$

式(3)中: E —断裂伸长率,%; L_1 —试样断裂时受力部分的长度,mm; L_0 —试样原长度,mm。

1.2.6 涂饰革样性能测试

首先将绵羊皮革沿背脊线剖开,对称取样作为对照。再按照表 1 涂饰工艺配方进行涂饰。

表 1 涂饰工艺配方

涂饰材料	底涂
086-FLC	4
925-PG	4
酪素	16
水	25

注:喷 3 次,烘干,熨平($100\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ kg}$)

将涂饰后的革样按所需测试项目用磨具切取试样,涂饰革样的性能测试主要包括以下几项:

(1)耐水性能:涂饰革样耐水性能测试方法参见(4)乳胶膜的耐水性。

(2)机械性能:涂饰革样的机械性能测试方法参见(5)乳胶膜的力学性能。

(3)耐干湿擦性:参考《皮革理化分析》耐干湿

擦性方法,涂饰革样的耐干湿擦性能采用旋转式摩擦色牢度实验仪进行测定,方法如下:将 $6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的试样的使用面朝上,用旋转的毛垫摩擦(毛垫不浸水为干擦;毛垫浸水为湿擦)有色轻革试样,在恒定压力下,分别让旋转的干和湿的圆形羊毛毡摩擦试样 50/25 次后,停止实验,然后对照灰色标准样卡 GB/T250-2008 来评估试样表面的损坏程度以及其表面颜色的转移程度,以沾色到摩擦材料上的程度来衡量测定轻革颜色的耐干湿擦和湿擦的能力。

(4)皮革柔软度测试:在 GT-300 皮革柔软度测试仪上进行涂饰革样的柔软度检测。

1.2.7 悬菌定量杀菌试验

本实验选用致病性微生物金黄色葡萄球菌,作为革兰氏阳性菌的代表,采用菌落定量计数法对阳离子酪素的抗菌性进行了考察。首先,参考《中华人民共和国纺织行业标准》进行配制试验培养基溶液,配置菌悬液并将其进行稀释,在 250 mL 锥形瓶中加入 1 g 所合成的阳离子酪素乳液作为抗菌材料(对照样为加无菌水),然后分别均加入 90 mL 无菌水及 10 mL 的菌悬液,固定在水浴振荡器中($37\text{ }^\circ\text{C}$, $120\text{ r}/\text{min}$),振荡 1 h 后取 0.3 mL 涂在琼脂培养基上,并在 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 下于恒温培养箱培养 48 h,统计菌落数并计算杀菌率。公式如下:

$$Y = (X_b - X_c) / X_b \times 100\% \quad (4)$$

式(4)中: Y —抑菌率,%; X_b —标准空白试样菌落数平均值; X_c —样液处理后的试样菌落数平均值。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

为了确证是否成功获得了阳离子单体与酪素的缩聚产物,对纯酪素和改性酪素分别进行了分析。图 1 中曲线 a 是三乙醇胺溶解酪素干燥后的红外光谱图,曲线 b 是阳离子单体(DMAEMA)改性酪素的乳液干燥后的红外光谱图。通过对比曲线 a 和 b 可知,酪素改性前后的特征吸收峰基本没有变化。酪素酰胺键($-\text{CO}-\text{NH}$)上的羰基振动吸收峰均在 $1\ 672\text{ cm}^{-1}$ 附近出峰,同时在曲线 a 和 b 中,酪素上 $\text{N}-\text{H}$ 特征峰的出峰位置分别在 $3\ 385\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\ 688\text{ cm}^{-1}$ 处。此外,相比于曲线 a,曲线 b 中 $1\ 729\text{ cm}^{-1}$ 处的峰应该是阳离子单体中的酯基的特征峰, $1\ 139\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为阳离子单体中的 $\text{C}-\text{N}$ 的特征吸收峰,这均是引入阳离子单体甲基丙烯酸-2-二甲氨基乙酯(DMAEMA)时,由于单体 DMAEMA 上的酯基和叔胺官能团引起的。这说明酪素与甲基丙烯酸-2-二甲氨基乙酯(DMAEMA)

成功发生了自由基聚合反应,生成了共聚产物 CA/DMAEMA.

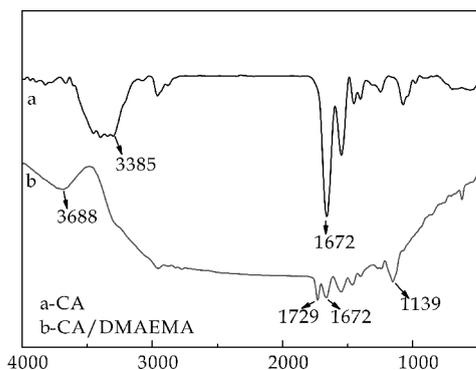


图 1 酪素红外光谱图

与此同时,对反应机理进行了探讨.根据课题组前期^[11]在研究核壳型己内酰胺/丙烯酸酯共改性酪素的合成和结构中总结出 4 种酪素与丙烯酸酯类单体反应的情况,推断出本实验中阳离子单体(DMAEMA)与酪素的自由基反应机理,主要是甲基丙烯酸-2-二甲氨基乙酯上(DMAEMA)的双键通过自由基聚合反应接枝到酪素主链上的肽键 α -C 原子或 N 原上,其次甲基丙烯酸-2-二甲氨基乙酯也可以与酪素侧链 N 原子和侧链连羟基 C 原子进行共聚.图 2 和图 3 分别为阳离子酪素乳液的合成机理示意图及反应的化学结构示意图.

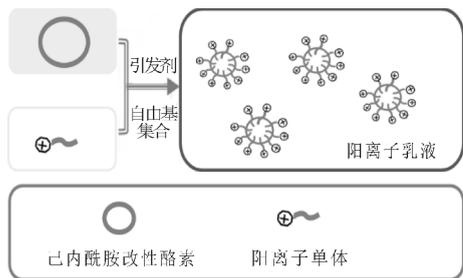
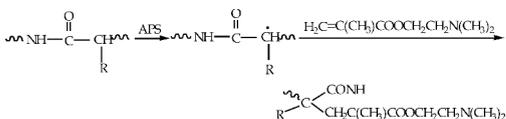
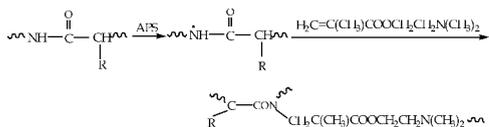


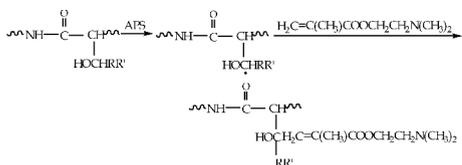
图 2 阳离子酪素乳液的合成机理图



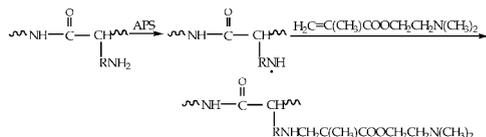
(a)DMAEMA 从酪素肽键 α -C 原子上接枝的自由基反应



(b)DMAEMA 从酪素肽键 N 原子上接枝的自由基反应



(c)DMAEMA 从酪素侧链 N 原子上接枝的自由基反应



(d)DMAEMA 从酪素侧链连羟基 C 原子上接枝的自由基反应

图 3 酪素与 DMAEMA 反应的化学结构示意图

2.2 乳液的 Zeta 电位及粒径分析

对酪素与阳离子酪素乳液的 Zeta 电位及稳定性进行分析,结果如表 2 所示.通过对乳液电位的探讨发现,当 CA 与 DMAEMA 质量比分别为 1 : 1、1 : 1.5、1 : 2、1 : 2.5 和 1 : 3 时,乳液 Zeta 电位分别为 -7.54 mV、2.36 mV、6.26 mV、-1.89 mV 和 -2.92 mV.这是因为当 CA 与 DMAEMA 质量比为 1 : 1 时,即阳离子单体用量较少,使得阳离子单体在酪素上的接枝量较低,此时乳液仍显负电荷,当 CA 与 DMAEMA 质量比为 1 : 1.5 或 1 : 2 时,乳液的电位为正值,这是由于增加了阳离子单体 DMAEMA 的用量,提高了阳离子单体在酪素链段上的接枝率,此时乳液带正电荷,而继续增加 DMAEMA 的用量时,由于加入的单体 DMAEMA 的用量过多,使得产生的水性聚电解质 PDMAEMA 的量较大足以破坏聚合反应的平稳进行,从而使得在聚合过程中,均聚反应和共聚反应形成了竞争关系,更多的 PDMAEMA 聚电解质破坏了聚合反应的进行,使反应接枝率下降^[12],使其乳液电位值为负值.这说明单体用量须在适宜的范围.通过粒径分布图(如图 4 所示)可知,乳胶粒平均粒径为 214.2 nm,所合成的乳液粒径分布呈正态分布,说明乳液粒径较均匀、较稳定.

表 2 酪素与阳离子单体复合乳液的电位值及稳定性

酪素与单体质量比	离心稳定性	电位/mV
1 : 1.0	稳定	-7.54
1 : 1.5	稳定	2.36
1 : 2.0	稳定	6.26
1 : 2.5	稳定	-1.89
1 : 3.0	稳定	-2.92

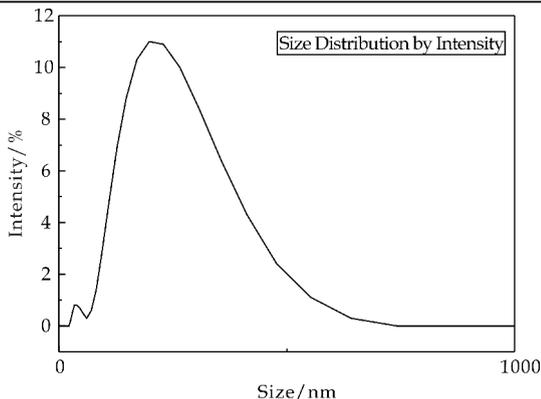
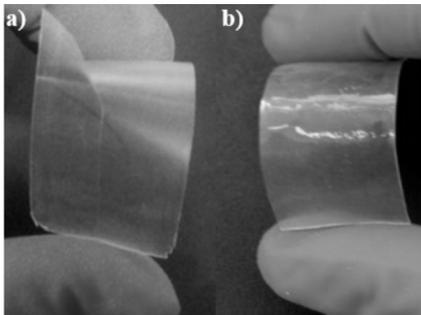


图 4 阳离子酪素乳液的粒径分布图

2.3 乳胶膜性能

乳胶膜的外观如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 当加入阳离子单体后对乳胶膜的光泽度和透明度影响较小, 却能使乳胶膜更加柔软. 这是因为在相同的弯曲程度下, 纯酪素本身成膜硬脆, 乳胶膜弯曲后易断裂, 但阳离子酪素由于酪素链段上引入了阳离子单体, 其乳胶膜柔软性较好, 故不易断裂. 对于聚合物乳液, 玻璃化温度 (T_g) 和最低成膜温度 (MFT) 都是指成膜的温度, T_g 是从力学性质、物态转变的角度进行分析, 而 MFT 则是从高聚物外观形貌上分析. 一般聚合物乳液 T_g 越低则 MFT 越低^[13], 从而使得涂膜越软, 故从表 3 中改性酪素前后 MFT 值变化也可以解释改性酪素乳胶膜变柔软这一现象.

此外, 乳胶膜耐水性得到了明显的提高, 这与文献[14]说法相一致, 改性后的酪素成膜抗张强度显著下降, 而断裂伸长率明显增强, 其最低成膜温度也略有所下降.



(a) 纯酪素乳胶膜 (b) 阳离子酪素乳胶膜

图 5 乳胶膜外观图

表 3 纯酪素和阳离子酪素乳胶膜性能

乳胶膜性能	纯酪素薄膜	阳离子酪素乳液薄膜
透明度	透明	透明
光泽度	有光泽	有光泽
柔软度	硬、脆	柔软
24 h 吸水率/%	1 h 后膜溶解完	465.44
断裂伸长率/%	45.91	148.16
抗张强度/MPa	10.23	0.78
最低成膜温度/°C	26.50	23.80

2.4 涂饰应用结果

为了考察阳离子酪素乳液在改性前后涂饰应用性能的变化, 将纯酪素和在最佳条件下合成的阳离子酪素乳液分别应用于皮革涂饰, 并将两者涂饰革样的各项性能进行对比, 其结果如表 4 所示.

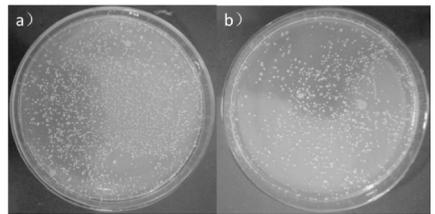
表 4 乳纯酪素乳液和阳离子酪素乳液涂饰革样性能

性能	纯酪素乳液涂饰革样	阳离子酪素乳液涂饰革样
24 h 吸水率/%	154.28	195.12
断裂伸长率/%	51.45	48.10
抗张强度/MPa	7.08	6.40
耐干擦/级	3~4	4
耐湿擦/级	2	3~4
柔软度/mm	8.8	9.4

从表 4 中看出, 经阳离子酪素涂饰后的革样其耐水性有所提升, 断裂伸长率和抗张强度没有得到改善, 但革样的耐干湿擦性得到了提高. 同时从表 4 中发现, 与纯酪素涂饰后的革样相比, 经阳离子酪素涂饰后的革样柔软度也得到了提高.

2.5 阳离子酪素乳液的抗菌效果分析

通过悬菌定量杀菌实验发现, 当在酪素体系中引入阳离子单体 (DMAEMA) 时, 所合成的乳液对金黄色葡萄球菌在水浴中振荡 1 h 后的抗菌性进行了考察, 发现合成的阳离子酪素乳液的抗菌效果较好, 其平均抑菌率可以达到 80%. 根据文献[15]报道, 阳离子季铵盐类乳液抗菌的机理一般是乳液中的正电荷与细胞表面带负电荷的微生物进行正负电荷吸附, 从而破坏了微生物的细胞膜, 进一步导致其细胞膜破裂而死亡, 如图 6 所示.



(a) 纯酪素抗菌效果 (b) 阳离子酪素抗菌效果

图 6 酪素对金黄色葡萄球菌的抗菌效果

3 结论

(1) 以天然产物酪素为基材, 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEMA) 为阳离子单体成功合成了粒径分布均一、稳定的阳离子酪素乳液;

(2) 所获得的乳胶膜透明度、光泽度、柔软度均较好, 其耐水性也明显提高;

(3) 经阳离子酪素涂饰后, 革样的耐干湿擦性和柔软度得到了提高;

(4) 当体系中引入阳离子单体 (DMAEMA) 时, 发现阳离子酪素对金黄色葡萄球菌的抗菌效果较好, 其抑菌率达到了 80%.

参考文献

[1] 张帆, 马建中, 徐群娜. 酪素胶束结构及其纳米功能化的研究进展[J]. 功能材料, 2015, 46(16): 15 001-15 006.
 [2] Picchio M L, Passeggi, Mario C G, et al. Waterborne acrylic-casein latexes as eco-friendly binders for coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015(88): 8-16.
 [3] Qunna Xu, Fan Zhang, Jianzhong Ma, et al. Facile synthesis of casein-based silica hybrid nano-composite for coatings: Effects of silane coupling agent[J]. Progress in Organic Coatings, 2015(88): 1-7.

(下转第 52 页)



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0047-06

铝厂赤泥脱碱技术研究

丁绍兰, 张敏娜, 王 明, 周 艳

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:赤泥是炼铝工业的废料,其中含有大量的可利用资源,对赤泥减量化、无害化、资源化的研究可以从根本上解决赤泥堆积占用大量土地、潜在危害大的问题.本文通过单因素试验、多次洗脱试验以及正交试验研究了赤泥的脱碱性能,赤泥的脱碱技术可广泛应用于赤泥的预处理工艺中以达到减少赤泥危害的目的,为后续赤泥烧制高质量的砖提供了理论和技术支撑.

关键词:赤泥; 脱碱; XRD

中图分类号:X75

文献标志码:A

Study on dealkalization of red mud in aluminum industry

DING Shao-lan, ZHANG Min-na, WANG Ming, ZHOU Yan

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

Abstract: Red mud are the waste of aluminum industry. There were huge available resources in red mud. Researches on minimization, hazard-free treatment, and reutilization of red mud could fundamentally solve problems as field occupying and high potential risk, holding a profound significance. In this thesis, Single factor experiment, orthogonal test and repeatedly washing were employed to study dealkalization performance of red mud. The red mud removal of alkali can be widely used in red mud pre-treatment process to achieve the purpose of reducing the harm of red mud. It provides a theoretical and technical support for the subsequent firing of high quality red mud brick.

Key words: red mud; dealkalization; XRD

0 引言

赤泥是炼铝工业的废料,因其中含有 Fe_2O_3 , 故而呈红色,并命名为赤泥^[1]. 炼铝工艺主要有烧碱法、拜耳法和联合法,但不论是哪种工艺都使用了大量的烧碱,使赤泥呈强碱性^[2],从而影响了赤泥的资源化利用. 纵观全球,赤泥的利用率只有 15% 左右^[3]. 赤泥的强碱性问题是影响其综合利用的重要因素,脱碱技术成为亟需解决的问题,国内

外众多专家从多个方面对赤泥脱碱技术进行了大量的研究.

王利英等^[4]在赤泥的添加量为 50% 的条件下和氧化钙混合,加入五倍的蒸馏水,在适宜的条件下震荡洗脱,使得赤泥中的碱含量下降 5% 左右. 王琪等^[5]通过往赤泥溶液中通入 CO_2 的方法来脱去赤泥中的碱. CO_2 气体与赤泥溶液中的碱性化合物发生碳化反应,使得赤泥中的碱含量降低. 刘喜会等^[6]采用在标准大气压下使用氧化钙对赤泥

* 收稿日期:2016-11-21

基金项目:国家自然科学基金项目(21347004);陕西皇城玉全集团横向科研项目

作者简介:丁绍兰(1963—),女,山西襄汾人,教授,博士,研究方向:环境监测、清洁生产

进行脱碱,在适宜的温度和湿度条件下可以脱出赤泥中约 3/4 的碱. Li Zhong 等^[7]曾采用加石灰加压溶出赤泥法,赤泥在 170 °C、压力 0.9 MPa 下反应 2 h,赤泥中的钠含量降至 0.9%. 赵宏利^[8]尝试在多倍大气压、高温条件下对赤泥进行脱碱,在 C/S 约为 3,温度 270 °C,时间 90 min,硅渣添加量为 250~350 g/L 范围内可以获得较好的脱碱效果. 张振^[9]尝试在不消耗其它能量的同时仅靠添加剂来去除赤泥中的碱,结果表明添加质量比为 5% 左右的 MgCl₂ 使得赤泥中的碱含量下降 1.2%,效果不是很理想. Cengeloglu Y 等^[10]通过膜技术回收赤泥洗脱液中的有价重金属,在最佳条件下,赤泥洗脱液的 Na⁺ 有 1/3 被回收利用. 何润德等^[11]通过高温灼烧的方式处理赤泥,并在过程中添加少量的 Na₂CO₃,在适当的溶出条件,将铝酸钠溶于水,此时,钛酸钙、铁酸钠以及原硅酸钙将分解,获得沉淀下来的 Fe(OH)₃,从而回收得到氧化铝和氧化钠. 可见,国内外对赤泥脱碱技术的研究较为广泛,可参考性较大,但不可否认的是赤泥脱碱工艺中尚存在脱碱效率差、投入成本高的问题. 因此,探寻低成本的赤泥脱碱方法不仅能减小赤泥的危害,还能将脱下的碱回收,减小炼铝工业的成本投入,促进炼铝工业的发展.

本文针对赤泥的强碱性开展赤泥的脱碱研究,探寻低成本的赤泥脱碱方法,降低赤泥的危害,为后续赤泥烧制高质量的砖提供理论和技术支撑,实现赤泥的无害利用,真正地“变废为宝”.

1 实验部分

1.1 主要药品及仪器

实验主要仪器、药品如表 1、2 所示.

表 1 实验主要仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
偏振塞曼原子吸收光度计	Z-2000	日本 HITACHI 公司
电热鼓风干燥箱	101-AB	天津市泰斯特仪器有限公司
恒温振荡器	THZ-82	国华企业
数显恒温水浴锅	DFD-700	——

表 2 实验主要药品

药品名称	规格	生产厂家
浓硝酸	分析纯	北京化工厂
双氧水	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
氧化钙	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
氯化钡	分析纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
氯化铵	分析纯	天津欧博凯化工有限公司
氯化钾	优级纯	天津市科密欧化学试剂有限公司
氯化钠	优级纯	天津洁化学试剂厂
盐酸	分析纯	北京化工厂

1.2 实验方法

1.2.1 赤泥总碱的测试

用 HF 和 HClO₄ 处理赤泥, SrCl₂ 作为释放剂,待其消解完成后,稀释至合适的倍数后用原子吸收分光光度计,在空气—C₂H₂ 火焰下测试试样中钾、钠及其标准溶液的吸光度. 按照公式(1)计算钠、钾的溶出率.

$$R_2O\% = \frac{C_0 \times V \times n}{m \times 10^6} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: C₀—被测溶液中氧化物的浓度, μg/mL; V—被测试样的体积, mL; n—试样溶液的稀释倍数; m—试样的质量, g.

1.2.2 赤泥脱碱剂的优选试验

选用 MgCl₂、CaCl₂、BaCl₂、NH₄Cl 和 CaO 等作为脱碱剂对赤泥中以结合态存在的 Na⁺ 和 K⁺ 进行置换,继而洗去置换出游离碱. 本试验采用偏振塞曼原子吸收光度计测量赤泥洗脱液中的钠、钾离子浓度,并以钠、钾的溶出率来评价赤泥脱碱的效率^[12]. 赤泥脱碱消解后滤液中的钠和钾的浓度含量记为 C₀,赤泥中总的钠和钾的浓度记为 C,溶出率为 W,溶出率通过公式计算得到,如公式(2):

$$W = (C_0/C) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: W—溶出率; C₀—消解液中钠和钾的浓度, mg/L; C—总钠和总钾的浓度, mg/L.

1.2.3 赤泥脱碱试验

首先,等量称取若干赤泥和 5% 的脱碱剂置于三角瓶中,再分别加入 90 °C 的蒸馏水各若干毫升,在 90 °C 恒温水浴条件下搅拌反应 60 min 后迅速抽滤,抽滤时以蒸馏水分多次冲洗滤饼,抽滤结束后将所得滤液转移至烧瓶中,消解,待滤液冷却至室温后定容. 将编号的溶液稀释后用原子吸收测量,记录数据并分析液固比对赤泥脱碱效果的影响. 然后分别改变蒸馏水的温度、反应时间及脱碱剂的掺入量,分析温度、时间、脱碱剂掺量的影响效果.

1.2.4 脱碱后赤泥的形貌、矿物成分及附着碱分析

用 X 射线衍射仪分析脱碱后赤泥样品的矿物成分及附着碱的主体成分,扫描范围为 10 °~70 °. 通过扫描电子显微镜观察其微观形貌,测试电压为 3.0 kV.

1.2.5 多次洗脱实验

取 5 个 250 mL 的三角瓶,将其编号为 1~5. 在粒径 < 0.075 mm、固液比 2、时间 1 h、温度 90 °C、脱碱剂掺量 5% 下进行脱碱实验. 1 号样洗脱 1

次,2 号样洗脱 2 次,3 号样洗脱 3 次,4 号样洗脱 4 次,5 号样洗脱 5 次,并分别制得洗脱后的消解液。

1.2.6 正交试验

按照标准正交表 $L_{16}(4^5)$ 安排试验,因素水平表如表 3 所示。

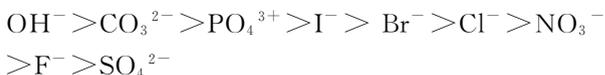
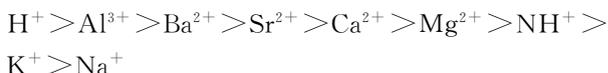
表 3 因素水平表

水平	温度/°C	时间/h	液固比	脱碱剂用量/%	粒径/mm
1	60	1	1	3	>0.6
2	70	1.5	2	6	0.3~0.6
3	80	2	3	9	0.15~0.3
4	90	3	4	12	0.075~0.15

2 结果与讨论

2.1 赤泥脱碱剂优选结果

赤泥中部分以结合态存在的 K^+ 、 Na^+ 可以被离子置换能力更强的其它游离阳离子置换出来。一般离子的交换能力强弱顺序如下:



其中 H^+ 半径较小、电荷密度较大,因而置换能力较强。当溶液中各离子的浓度相近时,左边的离子可以交换出右边的离子,但当右边的离子浓度远大于左边时,右边的离子也可以将左边离子置换出来,因此离子浓度对离子的交换能力有着较大的影响。离子的交换能力与赤泥颗粒的成分、颗粒的分散度及 pH 等都有一定的关系。

不同脱碱剂的脱碱效果如图 1 所示。从图 1 可以看出,各脱碱剂对 Na^+ 、 K^+ 的去除率皆高于空白值。其中钙系脱碱剂的脱碱效果较好,CaO 对 Na^+ 、 K^+ 的溶出率分别为 55.35% 和 35.44%。

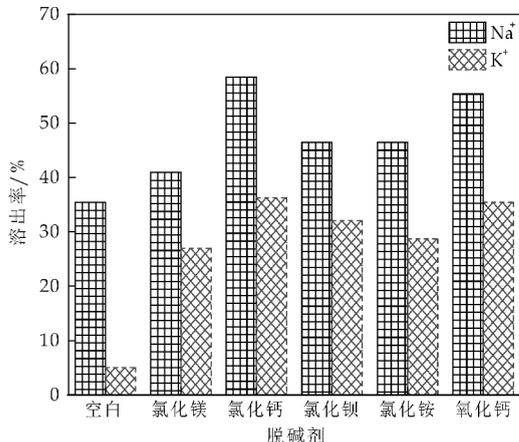


图 1 不同脱碱剂的碱溶出率

赤泥中含有大量的 OH^- , 当赤泥中加入 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 、 CaO 时,会生成 $Mg(OH)_2$ 和 $Ca(OH)_2$ 沉淀,其中 $Ca(OH)_2$ 的溶解度远大于 $Mg(OH)_2$, 因此赤泥浆体中的 Ca^{2+} 浓度大于 Mg^{2+} 浓度,另外 Ca^{2+} 的离子交换能力大于 Mg^{2+} , 导致 $CaCl_2$ 的溶出率大于 $MgCl_2$ 。图 1 中 $BaCl_2$ 对 Na^+ 、 K^+ 的溶出率明显低于钙系脱碱剂 $CaCl_2$ 、 CaO , 这可能是因为赤泥中的可溶性 Ca^{2+} 增大了溶液中 Ca^{2+} 浓度。为避免引入其他离子干扰试验,本试验采用价格低廉的 CaO 作为脱碱剂。

2.2 赤泥脱碱试验结果与分析

2.2.1 液固比对赤泥脱碱效果的影响

液固比对赤泥的脱碱效果如图 2 所示。从图 2 可以看出,当液固比为 1 时,赤泥中钠和钾的溶出率分别为 39.56% 和 26.06%, 当液固比增加到 5 时,赤泥中钠和钾的溶出率分别增加到 57.79% 和 37.97%, 随着液固比继续增加钠和钾的溶出率降低。这可能是随着蒸馏水的不断加入,赤泥中的可溶性 Ca^{2+} 进入溶液,使得溶液中 Ca^{2+} 的整体含量增加,同时更多的水溶液使得赤泥颗粒更分散,更利于离子间的扩散。但是过大的固液比会降低离子浓度,使得 Ca^{2+} 与赤泥颗粒表面的接触机会减少,降低了 Ca^{2+} 与赤泥中结合态的 Na^+ 、 K^+ 的交换速度,使其反应速率下降。

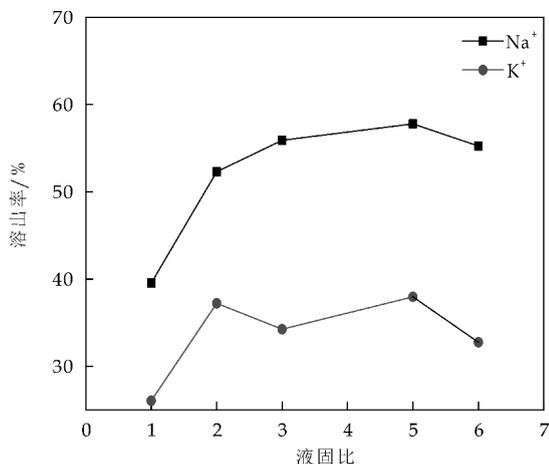


图 2 液固比对赤泥脱碱效果的影响

2.2.2 脱碱剂掺量的影响

不同的石灰掺量对钾、钠溶出率的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,赤泥的脱碱效果随着氧化钙添加量的增加而变强,随着更多的氧化钙加入,钠、钾的溶出率较为明显的增大,而后溶出率的增大趋于平缓。当添加 2% 的氧化钙时,钠、钾溶出率的增量(以空白为底值)分别为 6.43% 和 4.22%, 处理效果不佳。这可能是因为赤泥洗脱液中存在的

游离态 Al^{3+} 和 CaO 优先反应生成了水化铝酸钙, 将脱碱剂固定, 减少了 Ca^{2+} 与赤泥接触的机会^[13]. 氧化钙添加量的增大明显刺激了赤泥脱碱效果的增强, 在氧化钙添加量为 16% 时, 钠、钾溶出率的增量(以空白为底值)分别为 33.99% 和 39.67%, 有着长足的增长.

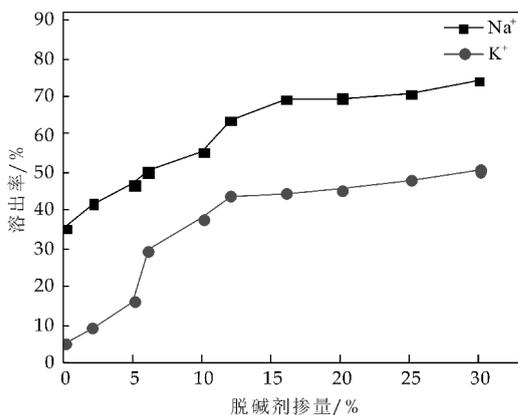
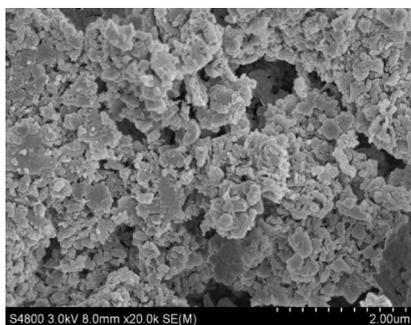


图 3 脱碱剂掺量对赤泥脱碱效果的影响

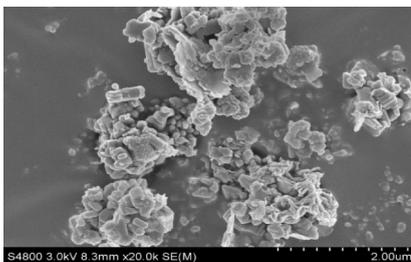
2.3 脱碱后赤泥的微观形貌及矿物组成分析

2.3.1 脱碱后赤泥微观形貌

脱碱前后赤泥的微观结构表征如图 4 所示. 图 4 为 20 000 倍数下脱碱前后赤泥的微观结构. 比较 (a)、(b) 两图可以得出, 洗脱后的赤泥表面更为光滑, 边缘更为清晰, 这可能是赤泥表面附着的碱被洗脱的缘故.



(a) 赤泥脱碱前电镜照片



(b) 赤泥脱碱后电镜照片

图 4 赤泥脱碱前后 SEM 照片

2.3.2 脱碱后赤泥矿物组成分析

脱碱后赤泥矿物组成分析如图 5 所示. 赤泥脱

碱主要是利用置换能力比较强的 Ca^{2+} , 在适当的压力、温度和浓度条件下, 通过和赤泥的充分接触来置换出洗脱液中的 Na^+ 、 K^+ , 以达到对赤泥脱碱的目的^[14].

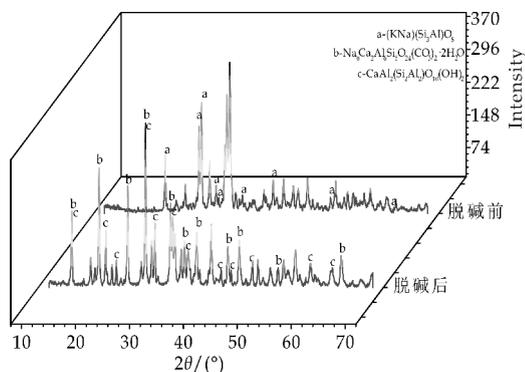


图 5 脱碱前后赤泥的 XRD 图谱比较

从图 5 可以看出, 经脱碱处理后, 透长石 $(KNa)(Si_3AlO_8)$ 的衍射峰减弱, 并出现了钙霞石 $Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、珍珠云母 $CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$ 的衍射峰, 表明脱碱过程中, 透长石中的 Na^+ 、 K^+ 被 Ca^{2+} 置换, 生成更难溶的钙霞石和珍珠云母. 钙霞石中的 Na^+ 稳定存在于晶体结构中, 不能被 Ca^{2+} 置换出.

2.4 附着碱分析

附着碱 XRD 如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 该白色粉末中主要含有 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 $NaAlO_2$ 、 $KOH(H_2O)_4$ 等可溶性的碱物质, 它们在赤泥的长期堆存过程中, 通过曝晒风干后容易在赤泥表面析出.

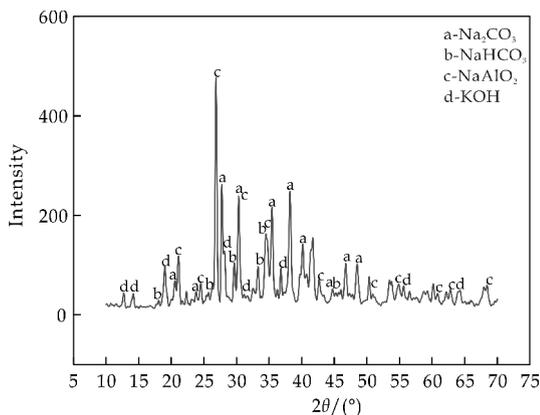


图 6 附着碱分析

2.5 多次洗脱实验结果与分析

多次洗脱实验结果如图 7 所示. 文献^[15]指出多次洗脱有利于赤泥的脱碱. 经过一次洗脱, Na^+ 、 K^+ 的溶出率分别能达到 50%、11%. 到第三次洗脱时溶出率达到最高, Na^+ 、 K^+ 分别为 90.32%、

39.28%。随后随着脱碱次数的进一步增多,溶出率趋于平缓,不再增大,此时可以认为,赤泥中能够被洗脱的碱都已脱出,剩余的碱是以晶格吸附的形式稳定存在的,难以脱出。

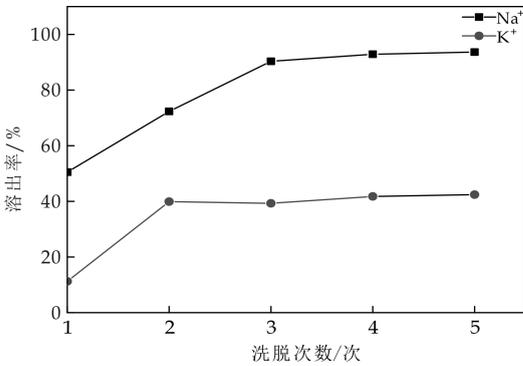


图 7 洗脱次数对溶出率的影响

2.6 正交试验结果与分析

2.6.1 试验结果与极差分析

正交试验结果如表 4、5、6 所示。

表 4 正交试验结果

试验号	A	B	C	D	E	试验方案	Na ⁺ 溶出率/%	K ⁺ 溶出率/%
1	1	1	1	1	1	A ₁ B ₁ C ₁ D ₁ E ₁	38.06	3.74
2	1	2	2	2	2	A ₁ B ₂ C ₂ D ₂ E ₂	31.59	16.21
3	1	3	3	3	3	A ₁ B ₃ C ₃ D ₃ E ₃	44.03	15.59
4	1	4	4	4	4	A ₁ B ₄ C ₄ D ₄ E ₄	54.81	29.93
5	2	1	2	3	4	A ₂ B ₁ C ₂ D ₃ E ₄	45.80	20.58
6	2	2	1	4	3	A ₂ B ₂ C ₁ D ₄ E ₃	39.72	18.71
7	2	3	4	1	2	A ₂ B ₃ C ₄ D ₁ E ₂	38.31	9.98
8	2	4	3	2	1	A ₂ B ₄ C ₃ D ₂ E ₁	43.39	12.47
9	3	1	3	4	2	A ₃ B ₁ C ₃ D ₄ E ₂	44.02	17.46
10	3	2	4	3	1	A ₃ B ₂ C ₄ D ₃ E ₁	49.98	21.82
11	3	3	1	2	4	A ₃ B ₃ C ₁ D ₂ E ₄	46.94	19.95
12	3	4	2	1	3	A ₃ B ₄ C ₂ D ₁ E ₃	42.63	11.22
13	4	1	4	2	3	A ₄ B ₁ C ₄ D ₂ E ₃	52.01	20.58
14	4	2	3	1	4	A ₄ B ₂ C ₃ D ₁ E ₄	46.94	16.84
15	4	3	2	4	1	A ₄ B ₃ C ₂ D ₄ E ₁	63.43	33.67
16	4	4	1	3	2	A ₄ B ₄ C ₁ D ₃ E ₂	53.41	31.80

表 5 Na⁺ 溶出率极差分析

水平值	A	B	C	D	E
K ₁	65.5	62.4	74.2	41.8	71.7
K ₂	61.7	73.6	81.7	69.2	75.5
K ₃	70.5	79.2	62.4	89.8	66.1
K ₄	102.9	85.4	82.3	99.8	87.3
k ₁	16.4	15.6	18.6	10.4	17.9
k ₂	15.4	18.4	20.4	17.3	18.9
k ₃	17.6	19.8	15.6	22.5	16.5
k ₄	25.7	21.4	20.6	24.9	21.8
极差	10.3	5.8	5.0	14.5	5.3
因素主次	D A B E C				
优方案	D ₄ A ₄ B ₄ E ₄ C ₄				

表 6 K⁺ 溶出率极差分析

水平值	A	B	C	D	E
K ₁	168.5	179.9	178.1	165.9	194.8
K ₂	167.2	168.2	183.4	173.9	167.3
K ₃	183.6	192.7	178.4	193.2	178.4
K ₄	215.8	194.2	195.1	202.0	194.5
k ₁	42.1	45.1	44.5	41.5	48.7
k ₂	41.8	42.1	45.9	43.5	41.8
k ₃	45.9	48.2	44.6	48.3	44.6
k ₄	54.0	48.6	48.8	50.5	48.6
极差	12.2	6.5	4.3	9.0	6.9
因素主次	A D E B C				
优方案	A ₄ D ₄ E ₁ B ₄ C ₄				

根据正交试验数据绘制脱碱效果趋势图如图 8、图 9 所示。通过正交试验设计结果可以得出,对于钠来说,洗脱温度、脱碱剂添加量、赤泥粒径、洗脱时间、液固比对赤泥脱碱效果的影响依次降低,当脱碱温度为 90 ℃,脱碱剂添加量为 12%,赤泥粒径为 0.6 mm 以上,洗脱时间为 3 h,液固比为 4 时,赤泥的脱碱效果最好,即脱钠最优方案为:A₄D₄E₁B₄C₄。对于钾来说,脱碱剂添加量、洗脱温度、洗脱时间、赤泥粒径及液固比这五个因素对赤泥脱碱效果的影响依次降低。在脱碱剂添加量为 12%,洗脱温度为 90 ℃,洗脱时间为 3 h,液固比为 4,赤泥粒径为 0.075~0.15 mm 时,钾的去除效果最佳,即脱钾的最优方案为:D₄A₄B₄E₄C₄。

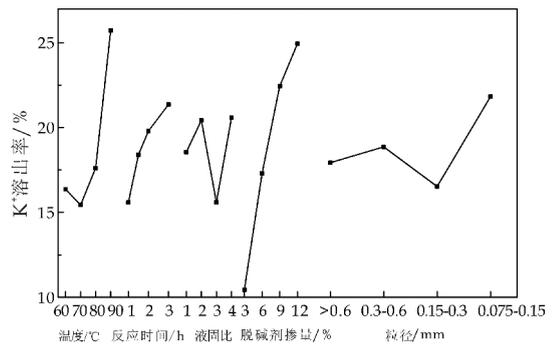


图 8 K⁺ 溶出率趋势图

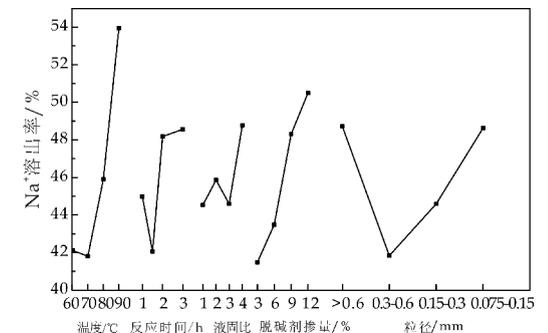


图 9 Na⁺ 溶出率趋势图

2.6.2 正交试验结果验证

通过验证试验表明,最优方案 A₄B₄C₄D₄E₁ 和 A₄B₄C₄D₄E₄ 的脱碱效果比方案 A₄B₃C₂D₄E₁ 的脱碱效果要好,可以得出最优方案为

$A_4B_1C_4D_1E_1$, 其 Na^+ 和 K^+ 的溶出率为 76.84%、57.38%。安排的验证实验及结果如表 7 所示。

表 7 验证试验

试验方案	A 温度/℃	B 时间/h	C 液固比	D 掺量/%	E 粒径/mm	Na^+ 溶出率/%	K^+ 溶出率/%
$A_4B_1C_4D_1E_1$	90	3	4	12	>0.6	75.83	56.54
$A_4B_1C_4D_1E_4$	90	3	4	12	0.075~0.15	76.84	57.38
$A_4B_3C_2D_1E_1$	90	2	2	12	>0.6	63.43	33.67

3 结论

(1)单因素试验结果表明赤泥脱碱的最佳条件为:赤泥粒径 0.075~0.15 mm、液固比为 5、温度为 100 ℃、洗脱时间 2 h、CaO 作为脱碱剂添加量为 16%。此时, Na^+ 、 K^+ 的溶出率分别为 73.29%、52.35%。

(2)多次洗脱试验表明,将同一份赤泥进行多次洗脱可以增大脱碱率。

(3)正交试验表明,对 Na^+ 的溶出度,其最佳方案为:温度 90 ℃、脱碱剂掺量 12%、粒径 0.6 mm 以上、时间 3 h、液固比 4;对 K^+ 的溶出度,其最佳方案为:脱碱剂掺量 12%、温度 90 ℃、时间 3 h、液固比 4、粒径为 0.075~0.15 mm。验证试验表明,该最佳试验方案脱碱率优于正交试验表中方案。

参考文献

[1] 王云山,杨刚,张金平. 氧化铝工业产出赤泥脱钠新工艺

[J]. 有色金属,2010,62(3):61-64.

[2] 王克勤. 铝冶炼工艺[M]. 北京:化学工业出版社,2009.

[3] 邢国,杨家宽,侯健. 赤泥粉煤灰免烧砖工艺配方研究[J]. 轻金属,2006(3):24-27.

[4] 王利英,李小雷,翟二安. 脱硫石膏法赤泥脱碱新工艺研究[J]. 科技信息,2010(21):48,96.

[5] 王琪,李津,赵颖. 铝业碱性赤泥的悬浮碳化法脱碱工艺研究[J]. 环境工程学报,2009,3(12):2275-2280.

[6] 刘喜会,康志军,王建军,等. 赤泥的脱碱与贮存[J]. 水泥,1999(10):4-7.

[7] Zhong L,Zhang Y. Extraction of alumina and sodium oxide from red mud by a mild hydro-chemical process[J]. J Hazard Mater,2009,172(2-3):1629-1634.

[8] 赵宏利. 烧结法硅渣脱钠技术研究[J]. 矿产保护与利用,2001(5):33-37.

[9] 张振. 氧化铝生产若干问题的研究[D]. 上海:上海大学,2006.

[10] Cengeloglu Y,Kir E,Ersoz M,et al. Recovery and concentration of metals from red mud by donnan dialysis[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2003,223(1):95-101.

[11] 何润德,张念炳,黎志英. 添加石灰处理纯碱烧结法赤泥的研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版),2004,33(3):7-9.

[12] 杨艾华. 石灰烧结法赤泥组成及脱碱方法的研究[D]. 贵阳:贵州大学,2007.

[13] 张亚莉. 钠硅渣湿法处理工艺与理论研究[D]. 长沙:中南大学,2003.

[14] 卜天梅,李文化,杨金妮,等. 利用烧结法赤泥生产水泥的研究[J]. 水泥技术,2005(2):67-68.

[15] 张国立,李绍纯,张馨元. 拜耳法赤泥水洗脱碱工艺的研究[J]. 青岛理工大学学报,2012,33(4):59-62.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 46 页)

[4] Holt C,Carver J A,Ecroyd H,et al. Invited review caseins and the casein micelle: Their biological functions, structures,and behavior in foods[J]. Journal of Dairy Science,2013,96(10):6127-6146.

[5] Jianzhong Ma,Qunna Xu,Dangge Gao,et al. Blend composites of caprolactam-modified casein and waterborne polyurethane for film-forming binder: Miscibility,morphology and properties [J]. Polymer Degradation and Stability,2012,97(34):1545-1552.

[6] Qunna Xu,Qianqian Fan,Jianzhong Ma. Facile synthesis of casein-based TiO_2 nanocomposite for self-cleaning and high covering coatings:Insights from TiO_2 dosage[J]. Progress in Organic Coatings,2016,99(72):223-229.

[7] Yanan Wang,Jianzhong Ma,Qunna Xu,et al. Fabrication of antibacterial casein-based ZnO nanocomposite for flexible coatings[J]. Materials and Design,2017,113(36):240-245.

[8] Achraf Chaker,Sami Boufi. Cationic nanofibrillar cellulose with high antibacterial properties[J]. Carbohydrate Polymers,2015,131(35):224-232.

[9] Jingwei Xu,Yao Wang,Yunfeng Yang,et al. Effects of quaternization on the morphological stability and antibacterial activity of electrospun poly(DMAEMA-co-AMA) nanofibers [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,2015,133(36):148-155.

[10] 李慧灵,雷万学,林钰,等. 酪素季铵盐衍生物的合成、表征与抗菌性能[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2010,31(3):54-58.

[11] 徐群娜. 酪素基无皂核壳复合乳液的合成、结构与性能研究[D]. 西安:陕西科技大学,2013.

[12] 甘友芳. 阳离子无皂乳液聚合[D]. 上海:华东师范大学,2006.

[13] 穆锐,朱凤凤. 核-壳苧苳丙微乳液最低成膜温度的研究[J]. 化学与黏合,2010,32(1):20-27.

[14] 陈万明. 功能性阳离子聚合物乳液研究及应用[J]. 贵州化工,2003,28(2):21-23.

[15] 张永帅. 肉桂醛微乳制备及其对革兰氏阳性菌抑菌机理研究[D]. 新乡:河南科技学院,2015.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号: 2096-398X(2017)03-0053-06

气氛对钼酸铵分解的影响及产物的电化性能

许占位, 王 天, 刘鑫悦, 段欣彤, 杜 钊, 王 盈

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 研究了气氛对钼酸铵分解的影响及其产物的电化性能. 首先对钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 在高流速氩气条件下进行热重测试(TGA), 分析钼酸铵的热解过程. 采用固相法制备产物, 研究了钼酸铵热解生成的 NH_3 与 MoO_3 等发生氧化还原反应对最终结果的影响. 利用 X 射线衍射分析(XRD)、能谱分析(EDS)、扫描电子显微镜(SEM)等对产物的物相及形貌进行表征. 结果表明, Ar 气气体流量分别为 150 sccm、125 sccm、50 sccm 时, 产物依次为 Mo_4O_{11} 和少量 MoO_3 、 Mo_4O_{11} 和少量 MoO_2 、少量 Mo_4O_{11} 和 MoO_2 , 随着 Ar 气气体体积流量减小到 0 sccm 时得到纯相 MoO_2 . 将所得 MoO_2 作为活性材料应用在钠离子电池负极上, 采用充放电测试系统测试了其电化性能, 电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时连续循环 12 次后其首次放电比容量高达 $215 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在电流密度为 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的放电比容量基本稳定在 $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $75 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出了较高的电化性能.

关键词: 钼酸铵; 二氧化钼; 钠离子电池; 负极材料

中图分类号: TB383

文献标志码: A

Effect of different atmosphere on decomposition products of ammonium molybdate

XU Zhan-wei, WANG Tian, LIU Xin-yue, DUAN Xin-tong, DU Zhao, WANG Ying

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

Abstract: Ammonium molybdate was employed as the raw material, by controlling and changing the flow rate of argon atmosphere to display the effect of molybdate pyrolysis products. We tested the TGA of ammonium molybdate in high Ar gas flow rate, analyzing various decomposition products of ammonium molybdate. We employed solid state method fabricating products, studying the effect of redox reaction between NH_3 and MoO_3 on the final result. X-ray diffraction, Energy-dispersive spectrometer and Scanning electron microscope were used to characterize the crystal structure and morphology of the products. The flow of argon atmosphere on decomposition products of ammonium molybdate and the impact on the electrochemical performance were explored respectively. At the same temperature, the results indi-

* 收稿日期: 2017-01-11

基金项目: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放基金项目(SKLS201617); 陕西科技大学引进省部级重点学科带头人科研启动基金项目(BJ15-01); 陕西科技大学学术团队计划项目(XSD1445)

作者简介: 许占位(1965—), 男, 陕西西安人, 副教授, 硕士生导师, 研究方向: 纳米能源材料

cate that when the Ar gas flow rate was 150 sccm, the products were MoO_3 and Mo_4O_{11} , When the flow rate reduced to 125 sccm, the products became a mixture of MoO_3 , Mo_4O_{11} and a little MoO_2 . When the flow rate turned to 50 sccm, the products became a mixture of MoO_2 and a little Mo_4O_{11} , respectively. Finally the flow rate became 0 sccm, MoO_2 was obtained. We apply as-prepared MoO_2 active materials to sodium-ion batteries, measuring the electrochemical performance using charge/discharge test system. MoO_2 has an initial discharge capacity of $215 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at constant current density $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ after 12 cycles. The capacities of the obtained MoO_2 were $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and $75 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at the constant current density $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ and $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively.

Key words: ammonium molybdate; MoO_2 ; sodium ion battery; anode material

0 引言

随着化石燃料和不可再生资源的大量开采, 清洁和可持续能源存储系统越来越受到人们的关注^[1,2]. 锂离子电池因其能量密度高、循环寿命长且对环境污染小等优点, 近些年来成为人们关注和研究的对象, 其广泛应用于便携式电子设备、手机、笔记本电脑以及混合动力汽车、航空航天等领域^[2,3]. 然而锂资源的稀缺限制了锂离子电池技术的大规模应用. 相对而言, 锂、钠属于同一主族相邻元素, 在结构及化学性质上具有相似性. 同时钠储量较锂高, 占地球地壳质量的 2.6%, 且分布广泛, 因此钠离子电池逐渐成为研究者们关注的对象^[4-6].

石墨结晶度高, 具有优良的导电性, 层间距离为 0.335 nm, 为离子的嵌入和脱出提供了条件, 故商用的锂离子电池多采用石墨作为其负极材料, 其用于锂离子电池中理论容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7-9], 而石墨用于钠离子电池负极材料, 由于钠离子半径是锂离子半径的 1.4 倍, 使得钠离子电池在材料中嵌入与脱出显得困难^[10], 其理论容量约为 $35 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[11]. 为此研究者们在不断寻找二次电池负极可替换的材料以提高二次电池的 electrochemical performance.

二氧化钼(MoO_2)具有金属导电性, 其块状样品的在 300 K 下的电阻率是 $8.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[12-14], 这为 MoO_2 在钠离子电池负极材料中的研究奠定了基础.

固相法制备纯 MoO_2 多采用 H_2 还原 MoO_3 ^[15,16], 但其操作复杂, 且 H_2 的使用较为危险, 不利于规模化. 据报道, 钼酸铵(AMB)在空气中完全热解产物为 MoO_3 、 NH_3 和 H_2O ^[17], 而产物中的 NH_3 属于还原性气体, 这为实验的探索开辟了崭新的路径.

1 实验部分

1.1 不同反应环境中钼酸铵的热解

实验采用固相法, 在管式炉氩气气氛条件下通过控制氩气气体流速, 来控制反应环境中氨气的浓度, 以实现钼酸铵热解得到的 MoO_3 与 NH_3 发生氧化还原反应. 进一步研究气氛对钼酸铵分解产物的影响以及不同气氛下所得产物的结构及电化学性能. 实验以钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)为原料, 在管式炉氩气气氛条件下加热使钼酸铵分解. 改变加热过程中氩气气体流速, 以生成不同组分的产物, 并研究其电化学性能.

具体实验方案如下: 用天平称取 2.0 g AMB, 在研钵中充分研磨, 将研磨均匀后的 AMB 置于氧化铝瓷舟中, 在管式气氛炉空气气氛条件下加热至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 2 h, 所得产物作为对照组 S1; 称取四份等量研磨均匀后的 AMB 于氧化铝瓷舟中, 将其置于组装好的管式气氛炉, 通入氩气排出管式炉中空气, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 分别控制反应过程中氩气气体流速为 150 sccm、125 sccm、50 sccm 及 0 sccm, 待反应结束后随炉冷却至室温, 将所得样品先后用去离子水和无水乙醇洗涤、在恒温烘箱中干燥后得最终产物, 编号为 S2、S3、S4、S5.

1.2 电极片的制备

将不同氩气气体流速下制得产物分别与乙炔黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)以质量比为 75 : 15 : 10 的比例充分混合, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP), 在玛瑙研钵中研磨均匀得到均匀浆液. 利用自动涂膜机将其均匀涂覆在集流体铜箔上, 厚度约为 $15 \mu\text{m}$. 并在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h, 采用切片机(MSK-T10)切成直径 φ 为 16 mm 的电极片.

实验采用 CR2032 纽扣电池, 在真空手套箱中按照正极壳-负极材料-电解液-隔膜-电解液-钠片-垫片-弹片-负极壳的顺序组装电池, 其中电解液采用钠离子电池电解液高氯酸钠(NaClO_4), 隔膜为玻璃纤维膜.

1.3 测试与表征

实验使用 D/Max-2200 型(日本 RigakuX) X

射线衍射仪对制备的产物物相成分和晶体结构进行系统、深入的分析. 测试条件为: 铜靶($K\alpha$)射线, 石墨单色器, X射线波长 λ 为0.154 056 nm, 管压是40 kV, 管流是40 mA, 扫描范围是 $5^\circ \sim 80^\circ$.

实验产物的显微结构采用日本日立公司生产的S-4800型扫描电子显微镜(SEM)进行观察, 能谱分析(EDS)是采用日立公司生产的S-3000 N SEM进行观察.

电化学循环性能测试所用设备采用CT-3008W-5V-10mA-S4型电化学性能测试仪进行循环和倍率性能测试, 测试温度为室温, 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行电池的循环性能测试; 分别在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行电池的倍率性能测试; 伏安循环曲线测试采用上海辰华产CHI-660E电化学工作站, 测试条件为: 电压范围1~3 V、扫速为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 阻抗谱测试采用上海辰华产CHI-660E电化学工作站, 测试频率为0.01~10 000 Hz.

2 结果与讨论

2.1 热重分析

本次实验首先对钼酸铵在惰性气体氩气条件下进行热重测试, 气体体积流量为200 sccm. 由图1热重测试曲线可以看出, 钼酸铵热分解过程中出现了3次明显的失重. 同时由曲线可以得到, 在 $100^\circ \text{C} \sim 140^\circ \text{C}$ 温度区域内样品失重7.0%, 在 $185^\circ \text{C} \sim 250^\circ \text{C}$ 温度区域内样品失重4.3%, 在 $275^\circ \text{C} \sim 400^\circ \text{C}$ 温度区域内样品失重7.2%, 样品的总失重率为18.5%, 与理论计算值(18.47%)相近^[18-20]. 在DSC曲线中则可以明显观察到与3次失重相对应的3个强吸热峰.

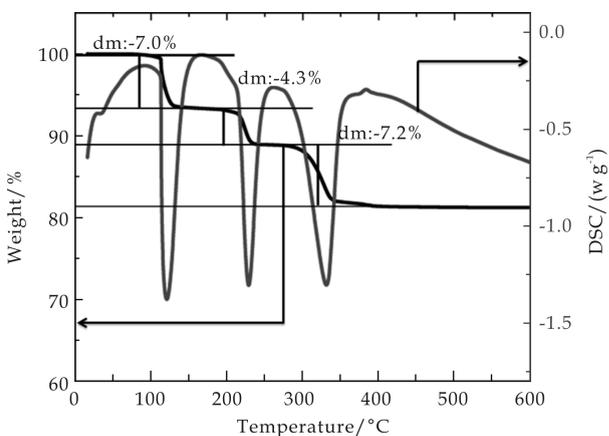
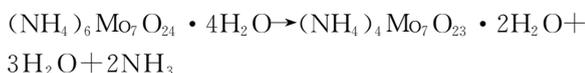


图1 钼酸铵热分解TG-DSC曲线

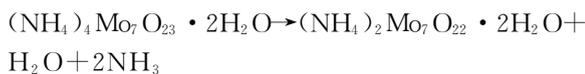
分析钼酸铵热分解的TG曲线及DSC曲线, 可以推断钼酸铵热分解经历了3个步骤: 在 100°C

$\sim 140^\circ \text{C}$ 温度区域, 钼酸铵首先热解脱除3个水分子和2个氨气分子(这与TG曲线上的第一次失重和DSC曲线中的第一个强吸热峰相对应); 在 $185^\circ \text{C} \sim 250^\circ \text{C}$ 温度区域, 脱出1个水分子和2个氨气分子(与TG曲线上的第二次失重和DSC曲线上的第二个强吸热峰相对应); 在 $275^\circ \text{C} \sim 400^\circ \text{C}$ 温度区域, 脱出3个水分子和2个氨气分子(这与TG曲线上的第三次失重和DSC曲线上的第三个强吸热峰相对应), 此温度段钼的中间相(Mo_xO_y)向 MoO_3 转变. 实验表明, 在温度高于 400°C 时, TG曲线趋于平稳, 产物质量不再随温度变化而变化, 产物完全转化 MoO_3 ^[20,21]. 反应方程式如下:

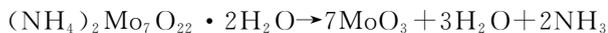
(1)在 140°C 温度区域:



(2) $185^\circ \text{C} \sim 250^\circ \text{C}$ 温度区域:



(3)在 $275^\circ \text{C} \sim 400^\circ \text{C}$ 温度区域:

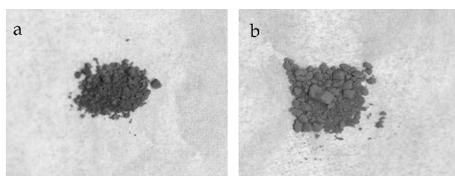


由于在实验环境中, 管式炉无法模拟热重测试条件(气体体积流量 $< 200 \text{ sccm}$), 即高气体流速的环境, 故无法得到纯相 MoO_3 , 所以将钼酸铵置于空气中氧化, 以得到纯相 MoO_3 对照组. 通过热重曲线得出钼酸铵热分解产物(H_2O 、 NH_3 、 Mo_xO_y)随温度的变化关系. 分析 NH_3 所具有的还原性等特点, 本实验将探索一种更加安全、环保、可实现规模化的钼酸铵热解一步法制备纯相 MoO_2 的绿色合成工艺. 并将制得的产物用于钠离子电池负极材料, 研究其电化学性能.

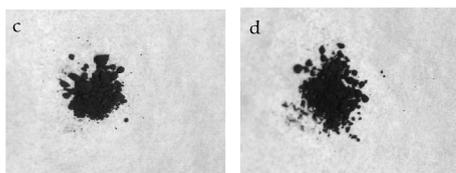
2.2 结构表征

2.2.1 不同气体体积流量下产物的光学图片

图2为通入氩气后得到的样品S2、S3、S4和S5, 其分别对应氩气气体体积流量为150 sccm、125 sccm、50 sccm、0 sccm的光学图片. 由图2可以看出, 产物的颜色变化过程. 样品随着氩气气体体积流量变小, 其颜色由灰色逐渐变成黑色. 由于 MoO_3 、 MoO_2 颜色分别为白色和黑色, 为此, 结合热重分析数据, 我们可以初步判断, 产物在由 MoO_3 向 MoO_2 转变, 且过渡相为 Mo_4O_{11} .



(a)S2:Ar=150 sccm (b)S3:Ar=125 sccm



(c)S4:Ar=50 sccm (d)S3:Ar=0 sccm

图 2 不同气氛条件下所得产物的光学图片

2.2.2 产物 XRD 分析

为进一步证实图 2 的结论,对样品做了物相分析.图 3 为钼酸铵在氩气气体体积流量为 150 sccm、125 sccm、50 sccm、0 sccm 的条件下,以及对对照组钼酸铵在空气中热解所制得的产物的实物图以及 XRD 图.由图 3 可以明显观察到,通入氩气的气体体积流量为 150 sccm 时产物 S2 中出现了 Mo₄O₁₁ 中间相的峰,同时由峰强观察出 MoO₃ 峰的强度变弱;当氩气的气体体积流量为 125 sccm 时产物 S3 中含有 MoO₃ 和少量中间相 Mo₄O₁₁,同时伴有 MoO₂ 的出现;当氩气的气体体积流量减小到 50 sccm 时,产物 S4 中 MoO₃ 峰消失,XRD 图中出现较强的 MoO₂ 峰,同时还存在 Mo₄O₁₁ 中间相;最后当氩气的气体体积流量减小为 0 sccm 时,产物 S5 中 Mo₄O₁₁ 中间相峰值消失,与 MoO₂ 标准卡片(PDF No. 86-0135)的峰相对,即产物为纯相 MoO₂,不含有其他钼的氧化物.

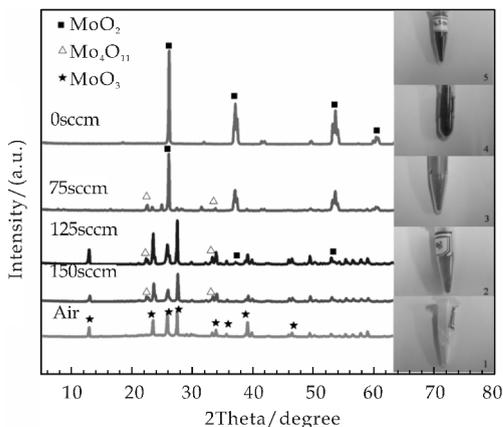


图 3 钼酸铵在不同气氛条件下热解产物的 XRD 图

通过以上分析可以得出,MoO₃ 能够与具有还原性的 NH₃ 在一定反应环境中发生氧化还原反应生成 MoO₂. 反应过程中,Ar 气气体体积流量越小,反应环境中钼酸铵热解产生的 NH₃ 分子就越多,则反应环境中 NH₃ 的浓度就越大,与 MoO₃ 发生氧化还原反应产生的 MoO₂ 量就越多.当 NH₃ 浓度达到最大时,即 Ar 气气体体积流量为 0 sccm,MoO₃ 则可完全被还原为黑色的 MoO₂,以得到最终产物为纯相 MoO₂.

2.2.3 产物 EDS 分析

为了进一步对所得纯相 MoO₂ 进行定量,本实验对样品 S5(氩气气体体积流量为 0 sccm)做了 EDS 分析,从而在 XRD 定性的基础上对产物进行定量的研究,更进一步证实所制备的样品 S5 为纯相的 MoO₂.

由图 4 可看出,产物中只含有 Mo、O 两种元素,其含量分别为 32.8%和 67.2%,Mo 与 O 的含量接近于 1:2,这也进一步从定量分析的角度上证明所制备的产物 S5 为纯相的 MoO₂.

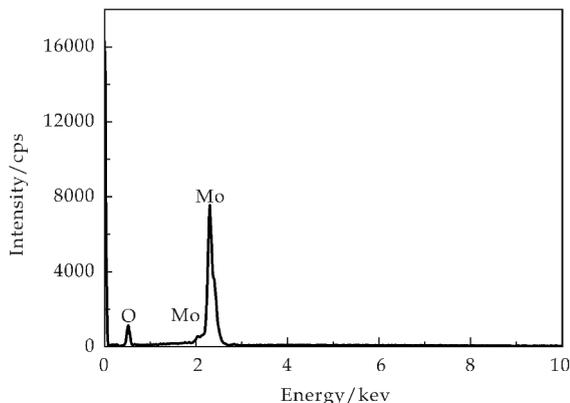


图 4 产物 S5 的 EDS 图

2.2.4 产物微观结构分析

图 5 为不同气速条件下钼酸铵分解产物的 SEM 图像.从图 5(a)和图 5(b)可以看出,当钼酸铵在空气气氛条件下热解,所得产物结构为片状,且尺寸分布很不均匀,尺寸>600 nm;当钼酸铵在氩气气体体积流量为 150 sccm 时,从图 5(c)中可以看出所得产物尺寸变小;图 5(d)为其对应的高倍图,从中可以看出产物片状结构大部分变为三维结构的颗粒状,尺寸介于 300~600 nm 之间;当氩气气体流量为 0 sccm 时,从图 5(e)中可以看出所得产物颗粒变得均匀,相对于图 5(a)和图 5(c)产物颗粒细化明显;图 5(f)为其对应的高倍图,从中可以看出产物中出现了较为规则的三维颗粒,粒径<300 nm.通过扫描图片可以看出,当钼酸铵在空气、氩气气体体积流量为 150、0 sccm 条件下热解时,所得产物的尺寸和结构具有明显差异.

结合 XRD 分析,当钼酸铵在氩气气体体积流量为 0 sccm 条件下热解时,产物颗粒尺寸最小,为纯相 MoO₂. 究其原因为:当钼酸铵热解时,产物中含有 NH₃,且为还原性气体.当反应环境中 NH₃ 浓度越高,其还原 MoO₃ 的能力就越大.因此,当钼酸铵在隔绝空气的条件下热解时,随着热解时间增大,反应环境中 NH₃ 的浓度也会随之增大,反应环境中热解的 NH₃ 能够与 MoO₃ 直接发生氧化还原反应,最终将 MoO₃ 全部还原为 MoO₂. 其反应方程式为:

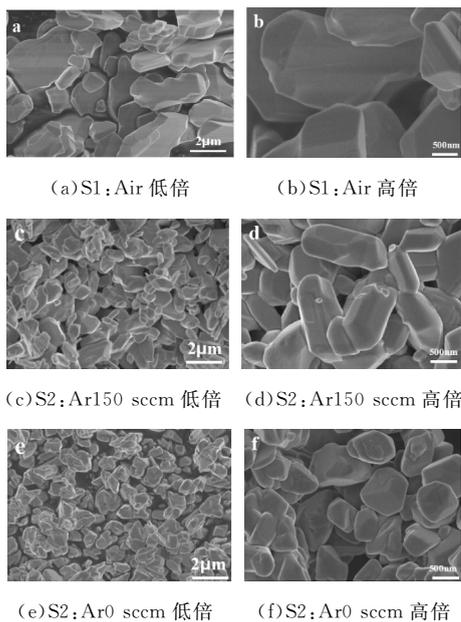


图 5 不同条件下产物的 SEM 图片

2.3 电化学性能分析

为了进一步研究钼酸铵热解产物电化学性能,对钼酸铵在氩气气体体积流量为 50 sccm 和 0 sccm 条件下制备的产物 S4、S5 进行电化学性能研究。

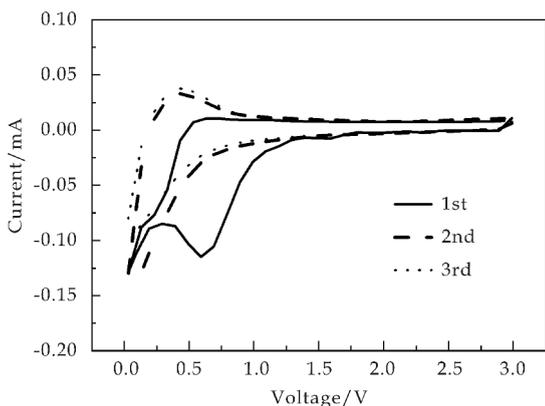
2.3.1 充放电曲线分析

将所得产物组装钠离子电池,图 6 为钠离子电池的伏安特性曲线和充放电曲线.图 6(a)和图 6(b)分别为钼酸铵在氩气气体体积流量为 0 sccm 条件下所得的纯相 MoO_2 的伏安特性曲线和在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下,第 1、2 和 3 次的充放电曲线.由图 6(b)可得,在首次放电过程中,其放电比容量为 $215 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.同时第 2 次与第 3 次充放电曲线较重合,表明纯相 MoO_2 用于钠离子电池具有良好的循环稳定性;图 6(a)是在电压为 $0.01 \sim 3.0 \text{ V}$ 范围内以 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速测试所得的 CV 曲线图.在第 1 圈 0.6 V 处有明显的峰出现,这是电解质与电极表面形成不可逆的 SEI 膜.然而在第 2 圈以及第 3 圈时,该峰都没有出现,同时在 0.75 V 有一对氧化还原峰,对应着 Na^+ 的插层反应。

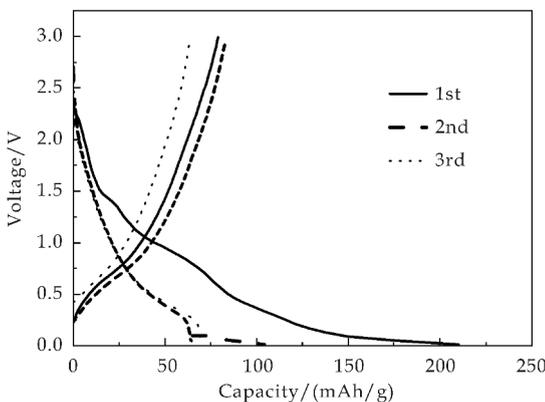
2.3.2 倍率性能分析

为了进一步证明上述所得结论,选取两组样品用于钠离子电池负极材料,并对其在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行倍率性能测试。

图 7 为钼酸铵热解所得纯相 MoO_2 以及 S4 (含有其它物相的产物)为负极材料组装的钠离子电池在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的倍率性能图。由图 7 可看出,纯相 MoO_2 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下连续循环 12 圈,其放电比容量为 $215 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下放电比容量为 $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $75 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,当回到 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其容量与开始时基本持平,表明 MoO_2 用于钠离子电池负极,其具有较好的稳定性和较高的容量。结合 XRD 及以上分析可得,产生这种结果的原因可能是由于纯相 MoO_2 具有较好的导电性和较高的比容量,而其他条件下的产物为 MoO_3 、



(a) S5: Air=0 sccm 产物的 CV 曲线图



(b) S5: Air=0 sccm 产物的充放电曲线图

图 6 产物 S5 的 CV 曲线及充放电曲线

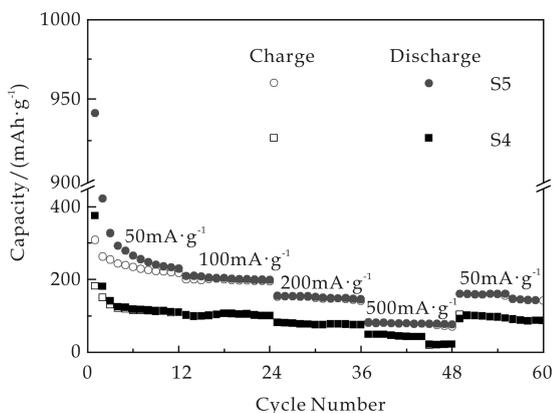


图 7 产物 S4 和 S5 倍率性能图

MoO₂ 以及 Mo₄O₁₁ 的混合物,降低了材料的导电性. 氩气气体流速为 0 sccm 条件下制备的纯相 MoO₂, 纳米化程度较高, 这为钠离子电池中电荷的转移以及离子传输提供了条件.

3 结论

以钼酸铵为原料, 采用固相法通过控制并改变反应环境来研究气氛对钼酸铵热解产物的影响. 实验结果证明, 在空气中温度为 500 °C 下, 钼酸铵热解产物为纯 MoO₃; 随着反应环境的改变, 通入 Ar 气体流量为 150 sccm、125 sccm、50 sccm 时, 产物中出现的 Mo₄O₁₁ 量逐渐减少, MoO₂ 含量逐渐增多; 当氩气气体体积流量降为 0 sccm 时, 最终得到的产物为纯相 MoO₂. 通过钼酸铵热解时产生的 MoO₃ 和 NH₃ 发生氧化还原反应可以制备纯相 MoO₂, 该方法不仅避免了 H₂ 还原 MoO₃ 中危险气体的使用, 同时为制备尺寸可控的 MoO₂ 提出了新的实验思路, 且有望规模化生产.

从产物电化学性能分析可得出, 实验制备的纯相 MoO₂ 用于钠离子电池负极材料, 在电流密度为 50 mA · g⁻¹ 时, 其放电比容量为 215 mAh · g⁻¹; 在电流密度为 100 mA · g⁻¹、200 mA · g⁻¹ 和 500 mA · g⁻¹ 时, 其放电比容量分别为 180 mAh · g⁻¹、100 mAh · g⁻¹ 和 75 mAh · g⁻¹. 而 MoO₂ 和 Mo₄O₁₁ 的混合物在电流密度为 50 mA · g⁻¹ 时, 其放电比容量为 90 mAh · g⁻¹, 在电流密度为 100 mA · g⁻¹、200 mA · g⁻¹ 和 500 mA · g⁻¹ 时, 其放电比容量为 86 mAh · g⁻¹、80 mAh · g⁻¹ 和 60 mAh · g⁻¹.

参考文献

- [1] Wang H, Lan X, Jiang D, et al. Sodium storage and transport properties in pyrolysis synthesized MoSe₂ nanoplates for high performance sodium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 283: 187-194.
- [2] Zhang S, Yu X, Yu H, et al. Growth of ultrathin MoS₂ nanosheets with expanded spacing of (002) plane on carbon nanotubes for high-performance sodium-ion battery anodes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 24(6): 21 880-21 885.
- [3] Liu Y, Zhu M, Chen D. Sheet-like MoSe₂/C composites with enhanced Li-ion storage properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 33(3): 11 857-11 862.
- [4] Saha P, Jampani P H, Datta M K, et al. Electrochemical performance of chemically and solid state-derived chevre phase Mo₆T₈ (T = S, Se) positive electrodes for sodium-ion batteries [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(11): 5 771-5 782.
- [5] Sarkar A, Sarkar S, Sarkar T, et al. Rechargeable sodium-

- ion battery: High-capacity ammonium vanadate cathode with enhanced stability at high rate [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 31(7): 17 044-17 053.
- [6] Cao Y, Xiao L, Sushko M L, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications [J]. Nano Letters, 2012, 12(7): 3 783-3 787.
- [7] Chang K, Chen W. L-cysteine-assisted synthesis of layered MoS₂/graphene composites with excellent electrochemical performances for lithium ion batteries [J]. ACS Nano, 2011, 5(6): 4 720-4 728.
- [8] Veeraraghavan B, Paul J, Haran B, et al. Study of polypyrrole graphite composite as anode material for secondary lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(2): 377-387.
- [9] Xu Z, Wang H, Li Z, et al. Sulfur refines MoO₂ distribution enabling improved lithium ion battery performance [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(32): 18 387-18 396.
- [10] Palomares V, Serras P, Villaluenga I, et al. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(3): 5 884-5 901.
- [11] Ge P, Foulletier M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite [J]. Solid State Ionics, 1988, 28: 1 172-1 175.
- [12] Shi Y, Guo B, Corr S A, et al. Ordered mesoporous metallic MoO₂ materials with highly reversible lithium storage capacity [J]. Nano Letters, 2009, 12(9): 4 215-4 220.
- [13] Yang L C, Gao Q S, Zhang Y H, et al. Tremella-like molybdenum dioxide consisting of nanosheets as an anode material for lithium ion battery [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(1): 118-122.
- [14] Ku J H, Ryu J H, Kim S H, et al. Reversible lithium storage with high mobility at structural defects in amorphous molybdenum dioxide electrode [J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(17): 3 658-3 664.
- [15] Xu Z, Wang H, Li Z, et al. Sulfur refines MoO₂ distribution enabling improved lithium ion battery performance [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(32): 18 387-18 396.
- [16] 张文钰. 氧化钼研发进展 [J]. 中国铝业, 2006, 30(1): 7-11.
- [17] 王久维, 韩 强. 浅析钼粉工艺原理与生产实践 [J]. 中国铝业, 2003, 27(1): 43-45.
- [18] 朱伯仲, 尚雪亚. 利用热重差热技术研究钼酸铵的热分解 [J]. 郑州大学学报(自然科学版), 1997, 29(3): 71-73.
- [19] Ma E. The thermal decomposition of ammonium polymolybdates. [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1964, 37(2): 171-175.
- [20] 傅小明, 刘照文. 仲钼酸铵热分解过程及其形貌演变的研究 [J]. 稀有金属, 2011, 35(1): 113-117.
- [21] Shaheen W M, Selim M M. Thermal decompositions of pure and mixed manganese carbonate and ammonium molybdate tetrahydrate [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, 59(3): 961-970.



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0059-04

多级结构 NiO 纳米材料的 合成及电化学性能

李翠艳, 王重阳, 欧阳海波, 黎桂标, 王 天, 王 欣, 唐 丹

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍源, 以尿素为沉淀剂, 采用微波水热法合成了氢氧化镍纳米粉体, 对其进行煅烧得到多级结构的 NiO 纳米粉体, 采用 XRD、SEM 和 TEM 对煅烧前后产物的物相和微观形貌进行研究; 并用 BET 对煅烧后样品的孔径分布及孔隙率进行测试. 结果表明: NiO 纳米粉体保留了氢氧化镍前驱体纳米片自组装形成的多级孔结构, 煅烧后比表面积由 $41.31 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $166.69 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 多级结构 NiO 的孔径分布在 $2 \sim 40 \text{ nm}$, 孔体积达到了 $0.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. NiO 作为锂离子电池负极材料在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后容量基本保持在 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, NiO 纳米材料电化学性能测试表明其充放电循环性能稳定而高效.

关键词:微波水热; NiO 纳米粉体; 多级孔结构; 电化学性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Synthesis and properties of hierarchical NiO nano materials

LI Cui-yan, WANG Chong-yang, OU YANG Hai-bo, LI Gui-biao,

WANG Tian, WANG Xin, TANG Dan

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

Abstract: NiO nanopowders with hierarchical structure were obtained by the heat treatment of the nickel hydroxide nanopowders, which were prepared by microwave hydrothermal, using $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and ureas as raw materials. The phase and microstructure of the samples were studied by XRD, SEM and TEM. The pore size distribution and porosity of the samples after heat treatment were tested by BET nitrogen adsorption isotherm measurement. Results showed that the NiO nanopowders retained the similar morphology with the nickel hydroxide precursor, which present hierarchical porous structure assembled nanosheets. The specific surface area of the samples increased from $41.31 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ to $166.69 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ after calcination. The pore size of NiO nanopowders distributed in $2 \sim 40 \text{ nm}$, and the pore volume reached the $0.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. The reversible capacity is about $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ under a current density of $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ with 100 cycles. It is indicated that NiO nanopowders has high rate capacity and good cyclic reversibility.

Key words: microwave hydrothermal; NiO nanopowder; hierarchical structure; electrochemi-

* 收稿日期:2016-12-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51402177); 陕西省教育厅专项科研项目(14JK1103); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-20); 大学生创新创业训练计划项目(201510708150)

作者简介:李翠艳(1979-), 女, 陕西西安人, 副教授, 博士, 研究方向: 陶瓷基复合材料

cal performance

0 引言

随着现代科技的高速发展,能源问题、环境问题、生态问题随之出现,因此,高性能的能量存储材料以及设备受到人们的广泛关注.超级电容器因其具有高的功率密度、快速的充放电性能以及超长的循环寿命、可靠性好而成为人们在能源储备材料领域中的目标之一.

目前,可作为超级电容器电极材料的有金属氧化物及氢氧化物,例如 RuO_2 、 NiO 、 MnO_2 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等^[1-5]. NiO 由于价格便宜、资源丰富、无毒及理论比电容高 (2573F/g) 等优点,同时具有尺寸小,表面结构、晶体结构易改变的特点,因此纳米 NiO 在电学、磁学和催化学方面拥有的独特性质,使其广泛应用于催化领域、燃料电池领域、磁性材料领域和气体传感器领域.纳米化是制备高性能电池材料的有效手段,通过不同的制备技术,控制 NiO 的形貌结构,实现电池材料的结构纳米化,增大材料比表面积,从而使其获得更加良好的电化学性能^[6-12].

Wu 等^[2]以六水合硝酸镍为原料,脲为水解抑制剂,聚乙烯乙二醇为表面活性剂通过水热法制备 NiO 的前驱体,后经热分解得到海胆状的纳米 NiO 材料,具有良好的储存电荷性能,充放电结果表明海胆状的纳米 NiO 具有良好的稳定性和高比容量,原因是其特殊的纳米结构使其表面反应活性位点大大增加.全建波等^[13]通过简单溶剂热,以乙二醇(EG)和苯(Benzene)为溶剂,在不添加任何表面活性剂的条件下,成功制备出了 Ni_2P 微球.结果表明,产物为纯的六方相 Ni_2P ,形貌为由大量 20nm 的粒子组成的球形,微球直径介于 $1\sim 3\ \mu\text{m}$. Cheng 等^[14]利用溶胶-凝胶法在常压空气气氛下经 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧得到的 NiO 干凝胶,其具有高比表面积和稳定的介孔结构,经过 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的 NiO 干凝胶在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的恒电流放电过程中最大比容量为 $696\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. 邓梅根等^[15]采用沉淀转化法制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 超微粉末,并通过 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧得到平均直径约为 10 nm 的 NiO 颗粒,在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的充放电电流密度下,电极材料的比容达到 $243\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. 高博等^[16]运用沉淀转化法以类普鲁士蓝为前驱体,通过在碱性条件下转化和煅烧制得纳米级氧化镍电极材料,经测试在电流密度 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,其比容量最高达到 $303\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,而且在在

同电流密度下也表现出较好的循环稳定性.纳米氧化镍材料的合成及其形貌结构与性能之间的关系是氧化镍纳米材料的两个主要方面,制备性能良好的氧化镍纳米材料并弄清其形貌结构与性能之间的关系对氧化镍纳米材料的进一步发展有及其重要的理论和实际意义.

本文采用微波水热法并结合煅烧制备了具有多级结构的 NiO 纳米粉体,研究了其晶相结构及微观结构,并对其电化学性能进行分析表征.

1 实验部分

1.1 样品的制备

取一定量高纯度水溶性 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 试样溶于 40 mL 去离子水中,不断搅拌配制 0.2 mol/L 浓度的前驱液,称取一定量 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶于 40 mL 去离子水中不断搅拌配制 0.2 mol/L 浓度的溶液.将配置的两种溶液混合均匀后加入到微波消解罐中,然后在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间 30 min 的条件下进行微波水热反应,反应结束后冷却到室温.水热产物经抽滤分离、洗涤,并在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱物,然后在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧,保温 2 h ,冷却得到产物.

1.2 材料结构表征及性能测试

使用同步综合热分析仪(STA409PC)测试材料的热失重(TG)分析,空气氛围,气流速率为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率为 $4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测试范围 $45\text{ }^\circ\text{C}\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$.采用 X 射线衍射仪(D/max2200pc)对产物煅烧前后产物的物相进行测定分析,实验条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 线,X 射线波长 λ 为 $0.154\ 056\text{ nm}$,管电压 40 kV ,管电流 40 mA , 2θ 扫描范围度 $15\text{ }^\circ\sim 75\text{ }^\circ$.采用扫描电镜 SEM(JSM-6460)和透射电镜 TEM(Tecnai G2 F20)观察煅烧前后产物的微观结构.最后采用 BET(ASAP2460)对所得的 NiO 粉体的比表面积和孔径分布进行测试,并将 NiO 粉体组装成锂离子电池,对其电化学性能进行测试.

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图 1 是前驱体在高纯氩气气氛中的 TG 曲线.由图 1 可知,对前驱体进行煅烧制备 NiO 的过程中,质量损失主要发生在两个阶段,第一阶段的温

度区间是 30 °C ~ 80 °C, 此阶段应该是前驱体失去物理吸附水. 第二阶段的温度区间是在 260 °C ~ 330 °C, 此阶段的失重是由于前驱体受热分解失去结晶水生成氧化镍, 失重率为 22%, 这与 Ni(OH)₂ 分解成 NiO 和 H₂O 的理论失重值 (19.4%) 较吻合, 说明前驱物在此温度阶段发生分解生成 NiO. 实验结果表明, 低温煅烧过程主要失去的是吸附水, 高温煅烧过程失去的是结晶水, 这为煅烧温度的选择提供了依据. 因此, 本实验选定前驱体煅烧温度为 300 °C.

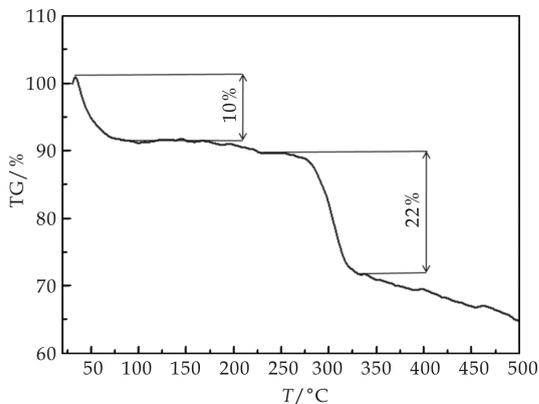


图 1 微波水热所制备前驱体的 TG 图

2.2 微观结构分析

图 2 为前驱体煅烧前后产物的 XRD 图谱. 从图 2 可以看出, 煅烧前产物为 Ni(OH)₂, 其在 19°, 38°, 52°, 62° 处的衍射峰分别对应 (001), (101), (102), (111) 晶面 (JCPDS No. 14-0117). 前驱体 300 °C 煅烧后产物的 XRD 谱发生了明显的变化, 原 Ni(OH)₂ 峰消失, 出现了 NiO 的衍射峰. 图中 2θ 为 37.2°, 43.3°, 62.9° 的衍射峰分别对应 (111), (200), (220) 晶面 (JCPDS No. 47-1049). 综上所述可知, 前驱体 Ni(OH)₂ 经 300 °C 煅烧后完全转变为 NiO.

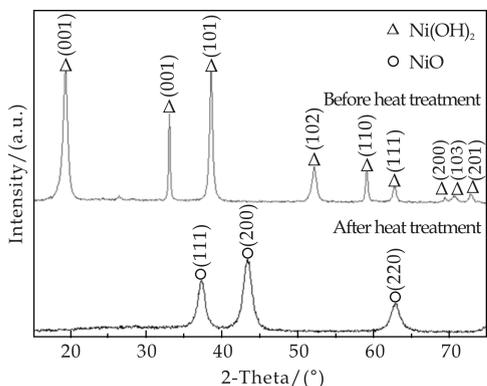


图 2 前驱体煅烧前后产物的 XRD 图谱

(b) 为前驱体 Ni(OH)₂ 样品的 SEM 图及放大图. 图 3(c)、3(d) 为经煅烧得到 NiO 的 SEM 图及放大图. 图 3(a) 表明前驱体结构较为疏松, 是由一些微球聚集而成. 由放大图 3(b) 可以看出, 微球呈现多孔结构, 由一些纳米片组装而成, 纳米片的厚度约为 30 nm. 图 3(c)、3(d) 为煅烧后得到的 NiO 微观形貌, 从 3(c) 可以看出, 相比前驱体, NiO 的微观结构未发生显著地变化, 由纳米片组装的微球聚集而成, 但多孔结构更疏松. 由放大图 3(d) 可以看出, 纳米片之间有非常大的孔洞, 因此可以推断该条件下的 NiO 具有大的比表面积.

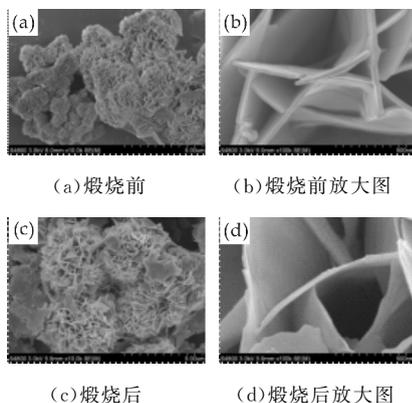
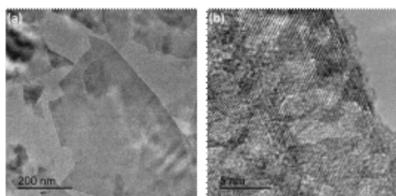


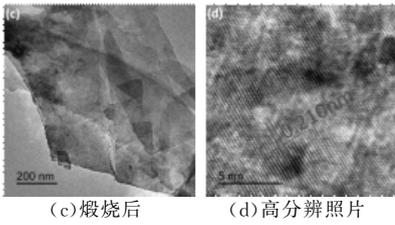
图 3 Ni(OH)₂ 前驱体及煅烧后的 SEM 图

图 4 是前驱体煅烧前后的 TEM 图. 从图 4(a) 可以看出, Ni(OH)₂ 前驱体为片状结构, 纳米片是相互之间交叠, 由高分辨 TEM 图 4(b) 可以看出明显的晶格条纹, 说明结晶性比较好, 有些区域晶格条纹方向不一致, 说明这些区域是由一些纳米片交叠形成的, 图中颜色比较浅的, 而且没有晶格条纹出现的是一些孔洞, 这也证明了在 SEM 中看到的前驱物是由一些纳米片自组装而成的多孔结构的微球, 或者纳米片自组装聚集体的; 图 4(c)、4(d) 是前驱体煅烧后的 TEM 图, 可以看出煅烧后 NiO 与前驱体的微观结构类似, 仍为片状结构, 纳米片相互之间交叠存在, 图片中颜色深的地方是由于多层 NiO 纳米片交叠导致. 由样品的高分辨 TEM 照片图 4(d) 可以看出 NiO 晶格条纹清晰, 呈现典型的晶体结构, 0.210 nm 的平面间距对应于 NiO 的 (111) 晶面, 这与 XRD 分析结果相一致.



(a) 煅烧前 (b) 煅烧前高分辨照片

图 3 是前驱体煅烧前后的 SEM 图. 图 3(a)、3

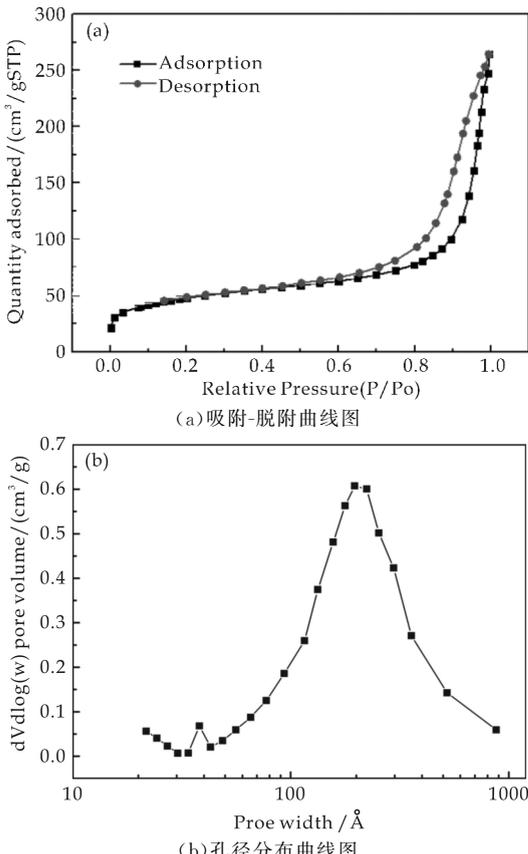


(c) 煅烧后 (d) 高分辨照片

图 4 Ni(OH)₂ 前驱体及煅烧后 NiO 的 TEM 微观形貌图

2.3 比表面积及孔径分析

图 5 为 NiO 的吸附-脱附(a)与孔径分布曲线(b). 对产物 NiO 的 BET 分析测试表明, NiO 比表面积为 $166.69 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积达到了 $0.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. NiO 的等温吸附-脱附曲线中出现了一个明显的滞后环, 吸附-脱附曲线在相对较低的压力范围内($0.5 < P/P_0 < 0.9$)属于纳米颗粒聚集形成的细小孔洞, 而在相对较高的压力范围($0.9 < P/P_0 < 1$)中为较大的纳米片相互堆叠形成的孔洞. 图 5 (b)为所制备 NiO 的孔径分布图, 可以看出, 纳米 NiO 具有很好的孔径分布. NiO 的大部分孔径分布在 $2 \sim 40 \text{ nm}$, NiO 这些独特的孔径分布对提高电化学性能具有重要意义. 本实验制备的纳米 NiO, 具有较大的孔径及较宽的孔径分布, 此结构能够提高与电解液的接触面积, 提高了电极材料的比表面积, 使其能够与电解液充分浸润, 从而提高其利用率.



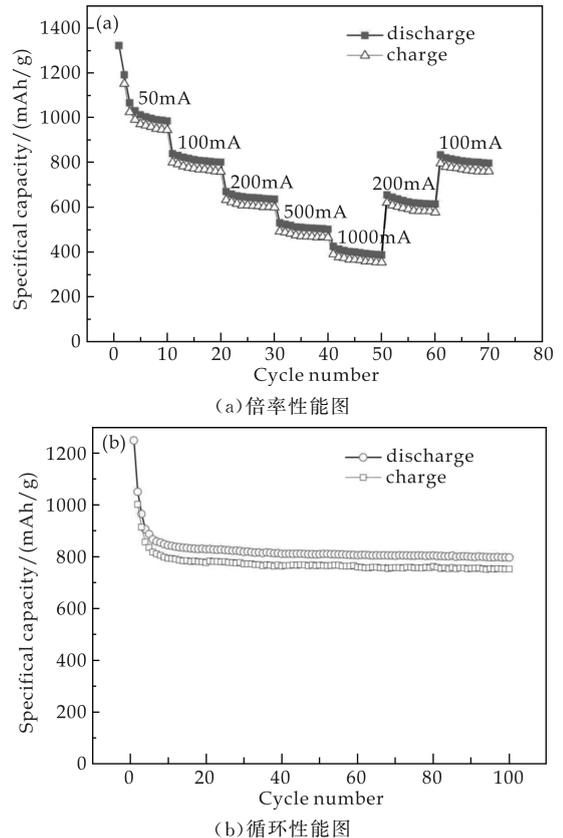
(a) 吸附-脱附曲线图

(b) 孔径分布曲线图

图 5 NiO 的吸附-脱附与孔径分布曲线

2.4 电池性能

图 6 是以 NiO 作为电池负极材料的倍率性能图(a)与循环性能图(b). 在图 6(a)中, 电流密度在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 其可逆容量分别为 $980 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $640 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $490 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $490 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 当电流返回 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 容量可再次达到 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 体现了多级结构 NiO 较高的倍率容量和良好的循环可逆性; 图 6(b)为多级结构 NiO 电池负极材料在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的循环性能, 其在 100 次循环后容量基本保持在 $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右. 该多级结构 NiO 容量高且具有较好的循环性能, 主要由于 NiO 纳米片组装而成的多级孔结构, 从而具有高比表面积, 便于电解液的浸润, 提高了活性物质的利用率.



(a) 倍率性能图

(b) 循环性能图

图 6 NiO 纳米材料倍率性能图与循环性能图

3 结论

本实验采用微波水热法合成 NiO 前驱体, 随后在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下对其煅烧得到具有多级结构的纳米 NiO, 前驱物煅烧前后比表面积由 $41.31 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $166.69 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 多级结构的纳米 NiO 因

(下转第 67 页)



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0063-05

KCl 改性二氧化硅光子晶体自 组装及其性能

伍媛婷¹, 张琴帆¹, 仝小飞², 栗梦龙¹, 袁 君¹, 王秀峰¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 彩虹集团公司, 安徽 合肥 230012)

摘要:采用 KCl 为表面改性剂制备二氧化硅胶体球,用自组装技术合成二氧化硅光子晶体薄膜,采用扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见光分光光度计对二氧化硅胶体球及光子晶体的微观结构和光学性能进行了表征,探索了 KCl 的用量对二氧化硅胶体球及光子晶体微观形貌和性能的影响.研究表明,当 KCl 用量过大或过小时均会造成二氧化硅胶体球的团聚,当 KCl 溶液的用量分别为 2 mL、3 mL 时,可获得单分散二氧化硅胶体球,胶体球具有更高的 Zeta 电位值,所得光子晶体具有较高的周期有序性.采用 KCl 改性二氧化硅胶体球所制备的光子晶体的中心波长理论计算值与其透射光谱中测试结果基本相符,说明其均为面心立方结构.

关键词:光子晶体; SiO₂; 自组装; 光学性能

中图分类号:TQ127.2; O611.62

文献标志码:A

Self-assembling and characterization of KCl modified SiO₂ colloidal crystals

WU Yuan-ting¹, ZHANG Qin-fang¹, TONG Xiao-fei², LI Meng-long¹,
YUAN Jun¹, WANG Xiu-feng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Irico Group Corporation, Hefei 230012, China)

Abstract: SiO₂ colloidal spheres were synthesized by stöber method with KCl as surface modifier. SiO₂ photonic crystals were fabricated by the vertical deposition method. The micromorphology and optical property of powders and photonic crystals were characterized by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and UV/Vis/NIR spectrophotometer. The effects of KCl concentration on the SiO₂ colloidal spheres and photonic crystals were studied. The results show that the aggregates are formed with too low or too high KCl concentration. When the dosage of KCl Solution is 2 mL or 3 mL, the monodispersed SiO₂ colloidal spheres can be prepared, and the obtained photonic crystals have more ordered structures. The photonic band gaps of photonic crystals prepared by KCl modified SiO₂ colloidal spheres are in accordance with the theoretical prediction of face-center cubic structure.

* 收稿日期:2017-01-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51302161); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201610708022); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-03)

作者简介:伍媛婷(1981—),女,江西赣州人,副教授,博士,研究方向:超材料和纳米材料的制备及性能

Key words: photonic crystal; SiO₂; self-assembling; optical property

0 引言

光子晶体^[1-3]是利用不同介质材料在一维、二维、三维方向上呈周期性有序排列,从而起到抑制和调制特定波长的光的作用.采用自组装技术^[4-7]合成光子晶体具有成本低、工艺设备简单等优点,但其要求所用胶体球具有较好的圆度和窄的粒径分布^[8-10],因此目前最常用的胶体球为二氧化硅和聚苯乙烯等聚合物类的胶体球^[11-13].在自组装过程中,胶体球之间相互作用力的大小决定了所制备光子晶体周期性结构的有序性,相互作用力越大则结构有序性越高,而对胶体球进行表面荷电是提高相互之间作用力的有效途径^[14,15],在对胶体球进行表面改性的同时不影响胶体球的单分散性及粒径分布也是研究的热点之一.

本文通过采用 KCl 为表面荷电剂对二氧化硅胶体球进行表面改性,探讨了 KCl 的用量对胶体球形貌及粒径的影响,研究了 KCl 的用量对二氧化硅光子晶体微观结构的影响,并对所得光子晶体的光学性能进行了探索,这有利于胶体球的表面改性及自组装的研究.

1 实验部分

1.1 实验过程

将 KCl(99.5%,分析纯)溶解于去离子水中配制 KCl 溶液,溶液浓度为 1 mg/mL.将 2.5 mL 正硅酸乙酯(28%,分析纯)和 3.5 mL 氨水(25%~28%,分析纯)分别溶于 25 mL 无水乙醇(99.7%,分析纯)中,取一定量的 KCl 溶液加入氨水的醇溶液中.将两溶液分别搅拌 30 min 后,将正硅酸乙酯溶液缓慢滴加入氨水溶液中,在搅拌下继续反应 22 h,后离心分离,再经醇洗和水洗后,将沉淀物在 60 °C 下干燥即获得二氧化硅胶体球.

基底采用载玻片,载玻片经超声清洗后烘干备用.将所得 KCl 改性二氧化硅胶体球加入无水乙醇中,超声分散 2 h,二氧化硅胶体球悬浮液的质量浓度为 1%.将清洗烘干的载玻片垂直置于二氧化硅悬浮液中,于 40 °C 下真空干燥,溶液干燥后即可在载玻片上自组装获得二氧化硅胶体晶体.

1.2 表征手段

采用扫描电子显微镜(S4800)对所得二氧化硅胶体球和光子晶体的形貌及微观结构进行表征;

采用 Zeta 电位粒度仪(Zetasizer Nano ZS)测定了所得二氧化硅胶体球的 Zeta 电位值;用紫外-可见-近红外光谱仪(Lambda 950)表征不同二氧化硅胶体球自组装所得光子晶体的带隙信息.

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 胶体球的表征

未改性二氧化硅胶体球及不同 KCl 用量下改性二氧化硅胶体球的 SEM 照片如图 1 所示.由图 1 可知,未加入 KCl 对二氧化硅胶体球进行表面改性时,所得二氧化硅为单分散性球体颗粒,平均粒径约为 115 nm,当加入 KCl 溶液的用量分别为 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL 时,所得颗粒平均粒径分别为 175 nm、279 nm、248 nm、230 nm,随着 KCl 溶液用量的增加,二氧化硅胶体球的粒径出现了先增大后减小的现象;且当 KCl 溶液的用量分别为 1 mL 和 4 mL 时,所得二氧化硅胶体球颗粒出现了团聚现象,而当 KCl 溶液的用量分别为 2 mL 和 3 mL 时,所得二氧化硅胶体球颗粒为单分散颗粒,粒径分布均匀.

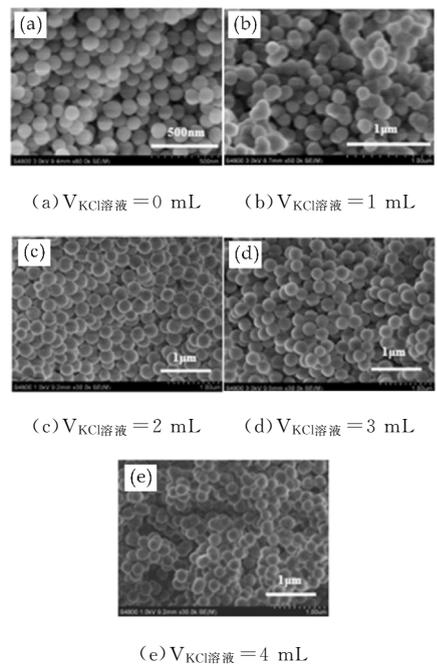


图 1 不同 KCl 溶液用量下所得 SiO₂ 胶体球的 SEM 照片

当加入 KCl 溶液时,可提高二氧化硅胶体球反应体系的离子强度,结晶过程中由于缩聚而形成的亚微晶表面的双电层被压缩,加速亚微晶间的团聚成核过程,因此适当提高 KCl 的用量可有效提

高所制备二氧化硅胶体球的粒径;而当 KCl 的用量过高时,此时早期的成核过程被大大加速导致大量核的形成,因此 KCl 溶液的用量大于 2 mL 时出现了粒径减小的现象.另一方面,当 KCl 溶液的用量较小时,亚微晶表面的双电层被压缩而颗粒间的斥力作用不够大,导致了颗粒的团聚现象;当 KCl 溶液的用量过大时,成核过多也会造成核之间的相互靠近,从而导致团聚现象的产生.

当 KCl 溶液的用量分别为 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL 时,测得二氧化硅胶体球的 Zeta 电位值分别为 -5.653 、 -25.04 、 -14.78 和 -10.19 . 根据 Gouy-Chapman 扩散双电层理论^[16],加入 KCl 可有效地增多 SiO_2 微球表面荷电,使其表面电荷密度更高,双电层相对更厚,因此具有更高的 Zeta 电位.结合图 1 可知,当 KCl 溶液用量为 2 mL 时,胶体球的分散性最好,因此具有最高的 Zeta 电位.

2.2 SiO_2 光子晶体的 SEM 结果与分析

采用 KCl 改性二氧化硅胶体球自组装所得光子晶体的 SEM 照片如图 2 所示.不同 KCl 溶液的用量下,所得光子晶体均呈现出面心立方结构(FCC),且平行于基底的表面呈现出六方排列方式.当 KCl 溶液的用量分别为 1 mL 和 4 mL 时,所得光子晶体结构存在大量缺陷,结构的周期有序性较差,当 KCl 溶液的用量为 3 mL 时,所得光子晶体结构缺陷相对较少,而当 KCl 溶液的用量为 2 mL 时,所得光子晶体的周期有序性较高;这也说明了当 KCl 溶液的用量为 2 mL 时,所得 SiO_2 胶体球具有最高的表面 Zeta 电位.结合图 1 可知,当 KCl 溶液的用量分别为 1 mL 和 4 mL 时,所得 SiO_2 胶体球颗粒存在团聚现象,且粒径分布均匀性较差,这对颗粒的表面荷电是不利的,因此在自组装过程中,不仅团聚颗粒造成了排列结构的破坏,而且颗粒间的相互作用较弱也导致了结构排列有序性较差.

2.3 SiO_2 光子晶体的光学性能分析

图 3 为不同 KCl 溶液的用量下所得 SiO_2 光子晶体的数码照片.由图 3 可知,采用不同 KCl 改性 SiO_2 胶体球自组装获得的光子晶体具有不同颜色的光泽,但是色彩的饱和度、均匀性和亮度有所不同.当 KCl 溶液的用量分别为 1 mL 和 4 mL 时,所得光子晶体色彩暗淡,薄膜存在不均匀的现象,这是由于颗粒团聚造成结构周期有序性破坏引起的;当 KCl 溶液的用量为 3 mL 时,所得光子晶体具有一定色泽,色彩具有分层现象且颜色不均

匀,出现了彩虹色的现象,这说明此时所得光子晶体结构具有一定的周期有序性,但是存在缺陷造成结构的不均一,从而导致色彩的不均一;而当 KCl 溶液的用量为 2 mL 时,所得光子晶体薄膜层呈现出均匀、均一的色彩,这进一步证明此时所得光子晶体结构具有较高的有序性及均匀性.

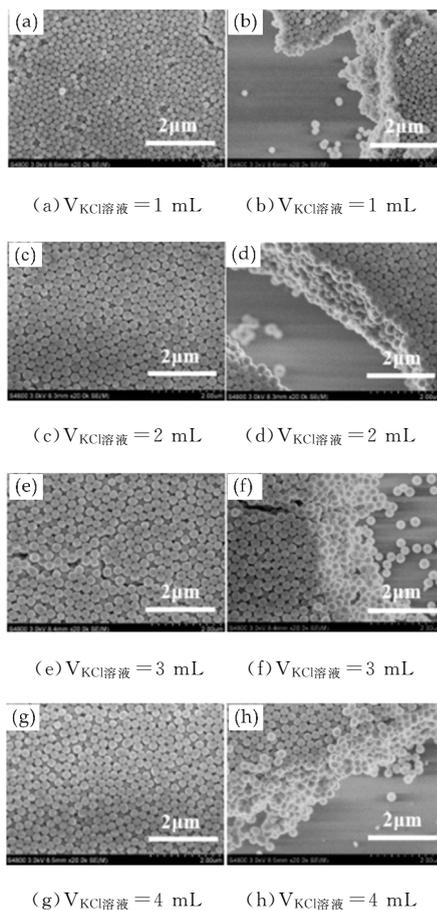
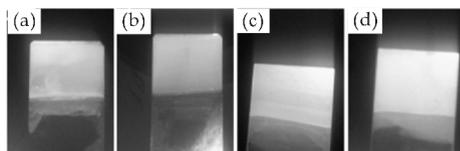


图 2 KCl 改性 SiO_2 胶体晶体的 SEM 照片



(a) $V_{\text{KCl 溶液}} = 1 \text{ mL}$, 淡蓝色 (b) $V_{\text{KCl 溶液}} = 2 \text{ mL}$, 粉色 (c) $V_{\text{KCl 溶液}} = 3 \text{ mL}$, 淡黄色 (d) $V_{\text{KCl 溶液}} = 4 \text{ mL}$, 白色

图 3 KCl 改性 SiO_2 胶体晶体的数码照片

图 4 为采用不同 KCl 用量下所得二氧化硅胶体球自组装制备的光子晶体的透射光谱.可以看出,当 KCl 溶液用量分别为 2 mL、3 mL、4 mL 时,所制备光子晶体在 $[111]$ 方向出现了光子带隙的中心波长向短波长方向移动,且随着 KCl 溶液用量的增大,谱线中的吸收峰越弱.结合图 1、图 2 及 Zeta 电位可知,当 KCl 溶液用量为 2 mL 时,所得

胶体晶体具有更高的表面荷电,单分散性较好,因此所制备的光子晶体也具有更有序的结构,同时,由于其具有更高的表面荷电,其薄膜的厚度也有所增加^[17],这均可增强光子晶体的峰值。

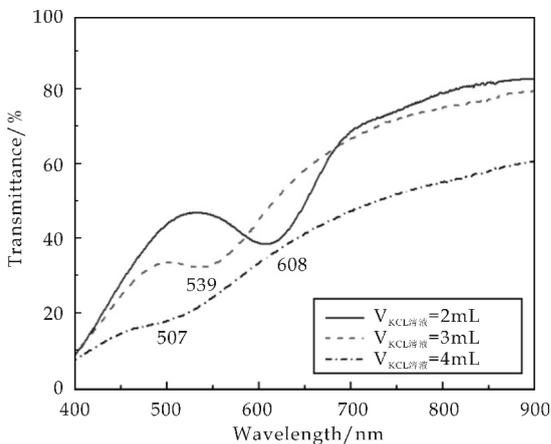


图 4 KCl 改性 SiO₂ 胶体晶体的透射光谱

采用 Bragg 定律计算所得二氧化硅光子晶体的带隙中心波长,有:

$$\lambda = 2d_{(111)} (\epsilon_e - \cos^2\theta)^{1/2} \quad (1)$$

式(1)中: $d_{(111)}$ 是(111)面的晶面间距(nm), fcc 结构中 $d_{(111)} = 0.816 d$ (d 为胶体球的平均粒径); θ 是入射光与薄膜表面的夹角(在空气中),本文测试时取 $\theta = 90^\circ$; ϵ_e 是样品有效介电常数,在 fcc 结构中,光子晶体的有效介电常数为:

$$\epsilon_e = \epsilon_{silica} f + \epsilon_{air} (1 - f) \quad (2)$$

式(2)中: f 是 SiO₂ 胶体球所占体积比,在 fcc 结构中 f 为 74.05%; ϵ_{silica} 是 SiO₂ 的介电常数,取 2.1; ϵ_{air} 是空气的介电常数,为 1. 由此计算所得结果如表 1 所示. 对比测试结果发现,当 KCl 溶液用量分别为 2 mL、3 mL、4 mL 时,所对应的中心波长计算结果和测试结果基本相符,说明所得光子晶体结构均为面心立方结构。

表 1 不同 SiO₂ 球自组装光子晶体的中心波长

KCl 溶液用量/mL	粒径/nm	中心波长/nm	
		计算结果	测试结果
2	279	611	608
3	248	543	539
4	230	504	507

3 结论

采用 KCl 溶液对二氧化硅胶体球进行改性,与未改性胶体球相比,颗粒粒径明显增大,且随着 KCl 溶液用量由 1 mL 增大至 4 mL 时,颗粒粒径出现先增大后减小的变化趋势,Zeta 电位也存在先增大后减小的变化趋势,当 KCl 溶液用量为 2

mL 时,粒径最大为 279 nm, Zeta 电位值为 -25.04. 当 KCl 溶液用量过大(4 mL)或过小(1 mL)时均产生了团聚现象,这不利于光子晶体结构的周期有序性. 由 KCl 溶液用量为 2 mL 时所得光子晶体具有最好的周期有序性可知此时所得二氧化硅胶体球具有最高的表面荷电,因此相对应的透射光谱中谱线峰值最强. 由面心立方结构中(111)晶面计算所得各光子晶体的中心波长与透射光谱中的中心波长值基本相符,说明采用 KCl 改性二氧化硅胶体球自组装所得光子晶体为面心立方结构,且平行与基底表面为(111)晶面。

参考文献

- [1] Shixiong Bao, Jiawei Zhang, Zhiyuan Jiang, et al. Understanding the formation of pentagonal cyclic twinned crystal from the solvent dependent assembly of au nanocrystals into their colloidal crystals[J]. J Phys Chem Lett, 2013, 4: 3 440-3 444.
- [2] 董国艳, 毕科, 周济. 具有零相移传输性质的超材料研究[J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2014, 44(4): 406-416.
- [3] 付全红, 赵晓鹏, 文海明, 等. 可见光波段超材料左手行为及左手异质结构捕获彩虹效应[J]. 功能材料, 2013, 22(44): 3 251-3 254.
- [4] Jaeyoung Jang, Dmitriy S Dolzhenkov, Wenyong Liu, et al. Solution-processed transistors using colloidal nanocrystals with composition-matched molecular "Solders": Approaching single crystal mobility [J]. Nano Lett, 2015, 15: 6 309-6 317.
- [5] Xiaochuan Xu, Harish Subbaraman, Swapnajit Chakravarty, et al. Flexible single-crystal silicon nanomembrane photonic crystal cavity [J]. ACS Nano, 2014, 12(8): 12 265-12 271.
- [6] 齐丰莲, 薛敏, 薛飞, 等. 二维胶体晶体异质结构的制备及传感性[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(8): 1 612-1 618.
- [7] Carlos João, Rute Almeida, Jorge Silva, et al. A simple sol-gel route to the construction of hydroxyapatite inverted colloidal crystals for bone tissue engineering[J]. Mater. Lett, 2016, 185: 407-410.
- [8] Francisco Gallego Gómez, Alvaro Blanco, Cefe López. Exploration and exploitation of water in colloidal crystals [J]. Adv Mater, 2015, 27: 2 686-2 714.
- [9] 万勇, 蔡仲雨, 赵修松, 等. 自组装方法与三维光子晶体制作[J]. 中国科学, 2010, 40(12): 1 794-1 806.
- [10] Yu Tian, Jing Zhang, Si-si Liu, et al. Facile construction of dual bandgap optical encoding materials with PS@P(HEMA-co-AA)/SiO₂-TMPTA colloidal photonic crystals[J]. Opt Mater, 2016, 57: 107-113.
- [11] Yin Fang, Yongliang Ni, Baek Choi. Chromogenic pho-

- tonic crystals enabled by novel vapor-responsive shape-memory polymers[J]. *Adv Mater*, 2015, 27:3 696-3 704.
- [12] Nicolas Vogel, Markus Retsch, Charles André Fustin, et al. Advances in colloidal assembly: The design of structure and hierarchy in two and three dimensions[J]. *Chem Rev*, 2015, 115:6 265-6 311.
- [13] 严鸿维, 张林, 朱方华, 等. 二氧化硅光子晶体异质结构的制备与性质研究[J]. *光学学报*, 2010, 30(12): 3 592-3 596.
- [14] Liying Liu, Liying Liu, Xiufeng Wang, et al. Preparation of SiO₂ microspheres with sodium ions and self-assembly of photonic crystals[J]. *Chinese Sci Bull*, 2010, 55(8): 766-770.
- [15] 伍媛婷, 王秀峰, 刘静, 等. SiO₂-BaTiO₃ 异质双尺寸超材料结构的制备[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(10): 2 200-2 203.
- [16] E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Phys Rev Lett*, 1987, 58:2 059-2 062.
- [17] Jiang P, Bertone J F, Hwang K S, et al. Singlecrystal colloidal multilayers of controlled thickness[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(8): 2 132-2 140.

【责任编辑:陈佳】

(上接第62页)

为是一些纳米片自组装而成的多孔微球,其比表面积增大,所以纳米 NiO 能够与电解液充分浸润,进而提高 NiO 容量.通过对制备的 NiO 纳米材料的电化学性能测试知,电池负极材料在 100 mA · g⁻¹ 时的循环性能表明,其在 100 次循环后容量基本保持在 800 mAh · g⁻¹ 体现了多级结构纳米 NiO 较高的倍率容量和良好的循环稳定性.

参考文献

- [1] 解勤兴, 周妹雯, 张宇峰, 等. NiO 纳米片/石墨烯复合材料的电容性能[J]. *电池*, 2015, 45(4): 187-189.
- [2] M. Q. Wu, J. H. Gao, S. R. Zhang, et al. Synthesis and characterization of aerogel-like mesoporous nickel oxide for electrochemical supercapacitors[J]. *J. Porous Mater*, 2006, 13(3): 407-412.
- [3] 胡志锋, 杨飞. 氧化镍三维纳米电极的制备及其超级电容性能研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(11): 85-93.
- [4] 陈圆, 李常浩, 刘天晴. 层状氧化镍纳米片的制备及其电容特性[J]. *扬州大学学报*, 2015, 18(2): 35-39.
- [5] 肖凤, 杨飞. 介孔氧化镍薄膜的制备及超级电容器性能研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(2): 32-34.
- [6] 王兴磊, 李芳, 何晓燕. 空心球 NiO 水热法制备及电化学性能[J]. *电源技术研究与设计*, 2014, 38(12): 2 300-2 303.
- [7] 景茂祥, 沈湘黔, 沈裕军. 柠檬酸盐凝胶法制备纳米氧化镍的研究[J]. *无机材料学报*, 2004, 19(2): 289-294.
- [8] S. Chen, J. W. Zhu, H. Zhou, et al. One-step synthesis of low defect density carbon nanotube-doped Ni(OH)₂ nanosheets with improved electrochemical performances[J]. *RSC Advances*, 2011(1): 484-489.
- [9] 郭欢, 张晨, 李小娜, 等. 层状多孔石墨烯/NiOOH/Ni(OH)₂ 的制备及其电化学性能[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(6): 1 214-1 216.
- [10] 徐榕青, 李悦, 陈艾, 等. 超级离子电容器 C/NiO 复合气凝胶电极材料的研究[J]. *电子学报*, 2004, 32(8): 1 399-1 401.
- [11] 徐欢, 胡中爱, 胡英瑛, 等. NiO/还原氧化石墨烯的溶剂热合成以及作为高循环稳定性超级电容器电极材料的性能表征[J]. *应用化学*, 2014, 31(3): 328-335.
- [12] 黄子东, 张海燕, 陈易明, 等. 微波辅助合成石墨烯/氧化镍复合材料及其表征[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(3): 609-614.
- [13] 全建波, 温俊涛, 闫路, 等. Ni₂P 微球的合成、表征及其电化学性能[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(1): 85-89.
- [14] J. Cheng, G. P. Cao, Y. S. Yang. Characterization of sol-gel-derived NiO xerogels as supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 734-741.
- [15] 邓梅根, 杨邦朝, 胡永达. 纳米 NiO 的制备及其赝电容特性研究[J]. *工程材料*, 2005(5): 19-21.
- [16] 高博, 张校刚, 原长洲, 等. 类普鲁士蓝为前驱体制备纳米 NiO 及其电化学电容行为[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(7): 1 289-1 292.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0068-07

阳极氧化对玻璃纤维复合铝箔材料撕裂强度的影响

马明明^{1,2}, 楚 楚¹, 阎 何¹

(1. 西安工程大学 环境与化工学院, 陕西 西安 710048; 2. 西安工程大学 产业用纺织品协同创新中心, 陕西 西安 710048)

摘 要: 分别研究在五种酸性电解液(磷酸、磷酸+碳纳米管、铬酸、硫酸+硼酸、磷酸+草酸)中阳极氧化铝箔表面后, 玻璃纤维铝箔复合材料撕裂强度的变化. 结果表明: 经过阳极氧化的铝箔所制备的复合材料的撕裂强度均大于未氧化的. 这是由于被氧化的铝箔表面萌生出疏松多孔的氧化膜, 从而增大粘结界面的. 此外, 与其他四种电解液相比, 加入碳纳米管的磷酸电解液氧化铝箔所制备的复合材料的撕裂强度最大, 为 34 N.

关键词: 阳极氧化法; 玻璃纤维铝箔复合材料; 撕裂强度

中图分类号: TQ171.77

文献标志码: A

Effects of anodic oxidation on tear strength for glass fiber composite aluminum foil

MA Ming-ming^{1,2}, CHU Chu¹, YAN He¹

(1. College of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. Cooperative Innovation Center for Technical Textiles, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Using anodic oxidation on aluminum foil surface, the effects of five kinds of acidic electrolytes (phosphoric acid, carbon nanotube+phosphoric acid, chromic acid, sulfuric acid+boric acid, phosphoric acid+oxalic acid) on tear strength of glass fiber aluminum foil composite materials was studied. The results showed that the tear strength of composite treated by anodic oxidation was much more larger than that of non-oxidation. The reason was that the surface of oxidized aluminum foil was covered by porous oxide film, which could increase bonding interface. Also, compared to the other four kinds of acidic electrolytes, the tear strength of the composite materials which was oxidized in phosphoric acid in the presence of carbon nanotube achieved the largest, which was 34 N.

Key words: anodic oxidation; glass fiber composite aluminum foil; tear strength

* 收稿日期:2017-02-03

基金项目: 陕西省科技厅科技攻关计划项目(2013 kj07-24); 西安工程大学产业用纺织品协同创新中心资助项目(2015 zx-33)

作者简介: 马明明(1969—), 女, 陕西宝鸡人, 教授, 博士, 研究方向, 功能材料制备与分析应用

0 引言

玻璃纤维铝箔复合材料具有良好的耐高温性、导热性、密封性、力学强度高^[1]、绝缘性好、阻燃性好^[2]以及耐腐蚀性能好^[3]等特性,因而玻璃纤维复合铝箔材料在复合风管^[4-6]、绝缘包装材料^[7]、防火保温材料^[8]、森林消防避火材料^[9]、特种防护装备^[10,11]、装甲防护^[12]、泡沫板材透气性^[13]等领域应用广泛。为获取两种不同性质的材料之间的有效粘结,必须对玻璃纤维和铝箔的表面进行前处理。由于本文的玻璃纤维原材料已经过生产厂家高温蜡处理,因此只需对铝箔表面预处理。铝箔常用的前处理方法有酸碱处理法^[14]、阳极氧化法^[15]等。

酸碱处理法对铝箔表面进行预处理,得到酸洗、碱洗处理后的铝箔,可以提高铝箔表面在电化学腐蚀处理中孔洞萌生的密度,改善孔洞分布的均匀性,但采用酸碱处理法处理铝箔污染大、成本高^[14],因此不适合厂家选用。

利用阳极氧化法预处理铝和铝合金制品,具有清洁环保,能耗低等优势^[16,17]。将铝和铝合金制品作为阳极,选择酸性电解液,酸性电解液主要是磷酸、铬酸、硫酸、硼酸、草酸等。在酸性电解液中,铝作为阳极被氧化成 Al^{3+} , Al^{3+} 与电解液中的 O^{2-} 反应,生成 Al_2O_3 氧化膜。由于酸性电解液可将生成的 Al_2O_3 氧化膜溶解,使铝和铝制品表面形成的氧化膜产生孔隙,形成疏松多孔的 Al_2O_3 氧化膜。该膜不仅可以提高铝和铝合金制品的耐腐蚀性^[18,19],还可以提高其力学性能^[20,21],如粘结强度和抗拉强度等。

本文采用阳极氧化法,研究经过五种不同电解液氧化铝箔后对玻璃纤维铝箔复合材料撕裂性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:磷酸(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;草酸(化学纯),天津市天力化学试剂有限公司;硫酸、硼酸、铬酸、盐酸(分析纯),洛阳昊华化学试剂有限公司;氢氧化钠(分析纯),西安化学试剂厂;玻璃纤维布(厚度 0.18 mm,高温脱蜡处理),陕西华特玻纤材料集团有限公司;铝箔(厚度 0.01 mm),上海勇王包装制品有限公司;卡夫特 k-609 胶,广东恒大新材料科技有限公司;奥斯邦 189 有机硅胶,奥斯邦有机硅胶材料有限公司;康达新材 WD2609 高分子液体密封胶,上海康

达化工新材料股份有限公司;丁腈型液态密封胶,美国三和化工科技集团;DICFINE EN-0270 耐高温粘结剂,DIC(日本油墨化学公司);成品碳纳米管,中国科学院成都有机化学有限公司。

(2)主要仪器:热压机,天誉机械设备有限公司, TY-420;电子织物强力仪,南通宏大实验仪器有限公司, HD026PC;场发射扫描电镜(SEM)仪,美国 FEI 公司, Quanta-450-FEG。

1.2 复合材料的制备

将铝箔裁剪成 15 cm×30 cm 规格,采用阳极氧化法将铝箔分别在五种电解液中处理 15 min。按照正交设计法^[22]和均匀设计法^[23]设计铝箔阳极氧化方案如表 1~5 所示。

1.2.1 卡夫特 k-609 粘结剂粘结的复合材料

铝箔阳极氧化方案如表 1 所示。将卡夫特 k-609 粘结剂均匀涂抹于表 1 中所列的各个铝箔表面上,控制铝箔与玻璃纤维粘结的涂胶量为 $11 \pm 0.2 \text{ mg/cm}^2$,将已脱腊的玻璃纤维布裁剪成相同规格分别覆盖于其上,然后置于 TY-420 型热压机版上,在 180 °C 下热压 60 s 使其紧密粘结。热压结束后取出试样装入自封袋中待用。

表 1 铝箔阳极氧化处理方案

样本	电解液浓度/(mol/L)	$\text{VH}_3\text{PO}_4 : \text{VH}_2\text{C}_2\text{O}_4$	电解电压/v
1	0.1	2:1	2
2	0.2	1:1	2
3	0.3	1:2	2
4	0.1	1:1	3
5	0.2	1:2	3
6	0.3	2:1	3
7	0.1	1:2	4
8	0.2	2:1	4
9	0.3	1:1	4
10	0	0	0

1.2.2 奥斯邦 189 有机硅胶粘结的复合材料

奥斯邦 189 有机硅胶粘结玻璃纤维铝箔复合材料的粘结方式和热压方式同上,铝箔阳极氧化方案见表 2 所示。控制复合材料的涂胶量为 0.6 mg/cm^2 ,热压温度为 150 °C、时间为 60 s。热压结束后取出试样装入自封袋中待用。

表 2 铝箔阳极氧化处理方案

样本	磷酸体积分数/%	电解电压/v
1	0.5	9
2	0.5	5
3	0.5	1
4	1	9
5	1	5
6	1	1
7	1.5	9
8	1.5	5
9	1.5	1
10	0	0

1.2.3 康达新材 WD2609 胶粘结的复合材料

将康达新材 WD2609 粘结剂均匀涂抹于已阳极氧化处理过的铝箔表面,铝箔处理方案见表 3 所示. 粘结方式和热压方式同上,控制涂胶量为 $12 \pm 0.2 \text{ mg/cm}^2$,热压温度为 $180 \text{ }^\circ\text{C}$,热压时间为 45 s. 热压结束后取出试样装入自封袋中待用.

表 3 铝箔阳极氧化处理方案

样本	磷酸浓度 / (mol/L)	碳纳米管含量 / (g/L)	电解电压/v
1	0.5	0.1	9
2	0.5	0.2	6
3	0.5	0.3	3
4	1	0.1	6
5	1	0.2	3
6	1	0.3	9
7	1.5	0.1	3
8	1.5	0.2	9
9	1.5	0.3	6
10	0.5	0	3

1.2.4 丁腈型液态密封胶粘结的复合材料

将丁腈型液态密封胶均匀涂抹于已阳极氧化处理过的铝箔表面,处理方案见表 4 所示. 复合材料粘结方式,热压方式同上,控制涂胶量为 $21.25 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$,将粘结好的复合材料在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热压 50 s 使其紧密粘结. 热压结束后取出试样装入自封袋中待用.

表 4 铝箔阳极氧化处理方案

样本	硫酸浓度 / (mol/L)	硼酸浓度 / (mol/L)	电解电压/v
1	0.375	0.081	13.9
2	0.563	0.097	13.6
3	0.939	0.113	13.3
4	1.317	0.129	13
5	1.317	0.162	14
6	0	0	0

1.2.5 DICFINE EN-0270 耐高温粘结剂粘结的复合材料

利用 DICFINE EN-0270 耐高温粘结剂粘结玻璃纤维铝箔复合材料,铝箔处理方案见表 5 所示. 粘结方式,热压方式同上. 控制复合材料在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热压 60 s 使其紧密粘结. 热压结束后取出试样装入自封袋中待用.

表 5 铝箔阳极氧化处理方案

样本	铬酸浓度 / (mol/L)	电解电压/v
1	0.41	21
2	0.42	20
3	0.44	19
4	0.45	18
5	0.46	22
6	0	0

1.3 玻璃纤维铝箔复合材料撕裂强力测定

根据纺织材料试验技术^[24]中单舌试样测试裁剪各样本,使用电子织物强力仪对以上 10 个样本进行撕裂强力测试.

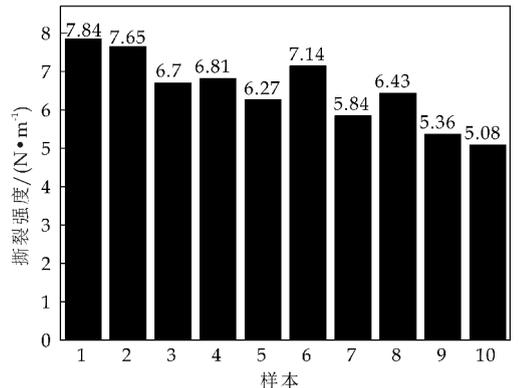
1.4 玻璃纤维铝箔复合材料表面形貌分析

使用 Quanta-450-FEG 型场发射扫描电镜仪 (SEM) 观察玻璃纤维与铝箔的表面形貌以及用康达新材 WD2609 粘结剂粘结后的界面断层形貌.

2 结果与讨论

2.1 电解液成分对玻璃纤维铝箔复合材料撕裂强度的影响

图 1 为磷酸/草酸电解液处理过的玻璃纤维铝箔复合材料的撕裂强度. 由图 1 可以看出,各样本的撕裂强度随磷酸/草酸混合电解液浓度配比以及电解电压的不同有较大差异. 其中样本 1 撕裂强度最大,达到 7.84 N ,这表明当 $\text{VH}_3\text{PO}_4 : \text{VH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为 $2 : 1$,电解电压为 2 V 时对铝箔进行阳极氧化处理后进行粘结的复合材料撕裂强度最佳. 同时样本 10 未电解铝箔复合材料的撕裂强度是所有样本中最小的,仅为 5.36 N . 比较电压均为 2 V 的样本 1、2、3 表明:玻璃纤维铝箔复合材料的撕裂强度随着电解液浓度的增加和磷酸与草酸体积比的降低而增大. 对比电解液浓度均为 0.1 mol 的样本 1、4、7,表明玻璃纤维铝箔复合材料的撕裂强度随着电解电压的降低而增大.

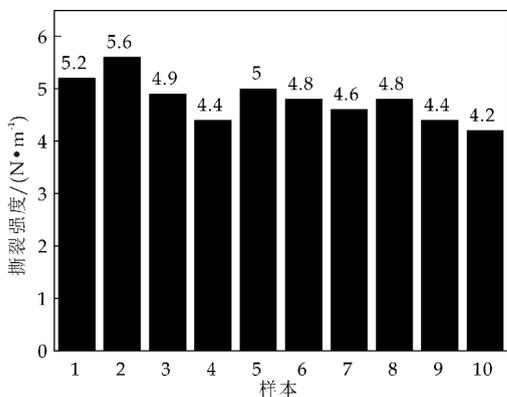


1~9 组为在不同条件的磷酸/草酸电解液电解铝箔复合材料;第 10 组为未电解铝箔的复合材料

图 1 磷酸/草酸电解液处理后的撕裂强度

图 2 为磷酸电解液处理后的玻璃纤维铝箔复合材料的撕裂强度. 由图 2 可以看出,样本 2 的撕裂强力最大,达到了 5.6 N ,这表明当磷酸体积分数 2% ,电解电压为 5 V 时对铝箔进行阳极氧化处理后进行粘结的复合材料撕裂强力最佳. 样本 10

未电解铝箔复合材料的撕裂强度是所有样本中最小的,仅为 4.2 N. 将不同磷酸体积分数的样本进行对比,发现样本均能在电解电压为 5 V 时达到最大值.



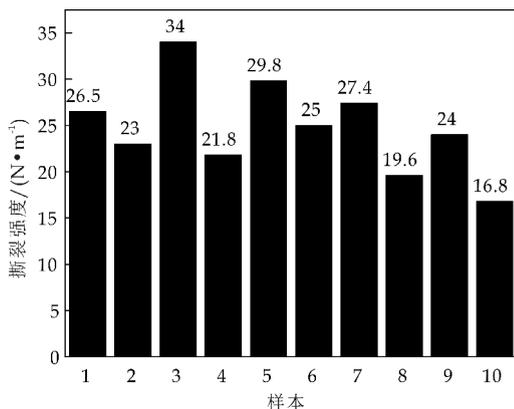
1~9组为在不同条件的磷酸电解液电解铝箔复合材料;第10组为未电解铝箔的复合材料

图2 磷酸电解液处理下的样本撕裂强度

图3为碳纳米管辅助磷酸电解液处理后的玻璃纤维铝箔复合材料的撕裂强度.由图3可以看出,各样本的撕裂强力随磷酸浓度、碳纳米管含量以及电解电压的不同有较大差异.其中样本3的撕裂强力最大,达到了34 N,这表明当磷酸电解液浓度为0.5 mol/L,碳纳米管含量为0.3 g/L,电解电压为3 V时对铝箔进行阳极氧化处理后进行粘结的复合材料撕裂强力最佳.样本10未电解铝箔复合材料的撕裂强力是所有样本中最小的,仅为16.8 N;比较电解电压均为3 V的样本3、5、7,可以看出复合材料撕裂强度随着磷酸电解液中碳纳米管的含量增加而增大;比较磷酸电解液浓度均为1.5 mol/L的样本7、8、9,其撕裂强度随着碳纳米管含量的增加而增大;比较碳纳米管含量均为0.3 g/L的样本3、6、9,可以看出随着磷酸浓度的增加复合材料的撕裂强度减小,这说明只要有适量的碳纳米管,磷酸浓度无需很大复合材料即可达到较大撕裂强力,因此同等磷酸浓度下,只需要较低的电解电压,最少量的碳纳米管即可迅速提高复合材料的撕裂强力.

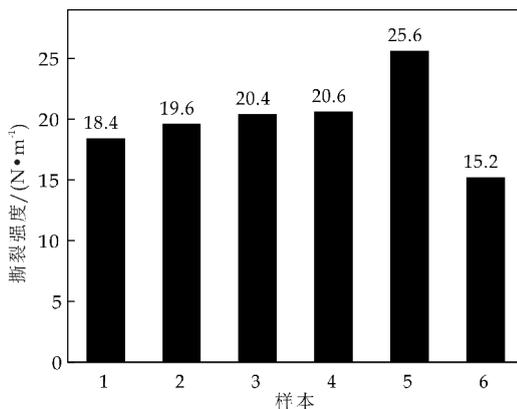
图4为硼酸/硫酸混合电解液处理的玻璃纤维铝箔复合材料的撕裂强度.由图4可以看出,各样本的撕裂强力随硼酸/硫酸混合电解液浓度配比以及电解电压的不同有较大差异.其中样本5撕裂强度最大,达到25.6 N,这表明当硼酸浓度为0.162 mol/L,硫酸浓度为1.317 mol/L,电解电压为14 V时对铝箔进行阳极氧化处理后进行粘结的复合材料撕裂强力最佳.样本10未电解铝箔复合材料

的撕裂强力是所有样本中最小的,仅为15.2 N.



1~9组在不同条件的碳纳米管辅助磷酸电解液电解铝箔复合材料;第10组为未电解铝箔的复合材料

图3 碳纳米管辅助磷酸电解液处理后的样本撕裂强度



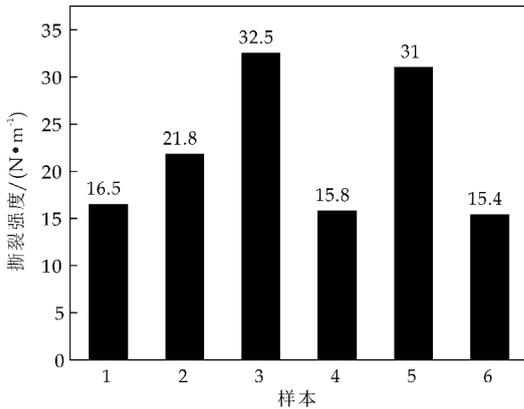
1~5组为在不同条件的硼酸/硫酸混合电解液电解铝箔复合材料;第6组为未电解铝箔的复合材料

图4 硼酸/硫酸混合电解液处理下的样本的撕裂强度

图5为铬酸电解液处理的玻璃纤维铝箔复合材料的撕裂强度.由图5可以看出,各样本的撕裂强力随铬酸浓度不同以及电解电压的不同有较大差异.其中样本3撕裂强度最大,达到32.5 N,这表明当铬酸浓度为0.44 mol/L,电解电压为19 V时对铝箔进行阳极氧化处理后粘结的复合材料撕裂强力最佳.样本6未电解铝箔复合材料的撕裂强力是所有样本中最小的,仅为15.4 N.

从以上分析可以看出,利用阳极氧化法处理过的铝箔与玻璃纤维粘结的复合材料的撕裂强度均大于未经处理的铝箔与玻璃纤维粘结的复合材料.这说明采用阳极氧化法对铝箔表面进行预处理对提高玻璃纤维铝箔复合材料撕裂强力具有关键性作用.而选用不同的电解液预处理铝箔对玻璃纤维铝箔复合材料的影响也具有差异;选用其他几种非磷酸电解液时,对玻璃纤维铝箔复合材料撕裂强度

的影响优于磷酸作电解液时对其的影响;在磷酸溶液中加入碳纳米管后,玻璃纤维铝箔复合材料的撕裂强度显著增强,比其他四种酸性电解液氧化的都大,是五种电解液氧化结果最大的.这主要在于碳纳米管有助于铝箔表面形成微孔,增大了粘结剂的粘界面,使复合材料的撕裂强度加大.



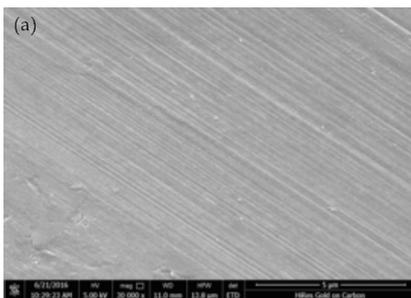
1~5组为在不同条件的铬酸电解液电解铝箔,复合材料的撕裂强度测试结果;第6组为未电解铝箔的复合材料撕裂强度测试结果

图 5 铬酸电解液处理后样本的撕裂强度

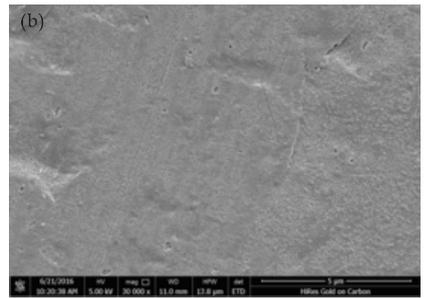
2.2 表面形貌分析

为了说明阳极氧化对玻璃纤维铝箔复合材料撕裂强度的微观机理,采用扫描电镜考察了未经处理的铝箔样本及撕裂强度最佳样本的粘结断面形貌,结果如图 6~10 所示.

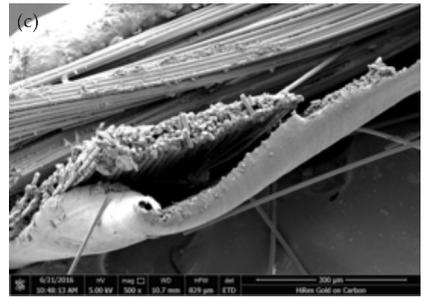
图 6 为卡夫特 k-609 粘结剂粘结的玻璃纤维铝箔复合材料的形貌.其中,图 6(a)为未经过阳极化处理的铝箔表面,图 6(b)为经过磷酸/草酸混合液电解处理后的铝箔表面.将图 6(a)与图 6(b)对比,可以看出以磷酸/草酸混合液电解处理后的铝箔表面出现微小孔洞,这些孔洞可以增大铝箔与卡夫特 k-609 粘结剂的接触面积,表面腐蚀程度适中;图 6(c)为以卡夫特 k-609 胶粘结后的玻璃纤维复合铝箔断面.图 6(c)中显示卡夫特 k-609 粘结剂粘结玻璃纤维与铝箔并不紧密,部分区域铝箔有卷曲现象,并未与玻璃纤维紧密粘结.



(a) 未经过阳极化处理的铝箔表面



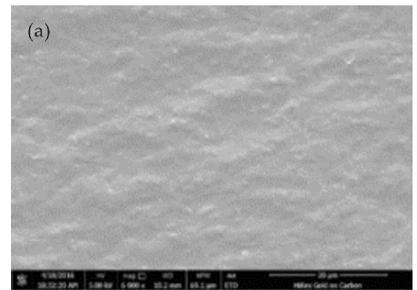
(b) 磷酸/草酸混合液电解处理后的铝箔表面



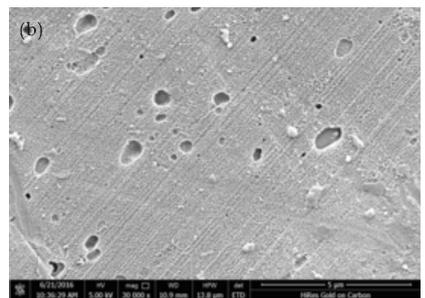
(c) 以卡夫特 k-609 胶粘结后的玻璃纤维复合铝箔断面

图 6 卡夫特 k-609 粘结剂粘结的玻璃纤维铝箔复合材料的形貌图

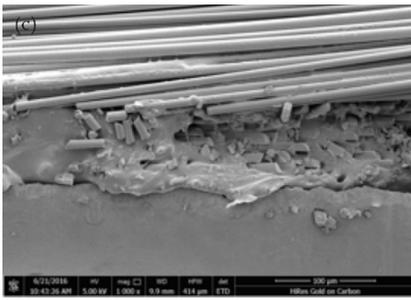
图 7 为奥斯邦 189 有机硅胶粘结的玻璃纤维铝箔复合材料的形貌图.其中,图 7(a)为未经过阳极化处理的铝箔表面,图 7(b)为经过磷酸电解液处理后的铝箔表面.将图 7(a)与图 7(b)对比,从图 7(b)可以看出以磷酸电解液电解处理后的铝箔表面产生孔洞的孔径较大且腐蚀程度相当严重,结合上述撕裂强度分析,此样本的抗撕裂强度能力最弱,说明此方法会使粘结剂分子更易与铝箔结合,但却使得铝箔的自身强度大大降低;图 7(c)为以奥斯邦 189 有机硅胶粘结后的玻璃纤维复合铝箔断面.从图 7(c)可以看出用奥斯邦 189 有机硅胶的玻璃纤维与铝箔粘结效果较好.



(a) 未经过阳极化处理的铝箔表面

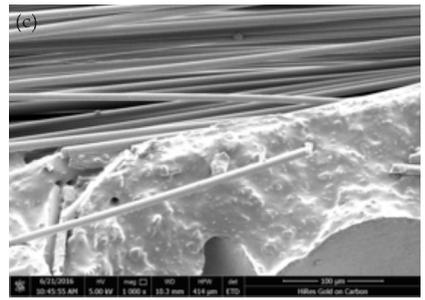


(b) 磷酸电解液处理后的铝箔表面



(c)以奥斯邦 189 有机硅胶粘结后的玻璃纤维复合铝箔断面

图 7 奥斯邦 189 有机硅胶粘结的玻璃纤维铝箔复合材料的形貌图



(c)以康达新材 WD2609 高分子液体密封胶粘结的玻璃纤维复合铝箔断面

图 8 康达新材 WD2609 高分子液体密封胶粘结的玻璃纤维铝箔复合材料的形貌

图 8 为康达新材 WD2609 高分子液体密封胶粘结的玻璃纤维铝箔复合材料的形貌. 其中,图 8(a)为未经过阳极化处理的铝箔表面,图 8(b)为碳纳米管辅助磷酸电解液电解后的铝箔表面,图 8(c)为以康达新材 WD2609 高分子液体密封胶粘结的玻璃纤维复合铝箔断面. 将图 8(a)与图 8(b)对比,可以看出以碳纳米管辅助磷酸电解液电解处理后的铝箔表面有微小孔洞出现,且空洞出现的密度较大,增大了铝箔与康达新材 WD2609 高分子液体密封胶的接触面积但不会造成铝箔强度的严重降低,腐蚀程度适中. 图 8(c)中显示康达新材 WD2609 高分子液体密封胶与玻璃纤维和铝箔实现了有效粘结,粘结剂分子渗透进入玻璃纤维细丝之间的缝隙,并与铝箔紧密结合,粘结效果较好. 同时,结合上述撕裂强度分析,此样本的撕裂强度最大.

图 9 为丁腈型液态密封粘结剂粘结的玻璃纤维铝箔复合材料粘结断面形貌. 图 9 中显示丁腈型液态密封粘结剂粘结玻璃纤维和铝箔效果一般,玻璃纤维细丝之间有较大缝隙,所得的复合材料整体性还是较差. 纤维细丝之间仅有粘结剂附着,但并未实现有效粘结,玻璃纤维与铝箔接触面也有较大缝隙,未紧密粘结.

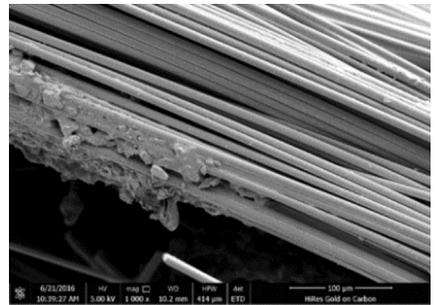
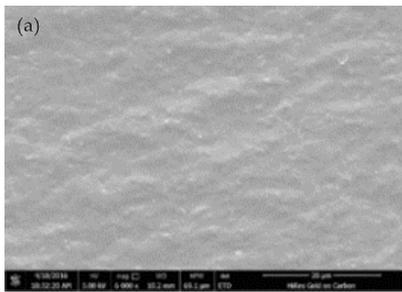
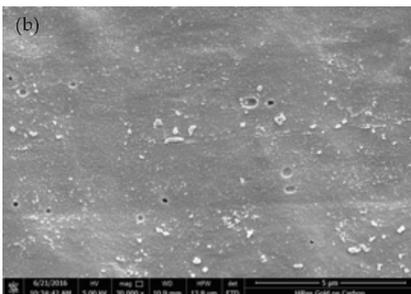


图 9 硼酸/硫酸混合电解液处理后复合材料粘结断面



(a)未经过阳极化处理的铝箔表面



(b)碳纳米管辅助磷酸电解液处理后的铝箔表面

图 10 为 DICFINE EN-0274 耐高温粘结剂粘结的玻璃纤维铝箔复合材料粘结断面形貌. 图 10 中显示 DICFINE EN-0274 耐高温粘结剂粘结玻璃纤维和铝箔效果较差,玻璃纤维细丝之间仅有粘结剂附着,但并未实现有效粘结,玻璃纤维与铝箔接触面也有较大缝隙,未紧密粘结.

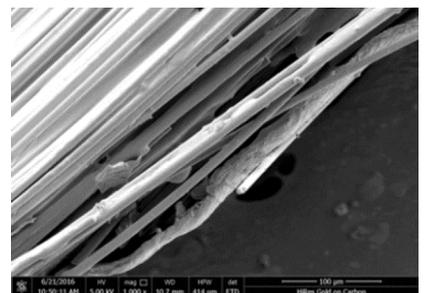


图 10 铬酸电解液处理后复合材料粘结断面

根据以上研究结果,阳极氧化法预处理铝箔,

可以使铝箔表面形成增强粘结界面积的疏松多孔氧化膜,从而提高玻璃纤维与铝箔的粘结性能.不同的电解液预处理铝箔,铝箔表面形成增强粘剂粘结强度的疏松多孔氧化膜的密度不相同.通过对五种电解液处理后测试结果的对比,发现碳纳米管加入磷酸电解液处理过的铝箔,与玻璃纤维粘结后的复合材料的撕裂强度最大.这主要是由于碳纳米管的存在有助于在覆盖有氧化膜的铝箔表面形成更细小的微孔,更大程度增大粘结界面.

3 结论

(1)阳极氧化法预处理铝箔,可以使铝箔表面萌生疏松多孔的氧化膜,增强玻璃纤维与铝箔之间的有效粘结,提高复合材料的撕裂强度.实验结果显示,铝箔表面经过阳极氧化处理的复合材料比未处理的复合材料的撕裂强度均大.

(2)五种不同电解液对铝箔阳极氧化后结果表明,经过磷酸氧化后的铝箔复合玻璃纤维材料撕裂强度相比于其他几种非磷酸电解液的撕裂强度较差.但碳纳米管加入磷酸电解液后,其撕裂强度显著增大,高于其他几种非磷酸电解液.因此,碳纳米管有利于提高复合材料的撕裂强度.

参考文献

- [1] 徐敏东. 玻璃纤维增强玻璃复合材料研究[D]. 上海: 东华大学, 2011.
- [2] 金 闯, 杨晓明. 一种用于飞机机壳内壁的玻璃纤维铝箔网复合绝缘袋[P]. 中国专利: CN201120301372. X, 2012-05-02.
- [3] 冯小明, 张崇才. 复合材料[M]. 1 版. 重庆: 重庆大学出版社, 2011.
- [4] 李建中, 汤锦峰. 一种高强度复合铝箔通风管[P]. 中国专利: CN201520849246. 6, 2016-05-25.
- [5] 杨春玲. 铝箔玻璃纤维复合风管道的适用性探讨[J]. 内蒙古科技与经济, 2013(10): 83-84.
- [6] 夏平原, 李诗春, 陈 斌. 玻璃纤维增强连续塑料复合管道的应用性能[J]. 油气储运, 2013, 32(7): 795-798.
- [7] 张 杰. 浅谈酚醛铝箔复合型材料在空调施工过程中的应用[J]. 建材发展导向, 2014(13): 337-339
- [8] 陈炳辉, 潘建英. 六面包覆铝箔玻纤布酚醛树脂保温板

- [P]. 中国专利: CN201220291622. 0, 2013-01-02.
- [9] 赵 南, 李 昂, 靳 松, 等. 一种森林消防避火罩阻燃复合材料及其制备方法[P]. 中国专利: CN201510093073. 4, 2015-06-03.
- [10] 赵 南, 平晓帆, 李 昂, 等. 特种铝箔复合材料蔓延试验设计及剥离强度的研究[J]. 林业劳动安全, 2015, 28(3): 35-37.
- [11] 林建波, 段海波, 曹永强. 消防员隔热防护服的抗辐射热渗透性能[J]. 消防科学与技术, 2015, 34(2): 241-243.
- [12] 段建军, 杨珍菊, 张世杰, 等. 纤维复合材料在装甲防护上的应用[J]. 纤维复合材料, 2012, 29(3): 12-16.
- [13] 连惠山, 戢 超, 郑 勇. 一种玻璃纤维复合穿孔铝箔[P]. 中国专利: CN201320423908. 4, 2013-12-18.
- [14] 韩志高, 许令峰, 吴卫东, 等. 酸碱预处理对高压电子铝箔腐蚀扩面的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 56-60, 77.
- [15] A Bjørgum, F Laliq, J Walmsley, et al. Anodising as pretreatment for structural bonding [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003(23): 401-412.
- [16] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [17] 钱苗根, 姚寿山, 张少宗. 现代表面技术[M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2016.
- [18] S E Dolan. Anodized coating over aluminum and aluminum alloy coated substrates and coated articles[P]. CA: US9023 48182, 2015-05-05.
- [19] G Yoganandan, J N Balaraju, C H C Low, et. al. Electrochemical and long term corrosion behavior of Mn and Moxya nions sealed anodic oxide surface developed on aerospace aluminum alloy (AA2024) [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 288: 115-125.
- [20] K Y Ng, A H W Ngan. Effects of pore-channel ordering on the mechanical properties of anodic aluminum oxide nano-honeycombs[J]. Scripta Materialia, 2012, 66(7): 439-442
- [21] 李 梅, 王振良, 王志平, 等. 阳极化处理对铝箔网与树脂基复合材料粘接性能的影响[J]. 机械工程材料, 2011, 35(7): 46-49.
- [22] 王玄静. 正交试验设计的应用及分析[J]. 兰州文理学院学报(自然科学版), 2016, 30(1): 17-22.
- [23] 张国秋, 王文璇. 均匀试验设计方法应用综述[J]. 数理统计与管理, 2013, 32(1): 89-99.
- [24] 余序芬, 鲍燕萍, 吴兆平, 等. 纺织材料实验技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0075-04

掺杂钼尾矿发泡水泥制备工艺优化

 李凯斌¹, 周春生¹, 刘彦峰¹, 李 倩¹, 崔孝炜¹, 李仲谨^{1,2}

(1. 商洛学院 化学工程与现代材料学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000; 2. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以普通 425 水泥为主要胶凝材料、双氧水为发泡剂,乳液为稳泡剂,制备掺杂钼尾矿发泡水泥。以乳液、水温、纤维、双氧水等作为影响因素设计正交试验,以抗折强度、干密度和吸水率为评价指标,对发泡水泥制备工艺进行优化,并对最优工艺做了验证性实验,采用 X 射线衍射仪和红外光谱仪对发泡水泥水化产物的物相及分子结构进行了表征。结果表明,掺杂钼尾矿发泡水泥的最优制备工艺为水温 38 ℃、纤维 4.0 g、乳液 30 g、双氧水 37 g,影响因素主次顺序依次为:温度、双氧水、乳液、纤维。结构表征结果表明,发泡水泥制品中含有大量的 SiO₂,还含有钙矾石、Ca(OH)₂ 和少量非晶态的 CaCO₃ 等水泥水化产物的形成。

关键词:发泡水泥;钼尾矿;正交试验;X 射线衍射

中图分类号:TQ172.7;TU528 **文献标志码:**A

Preparation and technological optimization of the foamed cement with molybdenum tailings

 LI Kai-bin¹, ZHOU Chun-sheng¹, LIU Yan-feng¹, LI Qian¹,
 CUI Xiao-wei¹, LI Zhong-jin^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering and Modern Materials, Key Laboratory of Shaanxi Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Foamed cements adding a certain amount of molybdenum tailings were prepared by using ordinary 425 cement as main binding material, hydrogen peroxide as foaming agent, latex as foam stabilizer, respectively. Orthogonal experimental design was made by using latex, water temperature, fiber and hydrogen peroxide solution as the influence factors. And flexural strength, dry density and water absorption were used as evaluation indexes. Meanwhile, confirmatory experiments were conducted in the optimal process. The phase structure of hydration products was characterized by using X-ray diffraction and infrared spectrometer. The results showed that the optimal process was 38 ℃ for water temperature, 3.4 g for fiber, 30 g for latex and 37 g for hydrogen peroxide. The sequence of influence factors were as

* 收稿日期:2016-12-30

基金项目:陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2012KTDZ02-02-01);陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JM5092);商洛学院自然科学基金项目(15SKY003);大学生创新创业训练计划项目(17slcx147)

作者简介:李凯斌(1989—),男,陕西三原人,助教,研究方向:高分子-无机复合材料

follows; temperature, hydrogen peroxide, emulsion and fiber. Structure characterization results showed that the hydration products of foamed cement products contained a large amount of SiO₂, ettringite, Ca(OH)₂ and a little of amorphous CaCO₃ etc.

Key words: foamed cement; molybdenum tailings; orthogonal experiment; X-ray diffraction

0 引言

随着建筑节能理念的不断深入,建筑外墙保温材料得到了快速发展.目前,国内外常用的建筑外墙保温材料主要是聚苯板^[1]、聚苯乙烯泡沫板^[2]、酚醛泡沫^[3]、聚氨酯泡沫板^[4]等一类 C、H 高分子材料.这类材料质轻、保温效果好,但其易老化,不能与建筑物同寿命,而且极易被引燃,无论施工还是使用过程中,都存在安全隐患,极易造成严重的火灾^[5].而发泡水泥作为一种新型无机泡沫材料,应运而生,已发展成为当前社会十分重要的节能保温材料,引起了研究者的重视^[6].

在商洛境内就拥有丰富的矿产资源,可开发利用的矿产有 50 余种,这些矿山每年产生数以百万吨的尾矿,现堆积总库容约为 2 795.07 万 m³,堆积量累计达到 4 430 万 t 以上^[7,8].利用尾矿掺杂发泡水泥制备保温材料,既可以处理掉当前大量堆积的尾矿,减少尾矿对环境的污染和对人居环境安全的破坏,也可代替市场上现有的有机高分子保温材料,减少火灾的发生,具有广阔的应用前景.

基于以上考虑,以普通 425 水泥、双氧水、乳液等为主要原料,钼尾矿为掺加剂,采用正交试验对发泡水泥制备工艺进行优化,并对得到的最优工艺进行验证性实验,测试最优工艺下的性能,采用 X 射线衍射对其物相结构作进一步分析.

1 实验部分

1.1 试剂

普通 425 硅酸盐水泥,商洛尧柏龙桥水泥有限公司;乳液,自制,发泡水泥专用;纤维,聚丙烯,横截面为三叶型,长度为 15~20 mm,四川华神化学建材有限责任公司;H₂O₂,杭州精欣化工有限公司,以上试剂均为工业用品.

1.2 发泡水泥的制备

准确称量普通 425 水泥、钼尾矿、乳液、纤维、双氧水、水等原料,首先将水泥、纤维等干料搅拌均匀后,加入一定温度的水,充分搅拌后加入双氧水,搅拌 6~8 s 后快速转入 150×150×150(mm³)塑料标准试模中,自然养护 28 d,其制备过程如图 1

所示.

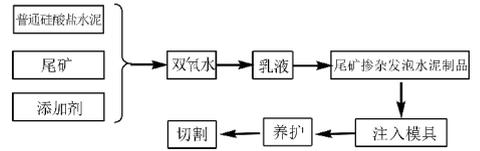


图 1 发泡水泥制备流程图

1.3 发泡水泥制备工艺的优化

在前期大量单因素实验过程中发现,水温、纤维、乳液、双氧水的变化会对钼尾矿发泡水泥制品的抗折强度、干密度、吸水率等性能造成影响,因此在钼尾矿掺杂发泡水泥制备工艺的优化中选择水温、纤维、乳液、双氧水等为因素变量,设计 4 因素 3 水平的正交试验,因素水平表如表 1 所示,9 组正交试验方案如表 2 所示.

表 1 因素水平表

水平	温度/°C	纤维/g	乳液/g	双氧水/g
1	38	3.0	30	35
2	40	3.5	32	37
3	42	4.0	34	39

表 2 正交试验设计表

试验序号	温度/°C	纤维/g	乳液/g	双氧水/g
1	38	3.0	30	35
2	38	3.5	32	37
3	38	4.0	34	39
4	40	3.0	32	39
5	40	3.5	34	35
6	40	4.0	30	37
7	42	3.0	34	37
8	42	3.5	30	39
9	42	4.0	32	35

1.4 结构表征

采用荷兰帕纳科 X-per power PRO 型 X-射线单晶衍射仪对发泡水泥样品进行 XRD 测定,Cu 靶 K α 线,衍射角 2 θ 为 15°~70°.

采用美国 Thermo Electron 公司的 Thermo Nicolet 380 型傅里叶变换红外光谱仪对发泡水泥样品测定分析.

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与分析

将制品自然养护 28 d 后进行性能测试,包括抗折强度、吸水率、干密度.将这三个性能作为考察

指标,其中综合指标 $I=40\%$ 抗折强度 + 40% 干密度 + 20% 吸水率. 指标最大值为 1,最小值为 0. 抗折强度的指标隶属度 $I=(\text{指标值}-\text{指标最小值})/(\text{指标最大值}-\text{指标最小值})$. 干密度和吸水率的指标隶属度 $I=1-(\text{指标值}-\text{指标最小值})/(\text{指标最大值}-\text{指标最小值})$. 试验结果及性能指标隶属度如表 3 所示.

表 3 试验结果及性能指标隶属度

序号	抗折强度 /MPa	吸水率 /%	干密度 / (kg/m ³)	抗折强度指标隶属度	吸水率指标隶属度	干密度指标隶属度	综合指标
1	0.37	107.474	262.583	0.79	0.43	0.70	0.680
2	0.36	116.421	259.583	0.71	0.16	0.74	0.614
3	0.37	112.870	259.000	0.79	0.26	0.27	0.476
4	0.32	88.329	309.875	0.43	1.00	0.00	0.371
5	0.31	96.848	297.458	0.36	0.26	0.18	0.267
6	0.40	121.689	269.333	1.00	0.00	0.60	0.640
7	0.27	98.160	283.125	0.07	0.71	0.39	0.327
8	0.26	95.804	297.917	0.00	0.78	0.18	0.228
9	0.30	115.659	241.875	0.29	0.18	1.00	0.550

将实验结果整理如表 4 所示,以便于进一步分析.

表 4 正交试验数据结果分析表

试验序号	温度/℃	纤维/g	乳液/g	双氧水/g	综合指标
1	38	3.0	30	35	0.680
2	38	3.5	32	37	0.614
3	38	4.0	34	39	0.476
4	40	3.0	32	39	0.371
5	40	3.5	34	35	0.267
6	40	4.0	30	37	0.640
7	42	3.0	34	37	0.327
8	42	3.5	30	39	0.228
9	42	4.0	32	35	0.550
均值 1	0.590	0.459	0.516	0.499	
均值 2	0.426	0.370	0.512	0.527	
均值 3	0.368	0.555	0.357	0.358	
极差	0.222	0.185	0.159	0.169	

由均值的大小可以得出,钼尾矿掺杂发泡水泥最佳试验方案为 $A_1B_3C_1D_2$,即水温 38 ℃、纤维 4.0 g、乳液 30 g、双氧水 37 g 为最优制备工艺. 极差的大小反映了该因素的变化对指标影响的大小,由表 4 可知,极差出现 $R_A > R_B > R_D > R_C$,因此各因素对综合指标的影响主次顺序为:

温度 纤维 双氧水 乳液
主 次

2.2 验证性实验

从正交设计试验结果分析得到掺杂钼尾矿发泡水泥的最优制备方案为 $A_1B_3C_1D_2$,即在水温 38 ℃、纤维 4.0 g、乳液 30 g、双氧水 37 g 条件下对最优方案进行验证性实验.

观察表 4 正交试验数据结果分析可知,正交试验中性能综合指标最高为 0.680,即抗折强度 0.37 MPa、吸水率 107.474%、干密度 262.583 kg/m³,

表 5 按最优工艺制得的发泡水泥验证性实验的性能与之相比较,性能较优,进一步验证了 $A_1B_3C_1D_2$ 即为最佳制备工艺.

表 5 验证性实验结果数据表

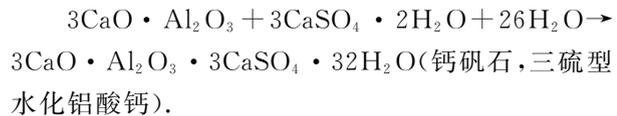
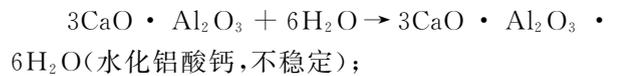
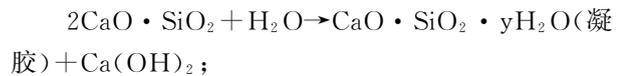
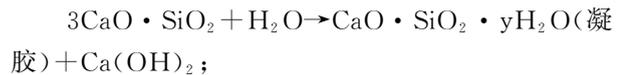
水温/℃	纤维/g	乳液/g	双氧水/g	抗折强度 /MPa	吸水率/%	干密度 / (kg/m ³)
38	4.0	30	37	0.39	88.352	243.650

2.3 结构表征

采用 X 射线衍射仪、红外光谱仪对发泡水泥进行测定,分析水化产物的物相结构和分子结构.

2.3.1 X 射线衍射分析

图 2 为发泡水泥水化产物的 X 射线衍射图谱. 图 2 中正方形代表 SiO_2 的特征峰,五角星代表钙矾石($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)的特征峰,圆点代表 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰. SiO_2 衍射峰较为明显,这是由于钼尾矿和普通 425 水泥中都含有大量 SiO_2 成分; XRD 图显示还有钙矾石和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为主要的水化产物,其主要产生于水泥成分与水及与石膏的反应. 普通硅酸盐水泥的化学成分:硅酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$),硅酸二钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$),铝酸三钙($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)^[9],水泥的凝结和硬化过程可能涉及的部分反应方程式如下:



XRD 结果表明,该发泡水泥制品体系中主要含有 SiO_2 、钙矾石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等.

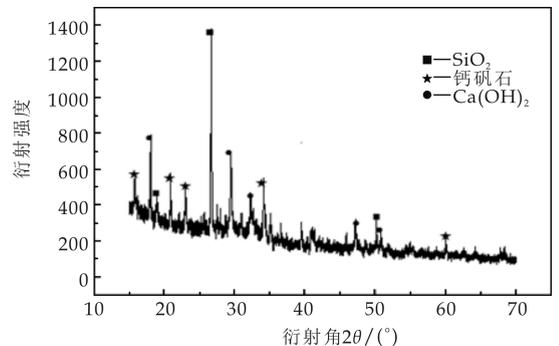


图 2 X 射线衍射图

2.3.2 红外光谱分析

图 3 为验证性实验制得的发泡水泥的红外光谱图. 反映了水化产物分子官能团的伸缩振动和弯

曲振动情况。在 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现一个较大的吸收峰,这是由于水泥水化产物中钙矾石所带有的结晶水以及水化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的 OH^- 伸缩振动所引起的^[10]。 $1\ 150\sim 1\ 050\ \text{cm}^{-1}$ 处为 SO_4^{2-} 的伸缩振动, $650\sim 575\ \text{cm}^{-1}$ 处为 SO_4^{2-} 的弯曲振动^[11],结合 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的 OH^- 的伸缩振动等特征吸收峰,验证了 XRD 分析结果产物中钙矾石的形成。在 $1\ 010\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 083\ \text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰为 Si—O 键的伸缩振动所引起的^[12],验证了 XRD 中分析结果显示发泡水泥制品中含有 SiO_2 ,这是由于发泡水泥制备体系中掺杂的钼尾矿中含有大量的 SiO_2 所引起的。

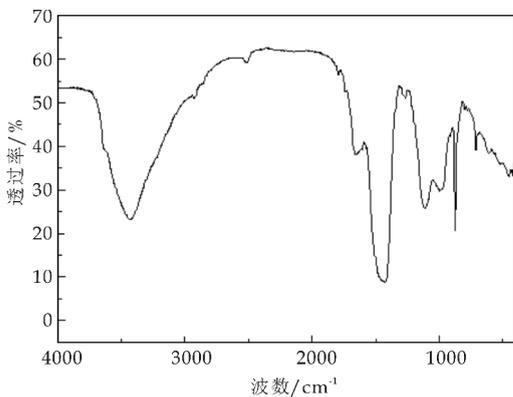


图 3 红外光谱图

应特别指出的是, $1\ 450\sim 1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 处为 CO_3^{2-} 的 $-\text{C}-\text{O}-$ 键的对称伸缩振动特征吸收峰, $860\ \text{cm}^{-1}$ 处为 CO_3^{2-} 的 $-\text{C}-\text{O}-$ 键的弯曲振动特征吸收峰^[13],说明产物中还应含有 CaCO_3 ,这是由于反应体系中形成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与空气中的 CO_2 相接触,难免产生少量的 CaCO_3 ,但由于形成的 CaCO_3 是少量的,且结晶过程受阻,因此在 XRD 分析中未出现其明显的结晶衍射峰。上述红外光谱结果进一步验证了 XRD 中分析出的水泥水化产物结构,说明该体系制备的发泡水泥制品中主要含有 SiO_2 ,以及钙矾石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和少量非晶态 CaCO_3 等水化产物。

3 结论

采用正交设计试验对钼尾矿掺杂发泡水泥的

制备工艺进行优化,得到各因素对制品性能的影响,主次顺序为温度、纤维、双氧水、乳液,最优工艺为: $A_1B_3C_1D_2$,即水温 $38\ ^\circ\text{C}$ 、纤维 $4.0\ \text{g}$ 、乳液 $30\ \text{g}$ 、双氧水 $37\ \text{g}$,对此最优工艺作了验证性实验,测其样品的 XRD 和红外光谱,结果表明,该发泡水泥制品中除含有大量的 SiO_2 外,还含有钙矾石、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和少量非晶态的 CaCO_3 等水化产物。

参考文献

- [1] 桑颖慧. 改性聚苯板与传统聚苯板的性能特点分析[J]. 山西建筑, 2014, 40(33): 100-101.
- [2] An W, Jiang L, Sun J, et al. Correlation analysis of sample thickness, heat flux, and cone calorimetry test data of polystyrene foam[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119(1): 229-238.
- [3] 彭定忠. 酚醛泡沫保温防火板改良技术的研究与应用[J]. 建筑节能, 2015, 43(2): 68-69.
- [4] Broekema F I, Van Oeveren W, Bos R R M. Analysis of the hemostatic efficacy of polyurethane foam using a novel method to compare topical hemostatic agents in a rat tail-tip model[J]. International Surgery Journal, 2016, 3(3): 1 551-1 556.
- [5] 卞延军. 常用有机外墙外保温系统火灾特性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2012.
- [6] 谭明洋, 吕宪俊, 姜梅芬, 等. 化学发泡水泥的研究现状[J]. 现代矿业, 2015(1): 176-179.
- [7] 张景书. 商洛市尾矿资源综合利用现状及其对策[J]. 商洛学院学报, 2013, 27(4): 3-7.
- [8] 李凯斌, 刘彦峰, 李倩. 钼尾矿改性聚氨酯的性能研究[J]. 商洛学院学报, 2016, 30(6): 34-38.
- [9] 马悦. 常用矿物掺合料对水泥基材料的性能影响研究[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2015.
- [10] 李德忠, 倪文, 郑永超, 等. 铁尾矿加气混凝土在蒸压养护条件下反应机理[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(6): 799-805.
- [11] 何鑫, 厉安昕, 张进. 漫反射傅里叶变换红外光谱法同时分析土壤中 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的含量[J]. 分析试验室, 2015, 34(12): 1 428-1 431.
- [12] 黄志雄, 余龙颖, 朱超, 等. 溶胶凝胶法制备二氧化硅/酚醛树脂复合材料的性能[J]. 热固性树脂, 2016, 31(1): 27-29.
- [13] 柳松, 马荣骏. 水合稀土碳酸盐的红外光谱[J]. 科学技术与工程, 2007, 7(7): 1 430-1 433.

【责任编辑: 陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0079-07

3-氨基苯磺酸改性聚苯胺/醇酸树脂的制备及性能

李小瑞, 邹明明, 费贵强, 王海花

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

摘要:以苯胺(An)为主要原料,过硫酸铵(APS)为引发剂,3-氨基苯磺酸(3-ABSA)为改性单体,通过氧化聚合法制备了共聚改性聚苯胺,且制备了改性聚苯胺/醇酸树脂(PANI/AR)复合乳液.通过红外光谱仪(FT-IR)、紫外光谱仪(UV-vis)、X射线衍射仪(XRD)对改性聚苯胺的结构进行表征.结果表明,苯胺与3-ABSA成功共聚;通过对改性聚苯胺/醇酸树脂涂层进行电化学性能测试,结果表明当3-ABSA的添加量为10%时,涂层的防腐性能最好,与纯聚苯胺相比,腐蚀电流密度从 $10^{-6.5}$ A/cm²降低至 10^{-10} A/cm²,腐蚀电压从-0.70 V增加到-0.52 V,改性后聚苯胺的|Z|值可达到 10^7 ohm·cm².

关键词:3-氨基苯磺酸;聚苯胺;醇酸树脂;防腐性能

中图分类号:TQ630

文献标志码:A

Synthesis and performance of 3-aminobenzenesulfoni acid copolymerized polyaniline with alkyd resin

LI Xiao-ru, ZOU Ming-ming, FEI Gui-qiang, WANG Hai-hua

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

Abstract: Modified polyaniline (PANI) copolymerized with 3-Aminobenzenesulfoni Acid (3-ABSA) was synthesized via oxidative polymerization method, using aniline (An) as raw material, ammonium persulfate (APS) as initiator, and prepared PANI/Alkyd resin composite emulsion. The structure of PANI were analyzed by FT-IR spectrum, UV-vis spectrum, X-ray diffraction (XRD). The results showed that aniline and 3-ABSA copolymer successfully. Electrochemical test showed that anti-corrosion was the best when added 10% 3-ABSA, the corrosion current density reduced from $10^{-6.5}$ A/cm² to 10^{-10} A/cm², corrosion potential increased from -0.7 V to -0.52 V, and the polarization resistance reach 10^7 ohm·cm² compared with unmodified PANI.

Key words: 3-aminobenzenesulfoni acid; polyaniline; alkyd resin; anti-corrosion

* 收稿日期:2017-01-19

基金项目:国家自然科学基金项目(21544011,51373091);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(2011JS057)

作者简介:李小瑞(1958-),女,河南洛阳人,教授,博士,研究方向,功能性纸张专用化学品

0 引言

由于聚苯胺(PANI)原料廉价且易得,掺杂机制特殊,污染危害小,所以是人们研究最广泛的聚合物之一^[1-4]。但是因为聚苯胺链的强刚性以及其拥有很强的共轭大 π 键,以其为骨架制备的涂料溶解性、分散性差,从而限制了它在涂料中的应用^[5]。近几年来,国内外研究者主要对聚苯胺进行改性或与其他物质复合来改善聚苯胺的溶解性。如谭丽华等^[6]采用对氨基苯磺酸为掺杂剂合成聚苯胺,使其在DMSO和DMF溶剂中有较好的溶解性。王海花等^[7]以苯胺和间氨基苯磺酸为原料,对苯二胺为封端剂,采用氧化聚合法制备了改性聚苯胺,结果表明改性后的聚苯胺在水中有良好的分散性。目前,对改性聚苯胺/水性醇酸树脂防腐涂料的研究尚少。Alam等^[8]使用十二烷基磺酸钠作为分散剂,利用共混的方式制备出Alkyd/PANI防腐涂料。甘孟瑜等^[9]制备了本征态聚苯胺/醇酸树脂复合涂料,研究表明,加入聚苯胺可以提高复合涂料的防腐性能,但其分散液稳定性较差。Armelin等^[10]研究了聚苯胺和无机填料共同作为添加物,与醇酸树脂形成复合涂料,研究表明,此复合涂料在基体的表面形成一层钝化氧化锌膜,提高了对基体的防腐作用。Bhanvase等^[11]制备了 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ /PANI复合材料,随着 $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2$ 含量的增加,腐蚀速率从2.2降低到0.15 mm/y。Bhanvase等^[12]运用超声波辅助合成了聚苯胺/碳酸钙/醇酸树脂复合涂层,Tafel曲线表明,腐蚀电流密度从0.89下降到 $0.03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,碳酸钙的加入对复合涂层起到防腐效果。虽然无机填料的加入对涂料的防腐性能有所提高,但是无机填料大多是不溶物,在涂料中的分散性较差。所以提高涂料的分散性和防腐性在涂料工业中是非常重要的。

本文以3-ABSA作为改性单体,APS为引发剂,在苯胺聚合过程中加入3-ABSA,制备了一系列3-ABSA共聚改性的聚苯胺,3-ABSA是在苯胺的间位上引入磺酸基,磺酸基是亲水性基团,磺酸基的引入可以提高聚苯胺的水溶性,最后与醇酸树脂共混制成涂料,以提高涂料的防腐性能,并对其防腐性能进行了考察。

1 实验部分

1.1 实验试剂

苯胺,天津市化学试剂一厂;盐酸(HCl),天津化学试剂研究所;过硫酸铵、无水乙醇、异丙醇、冰乙酸(AC),天津市红岩化学试剂厂;辛基酚聚氧乙

烯醚(OP-10),广州市友齐化工有限公司;3-氨基苯磺酸(3-ABSA),济南子安化工有限公司;醇酸树脂(AR),陕西宝塔山油漆有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸二甲氨基酯(DM),天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器

VECTOR-22型傅立叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;DR5000型紫外可见分光光度计,美国哈希公司;D/max2200PC型X射线衍射仪,日本理学公司;S-4800型场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;PARSTATMC电化学工作站,美国阿美特克公司。

1.3 3-氨基苯磺酸改性聚苯胺的制备

图1为3-氨基苯磺酸改性聚苯胺的制备图。将一定量的3-ABSA和3.8 g OP-10加到装有100 mL 1 mol/L HCl的三口烧瓶中。再称取一定量的苯胺和6.8 g APS溶于100 mL 1 mol/L的HCl中,在冰浴的条件下,将此溶液缓慢加到上述的三口烧瓶中,时间为1 h,使整个溶液在冰浴的条件下搅拌4 h,保证聚合反应充分,可得到墨绿色的分散液,之后用去离子水和无水乙醇将此溶液真空抽滤洗涤至中性,最后在50℃的烘箱烘干,得到墨绿色的粉末待用。表1为3-氨基苯磺酸与苯胺的用量。

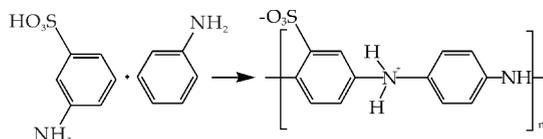


图1 3-氨基苯磺酸改性聚苯胺的制备

表1 3-氨基苯磺酸与苯胺的用量

样品标号	3-ABSA/%	An/g	3-ABSA/g
PANI-0	0	5.58	0
PANI-1	1	5.53	0.10
PANI-2	5	5.30	0.52
PANI-3	10	5.03	1.04
PANI-4	15	4.57	1.56
PANI-5	20	4.47	2.08

1.4 改性醇酸树脂的制备

将称取的0.75 g AIBN、19.5 g AR和30 g IPA倒入三口烧瓶中,并且在恒温75℃的水浴锅中加热。把1.2 g AIBN、19.5 g MMA和2 g DM共混倒入烧杯中,将烧杯中的溶液缓慢滴加到三口烧瓶中,滴加时间为2 h,之后在恒温75℃不断搅拌的条件下反应6 h,再缓慢滴加1.38 g AC,最后将搅拌器的转速调至最大,缓慢加入106 g蒸馏水,使其分散,可得到乳白色泛蓝光的水性醇酸树

脂乳液. 图 2 为改性醇酸树脂的制备图.

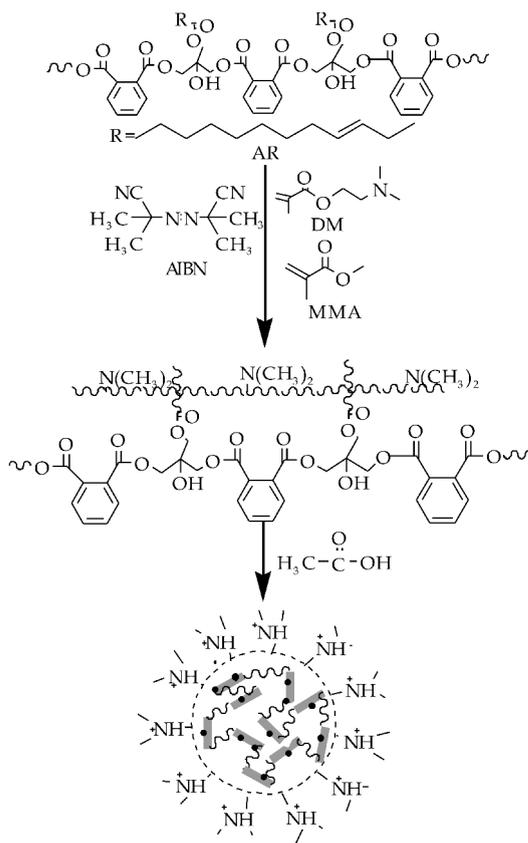


图 2 改性醇酸树脂的制备

1.5 3-氨基苯磺酸改性聚苯胺/醇酸树脂复合乳液的制备

称取 50 g 醇酸树脂(固含量为 30%),按其量的 0.5% 称取改性聚苯胺,为 0.075 g. 分别称取 0.075 g 不同含量的改性聚苯胺,并标号 0~5,再分别加入 10 g N-甲基吡咯烷酮,然后在超声细胞粉碎机进行分散. 称取 50 g 醇酸树脂,将制备好的改性聚苯胺分散液倒入醇酸树脂烧杯中,在高速搅拌下使其共混,即可得到均匀的改性聚苯胺/醇酸树脂复合乳液.

1.6 胶膜的制备

称取一定量的 PANI/AR 复合乳液缓慢倒入同一型号的四氟乙烯板上,流延成膜,室温干燥 10 d,然后将其置于 50 °C 的真空干燥箱干燥 24 h,即得到了 WARA-PANI 胶膜,然后将其取出放入密封袋中备用.

1.7 涂层的制备

选用 120 mm×50 mm×1 mm 的马口铁板作为试样底板,用砂纸将测试面打磨,然后用乙醇擦拭表面,将制备好的涂料均匀的涂覆在处理过的马口铁板上,每隔 1 h 涂一次,共涂三次,之后放在温度为 50 °C 的干燥箱中干燥 48 h,待用.

2 结果与讨论

2.1 3-ABSA 改性聚苯胺的结构和形貌分析

2.1.1 红外谱图分析

PANI-0 和 PANI-3 的红外谱图如图 3 所示. 从图 3 可以看出,1 561 cm^{-1} 和 1 472 cm^{-1} 分别是醌环和苯环的 C=C 伸缩振动吸收峰;1 289 cm^{-1} 处是与苯环相连的仲胺 C-N 的伸缩振动峰,1 237 cm^{-1} 处是醌环的 C-N 伸缩振动,885 cm^{-1} 对应 1,3 取代苯环上 C-H 面外弯曲振动;在 PANI-3 的红外谱图中,638 cm^{-1} 处是 S-O 键的伸缩振动特征吸收峰,708 cm^{-1} 处则对应的是 C-S 键的伸缩振动特征吸收峰^[13,14],经过 3-ABSA 改性后的聚苯胺,醌式振动吸收峰从 1 133 cm^{-1} 蓝移到 1 123 cm^{-1} ,这个变化表明了醌环发生了质子化反应,亚胺基(-N=)变成了氮正离子自由基,该正离子的正电荷部分离域到了胺基氮上与苯环上,以上几个峰充分说明了 3-氨基苯磺酸已与聚苯胺发生共聚^[15].

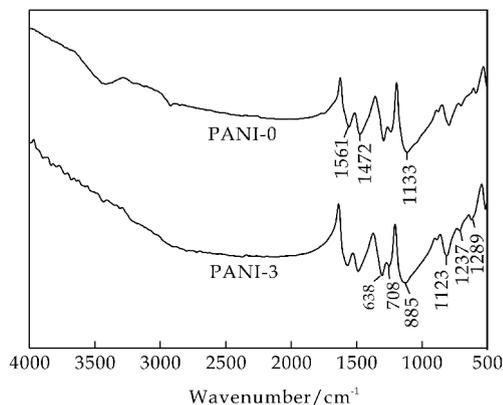


图 3 PANI-0 和 PANI-3 的红外光谱图

2.1.2 紫外光谱图

图 4 是样品的紫外光谱图. PANI-0 谱图的最大吸收峰出现在 335 nm 和 645 nm,335 nm 吸收峰是 PANI 链中苯环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁,645 nm 吸收峰是聚苯胺链间或链内电荷传递引起的苯式激发态向醌式激发态跃迁产生的吸收峰,即苯环向醌环的 $n-\pi^*$ 跃迁^[16];PANI-3 谱图中,327 nm 吸收峰是由于改性 PANI 链中苯环的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁所引起的,633 nm 吸收峰是由于引入磺酸基团所形成的极化子峰^[17]. 由于磺酸基团为吸电子基团和磺酸基团的空间位阻效应,降低了链结构的共轭度,使环之间的共平面性降低,因此使该聚合物的吸收峰整体出现了蓝移现象^[18]. 链段之间的共轭效应降低,有利于聚苯胺在水中的分散稳定性.

2.1.3 X 射线衍射谱图分析

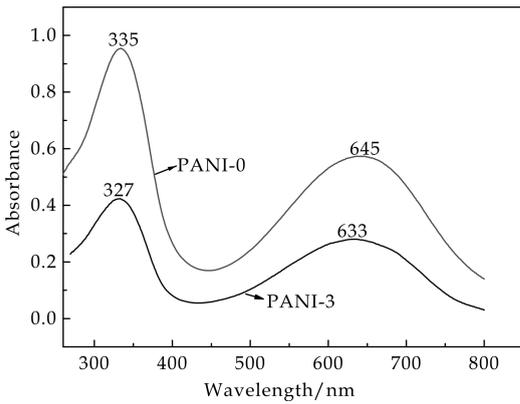


图 4 PANI-0 和 PANI-3 的紫外光谱图

图 5 为 PANI-0 和 PANI-3 的 XRD 图. 两个样品在 2θ 为 $15^\circ \sim 30^\circ$ 都存在宽的吸收谱带, 表明得到的产物颗粒大部分为无定形态^[19]. 在 2θ 为 20° 和 25° 左右的衍射峰是聚苯胺的两个典型吸收峰, 2θ 为 20° 左右的衍射峰是由平行于聚合物链的周期性散射引起的, 而 2θ 为 25° 左右的衍射峰与垂直于聚合物链的周期性散射有关^[20]; PANI-3 谱图在 2θ 为 25° 左右的衍射峰减弱且变宽, 没有出现明显的尖锐晶体衍射峰, 说明 PANI 链上磺酸基团的存在使得链段之间的空间位阻增加, 聚苯胺的结晶度降低, 共轭程度减弱.

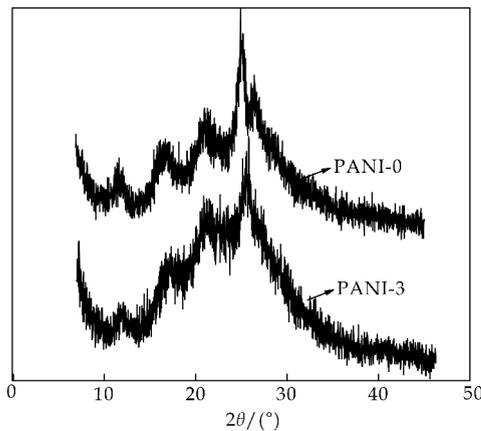


图 5 PANI-0 和 PANI-3 的 XRD 谱图

2.1.4 3-ABSA 改性聚苯胺的形貌分析

图 6 为 PANI-0、PANI-3 和 PANI-4 的 SEM 图. 从图 6(a)可以看出, 纯的聚苯胺有明显的结块和团聚, 而从图 6(b)可看出, 经 3-ABSA 改性后的聚苯胺, PANI-3 呈明显的棒状结构, 且分散比较均匀, 但随着 3-ABSA 含量的增加又出现团聚现象, 如图 6(c)所示, 原因是磺酸分子是大分子, 在聚合过程中增加了分子间的空间位阻, 阻止了苯胺分子的进一步聚合, 从而避免了分子之间的粘结, 随着 3-ABSA 含量的增加, 聚合物分子之间相互交织在一起, 形成大的网状结构, 3-ABSA 与苯胺间的共聚反应愈困难, 从而导致粘结现象发生.

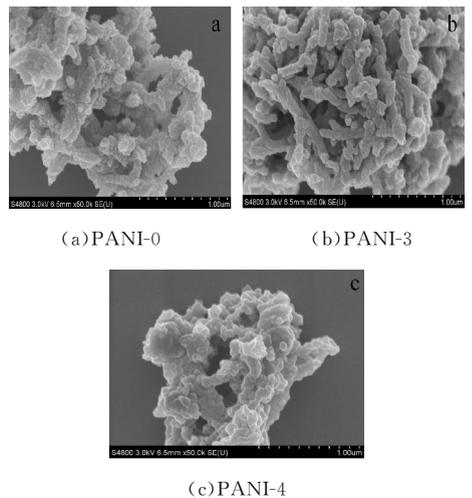


图 6 PANI-0、PANI-3 和 PANI-4 的 SEM 图

2.2 聚苯胺水分散液的稳定性分析

图 7~9 分别是添加不同含量的 3-ABSA 改性聚苯胺静置 24 h、72 h、120 h 后的照片. 由图 7 可知, PANI-0 在静置 24 h 后完全沉淀, PANI-1, 2, 4, 5 只出现了少量的沉淀, PANI-3 未出现沉淀; 由图 8 可知, 静置 72 h 后, PANI-1, 2, 4, 5 较静置 24 h 相比, 有更明显的沉淀, 但 PANI-3 分散液无明显变化. 图 9 是静置 120 h 的照片, 除了 PANI-3 出现了轻微的分层现象, 其余几个都基本上完全沉淀, 但是 PANI-0 与 PANI-1, 2, 4, 5 相比, PANI-0 已经完全沉淀, 其他均有少量的聚苯胺溶解在水中, 综上所述, 经 3-ABSA 改性的聚苯胺可以改善在水中的分散性, 当添加 3-ABSA 的含量为 10% 时, 分散性最好, 随着静置时间的增加, 都不同程度出现了沉降现象, 但 PANI-3 的分散稳定性最好.

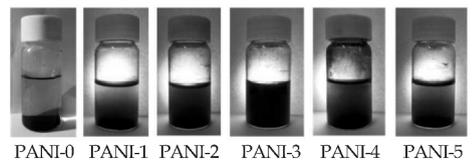


图 7 不同聚苯胺静置 24 h 后分散液的照片

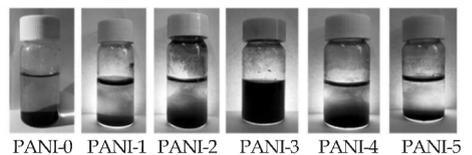


图 8 不同聚苯胺静置 72 h 后分散液的照片

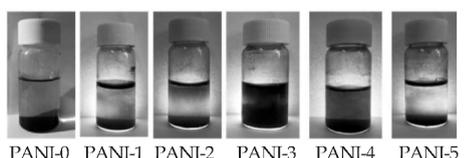


图 9 不同聚苯胺静置 120 h 后分散液的照片

2.3 聚苯胺水分散液的粒径及分布图

图 10 为添加不同含量 3-ABS A 聚苯胺水分散液的粒径及分布图。由图 10 可知,随着 3-ABS A 含量的增加,聚苯胺水分散液粒径呈现出先减小后增大的趋势,在 PANI-3 的水分散液中,分散液粒径达到最小,为 85.7 nm,原因在于当加入一定量的 3-ABS A,水分散液中的磺酸基增多,使聚苯胺的亲水性增强,所以颗粒较小且较稳定,当 3-ABS A 的含量过多时,聚苯胺水分散液出现沉降现象,导致水分散液的粒径有增大的趋势。

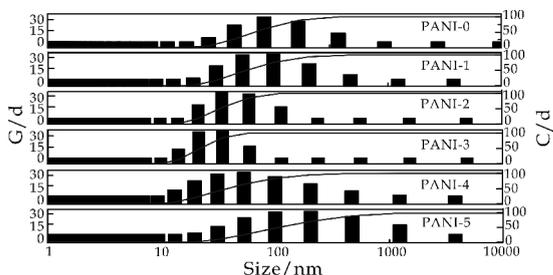


图 10 不同添加量 3-ABS A/PANI 水分散液的粒径及分布图

2.4 不同添加量 3-ABS A/PANI/AR 胶膜的吸水率曲线图

图 11 为添加不同量 3-ABS A/PANI/AR 胶膜的吸水率曲线图。由图 11 可以看出,3-ABS A 的添加,可以使胶膜的吸水率降低,当添加量为 10% 时,吸水率达到最低,为 7.85%,这表明 3-ABS A 的添加,可以使胶膜的耐水性得到提高,当 3-ABS A 的含量过多时,由于磺酸基团具有亲水性,胶膜中大量磺酸基团的存在使得胶膜的疏水性降低,吸水率增加。因此,添加适量的 3-ABS A,可以降低胶膜的吸水率,提高耐水性。

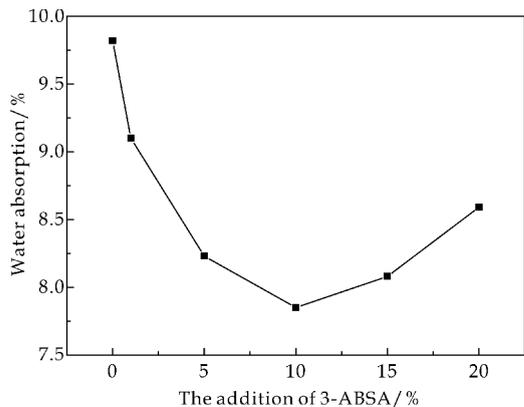
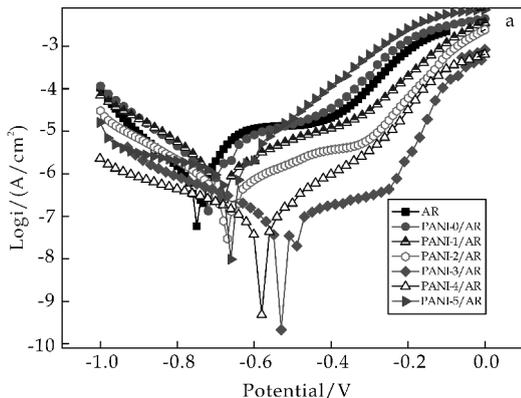


图 11 不同添加量 3-ABS A/PANI/AR 胶膜的吸水率图

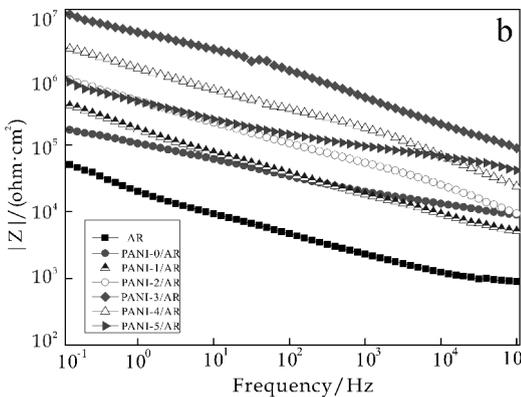
2.5 复合涂层的防腐特性

对涂层进行电化学性能测试,考察其对金属的

防腐性能。图 12 是添加不同含量 3-ABS A 聚苯胺/AR 的极化曲线(a)和电化学阻抗谱图(b)。由图 12(a)可知,3-ABS A 的加入可以提高防腐涂层的腐蚀电位,降低腐蚀电流,当加入 3-ABS A 的含量为 10% 时,其涂层的腐蚀电流和腐蚀电位最小,腐蚀电流密度为 10^{-10} A/cm²,腐蚀电位为 -0.52 V,由图 12(b)可知,涂层中添加 3-ABS A 的含量为 10% 时,防腐效果最好,与极化曲线的结果一致。



(a)不同添加量 3-ABS A/PANI/AR 的 Tafel 曲线

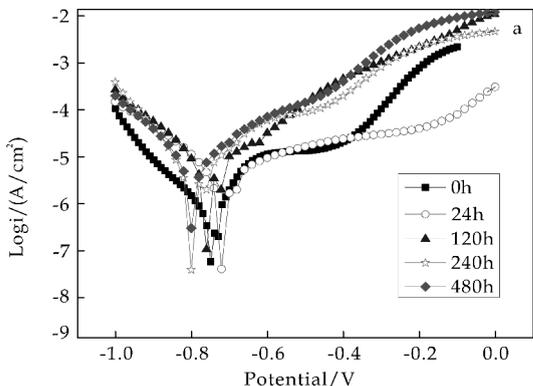


(b)不同添加量 3-ABS A/PANI/AR 的 EIS 谱图

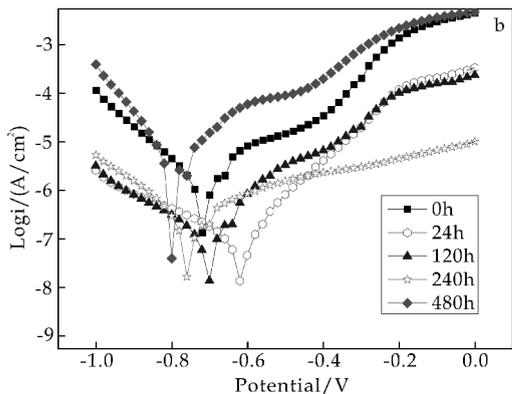
图 12 不同添加量 3-ABS A/PANI/AR 的 Tafel 曲线和 EIS 谱图

图 13 为 AR(a)、PANI-0/AR(b)和 PANI-3/AR(c)在 3.5% NaCl 溶液中不同腐蚀时间的塔菲尔曲线。由图 13 中(a)、(b)和(c)的对比可以看出,PANI-0/AR 导致涂层的腐蚀电位向正极移动,避免了阴极腐蚀,且 PANI-3/AR 的腐蚀电位总体上比 PANI-0/AR 的腐蚀电位向正极偏移得多;从图 13(a)可以看出,当 AR 的腐蚀时间为 24 h 时,腐蚀电压最大,随着腐蚀时间的增加,腐蚀电压又减小,可能是由于腐蚀介质沿着膜上的孔洞进入到基体表面所致;从图 13(b)中可以看出,PANI-0/AR 腐蚀电压最小的腐蚀时间是 24 h,但是与 AR 相比,腐蚀电压较 PANI-0/AR 向正极移动更多。在图 13(c)中,随着腐蚀时间的增加腐蚀电压先增加后减小,且在腐蚀时间为 120 h 时达到最佳值。这

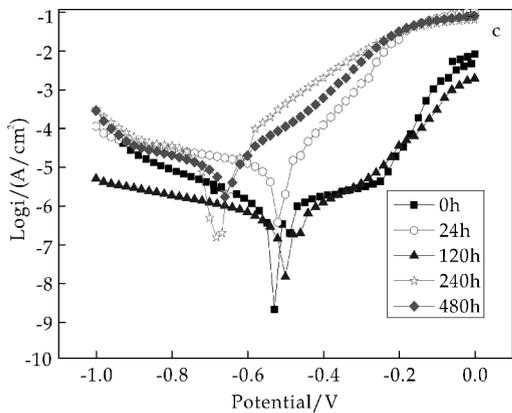
是由于改性聚苯胺的加入导致其上的活性基团在氧气和水的参与下,这些活性基团在马口铁板上发生反应形成一层致密的氧化膜^[21],进一步保护基体,达到防腐的效果,随着更多的氧气和水进入基体,氧化膜被分解,所以导致腐蚀电压又减小。



(a) AR 的极化曲线



(b) PANI-0/AR 的极化曲线

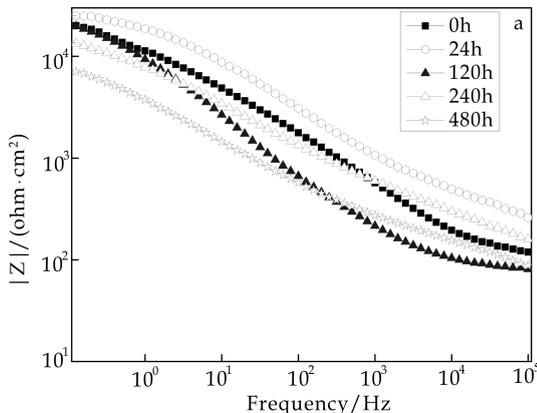


(c) PANI-3/AR 的极化曲线

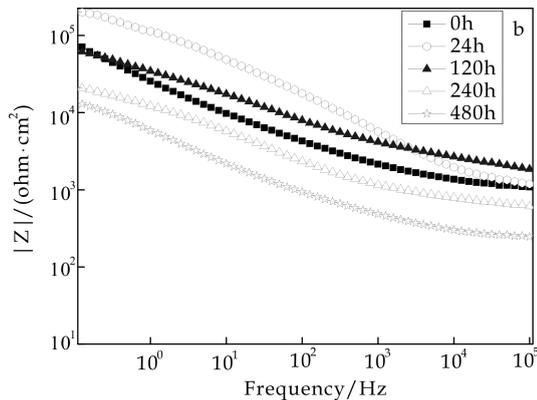
图 13 不同腐蚀时间的极化曲线 AR、PANI-0/AR 和 PANI-3/AR

图 14 是 AR(a)、PANI-0/AR(b) 和 PANI-3/AR(c) 在 3.5% NaCl 溶液中的电化学交流阻抗谱图的 Bode 图。从图 14 可以看出,AR 的 $|Z|$ 值先增大后减小,PANI-0/AR 的阻抗值随着腐蚀时间的延长, $|Z|$ 值先升高随后在 24 h 后有所降低,这可能是由于醇酸分子中有少许的活性分子与基体发生反应,生成的小分子填充一些膜上的小孔,致使

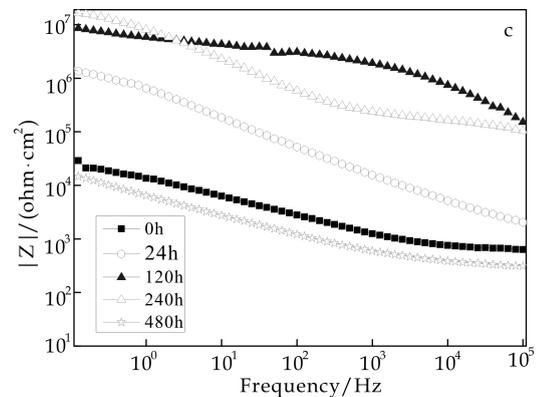
$|Z|$ 值升高. PANI-3/AR 的 $|Z|$ 值是先增大后减小, $|Z|$ 值增大时由于改性后的 PANI/AR 在基体表面形成一层致密的氧化膜,致使电解质中的离子、水和氧气无法进入基体,所以对基体起到良好的防腐效果,腐蚀时间可达到 240 h,随着腐蚀时间的增加, $|Z|$ 减小是由于过多的氧气、水进入到氧化膜内,使氧化膜破裂. 综上所述,改性聚苯胺的加入提高了涂料的防腐性能,使铁离子渗透到膜内部的能力降低^[22].



(a) AR 的电化学阻抗谱



(b) PANI-0/AR 的电化学阻抗谱



(c) PANI-3/AR 的电化学阻抗谱

图 14 不同腐蚀时间的电化学阻抗谱 AR、PANI-0/AR 和 PANI-3/AR

3 结论

(1)以 3-ABSA 为改性单体,采用氧化聚合法,制备了不同添加量 3-ABSA 共聚改性聚苯胺。

(2)通过聚苯胺水分散液的电子照片可以看出,3-ABSA 的加入提高了聚苯胺的水分散稳定性,当 3-ABSA 的添加量为 10%时,聚苯胺在水中的分散稳定性最好。

(3)经 3-ABSA 共聚改性的聚苯胺/醇酸树脂复合乳液,可以提高涂层的防腐性能,与纯聚苯胺相比,腐蚀电流密度从 $10^{-6.5}$ A/cm² 降低至 10^{-10} A/cm²,腐蚀电压从 -0.70 V 增加到 -0.52 V,改性后聚苯胺的 |Z| 值可达到 10^7 ohm · cm²。

参考文献

- [1] Jia Q M, Li J B, Wang L F, et al. Electrically conductive epoxy resin composites containing polyaniline with different morphologies[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2007, 448: 356-360.
- [2] 景遐斌,王利祥,王献红,等. 导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用[J]. *高分子学报*, 2005(5): 655-663.
- [3] Jang J, Bae J, Lee K. Synthesis and characterization of polyaniline nanorods as curing agent and nanofiller for epoxy matrix composite[J]. *Polymer*, 2005, 46(11): 3 677-3 684.
- [4] 张 罡,田薇薇,李 勇. 超声场作用下导电聚苯胺合成[J]. *中国粉体技术*, 2010, 16(3): 43-45.
- [5] 王金淑,杨伟超,李洪义,等. 聚苯胺防腐涂料的发展[J]. *北京工业大学学报*, 2008, 34(11): 1 196-1 201.
- [6] 谭丽华,刘凤芝. 对氨基苯磺酸掺杂聚苯胺的合成表征及性质研究[J]. *高师理科学刊*, 2009, 29(3): 54-56.
- [7] 王海花,王 雪,费贵强. 间氨基苯磺酸共聚改性聚苯胺的合成及性能研究[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(27): 65-69.
- [8] Alam J, Riaz U, Ahmad S. High performance corrosion resistant polyaniline/alkyd ecofriendly coatings[J]. *Current Applied Physics*, 2009, 9(1): 80-86.
- [9] 甘孟瑜,李志春,刘兴敏,等. 聚苯胺/醇酸树脂涂料防腐性能的研究[J]. *表面技术*, 2011, 40(3): 11-13.
- [10] Armelin E, Ocampo C, Liesa F, et al. Study of epoxy and alkyd coatings modified with emeraldine base form of polyaniline[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 58

(4): 316-322.

- [11] Bhanvase B A, Kutbuddin Y, Borse R N, et al. Ultrasound assisted synthesis of calcium zinc phosphate pigment and its application in nanocontainer for active anticorrosion coatings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 231(17): 345-354.
- [12] Bhanvase B A, Sonawane S H. New approach for simultaneous enhancement of anticorrosive and mechanical properties of coatings: Application of water repellent nano CaCO₃/PANI emulsion nanocomposite in alkyd resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 177-183.
- [13] Chen S A, Hwang G W. Water-soluble self-acid-doped conducting polyaniline: Structure and properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(40): 10 055-10 062.
- [14] Chen S A, Huang G W. Synthesis of water-soluble self-acid-doped polyaniline [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1994, 116(17): 7 939-7 940.
- [15] 殷广明,邓启刚,毕野,等. 模板合成 H₄PMo₁₁VO₄₀/聚苯胺纳米线阵列及其聚合机理探讨[J]. *高分子学报*, 2008(5): 430-434.
- [16] Xie H Q, Ma Y M, Guo J S. Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites[J]. *Synthetic Metals*, 2001, 123(1): 47-52.
- [17] 于黄中,刘少琼,黄河,等. 磺化聚苯胺性能的研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2002(2): 89-92.
- [18] Zhang L, Zhang C, Lian J. Electrochemical synthesis of polyaniline nano-networks on p-aminobenzene sulfonic acid functionalized glassy carbon electrode its use for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2008, 24(4): 690-692.
- [19] 张卡卡. 苯胺-磺酸基苯胺共聚物的制备及其对染料吸附性能的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [20] Pouget J P, Jozefowicz M E, Epstein A J, et al. X-ray structure of polyaniline[J]. *Macromolecules*, 1991, 24(3): 723-726.
- [21] Gizdavic Nikolaidis M R, Jevremovic M M, Milenkovic M, et al. High yield and facile microwave-assisted synthesis of conductive H₂SO₄ doped polyanilines[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 173: 255-261.
- [22] Wang X, Lu J, Li J, et al. Solvent-free polyaniline coating for corrosion prevention of metal[J]. *ACS Symposium*, 2003, 843: 254-267.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0086-04

高铝玻璃减薄优化工艺研究

李运涛, 牛俊丽, 许淑婧, 刘存海

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以化学蚀刻薄化技术为基础,对高铝玻璃进行减薄优化研究.主要讨论最佳减薄溶液下,不同温度,不同减薄溶液的 pH 值,不同时间对玻璃减薄速率的影响.对减薄后的玻璃基板表面通过 SME、EDX 检测品质分析.在光刻胶和边框的保护下,配制出最优减薄溶液,选择的工艺条件为 pH=2,温度 55 °C,减薄时间 45 min.结果表明:在最佳条件下,玻璃基板减薄速率明显提高,表面的粗糙度得到有效的降低,并减少了表面白色附着物的沉淀.这为平板玻璃、显示屏等行业的制造,提供了一条可行性方案.

关键词:高铝玻璃; 玻璃减薄; 减薄液; 品质分析

中图分类号:TQ 171.687

文献标志码:A

Study on the optimization of high alumina glass thinning

LI Yun-tao, NIU Jun-li, XU Shu-qiang, LIU Cun-hai

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

Abstract: On the basis of chemical etching technology, the optimization of the thinning of high alumina glass was studied. Under the protection of the photoresist and sealant, the following results were obtained under pH=2, temperature 55 °C and the etching time of 45 min. The as-obtained samples were characterized by Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), Energy Dispersive X-ray Detector (EDX). And a series of conditional experiments were done. Under the optimal conditions, the results showed that the reduction rate of the glass substrate was obviously increased, the surface roughness was effectively reduced, and the precipitation of the white precipitates was decreased. It provides a feasibility plan for flat glass, display panels and other industries manufacturing.

Key words: high alumina glass; glass thinning; thinning fluid; quality analysis

0 引言

高铝玻璃本身强度高,耐磨性能好,广泛应用于显示器件中.随着科技的发展,显示行业的竞争愈来愈激烈^[1].竞争的焦点集中在:(1)高分辨率;(2)超薄及高亮度设计;(3)低功耗.而高铝玻璃作为平板显示玻璃的减薄^[2-9]技术仍尚未得到很好地

解决.

目前,玻璃减薄技术主要有物理方法(如:研磨抛光)和化学方法,而在实际生产中化学方法应用更为广泛,尤其是湿法减薄玻璃技术^[10-12].在湿法减薄玻璃技术中,酸蚀刻技术是最为常用的方法,如 5%~30% HF、1%~5% H₂SO₄、3%~10% HCl 以及 5%~20% NH₄HF₂^[7],其主要原理为:

* 收稿日期:2016-12-28

基金项目:陕西省科技厅工业科技攻关计划项目(2016GY-142)

作者简介:李运涛(1965—),男,陕西西安人,教授,硕士,研究方向:轻化工助剂制备、无机材料表面改性

含氢氟酸的混合酸与玻璃中的 SiO_2 以及其他金属氧化物反应^[13,14],使玻璃表面脱掉一层皮,进而达到玻璃减薄及其表面得到强化的目的^[15-17]。

因此,为了达到提高玻璃减薄速率,减薄后玻璃面板的表面粗糙度有所降低,且减薄后玻璃整体均匀性基本一致的目的,本文提出一种操作比较简便的可行性方案,且减薄溶液为低污染,环保型,配制成本较低的溶液。利用乙二胺四乙酸二钠、氟化铵、四硼酸钠与水按一定比例混合,配制减薄溶液,其主要利用原理:

(1)乙二胺四乙酸二钠易溶于水,且显酸性,为溶液提供 H^+ ,同时产生的乙二胺四乙酸根离子能够与蚀刻时产生的金属离子形成螯合物,更加容易被水溶解^[6];

(2)氟化铵易溶于水,在水中易水解得到 NH_4^+ 和 F^- , F^- 与 H^+ 结合得到 HF 酸;

(3)四硼酸钠易溶于水,为溶液提高 B^{3+} , B^{3+} 位于 $[\text{BO}_4]$ 四面体中,将原来的断键重新连接起来,加强网络结构,使水溶出度下降,从而提高玻璃表面的平整性、化学稳定性^[4]。进而代替氢氟酸溶液与高铝玻璃减薄反应过程。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

(1)实验仪器:S-4800 型环境扫描电子显微镜,日本日立公司;TD 分析天平,姚市金诺天平仪器有限公司;X 射线能谱仪,美国 FORMATJEOL 公司;紫外-分光光度计,上海谱元仪器有限公司;101-1 干燥箱,上海市仪器有限公司;85-2 数控恒温磁力搅拌器,上海浦东物理光学仪器厂;0-25 螺旋测微仪,河北京城实验仪器科技有限公司。

(2)实验试剂:氟化铵(AR),天津华达化有限公司;乙二胺四乙酸二钠(AR),天津市河东区红岩试剂有限公司;四硼酸钠(AR),天津市科密欧化学试剂有限公司;98%浓硫酸(AR),国药集团化学试剂有限公司;去离子水等。

1.2 实验材料

实验所用高铝玻璃由深圳金鸿桦焯电子有限公司提供,厚度为 0.5 mm,其玻璃基片组成为: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , $\text{CaO}+\text{BaO}$ 等。将此平板玻璃裁成 300 mm × 300 mm 的实验片。

1.3 实验预处理

1.3.1 玻璃基板表面预处理

对玻璃基板,先用丙酮、乙醇各清洗 5 min,去除玻璃表面的油污,再用去离子水冲洗并浸泡 10 min,之后放入 100 °C 的烘箱烘 30 min,以增强玻

璃基板表面的活性。

1.3.2 玻璃面板涂保护层

为防止减薄液渗进玻璃内部,在玻璃侧面涂布边框胶,当烘箱加热至 100 °C 时,放入烘箱中,烘 30 min,使边框胶固化。之后,防止玻璃面板一面被减薄,为提高减薄后玻璃面板厚度测量对比具有准确度,在玻璃面板上涂布光刻胶。再将烘箱温度降至 70 °C,将涂抹后玻璃放入烘箱中,烘 10 min。

1.4 玻璃减薄实验

1.4.1 配制减薄液

将氟化铵、乙二胺四乙酸二钠、四硼酸钠、水按一定比例混合后,配制成减薄溶液,然后放在恒温磁力搅拌器上采用水浴锅加热,待溶液反应一定时间后,用一定浓度的硫酸调试减薄溶液中 HF 酸的 pH,并用塑料薄膜密封,以备。

1.4.2 减薄后处理

减薄后,先用丙酮、乙醇依次清洗 2 min,再用去离子水冲洗 3 min,之后放入烘箱烘干,用螺旋测微仪测量玻璃基板的厚度,对比玻璃减薄前后玻璃基板厚度的变化,并观察分析玻璃基体表面的处理效果。

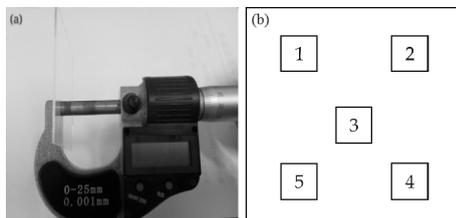
1.4.3 减薄速率

研究最佳优化减薄液配比,及不同减薄时间,不同 pH 值,不同减薄温度下,高铝玻璃基板的减薄速率。减薄速率为单位减薄时间内减薄高铝玻璃基板的厚度,单位为 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

1.5 分析方法

1.5.1 测量玻璃基板的初始厚度方法

玻璃基板初始厚度测量方法如图 1 所示。从图 1 可知,采用螺旋测微仪方法测试,待测玻璃基板厚度测试,如图 1(a)所示;采用玻璃基板的点分布方法,测出玻璃基板的厚度分布,如图 1(b)所示。



(a)待测玻璃基板厚度测试 (b)待测玻璃基板的点分布图

图 1 玻璃基板初始厚度的测量方法

1.5.2 玻璃基板表面形貌分析

采用紫外-分光光度计,S-4800 型环境扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪分别测试,并分析玻璃表面的平整性、均匀性、划痕及成份的分析。

2 结果与讨论

2.1 最佳条件的选择

2.1.1 玻璃减薄液优化配比

采用正交试验和单因素实验确定玻璃减薄液的最佳配比为氟化铵：乙二胺四乙酸二钠：四硼酸钠：水=6.9：0.3：0.3：92.4.

2.1.2 减薄液 pH 值对玻璃减薄速率 v 的影响

不同 pH 值的玻璃减薄液对玻璃减薄速率 v 的影响结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出, pH=2 时, 玻璃减薄速率 v 基本保持不变, 随着 pH 的升高减薄速率 v 不断减小, 且下降速率很快. 在结合环保和安全的条件下, 则选择最优 pH=2.

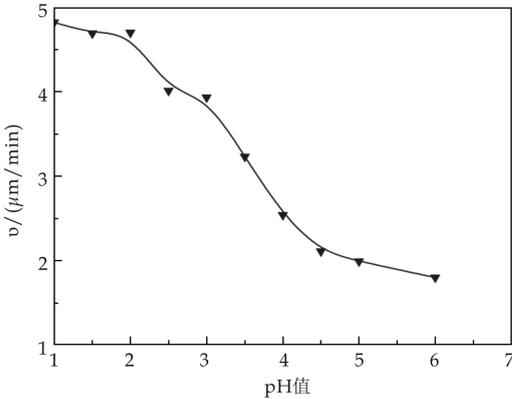


图 2 pH 值对减薄速率的影响

2.1.3 减薄温度 T 对减薄速率 v 的影响

确定最优 pH=2 的条件下, 在一定的时间内, 观察减薄温度对玻璃减薄速率 v 的影响结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 在 $T=55\text{ }^\circ\text{C}$ 之前, 随 T 的升高减薄速率呈现逐渐上升趋势, 在 $55\text{ }^\circ\text{C} < T < 60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, v 变化不大, 在 $T > 60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 减薄速率 v 不断下降, 说明温度过高会导致副反应产生, 不利于玻璃减薄的进行, 故选择最佳温度 $T=55\text{ }^\circ\text{C}$.

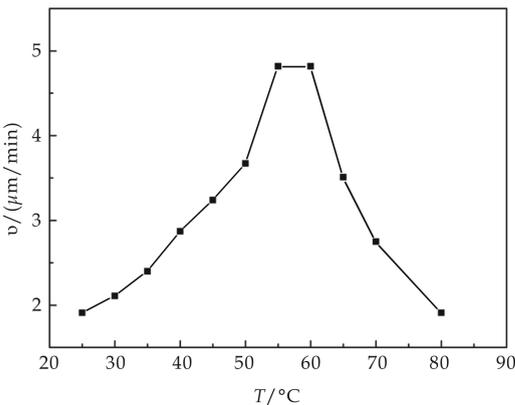


图 3 温度对减薄速率的影响

2.1.4 减薄时间 τ 对减薄速率 v 的影响

取 20 mL 玻璃减薄溶液, 在 pH=2, 温度为 $55\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 对玻璃基板进行不同时间的减薄, 以减薄速率 v 对时间 τ 作图, 如图 4 所示.

从图 4 可以看出, 随着时间 τ 的增加, 玻璃减薄厚度逐渐增大, 但减薄速率 v 呈现下降趋势, 而

在 $\tau=45\text{ min}$ 时减薄速率下降的最为明显, 减薄厚度的深度达到最大, 随着之后的时间推移减薄厚度变化不太明显, 这说明 $\tau=45\text{ min}$ 是玻璃减薄主反应达到的平衡时间, 故 $\tau=45\text{ min}$ 为最佳反应时间.

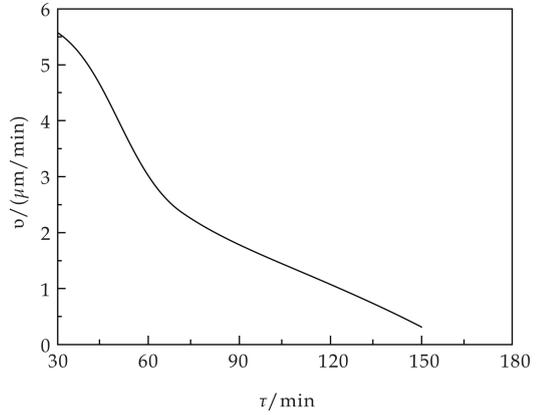
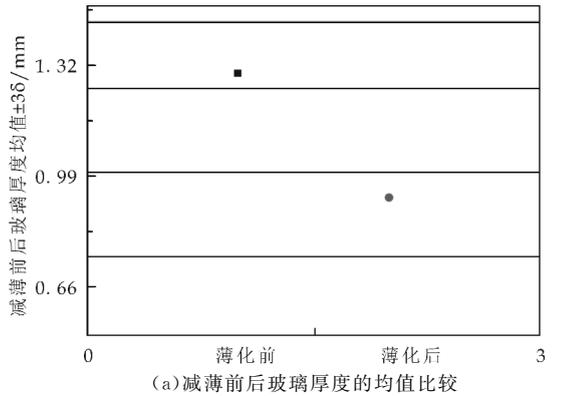


图 4 时间对减薄速率的影响

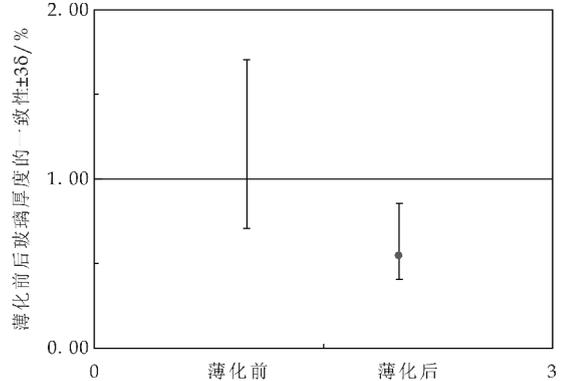
2.2 减薄后玻璃基板表面的分析

2.2.1 减薄后玻璃基板表面的均一性分析

根据减薄前后玻璃基板厚度的平均值比较(如图 5(a)所示), 和减薄前后玻璃基板厚度的一致性比较(如图 5(b)所示), 可以看出: 减薄后玻璃面板表面平整略好, 且玻璃面板表面无减薄引起的凸凹、划痕等现象.



(a) 减薄前后玻璃厚度的均值比较



(b) 减薄前后玻璃厚度一致性的比较

图 5 玻璃面板减薄前后厚度、平整性的比较

2.2.2 减薄前后玻璃的透光率分析

确定最优减薄液与最佳工艺条件下,分析减薄前后玻璃透光率变化,结果如图 6 所示.从图 6 可以看出,在波长 λ 为 550 nm 处已高出原样品玻璃的透光率;在波长 λ 为 570 nm 之后,减薄后的玻璃透光率为 96.4%,比原样品基板的透光率提高 4.5%.

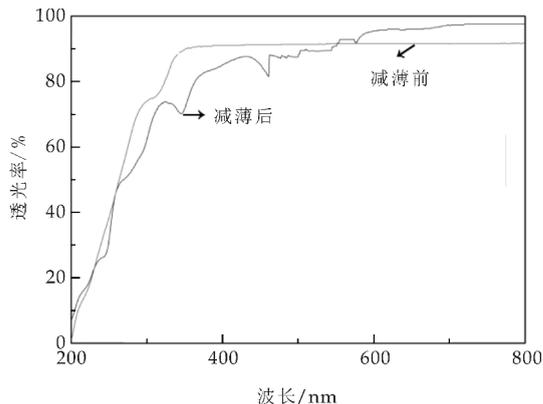
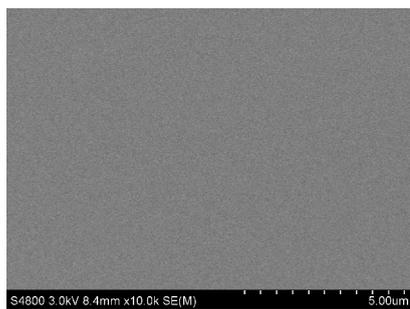


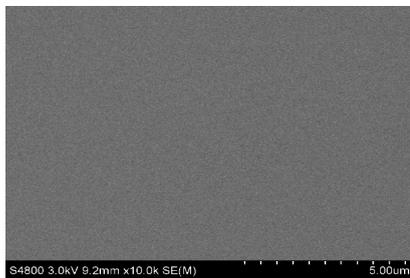
图 6 减薄前后玻璃透光率的分析图

2.2.3 SEM 分析

对比减薄后的样品基片(如图 7(a)所示)和未减薄的样品基片(如图 7(b)所示),可以看到,样品基片整体表面平整,减薄均一性略好,减薄后的样品基片表面与原样品的平整度和光洁度基本一致.



(a)减薄后样品基片 SEM 图



(b)未减薄样品基片 SEM 图

图 7 减薄前、后样品基片的 SEM 图

2.2.4 EDX 分析

分别对减薄前后的玻璃基片进行 X 射线能谱分析,其结果如图 8、9 所示.在玻璃表面减薄后的样品基片 EDX 图谱(如图 8 所示)中,玻璃表面的

O/Si 近似为 1.5;同样,在未减薄的玻璃样品 EDX 图片(如图 9 所示)中,玻璃表面的 O/Si 约为 1.5.减薄后的玻璃基片的表面与原样品基片的表面基本吻合.

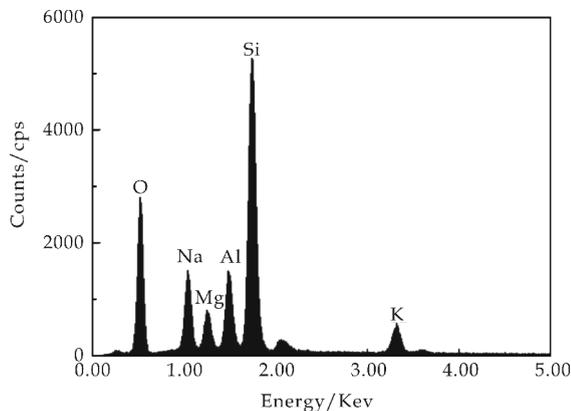


图 8 减薄后样品基片的 EDX 图

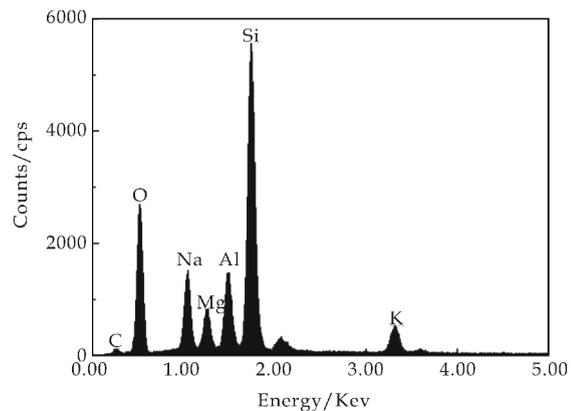


图 9 未减薄后样品基片的 EDX 图

3 结论

(1)采用正交试验和单因素试验确定玻璃减薄液的最佳配比为氟化铵:乙二胺四乙酸二钠:四硼酸钠:水为 6.9:0.3:0.3:92.4.

(2)玻璃减薄优化过程中,选择的最佳工艺为 pH 为 2,温度 T 为 55 $^{\circ}\text{C}$,时间 τ 为 45 min.

(3)研究表明通过化学减薄的方法,可以将单片高铝玻璃的样品基片厚度从 0.5 mm 的减薄到 0.2 mm.经玻璃基板减薄前后厚度的平均值比较和其面板的厚度一致性比较,表明此方案可以达到减薄所需的厚度.

(4)经紫外光谱透光率对玻璃基板表面形貌的表征,及 SEM、EDX 检测进行品质分析,更加说明玻璃基板表面的均一性,光洁度及多元素含量不变,均可达到预期的目标和要求,为玻璃的进一步加工生产提供一种可靠性技术方案.

(下转第 100 页)



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0090-05

松香基水煤浆分散剂的合成、应用及其吸附性能

 李俊国¹, 刘晓桓¹, 朱军峰¹, 任朝华², 张光华¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 长江大学 化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023)

摘要:以松香、马来酸酐和牛磺酸为原料合成了一种阴离子型松香基水煤浆分散剂马来海松酸牛磺酸酐(MTA),以商用分散剂萘磺酸盐甲醛缩合物(NSF)为对照分散剂,考察了MTA对于神府煤水煤浆的应用性能,结果表明,MTA的减黏和稳定能力均优于NSF.考察了MTA和NSF在煤表面的物化性质,结果表明,两种分散剂在煤表面的吸附行为均服从Langmuir模型,MTA表现出较高的吸附量以及较强的润湿和荷电能力.这说明合成分散剂较优的应用性能与其在煤表面直立的吸附模式有关.

关键词:水煤浆;分散剂;松香衍生物;吸附

中图分类号: TQ536.9

文献标志码: A

Synthesis, application and adsorption property of a dispersing agent based on rosin for coal water mixture

 LI Jun-guo¹, LIU Xiao-huan¹, ZHU Jun-feng¹,
 REN Zhao-hua², ZHANG Guang-hua¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

Abstract: A rosin derivant dispersant, maleopimaric acid taurine amide (MTA) was prepared with rosin, maleic anhydride and taurine as raw materials, and employed as the dispersing agent of the coal water mixture (CWM) fabricated from Shenfu coal. The CWM application property examination shows that the MTA has better capacity in diminishing CWM viscosity and making the slurry steady than the naphthalene sulfonate formaldehyde condensate dispersant (NSF, a commercial dispersant). The physicochemical performance detection of the two dispersants reveals that the adsorption behaviors of the both dispersants on coal surface obey the Langmuir mode. The adsorption quantity of the MTA at coal-water interface is higher than that of NSF, and the synthetic dispersant has stronger wetting and charging capability of coal surface than NSF. It suggests that the superior application performances of

* 收稿日期:2017-01-02

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2016JM2017);陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2013SZS10-K01);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(16JS012);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ14-18)

作者简介:李俊国(1973—),男,陕西乾县人,讲师,博士,研究方向:水煤浆添加剂的制备及作用机理

MTA could be related to its adsorption mode of standing upright on coal.

Key words: coal water mixture; dispersing agent; rosin derivant; adsorption

0 引言

目前,用于水煤浆的分散剂主要有萘系^[1]、木质素系^[2,3]、聚羧酸盐系^[4]、聚烯烃系、腐殖酸(HA)系^[5]和磺化丙酮-甲醛^[6-8]等,其中木质素系和 HA 系分散剂由于其合成原料属于天然产物而具有价格和环保等优势.近年来以天然产物淀粉、松香及皂素等^[9-11]为主要合成原料的分散剂也得到了快速发展.

松香是一种储量丰富的可再生自然资源,其主要成分树脂酸具有一个疏水性的三元氢化菲环结构,因此松香主要表现出憎水特性,可广泛应用于造纸、油墨、涂料等领域以增强产品抗水性能.此外,树脂酸分子中还含有一个不饱和的共轭双键和一个羧基,可以作为反应活化点引入亲水性基团以改善其亲水性而合成具有两亲结构特征的松香基水煤浆分散剂.

本论文以松香、马来酸酐和牛磺酸为原料,采用 Diels-Alder 和亲核取代反应合成了马来海松酸牛磺酸酰胺(MTA)水煤浆分散剂,并以 FTIR 和¹H NMR 表征了其结构.将 MTA 与一种商业分散剂萘磺酸盐甲醛缩合物(NSF)作为对照应用于神府煤制浆,考察了两种分散剂对水煤浆表观黏度和稳定性的影响,研究了分散剂与煤作用的物化性能指标(吸附量、Zeta 电位及接触角),并以此为基础分析了 MTA 分散剂在煤表面的吸附模式.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

松香,工业级,广西梧州松香集团有限公司;马来酸酐,分析纯,南京化学工业有限公司;对甲基苯甲酸(PTSA),分析纯,天津化学公司;冰醋酸和氢氧化钾,化学纯,西安化学有限公司;牛磺酸,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司;萘磺酸盐甲醛缩合物(NSF),工业级,陕西咸阳化工厂.

神府煤产自陕西神府,由陕西煤化能源有限公司提供,其煤质分析见表 1 所示.实验煤样按德士古气化工艺要求以多峰粒度级配制取.

表 1 神府煤煤质分析

工业分析/wt%			元素分析/wt%					
M _{ad}	A _d	V _{daf}	C _{daf}	H _{daf}	O _{daf}	N _{daf}	S _{t,d}	
7.68	4.59	33.01	82.55	4.69	11.59	0.91	0.26	

1.2 分散剂的合成

将松香粉末加入反应器中,在 N₂ 保护下加热至 180 ℃,搅拌融化 2 h.然后将温度降至 120 ℃,加入一定量的马来酸酐、PTSA 和冰醋酸,保温反应 5 h.冰浴降温至 5 ℃ 以下,过滤沉淀物并以冰醋酸洗涤,干燥得白色晶体为中间产物马来海松酸酐(MDA).

将一定量的 MDA、牛磺酸、氢氧化钾和去离子水加入反应器,在 N₂ 保护下加热至 160 ℃,保温反应 4 h.室温冷却,加入计算量的去离子水制得固含量约为 30% 的淡黄色液体即为最终产物 MTA,其化学结构如图 1 所示.

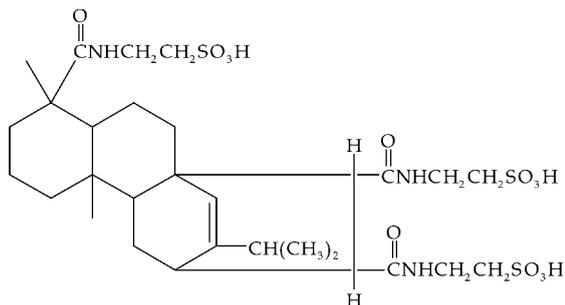


图 1 MTA 的结构图

1.3 结构表征和性能测试

1.3.1 聚合物结构表征

FTIR 分析:采用傅立叶变换红外光谱仪(VECTOR-22 型,BRUKER 公司,德国)测试,以 KBr 压片制样.

¹H NMR 分析:采用核磁共振仪(INOVA-400 型,Varian 公司,美国)测定,内标物为 TMS,溶剂为 D₂O.

1.3.2 水煤浆表观黏度测定

水煤浆表观黏度采用水煤浆黏度仪(NXS-4C 型)测试,表观黏度选用剪切速率为 100 s⁻¹ 时的数值.

1.3.3 静态稳定性测定

水煤浆静态稳定性采用析水率法和观察法^[12]进行评价.

1.3.4 吸附量测定

按文献^[3]采用紫外-可见分光光度计(752N 型,上海精科有限责任公司)以残余质量浓度法测定分散剂在煤粒表面的吸附量.MTA 与 NSF 测试的特征吸收波长分别为 240 nm 和 334 nm.

1.3.5 接触角测定

以接触角测定仪(Easydrop 型, Kruss 公司, 德国)测试分散剂溶液(质量浓度为 1.0%)在光滑煤表面形成的液滴的接触角, 并拍照。

1.3.6 Zeta 电位测定

采用 Zeta 电位测定仪(ZEN3690 型, Malvern 公司, 英国)进行测试^[5]。

2 结果与讨论

2.1 聚合物化学结构分析

图 2 为 MTA 和 MDA 的 FTIR 谱图. MDA 谱线中, $3\ 052\ \text{cm}^{-1}$ 处为不饱和 C—H 的伸缩振动吸收峰, $2\ 952\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 867\ \text{cm}^{-1}$ 对应甲基和亚甲基 C—H 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, $1\ 843\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 778\ \text{cm}^{-1}$ 为酸酐基团的特征双峰. MTA 谱线中, $3\ 511\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 205\ \text{cm}^{-1}$ 处分别出现了 O—H 和 N—H 的吸收峰, $2\ 958\ \text{cm}^{-1}$ 处 C—H 的吸收峰明显增强, 没有出现酸酐基团的特征双峰, $1\ 693\ \text{cm}^{-1}$ 为羰基的伸缩振动峰, $1\ 207\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 037\ \text{cm}^{-1}$ 处为磺酰基的特征吸收峰. 根据以上分析结果判断, 磺酸基已经通过酰胺化反应连接在松香分子的三元氢化菲环上。

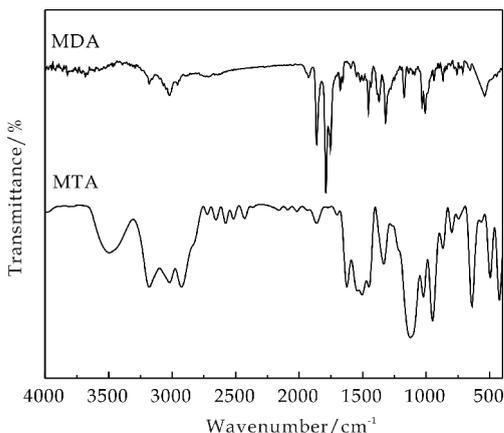


图 2 MTA 和 MDA 的 FTIR 谱图

图 3 为 MTA 和 MDA 的 ^1H NMR 谱图. MDA 谱线中 $11.66\ \text{ppm}$ 处的宽矮峰归属于羧基, $7.29\ \text{ppm}$ 为 CDCl_3 溶剂峰, $5.56\ \text{ppm}$ 为三元氢化菲环上的双键氢, $3.15\ \text{ppm}$ 处的三重峰为三元环与酸酐基团之间的两个氢. MTA 谱线中没有出现羧基峰, $4.73\ \text{ppm}$ 为 D_2O 溶剂峰, $5.20\ \text{ppm}$ 和 $3.12\ \text{ppm}$ 处的峰与上述 MDA 中的峰相对应, 而 MTA 在 $3.97\sim 3.64\ \text{ppm}$ 处出现了 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 多重峰. 根据以上分析结果判断, 合成产物应为目标分散剂。

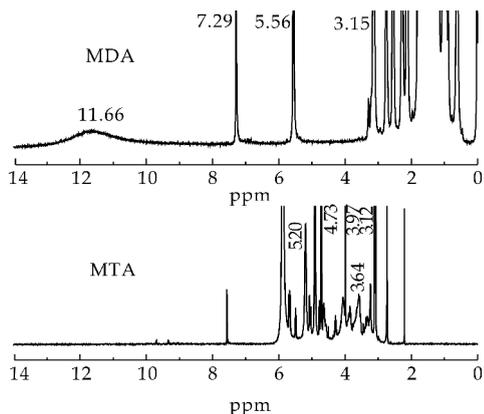


图 3 MTA 和 MDA 的 ^1H NMR 谱图

2.2 水煤浆的表观黏度和静态稳定性

在水煤浆的制备、运输及雾化过程中, 为了节能和效率, 要求浆体具有较低的黏度(小于 $1\ 200\ \text{mPa}\cdot\text{s}$). 为了评价分散剂的减黏性能, 分别制备了不同 MTA 与 NSF 加量的水煤浆(煤浓度 $64\ \text{wt}\%$) 并进行了表观黏度测定, 分散剂加量对浆体表观黏度的影响如图 4 所示。

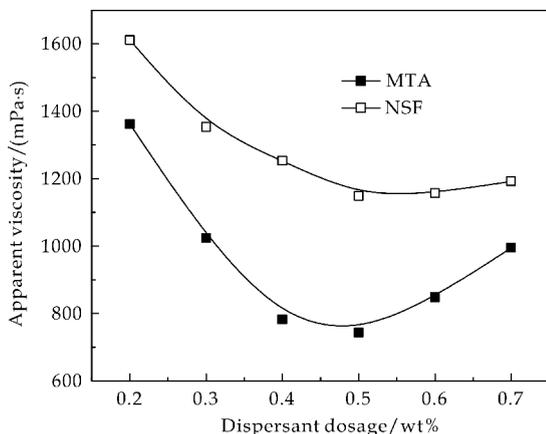


图 4 MTA 和 NSF 加量对水煤浆表观黏度的影响

由图 4 可见, 两种分散剂均存在一个 $0.5\ \text{wt}\%$ 的最优加量, 在最优加量下, 两种分散剂制备的煤浆的表观黏度均达到最小值. 在最优加量之后继续提高分散剂加量, 煤浆黏度均表现出略微上升的趋势. 这是由于远程静电斥力效应及近程空间位阻效应所导致的^[13]。

显然, MTA 具有较优的减黏性能, 在约 $0.25\ \text{wt}\%$ 的加量时, 可使浆体黏度下降至 $1\ 200\ \text{mPa}\cdot\text{s}$, 而 NSF 在 $0.46\ \text{wt}\%$ 的加量下, 煤浆黏度才可达到这个数值。

水煤浆(煤浓度 $64\ \text{wt}\%$) 的静态稳定性如表 2 所示. 由表 2 可知, MTA 浆较 NSF 浆具有更佳稳定性, 这可能是由于 MTA 分子在煤粒表面直立

的吸附模式而导致的较强的空间位阻效应所致^[10].

表2 分散剂对水煤浆稳定性的影响

分散剂	分散剂加量/wt%	168 h 析水率/%	稳定等级
MTA	0.5	6.58	二
NSF	0.5	8.73	三

2.3 分散剂在煤表面的吸附性能

分散剂分子吸附于煤粒表面并在煤/水界面形成定向排列,这就改变了煤粒的表面性质,减弱了煤粒之间较强的疏水作用力,从而有效阻止了煤粒的团聚和沉淀.

MTA 和 NSF 在煤粒表面的吸附等温线如图5所示.由图5可见,在低分散剂质量浓度下,两种分散剂在煤粒表面的吸附量随着分散剂浓度的增大而迅速升高,而在高分散剂质量浓度下,两种分散剂的吸附量增加逐渐趋缓且最终形成一个平台,这种变化趋势说明吸附曲线同样表现出 Langmuir 单层吸附特征.

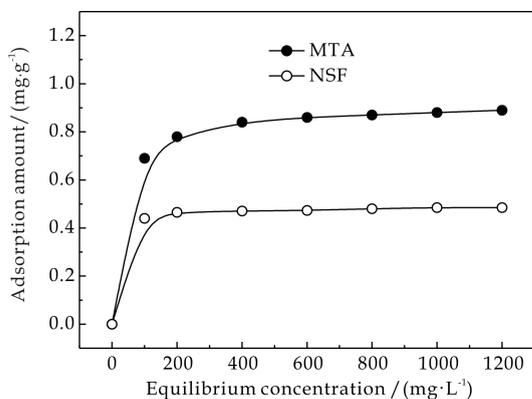


图5 MTA 和 NSF 在煤上的吸附等温线

采用 Langmuir 等温吸附方程对图5中的吸附等温线进行拟合,拟合结果如表3所示. Langmuir 方程如下:

$$\Gamma/\Gamma_{\infty} = Kc/(1 + Kc) \quad (1)$$

式(1)中: Γ 为吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), Γ_{∞} 为饱和吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c 为平衡质量浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K 为 Langmuir 平衡常数.

表3 Langmuir 等温吸附方程拟合参数

分散剂	K	$\Gamma_{\infty}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
MTA	3.12×10^{-2}	0.91	0.997 8
NSF	9.49×10^{-2}	0.49	0.997 5

由表3可知,MTA 具有较大的饱和吸附量而 NSF 具有较强的吸附能力^[8].

NSF 分子中的疏水基团与亲水基团呈线性间隔分布^[14],其疏水的萘环与煤粒表面的疏水区域具有较强的 π 电子极化作用力,萘环以平躺的方式^[6]与煤表面结合而形成分散剂分子吸附膜.较强

的 π 电子极化作用力导致了较强的吸附能力,而平躺的吸附方式导致了较薄的吸附膜和较小的吸附量.

MTA 分子中的疏水基团与亲水基团呈线性分立分布,其疏水的三元氢化菲环与煤粒表面的疏水区域具有相对较弱的疏水作用力,因而三元氢化菲环以直立的方式与煤表面结合而形成分散剂分子吸附膜.较弱的疏水作用力导致了较小的吸附能力,而直立的吸附方式导致了较厚的吸附膜和较大的吸附量.

2.4 分散剂水溶液在煤表面的接触角

液体在煤表面所形成的接触角体现了煤表面的平均可润湿性能.水与两种分散剂水溶液在煤表面的接触角如图6所示.由图6可知,水在煤表面的接触角为 101.5° ,MTA 和 NSF 均可有效降低煤/水界面的接触角,且 MTA 水溶液对煤表面具有相对更优的润湿性能.

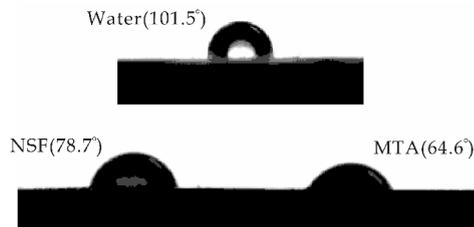


图6 水与分散剂水溶液在煤表面的接触角

MTA 分子中的三元氢化菲环以直立的方式吸附于煤粒表面,而其亲水基伸入水中进行定向排列,所形成的较厚的吸附膜和较大的吸附量意味着吸附层表面具有较高的亲水基团密度,从而使得煤粒表面的性质由主要疏水转变为主要亲水,因而复合煤粒表现出较好的可润湿性能.

2.5 复合煤粒表面的 Zeta 电位

根据 DLVO 理论,复合煤粒表面的 Zeta 电位绝对值越高,煤粒间的静电斥力越大,水煤浆的分散性和稳定性越好.MTA 和 NSF 复合煤粒表面的 Zeta 电位随分散剂加量变化的影响情况如图7所示.

由图7可知,在未加分散剂时,神府煤表面的 Zeta 电位为 -12.8 mV ,两种分散剂均可提升煤粒表面的 Zeta 电位绝对值,而 MTA 较 NSF 的提升效果更为显著.

MTA 在煤粒表面直立的吸附方式不仅导致了较厚的吸附膜和较大的吸附量,而且也使复合煤粒表面形成了较高的一 SO_3^- 密度,因而使得复合煤粒表面显示出较高的 Zeta 电位绝对值.

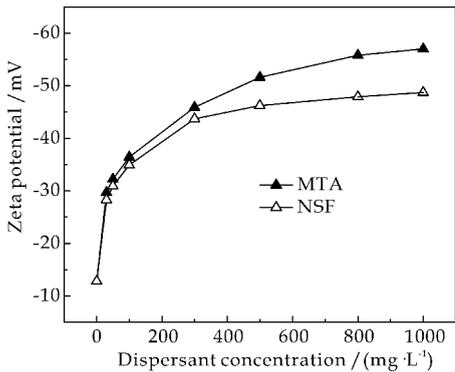


图 7 分散剂浓度对煤表面 Zeta 电位的影响

3 结论

(1) MTA 分散剂具有优良的减黏和稳定性能, MTA 水煤浆的应用性能优于对照分散剂 NSF 制备的水煤浆。

(2) 两种分散剂在煤表面的吸附行为均服从 Langmuir 模型; 相对于 NSF, MTA 表现出较高的吸附量以及较强的润湿和荷电性能。

(3) MTA 分子中三元氢化菲环以直立的吸附方式与煤粒表面结合, 所形成的较强的空间位阻效应、润湿效应和静电斥力效应是其具有较优应用性能的主要原因。

参考文献

[1] Zhang G H, Li J G, Zhu J F, et al. Syntheses and evaluations of three sulfonated polycondensate dispersants for coal-water slurries[J]. Powder Technology, 2014, 254: 572-578.

[2] 张娜娜, 杨东杰, 楼宏铭, 等. 木质素系高效分散剂对水煤浆制浆性能的影响[J]. 煤炭转化, 2008, 31(1): 42-47.

[3] 周明松, 邱学青, 杨东杰. 木质素系和萘系分散剂在煤水界面的吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(5): 987-992.

[4] Zhu J F, Zhang G H, Miao Z, et al. Synthesis and performance of a comblike amphoteric polycarboxylate dispersant

for coal-water slurry[J]. Colloids and Surface A: Physicochem Eng Aspects, 2012, 412(20): 101-107.

[5] 李俊国, 张光华, 朱军峰, 等. 腐殖酸基水煤浆分散剂的制备及性能研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(1): 95-100.

[6] Zhou M S, Qiu X Q, Yang D J, et al. Physicochemical behavior of sulphonated acetone-formaldehyde resin and naphthalene sulfonate-formaldehyde condensate in coal-water interface [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2009, 30(3): 353-360.

[7] Qiu X Q, Zhou M S, Yang D J, et al. Evaluation of sulphonated acetone-formaldehyde (SAF) used in coal water slurries prepared from different coals[J]. Fuel, 2007, 86(10): 1 439-1 445.

[8] 周明松, 邱学青, 王卫星, 等. 水煤浆添加剂磺化丙酮-甲醛缩聚物的合成与性能[J]. 精细化工, 2005, 22(3): 185-188.

[9] Das D, Dash U, Nayak A, et al. Surface engineering of low rank Indian coals by starch-based additives for the formulation of concentrated coal-water slurry[J]. Energy Fuels, 2010, 24(2): 1 260-1 268.

[10] Li J G, Zhang G H, Shang T, et al. Synthesis, characterization and application of a dispersant based on rosin for coal-water slurry[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2014, 24(5): 695-699.

[11] Das D, Panigrahi S, Senapati P K, et al. Effect of organized assemblies. Part 5: Study on the rheology and stabilization of a concentrated coal-water slurry using saponin of the acacia concinna plant[J]. Energy Fuels, 2009, 23(6): 3 217-3 226.

[12] 张光华, 葛磊, 李俊国, 等. 两性离子型腐殖酸接枝共聚物水煤浆分散剂的合成及性能[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2014, 32(6): 72-77.

[13] Xu R F, Zhuang W, He Q H, et al. Effects of chemical structure on the properties of carboxylate-type copolymer dispersant for coal-water slurry[J]. Aiche Journal, 2009, 55(9): 2 461-2 467.

[14] 朱书全, 邹立壮, 黄波, 等. 水煤浆添加剂与煤之间的相互作用规律研究 I. 复合煤粒间的相互作用对水煤浆流变性的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6): 519-524.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0095-06

磷化铟微球的制备、表征及其性能

刘淑玲, 韩晓莉, 仝建波, 朱红姣

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

摘要:以四水合氯化铟和白磷为主要原料,水和二乙烯三胺(DETA)为混合溶剂,通过溶剂热法制备出磷化铟(InP)纳米微球,并用 X 射线粉末衍射仪和 X 射线光电子能谱仪对产物的物相和表面元素组成进行了表征,同时用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对产物的形貌和尺寸进行了表征.结果表明,所得到的产物为尺寸均一的直径为 500 nm 左右的立方相 InP 实心微球.为了得到最佳的制备条件,我们还进行了一系列温度和时间的条件实验,最终确定最佳条件为 180 °C,16 h.最后通过紫外-可见分光光度计和荧光分光光度计对产物的光学性能进行了研究.

关键词:磷化铟; 溶剂热; 荧光性能

中图分类号:O614

文献标志码:A

Synthesis, characterization and optical properties of InP microspheres

LIU Shu-ling, HAN Xiao-li, TONG Jian-bo, ZHU Hong-jiao

(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:In this article, InP microspheres were prepared at 180 °C for 16 hours through a solvothermal method, $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was used as the main raw material, deionized water and DETA as the solvent. The as-obtained samples were characterized by X ray powder diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM). And a series of conditional experiments were done. Finally, the photoluminescence (PL) spectrum and photo-catalytic performance of InP microspheres were analyzed.

Key words:InP; solvothermal; photoluminescence

0 引言

作为一种重要的 III-V 族半导体材料,磷化铟

(InP), 常温下的禁带宽度为 1.35 eV^[1], 由于其具有较高的热导率、高载流子迁移率、较高的激子波尔半径(15 nm)以及对大于其禁带宽度的光子

* 收稿日期:2016-11-18

基金项目:国家自然科学基金项目(21301113); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2015JM2059)

作者简介:刘淑玲(1974—),女,山西大同人,副教授,博士,研究方向:功能纳米材料的合成

吸收系数很大等诸多优异的性能,被广泛应用到电子和光电设备中,例如光纤通讯、太阳能电池、生物传感器等^[2-5]。

水热/溶剂热法,作为一种重要的制备纳米材料的方法,由于其具有操作简单、安全、消耗低廉,且原材料大多为低毒性的无机物,避免了有机物的挥发等优点^[6-8],被众多研究者广泛应用。例如:1996年,谢毅课题组首次采用磷化钠与氯化铟在甲苯溶液中反应,同时选择用醚类作为配位剂,成功地制备出纳米级 InP^[9]。2002年,钱逸泰课题组通过四水合氯化铟与黄磷在氨水中反应,硬脂酸钾作为表面活性剂,制得直径为 180 nm 左右的纳米球^[10]。2009年,钱逸泰课题组再次通过在水-乙醇胺体系中,硼氢化钠作为还原剂,制得 InP 空心球^[11]。2012年,刘海瑞课题组通过碘单质还原,以丙酮、正丁醇为溶剂,CTAB 为表面活性剂,制备出花状的 InP^[12]。本文采用水和二乙烯三胺作为混合溶剂来制备磷化铟微球,并通过研究不同的反应条件对产物形貌和微观结构的影响,确定该反应体系下的最佳工艺条件。

本课题以四水合氯化铟、白磷为原料,水和二乙烯三胺为混合溶剂,硼氢化钾为还原剂,采用简单的溶剂热方法制备了尺寸均一的 InP 实心球。利用 X 射线衍射(XRD)和 X 射线能谱(XPS),扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对产物进行表征,并对其荧光和光催化性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂和仪器

(1)主要试剂:氯化铟($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,成都阿尔法金属材料有限公司)、白磷(P_4 ,天津市河东区红岩试剂厂)、硼氢化钾(KBH_4 ,天津市福晨化学试剂厂)、二乙烯三胺(DETA,天津市福晨化学试剂厂)、苯(C_6H_6 ,天津市河东区红岩试剂厂)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,天津市河东区红岩试剂厂)。所用的原料均为分析纯且未经进一步的纯化处理,水为二次蒸馏水。

(2)主要仪器:日本 Rigaku 公司的 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪;英国的 AXIS SUPRA 型 X 光电子能谱仪;日本日立公司的 S-4800 型环境扫描电子显微镜;美国 Fei 公司的 G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜;日本日立公司的 F-

4600 型荧光分光光度计。

1.2 实验方案

准确称取 1 mmol 四水合氯化铟(0.293 2 g)溶于盛有 10 mL 去离子水的烧杯中,搅拌使其完全溶解。10 min 后加入 5 mL 二乙烯三胺继续搅拌,随后加入 4 mmol 硼氢化钾(0.225 2 g),部分铟离子被还原为铟单质,此时溶液由之前的乳白色变为黑色,搅拌 10 min 后,将其转移至 20 mL 聚四氟乙烯内衬中,加入一定量的白磷,将内衬放入不锈钢釜壳中封釜,在 $160\text{ }^\circ\text{C} \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 反应若干小时。待其自然冷却后,用苯、乙醇、去离子水交替洗, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h。

1.3 光催化性能测试

首先,于 500 mL 容量瓶中配置浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 的刚果红溶液,并将其作为目标降解物,来评定 InP 微球的光催化性能。量取 50 mL 上述刚果红溶液,加入光化学反应仪中,加入 0.05 g 催化剂粉末,暗处磁力搅拌,确保达到吸附平衡 30 min 后,开启光源(选择 500 W 汞灯作为光源),每隔 10 min 取出 4 mL 进行离心分离,最后用紫外可见分光光度计(DR-5000)测试其吸光度,扫描波长范围 $200 \sim 800\text{ nm}$;测试数据,根据数据作图。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

图 1 为 InP 的 X 射线衍射图。从图 1 可以看出,产物的所有衍射峰都可以指标化为立方相结构的 InP(PDF # 32-0452, $a = 4.299\text{ \AA}$, $c = 7.01\text{ \AA}$)。且在 2θ 为 26.28° , 43.60° , 51.61° 的衍射峰分别对应为 InP 的(111)、(220)、(311)晶面。所有衍射峰峰型尖锐,强度较高,并没有其它的杂质峰,说明 InP 单体结晶度较好,纯度较高。

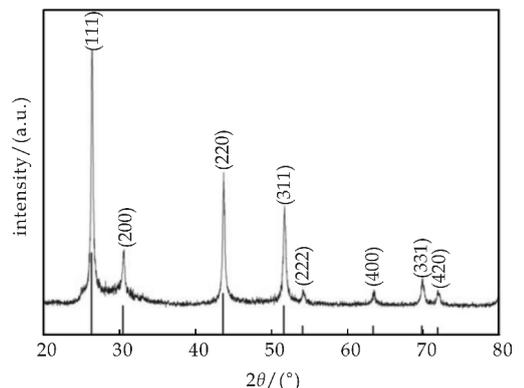
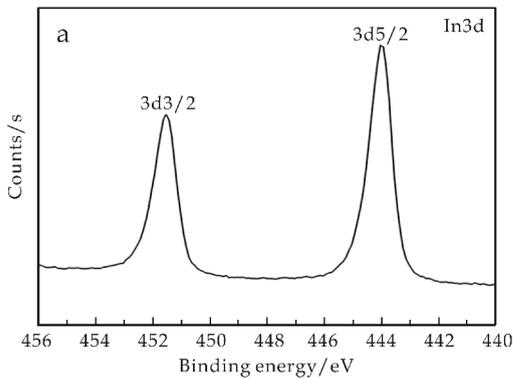
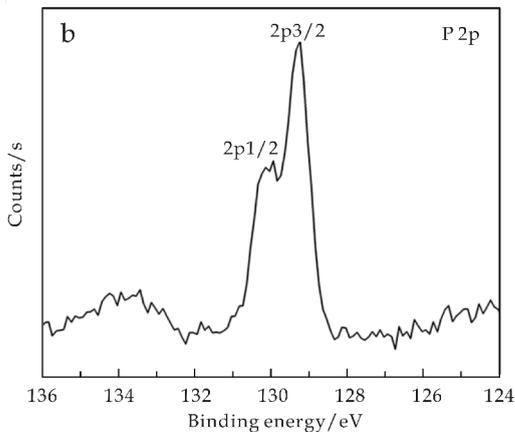


图 1 磷化铟(InP)的 XRD 图

采用 XPS 来表征产物的表面元素的价态,结果如图 2 所示。其中,图 2(a)和(b)分别为 In 3d 和 P 2p 图。从图 2(a)可以看出,InP 的 In 3d 5/2 和 In 3d 3/2 的结合能分别位于 444.0 eV 和 451.55 eV,这与 XPS 手册中 In^{3+} 的特征峰相一致^[13]。图 2(b)为 InP 的 P 2p 的谱图,P 2p 的结合能位于 129.2 eV(2p 3/2),并在 129.9 eV(2p 1/2)处出现一个肩峰,与磷化铟的峰相对应^[10]。此外,134.0 eV 左右出现一个相对较宽的峰,这可能是由于 InP 表面被氧化的 PO_4^{3-} 的峰^[14],InP 在空气中极易被氧化为 InPO_4 。



(a) In 3d 的单谱图



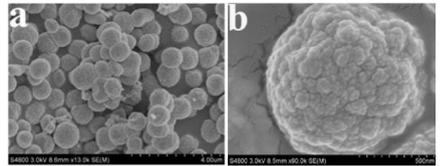
(b) P 2p 的单谱图

图 2 磷化铟(InP)的 XPS 图

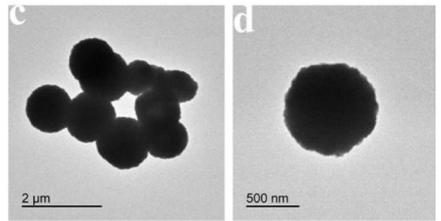
2.2 形貌分析

产物的形貌和尺寸采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜进行观察,如图 3 所示。图 3(a)是 InP 的低倍数下扫描电镜图片,从图 3(a)可以看出,所制备的纳米微球尺寸均一,其直径约为 500 nm。图 3(b)为高倍数下 InP 的扫描电镜图片,由图 3(b)可知,微球的表面不是很光滑,在表面上能够清楚的看到一些颗粒,表明球形结构是由大量的

小颗粒自组装而成。图 3(c)和(d)为 InP 微球的透射电镜图片。从图 3(c)和(d)可以看出,所制备的微球为实心球,直径为 500 nm,与扫描电镜观察到的结果一致。



(a) InP 微球的低倍数 SEM 图 (b) InP 微球高倍数 SEM 图



(c) InP 微球的低倍 TEM 图 (d) InP 微球的高倍 TEM 图

图 3 磷化铟纳米微球的 SEM 和 TEM 图

由于反应参数对产物的物相、形貌、性能等都有很大影响,为了得到性能优异的产物,我们做了一系列的单因素条件实验,其中包括磷源加入量、反应时间、反应温度。

2.3 反应参数对产物的物相和形貌影响

2.3.1 磷源加入量的影响

为了确定最佳磷源加入量,本文做了不同磷源加入量的单因素实验。图 4 为不同磷源加入量的物相图。

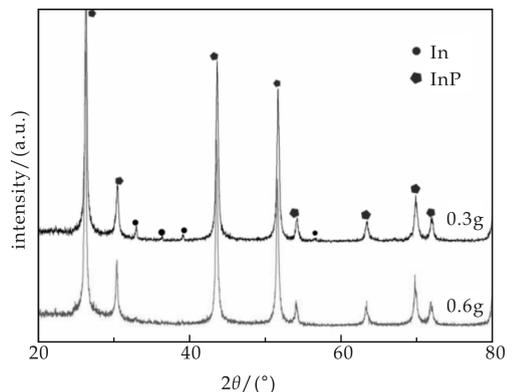
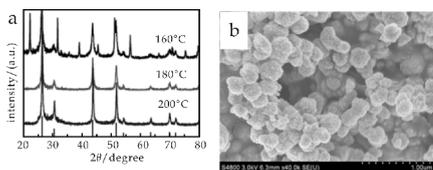


图 4 不同磷源加入量的 XRD 图

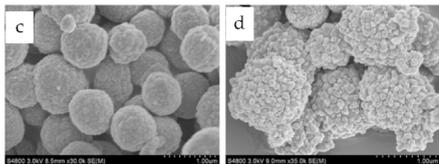
从图 4 可以看出,当磷源加入量为 0.3 g 时,产物中除了有目标产物 InP,还有部分未反应的 In 单质。当磷源加入量增加到 0.6 g 时,产物为纯的目标产物 InP。当磷源进一步增加到 0.9 g 时,反应釜中有剩余的白磷,说明加入的磷过剩。因此最终确定最佳磷源加入量为 0.6 g。

2.3.2 反应温度对产物物相的影响

反应温度对产物的物相和形貌都有很大的影响. 图 5 为其它反应条件不变, 不同反应温度下的单因素实验. 由金属钢的熔点为 157 °C, 所以该反应的最低反应温度设定为 160 °C. 当反应为 160 °C 时, 所得的产物物相图如图 5(a) 所示, 除了有立方相的磷化钢 (PDF No. 32-0452) 之外, 还有许多杂峰, 产物的形貌图如图 5(b) 所示, 大部分为粘连的球形结构, 部分产物并未完全分离. 当反应增加为 180 °C 时, 产物的物相图如图 5(a) 所示, 所有的衍射峰均与标准卡片值相对应, 且衍射峰强度较高. 产物的形貌如图 5(c) 所示, 从图 5(c) 中可以看出产物为均一的直径为 500 nm 的实心球. 当反应温度进一步增加为 200 °C 时, 产物的物相图较 180 °C 时, 无明显变化, 但形貌如图 5(d) 所示, 实心球的直径增大到 1 μm 左右, 且球体表面的小颗粒较大. 因此本实验的最佳反应温度为 180 °C.



(a) 不同反应温度下的 XRD 图 (b) 160 °C 的 SEM 图



(c) 180 °C 的 SEM 图 (d) 200 °C 的 SEM 图

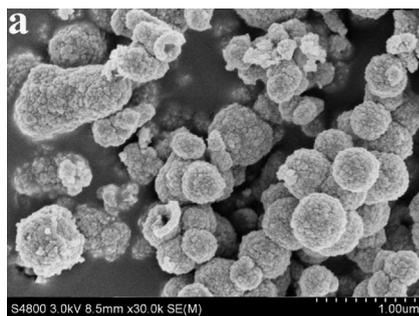
图 5 不同反应温度下的 XRD 和 SEM 图

2.3.3 反应时间对产物形貌的影响

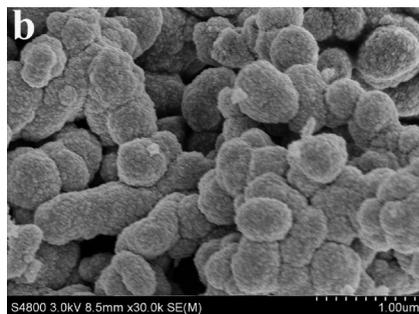
图 6 为不同反应时间得到的磷化钢扫描图片. 为了了解磷化钢微球的形成过程, 本文研究了不同反应时间下产物的扫描电镜图片. 当反应为 5 h 时 (如图 6(a) 所示), 我们可以看到大部分产物是一些不规则的团聚体, 少部分为纳米微球. 当反应时间延长至 10 h (如图 6(b) 所示) 时, 产物中大部分组装成纳米微球, 但尺寸不均一, 且团聚现象较为严重. 当时间进一步延长到 16 h (如图 6(c) 所示) 时, 产物由尺寸均一的纳米微球组成, 分散性较好. 因此, 最佳反应时间为 16 h.

2.4 溶剂热合成磷化钢机理的初步分析

实验过程中, 加入还原剂时, 溶液中有大量气泡产生, 同时溶液由透明色变为黑色, 因此推测硼氢化钾将氯化钢还原为钢单质. 当反应液被转移到 180 °C 的环境下时, 钢单质会聚集成小液滴, 白磷



(a) 5 h



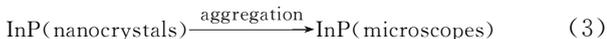
(b) 10 h



(c) 16 h

图 6 不同反应时间的 SEM 图

与聚集的小液滴反应生成磷化钢纳米晶 (钢单质的熔点 157 °C, 磷单质的熔点 44.1 °C), 磷化钢纳米晶自组装成磷化钢纳米微球. 反应方程式^[15]如下:



2.5 磷化钢微球的性能测试

2.5.1 磷化钢微球的紫外-可见吸收光谱

半导体纳米粒子随尺寸的减小, 能级将发生改变, 吸收光谱也发生蓝移. 图 7 为磷化钢微球的紫外-可见吸收光谱. 从图 7 可以看出, 样品的吸收峰为 196 nm 左右; 从图 7 还可以看到, 样品的吸收边相对于块体 InP (970 nm) 发生了显著的蓝移^[16]. 吸收光谱上较长拖尾可能是由于 InP 微粒尺寸分布不均匀造成的非均匀增宽及空穴、表面态

影响所致,也可能是纳米晶粒内部或表面缺陷引起的^[17].

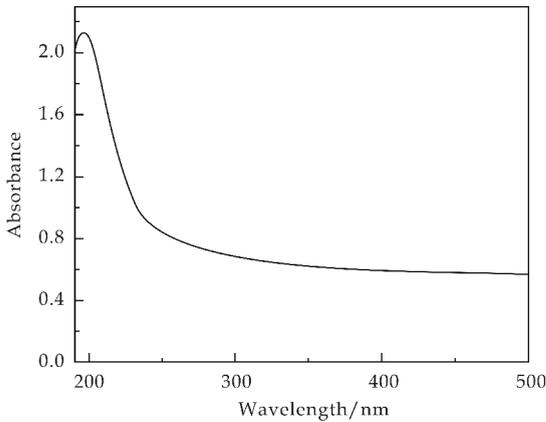


图 7 磷化铟(InP)的紫外-可见吸收光谱

2.5.2 磷化铟微球的荧光性能测试

图 8 为 180 °C、16 h 下制备的磷化铟微球的激发波长为 388 nm 的荧光光谱图。从图 8 可以看出,磷化铟微球在 598 nm 左右出现一个较强的吸收峰,产生了明显的蓝移(块体 InP 918 nm, 1.35 eV, 300 K),成功地拓宽了磷化铟的应用范围。对于蓝移的具体原因,可能是由于量子尺寸效应,晶体缺陷,微球表面的库伦效力等综合作用的结果。此外,纳米颗粒的界面原子的比例非常高,导致不饱和键、悬挂键和缺陷非常多,这就导致界面原子间键长和颗粒内部键长不同,庞大的界面上各处的结构也存在很大的差异,会引起键长分布在很宽的一个范围内,这也会导致蓝移的发生^[18]。

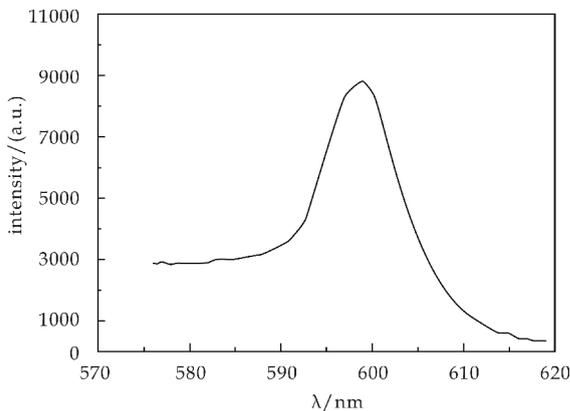


图 8 磷化铟(InP)的荧光光谱图

2.5.3 磷化铟微球的光催化性能

图 9 为磷化铟微球对有机染料刚果红的光催化降解图。将反应液放入暗环境中吸附 30 min,以确保其达到吸附-脱附平衡,从图 9 可以看出,吸附 30 min 后吸附率为 14.78%。随后将反应液转入到光化学反应仪中用 500 W 汞灯进行照射,同样每

隔 10 min 取样。当反应 90 min 后,降解率达到了 45.02%。

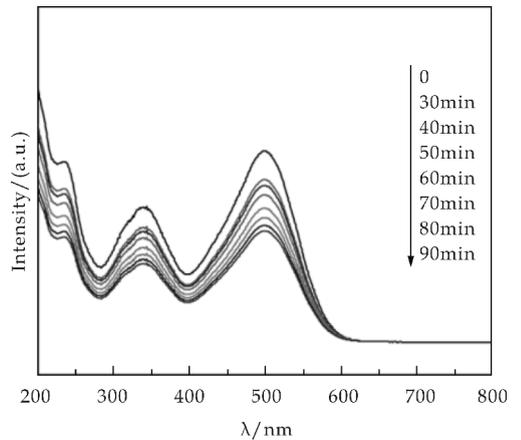


图 9 磷化铟(InP)对刚果红的降解曲线图

3 结论

(1)通过水热/溶剂热法成功地制备出了磷化铟微球,并对其制备的工艺条件进行了探索,得出最佳制备条件为 180 °C, 16 h, 磷源加入量为 0.6 g, 并对其进行了物相、形貌表征。

(2)以刚果红为研究对象,研究了磷化铟的光催化性能,结果表明,磷化铟对刚果红有一定的降解效果,90 min 后,降解率可达到 45.02%。此外,磷化铟微球表现出较好的荧光性能。

参考文献

- [1] Yin X, Battaglia C, Lin Y, et al. 19.2% efficient InP heterojunction solar cell with electron-selective TiO₂ contact [J]. *Acs Photonics*, 2014, 12(1): 1 245-1 250.
- [2] Wang J, Gudiksen M S, Duan X, et al. Highly polarized photoluminescence and photo-detection from single indium phosphide nanowires [J]. *Science*, 2001, 293(5 534): 1 455-1 457.
- [3] Kitauchi Y, Kobayashi Y, Tomioka K, et al. Structural transition in indium phosphide nanowires [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(5): 699-703.
- [4] Tian S, Wei Z, Li Y, et al. Surface state and optical property of sulfur passivated InP [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 17(1): 33-37.
- [5] 古元梓, 翟永军. 磷化铟纳米材料的研究现状与展望 [J]. *广东化工*, 2011, 38(10): 234-235.
- [6] Liu S, Li S, Li M, et al. Synthesis of tin phosphides (Sn₃P₃) and their high photocatalytic activities [J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(3): 827-833.
- [7] 刘淑玲, 马兰兵, 全建波. 水热法合成 Ni₂P/Fe₃O₄ 复合材料及其光催化性能 [J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*,

- 2016, 34(2): 64-68.
- [8] 梁建, 赵国英, 赵国芙, 等. 磷化铜纳米线的溶剂热制备及其表征[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(1): 94-99.
- [9] Xie Yi, Wang Wenzhong, Qian Yitai, et al. Hydrothermal preparation of nanocrystalline indium phosphide in non-aqueous system [J]. Chinese Science Bulletin, 1996, 41(23): 1 964-1 968.
- [10] Wei S, Lu J, Zeng L, et al. Hydrothermal synthesis of InP semiconductor nanocrystals[J]. Chemistry Letters, 2002(3): 285-299.
- [11] Bao K, Shi L, Liu S, et al. Synthesis of In/InP core-shell nanospheres and their transformation into InP hollow nanospheres[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 472(1): 59-64.
- [12] Liu H, Liang J, Liu X, et al. Self-assembly of indium phosphide with an urchin-like architecture through a hydrothermal route[J]. Materials Letters, 2012, 82(9): 95-98.
- [13] Wei S, Lu J, Zeng L, et al. Hydrothermal synthesis of InP semiconductor nanocrystals[J]. Science Mosaic, 2008, 22(3): 285-299.
- [14] Guzelian A A, Katari J E B, Kadavanich A V, et al. Synthesis of size-selected, surface-passivated InP nanocrystals[J]. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(17): 7 212-7 219.
- [15] Tamang S, Lincheneau C, Hermans Y, et al. Chemistry of InP nanocrystal syntheses[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28: 2 491-2 506.
- [16] 王红理, 王东, 陈光德, 等. 磷化铜纳米晶的制备及光学性质研究[J]. 应用光学, 2007, 28(2): 187-190.
- [17] 闫晓燕. 水热法制备硫化锌基纳米材料研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2011.
- [18] 陈璐. 磷化铜、氧化铜纳米材料的制备与表征[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.

【责任编辑: 陈佳】

(上接第 89 页)

参考文献

- [1] 李世宁, 邹凤君, 王丽娟, 等. 适合产业化的显示屏化学减薄工艺的研究[J]. 液晶与显示, 2016, 31(1): 52-57.
- [2] M P Hong, N S Roh, W S Hong, et al. New approaches to process simplification for large area and high resolution TFT-LCD[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2001, 31(1): 1 148-1 151.
- [3] Tu Y C, Chen B F, Peng J C, et al. Ultra-slim TV module technology[J]. SID Symposium Digest of Technical Papers, 2009, 40(1): 720-722.
- [4] 冯卫文. 一种平板显示用玻璃基板蚀刻液[P]. 中国专利: CN101774767A, 2010-01-13.
- [5] 罗建志, 王少波, 杨献奎. 氟化氢处理技术及应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 4(S1): 33-39.
- [6] 李凯华, 晏乃强, 徐亚玲, 等. 玻璃减薄蚀刻液中氟硅酸的选择性脱除方法[J]. 环境工程学报, 2014, 8(3): 1 079-1 085.
- [7] 高天荣, 刘剑虹. 玻璃蚀刻机理研究[J]. 化学世界, 2000, 41(11): 610-611.
- [8] Zheng Z, Zu X, Jiang X, et al. Effect of HF etching on the surface quality and laser-induced damage of used silica [J]. Optics & Laser Technology, 2012, 44(4): 1 039-1 042.
- [9] 刘存海, 石晶, 喻英. 混合溶盐对玻璃化学蚀刻的研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2011, 29(2): 21-23.
- [10] 苏英, 周永恒, 黄武, 等. 石英玻璃与 HF 酸反应动力学的研究[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(3): 287-293.
- [11] 马超, 唐会明, 徐功涛. 一种碱性玻璃腐蚀工艺的研究[J]. 清洗世界, 2011, 27(7): 17-21.
- [12] 严迎杰, 冯浩, 王永丰. 一种高透光率镀膜光伏玻璃的制备方法[P]. 中国专利: CN104556714A, 2015-01-09.
- [13] 姜明俊, 尚进, 李荣玉. TFT-LCD 面板化学蚀刻薄化研究及产品可靠性分析[J]. 现代显示, 2009(5): 35-38.
- [14] 仵博万, 刘建宁. 氢氟酸腐蚀玻璃实验现象与机理探讨[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2002, 30(S1): 147-148.
- [15] 卢金山, 刘望子, 杜建亮, 等. HF/H₂SO₄ 溶液腐蚀时间对玻璃表面结构及其性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 127-132.
- [16] Cui H, Campbell P R. A glass thinning and texturing method for light incoupling in thin-film polycrystalline silicon solar cells application[J]. Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2012, 6(8): 334-336.
- [17] 吕伟振, 刘伟奇, 魏忠伦, 等. 大屏幕投影显示光学系统的超薄化设计[J]. 光学精密工程, 2014, 22(8): 2 020-2 025.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0101-05

基于 3-(3-羧基-苯氧基)邻苯二甲酸与 Cd(II) 的配位聚合物的合成、结构及性质

张亚男, 张 鹏, 殷海菊, 成 晶

(陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以合成具有荧光性能的配合物为目的,选用了三羧酸类有机配体 3-(3-羧基-苯氧基)邻苯二甲酸(H_3cpha),与过渡金属 Cd(II)在水热 145 °C 的条件下合成新颖结构的配合物 $[Cd(Hcpha)(H_2O)_2(CH_3OH)]_n$. 配合物通过 X 射线单晶衍射仪、TGA、FTIR、PXRD、荧光等对配合物的结构及性能进行了表征. 分析表明:配位聚合物为一维链状结构,通过分子间弱作用力形成了三维网状结构,具有良好的热稳定性和荧光性能.

关键词:3-(3-羧基-苯氧基)邻苯二甲酸; 配合物; 荧光

中图分类号:TQ311

文献标志码:A

Synthesis, crystal structures and properties of Cd-coordination polymers based on 3-(3-carboxy-phenoxy)phthalic acid

ZHANG Ya-nan, ZHANG Peng, YIN Hai-ju, CHENG Jing

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

Abstract:In order to get with fluorescence property of coordination polymer. A coordination polymer based on a new tricarboxylate ligand 3-(3-carboxy-phenoxy)phthalic acid (H_3cpha) and cadmium(II), namely $[Cd(Hcpha)(H_2O)_2(CH_3OH)]_n$, has been successfully synthesized via solvothermal reactions under the condition of 145 °C. The coordination polymer forms a three dimensional (3D) supramolecular structure linked by intermolecular hydrogen bonds based on 1D chains. Additionally, the compounds had the good thermal stability property and the strong fluorescence, and characterized by X-ray single crystal diffraction, FTIR, PXRD, TGA and fluorescence.

Key words:3-(3-carboxy-phenoxy) phthalic acid; coordination polymer; fluorescence

0 引言

金属-有机配位聚合物作为新一代的功能材料,由于其繁杂多变的空间构型和丰富的拓扑结

构,得到了学术界和工业界的广泛关注. 它是由金属离子和有机桥联配体通过配位键或其它弱作用力自组装而形成的具有一维、二维、三维周期性网状结构的金属有机配位聚合物^[1-5]. 在光学材

* 收稿日期:2017-01-14

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

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

料^[6-8]、生物医药材料^[9-14]、磁性材料^[15,16]、催化材料^[17,18]等诸多方面具有广泛的应用前景。

近十年来,功能性金属-有机配位聚合物在设计 and 合成方面积累了丰富的经验,并取得了令人瞩目的研究成果^[19]。在构筑配合物时,有机羧酸类配体是最为常见的有机配体。以多变灵活的配位方式与金属离子键合,并且具有较高的化学稳定性和热稳定性。羧酸类配合物的组装、结构稳定和堆积均依赖于分子间存在的弱作用力(氢键),从而构筑出结构新颖的高维度的金属-有机配位聚合物^[20,21]。

本文以合成具有荧光性能的过渡金属配合物为目的,选用具有刚性骨架的 3-(3-羧基-苯氧基)邻苯二甲酸(简称 H₃cppa,如图 1 所示)为有机配体。其与金属盐反应具有不同的构象和协调模式,使构筑的配合物的结构具有多样性,已经合成了 [Cd(Hcppa)(bib)]_n、[Zn(Hcppa)(bib)_{0.5}]_n^[22]。对于过渡金属离子荧光性能的研究主要集中在具有 d¹⁰ 电子层的 Zn²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Ag⁺ 金属离子中,本文选用 Cd²⁺ 为中心离子与有机配体在水热条件下构筑配合物 [Cd(Hcppa)(H₂O)₂(CH₃OH)]_n。通过 X-射线单晶衍射仪、红外、XRD 对该配合物的结构进行了分析,通过热重、荧光对该配合物的性能进行了表征。

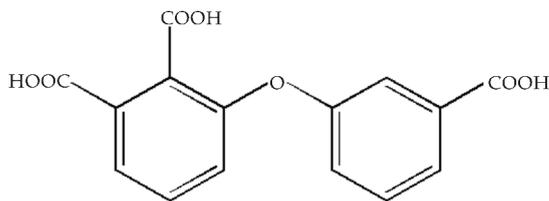


图 1 3-(3-羧基-苯氧基)邻苯二甲酸 (H₃cppa) 的结构式

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:3-(3-羧基-苯氧基)邻苯二甲酸(化学纯,济南恒化科技有限公司);四水合硝酸镉(分析纯,济南恒化科技有限公司);甲醇(分析纯,天津百世化工有限公司);蒸馏水(分析纯,自制)。

(2)主要仪器:Bruker Smart Apex II CCD X-射线单晶衍射仪(德国,布鲁克公司);EQINOX55 型红外光谱仪(德国,布鲁克公司);Vario EL III 元素分析仪(德国,艾乐曼公司);Rigaku RU200X-射线粉末衍射仪器(日本,理学公司)。

1.2 配合物 [Cd(Hcppa)(H₂O)₂(CH₃OH)]_n 的合成

用分析天平称取 H₃cppa (0.05 mmol, 0.015 3

g) 和 Cd(NO₃)₂ · 4H₂O (0.05 mmol, 0.015 4 g), 将药品置于 25 mL 的小烧杯中,加入 6 mL 水和 3 mL 甲醇并用 NaOH (0.5 mmol) 溶液将 pH 调至 7,加入磁子置于磁力搅拌器上不断搅拌,至完全溶解后将溶液转移到 25 mL 的聚四氟乙烯反应釜内,以 10 °C/h 的速度程序升温至 145 °C,恒温 72 h 后再以程序降温(10 °C/h)的方式降至室温,降温结束后得到块状透明晶体。重复单元为 CdC₁₆H₁₆O₁₀,元素分析(%):理论计值:C:39.94;H:3.33。实验值:C:39.96;H:3.37。

红外光谱如图 2 所示。经 KBr 压片后测得红外光谱数据,分别为:3 143 cm⁻¹, 1 667 cm⁻¹, 1 523 cm⁻¹, 1 458 cm⁻¹。3 143 cm⁻¹ 处的吸收峰为羧基中的 O—H 伸缩振动吸收峰,峰形较宽,说明该配位聚合物结构中通过分子间缔合形成了氢键;1 667 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=O 的伸缩振动吸收峰,由于苯环共轭的影响,使 C=O 吸收峰向低波数方向位移;1 523 cm⁻¹ 处的吸收峰为芳香酯的环振吸收峰;1 458 cm⁻¹ 处的吸收峰为 O—H 键弯曲振动吸收峰。因此,通过对红外光谱数据的分析可知,配合物中含有 ArCOO—, —C=O, —COOH 等官能团。

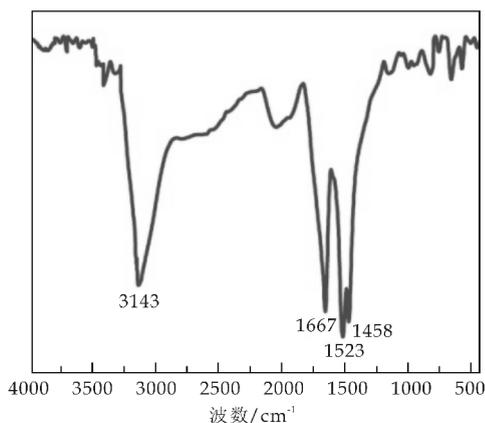


图 2 配合物的红外光谱图

1.3 配合物晶体结构的测定

室温下将晶体置于显微镜下进行观察,挑选出一个透光度强,大小适中,无裂纹的晶体。将挑选出的配合物晶体黏在涂有凡士林的特制毛细管的顶端,安装在 Bruker Smart-APEX II CCD X-Ray 单晶仪上,用经石墨单色器单色纯化的 Mo-K α 射线($\lambda=0.071\ 073\ \text{nm}$),以 ω 的扫描方式扫描配合物,然后收集衍射点数据,经过吸收校正和 LP 校正之后利用直接法进行解析。晶体结构中,全部非氢原子坐标和各向异性温度因子、氢原子坐标及各向同

性温度因子等经过全矩阵最小二乘法进行精修,全部计算经由 SHELXL-97 程序包完成. 配合物的晶体学数据如表 1 所示,主要的键长键角分别如表 2 和表 3 所示,表 4 为配合物的氢键表.

表 1 配合物的晶体学数据表

[Cd(Hcppa)(H ₂ O) ₂ (CH ₃ OH) _n]	晶体学数据
化学式	CdC ₁₆ H ₁₆ O ₁₀
分子量	480.70
晶系	Monoclinic
空间群	P2 ₁ /c
a / Å	6.361 4(3)
b / Å	30.456 7(12)
c / Å	10.566 2(4)
α / (°)	90.00
β / (°)	121.873(2)
γ / (°)	90.00
V / Å ³	1738.50(13)
Z	4
D _{calcd} / (g · cm ⁻³)	1.837
μ / mm ⁻¹	1.311
F/000	960.0
T/K	293(2)
衍射点收集	22 593/3 065
Goof	1.072
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.030 8 wR ₂ = 0.076 0
R (all data)	R ₁ = 0.032 6 wR ₂ = 0.077 4

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

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

表 2 配合物的主要键长数据表

主要键长数据 / Å	
Cd(1)-O(8)	2.256(2)
Cd(1)-O(4) # 1	2.258(2)
Cd(1)-O(7)	2.344(2)
Cd(1)-O(9)	2.404(2)
Cd(1)-O(6)	2.447(2)
Cd(1)-O(10)	2.236(3)

表 3 配合物的主要键角数据表

主要键角数据 / (°)	
O(10)-Cd(1)-O(8)	89.61(11)
O(10)-Cd(1)-O(4) # 1	119.69(11)
O(8)-Cd(1)-O(4) # 1	109.15(11)
O(10)-Cd(1)-O(7)	144.66(10)
O(8)-Cd(1)-O(7)	94.02(9)
O(4) # 1-Cd(1)-O(7)	92.18(8)
O(10)-Cd(1)-O(9)	88.16(8)
O(8)-Cd(1)-O(9)	169.05(9)
O(4) # 1-Cd(1)-O(9)	81.20(8)
O(7)-Cd(1)-O(9)	81.72(8)
O(10)-Cd(1)-O(6)	91.35(10)
O(8)-Cd(1)-O(6)	83.73(9)
O(4) # 1-Cd(1)-O(6)	145.55(8)
O(7)-Cd(1)-O(6)	54.32(7)
O(9)-Cd(1)-O(6)	85.61(8)

对称代码: # 1 $x-1, -y-1/2, z-1/2$; # 2 $x+1, -y-1/2, z+1/2$.

表 4 配合物的氢键表

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(2)-H(2)...O(6) # 1	0.82	1.82	2.631 6	173
O(8)-H(8A)...O(9) # 2	0.85	1.96	2.766 9	158
O(8)-H(8B)...O(7) # 2	0.85	2.21	2.773 3	123
O(9)-H(9A)...O(1) # 3	0.88	1.86	2.717 2	163
O(9)-H(9B)...O(5) # 4	0.88	1.89	2.755 7	166
O(10)-H(10)...O(4) # 5	0.85	1.93	2.772 5	177

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

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

通过 X-射线单晶衍射分析可知,配合物为一维链状结构,单斜晶系, P2₁/c 空间群. 由图 3 的配位环境图可知,配体部分脱去质子形成 Hcppa²⁻, 其单胞中含有一个 Cd²⁺ 和一个 Hcppa²⁻ 配体, 两个分子的配位水, 一个甲醇分子. Cd(II) 与七个氧原子配位, 其中两个 O 原子来源于配位水分子 (O8、O9), 一个 O 原子来源于甲醇分子中的羟基氧 (O10), 剩余的四个 O 原子来源于两个羧基 (O4、O5、O6、O7), 且这两个羧酸分别来源于两个配体. 每个配体中的两个羧酸与 Cd(II) 通过双齿整合的方式进行配位. CdO₇ 呈现出一个扭曲的八面体构型. 两个 Cd(II) 原子间的距离为 6.006(4) Å. Cd-O 键的键长范围 2.236(3)~2.447(2) Å.

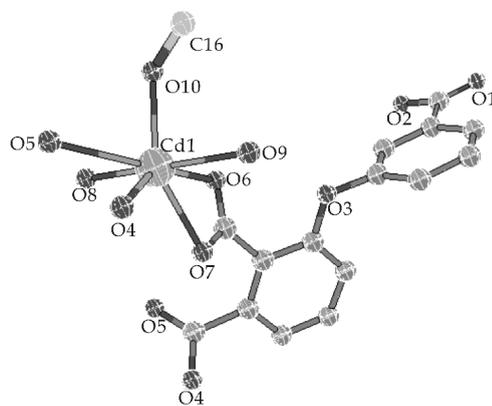


图 3 配合物的配位环境图

如图 4 所示,两个相邻的 Cd(II) 通过同一配体上两个羧基团中的四个氧原子 (O4、O5、O6、O7) 相连形成一维链状结构. 通过分子间弱相互作用力——氢键, 将一维结构连接成二维和三维结构, 如图 5 和图 6 所示 (虚线部分为氢键).

通过对配合物结构的简化,进一步解释配合物的结构. 对拓扑图进行分析可知,该拓扑图将金属离子 Cd(II) 作为节点, 将有机配体视为连接线, 如图 7(a) 所示, 配合物为一维曲折的链状结构. 在图

7(b)中,用分子间弱作用力氢键将沿 b 轴方向的一维链状结构连接成二维层状结构,沿 c 轴方向通过另外一种氢键将二维的层状结构连接成三维网状结构,其拓扑符号为(4,6),如图 7(c)所示.

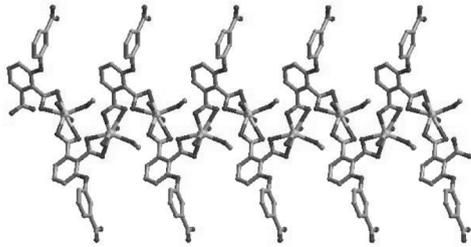


图 4 配合物的一维链状图

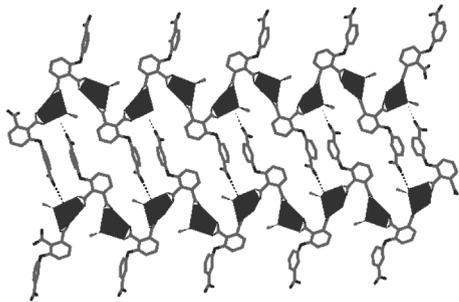


图 5 配合物的二维层状结构图

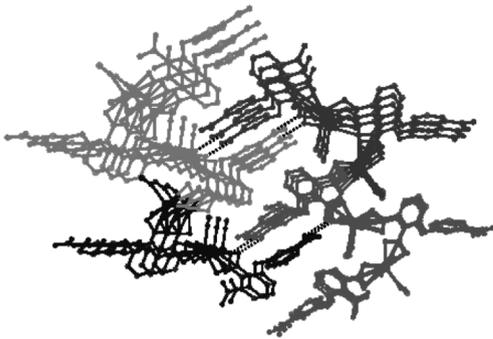


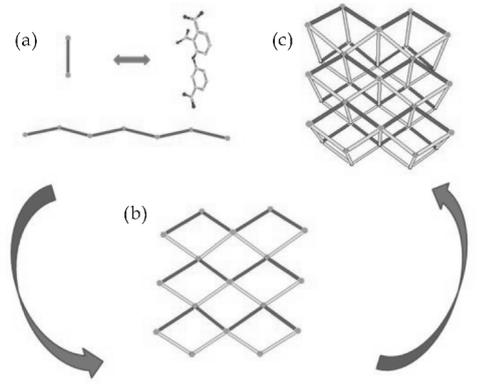
图 6 配合物的三维网状结构图

2.2 配合物的 X-射线粉末衍射分析(XRD)

为了保证收集的配位聚合物的样品纯度,在进行性质测试前,首先在室温下对配合物的粉末样品进行了 X-射线粉末衍射分析(PXRD).将配合物样品的 PXRD 图谱与通过单晶模拟得到的 PXRD 图谱进行对比分析,两者主要的峰位置基本吻合,如图 8 所示.这说明收集的配位聚合物是单一的,所合成产物的纯度很高,可以用于后续的性质表征.

2.3 配合物的热稳定性分析

对所合成的配位聚合物进行热重(TGA)分析,配位聚合物的热重曲线如图 9 所示,从室温到



(a)一维拓扑图 (b)二维拓扑图 (c)三维拓扑图

图 7 配合物的拓扑图

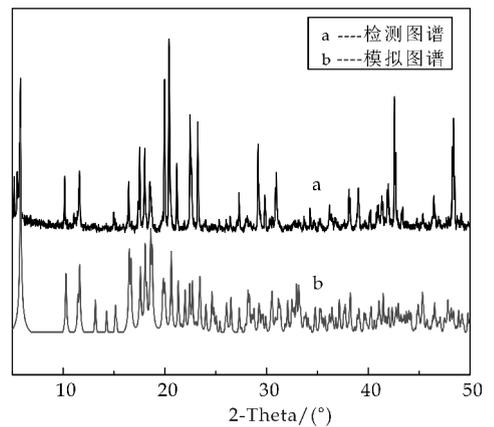


图 8 X-射线粉末衍射分析谱图对比

73 °C 配合物出现 6.76% 的质量损失,这对应于结构中的甲醇分子.从 73 °C 到 298 °C 配合物出现 7.61% 的质量失重,这对应于结构中的两个配位水分子.在失去配位水分子和甲醇分子后,配体有机骨架迅速坍塌,分解之后的分子量呈现缓慢下降趋势,最后配合物分解为氧化物,剩余物可能为 CdO,实验值为 26.94% 与理论值 26.71% 刚好吻合.

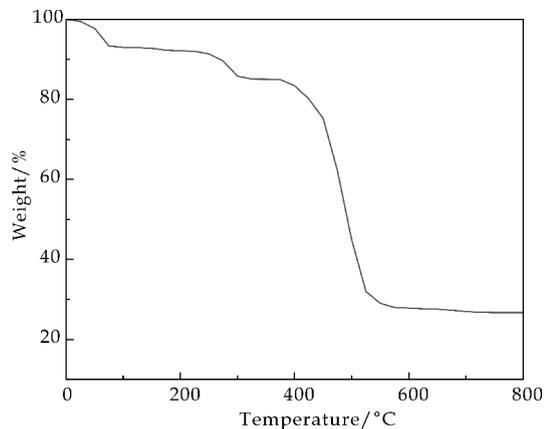


图 9 配合物热重曲线

2.4 配合物的荧光性质分析

过渡金属配位聚合物的发光主要依赖于具有刚性骨架的多元羧酸配体,其配体自身能吸收紫外辐射后发射荧光,与具有 d^{10} 电子组态的 Cd(II)形成配位作用使电子能级发生变化,增加了配体芳环框架的刚性,从而增强金属-有机配位聚合物的荧光性能.对配合物以及有机配体 H_3cppa 的固体样品进行了固态荧光光谱测试,其结果如图 10 所示.在激发波长为 330 nm 时,配合物和配体的最大荧光发射峰分别在 368 nm、432 nm,配合物相对于配体的荧光蓝移并且增强.因此将配位聚合物发光归结于电荷从金属离子移向配体,归属于 MLCT.

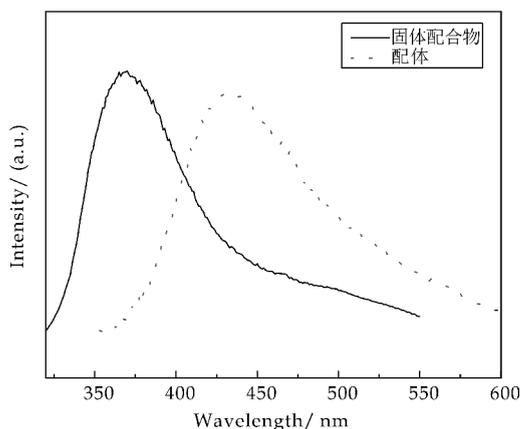


图 10 配合物与配体的荧光光谱图

3 结论

以三羧酸 3-(3-羧基-苯氧基)邻苯二甲酸与过渡金属离子 Cd(II)在水热条件下构筑了具有新颖结构配合物 $[Cd(Hcppa)(H_2O)_2(CH_3OH)]_n$. 结构分析表明,分子间相互作用力-氢键对 3D 网络状结构的构建和晶体的稳定性具有重要作用.通过 TGA 和荧光对具有三维结构的配位聚合物进行性质表征,其具有较好的热稳定性和荧光性能.因此,配合物可作为荧光材料,在荧光探针、生物医学、发光器件等方面都有着潜在的应用价值.

参考文献

[1] Zhang X, Cheng J K, Chen F, et al. Isomeric photoluminescent lead (II) coordination polymers based on designed pyridinecarboxylate ligands[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, 14(2): 358-361.

[2] Hai H, Wang H, Jin W Y, et al. Synthesis, crystal structures, and properties of three complexes of 5-(pyridin-2-

ylmethoxy) isophthalic acid[J]. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 2015, 45: 1 870-1 874.

- [3] Cao X Y, Lin Q P, Qin Y Y, et al. In situ obtained Cu (II) compound with coexistence of polycatenation and polythreading[J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(1): 20-23.
- [4] Xing G, Zhang Y, Zhang S f. Hydrothermal syntheses, crystal structures, and properties of two new coordination polymers constructed from a flexible pyridinecarboxylate ligand[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2015, 68 (11): 2 006-2 013.
- [5] Meng Q H. Controllable assembly of two new Cd (II) coordination polymers based on designed pyridinecarboxylate ligand: From a 2D layer to a 3D pillar-layered framework[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2014, 49: 982-985.
- [6] Zhou X H, Li L. A flexible Eu (III)-based metal-organic framework: Turn-off luminescent sensor for the detection of Fe (III) and picric acid[J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2013, 42: 2 403-2 409.
- [7] Chen Y X, Chen B Y, Yang J H, et al. A new tricarboxylate-terbium (II) compound: Synthesis, structure, and luminescent property[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, 602 (2): 390-393.
- [8] Shi T, Sun W J, Zhao W J, et al. Synthesis, structures, and photoluminescent properties of three coordination polymers based on an asymmetric semirigid V-shaped tricarboxylate ligand[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, 640 (12-13): 2 477-2 483.
- [9] Lu X Y, Ye J W, Zhang D K. Silver carboxylate metalorganic frameworks with highly antibacterial activity and biocompatibility[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2014, 138: 114-121.
- [10] Kenji N, Akira Y, Ken T, et al. Synthesis and structural characterization of silver(I), aluminium(III) and cobalt (II) complexes with 4-isopropyltropolone (hinokitiol) showing noteworthy biological activities. Action of silver (I)-oxygen bonding complexes on the antimicrobial activities[J]. *Journal of Inorgani Biochemistry*, 2004, 98: 46-60.
- [11] Mauricio C A, Antonio C, Massabni A, et al. Pt (II) and Ag (I) complexes with acesulfame: Crystal structure and a study of their antitumoral, antimicrobial and antiviral activities[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2010, 104: 533-540.
- [12] Freiberg S, Zhu X X. Polymer microspheres for controlled drug release[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 282: 1-18.
- [13] Patricia Horcajada, Christian Serre. Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery[J]. *Angew. Chem.*, 2006, 45(36): 5 974-5 978.



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0106-05

含酰胺基阳离子双子表面活性剂的合成及性能

 王 晨¹, 谢 宁¹, 秋列维¹, 王 涛²

(1. 陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中石化胜利石油工程技术研究院, 山东 东营 257000)

摘 要:以芥酸酰胺丙基二甲胺(芥酸 PKO)和环氧氯丙烷为原料,在弱碱催化条件下制备了联接基团含羟基、疏水链中含酰胺基的阳离子双子表面活性剂(Gemini-AH).利用红外(FI-IR)、核磁(¹H NMR)和元素分析法(EA)对产物的结构进行表征;通过表面张力法和紫外吸收光谱(UV)测定了产物的物化性能,测试结果显示产物的表面张力为 24.8 mN·m⁻¹,临界胶束浓度(cmc)为 1.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹,且 UV-Vis 测试结果表明 Gemini-AH 溶液具有显著的增色效应.测试 Gemini-AH 水凝胶的黏度行为.

关键词:阳离子双子表面活性剂;临界胶束浓度(cmc);增色效应;黏度

中图分类号:TQ423.12

文献标志码:A

Synthesis and properties of containing amide cationic gemini surfactant

 WANG Chen¹, XIE Ning¹, QIU Lie-wei¹, WANG Tao²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Petroleum Engineering Technology Research Institute of Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257000, China)

Abstract: Cationic gemini surfactant which contained amide group in main-chain and hydroxyl in linking group (abbreviated as Gemini-AH), was prepared from erucic acid amide propyldimethylamine (Erucic acid PKO) and epichlorohydrin under the condition of alkaline catalysis. Its structure was characterized by Fourier transformation infrared spectroscopy (FI-IR), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) and elemental analysis method (EA). The physico-chemical properties of the Gemini-AH were revealed that the surface tension and the critical micelle concentration (cmc) was 24.8 mN·m⁻¹ and 1.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹ respectively, via surface tension measurement and ultraviolet spectroscopy (UV). At the same time, the remarkable hyperchromic effect of Gemini-AH solution was depicted through UV. In addition, the hydro-gel viscosity of Gemini-AH was also measured.

Key words: cationic gemini surfactant; critical micelle concentration (cmc); hyperchromic effect; viscosity

* 收稿日期:2017-01-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51603117);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016QNBj-15)

作者简介:王 晨(1987-),女,陕西三原人,副教授,博士,研究方向:精细化学品

0 引言

双子表面活性剂通过联接基团把传统意义上两个(或者三个)单体表面活性剂连接起来,克服了传统表面活性剂由于离子头基间电荷斥力所引起的分离倾向,表现出优越的性能,如更低的临界胶束浓度、良好的增溶性、其水溶液具有特殊的相行为和流变性等特性^[1-5]. 随着绿色化学理念的深入,生物降解型表面活性剂受到普遍关注^[6,7],含酰胺基表面活性剂作为可降解表面活性剂的主要来源. 文献报道,以酰胺基团为联接基团的阳离子季铵盐型双子表面活性剂表现出良好的生物降解性和润湿性^[8-10]. 也可将酰胺基团引入疏水长链中^[11,12],以羟基为联接基团,作为极性基团的酰胺基和羟基通过分子间氢键的相互作用,增强表面活性剂间的内聚能力,使表面活性剂分子紧密排布,表现出超低的临界胶束浓度(cmc)^[13-15]. 这种超低 cmc 的双子表面活性剂作为一种高效低成本的驱油剂可应用在三次采油中^[16,17]. 联接基团带有羟基、疏水链含酰胺键的这类阳离子 Gemini 表面活性剂,其合成环境均在酸性条件下^[18],合成过程会对设备造成腐蚀. 本文在碱性催化、无溶剂条件下,以环氧氯丙烷和芥酸酰胺丙基二甲基为原料合成联接基团带有羟基、疏水链含酰胺键的阳离子双子表面活性剂 Gemini-AH,表面张力和 UV 测试表明该产物具有较低的 cmc 值,并测试了其水凝胶的黏度行为.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:环氧氯丙烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限责任公司;芥酸酰胺丙基二甲基叔胺(简称芥酸 PKO)为实验室自制,测试前在正丙醇-丙酮混合溶剂中重结晶三次,结晶物置于低温真空烘箱中烘干,得到淡黄色固体粉末.

(2)主要仪器:红外光谱利用德国 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪测量,溴化钾压片法;氢核磁共振谱通过德国 Bruker 公司 ADVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪测量,CDCl₃ 为溶剂,TMS 为内标;元素含量分析通过德国 Elementar 公司有机元素分析器测试;cmc 值测定使用德国 Krussk100 全自动表面张力仪测定;使用日本 HORIBA FluoroMax-4P 荧光磷光

热释光谱仪验证产物的 cmc 值,荧光发射波长为 335 nm,波长范围 350~450 nm,扫描间隔和狭缝距离均为 1 nm,以苝为荧光探针;动态光散射测试利用英国 Malvern 公司 Zetasizer NANO-ZS90 纳米粒度表面电位分析仪测试;紫外光谱利用美国安捷伦 Cary100 紫外-可见分光光谱仪测量胶束聚集对 λ_{max} 和 A 的影响,并验证 cmc.

1.2 合成路线

Gemini-AH 的反应机理如图 1 所示. 将芥酸 PKO(33.8 g, 0.08 mol)置于三口烧瓶中,在机械搅拌下升温至 70 °C,将环氧氯丙烷(3.88 g, 0.042 mol)与氢氧化钾(0.15 g)的混合物滴入反应体系,90 °C 下反应 8 h,得到褐色膏体,在真空干燥箱干燥 24 h,用正丙醇-丙酮乙醇重结晶 3 次,得淡黄色粉末产品即为 Gemini-AH.

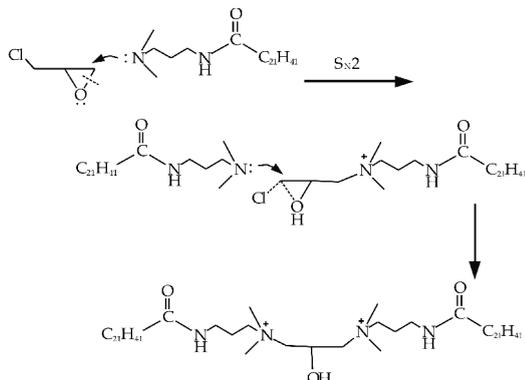


图 1 Gemini 的合成机理

2 结果与讨论

2.1 红外吸收光谱分析

Gemini-AH 的红外吸收光谱如图 2 所示. 由图 2 可知,芥酸 PKO 谱图中 3 316 cm⁻¹和 1 639 cm⁻¹分别是-NH 伸缩振动吸收峰和 C=O 伸缩振动吸收峰(酰胺 I 峰),均是仲酰胺的特征吸收峰;1 542 cm⁻¹-NH 面内弯曲振动吸收峰重叠峰(酰胺 II 峰);2 921 和 2 854 cm⁻¹分别是-CH₃ 和 -CH₂ 伸缩振动峰,1 463 cm⁻¹是-CH₂ 弯曲振动峰,713 cm⁻¹是(CH₂)_n 的特征吸收峰. 与芥酸 PKO 红外谱图对比,Gemini-AH 在 3 486~3 183 cm⁻¹出现较宽的吸收峰,这是一-OH 和-NH 伸缩振动吸收峰. 联结基团含有一-OH,体系中氢键缔合能力增强形成较宽的吸收峰,并向低波数位移;1 099 cm⁻¹是仲醇 C-O 伸缩振动吸收峰;948 cm⁻¹是季铵盐(C-N)的特征吸收峰. 红外数据表明已成功合成含酰胺基 Gemini 表面活性剂.

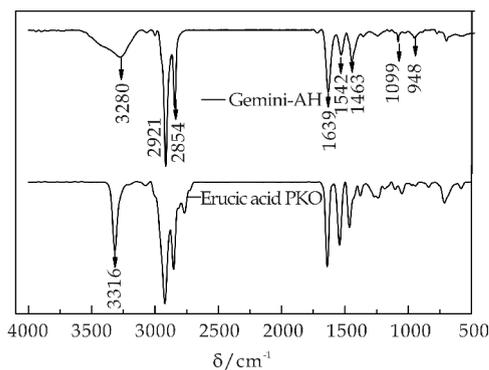
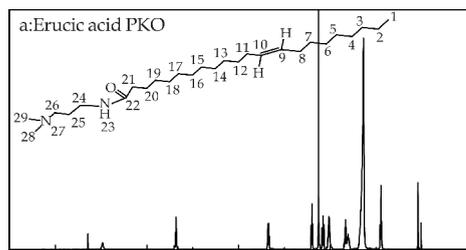


图 2 红外吸收光谱图

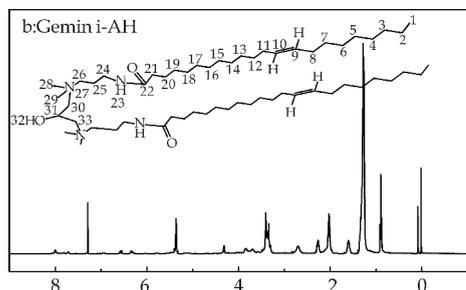
2.2 氢核磁共振谱分析

Gemini-AH 的核磁共振谱如图 3 所示. 由图 3(a)可知, 芥酸 PKO 的氢原子的化学位置归属如下: 6.96(s, 1H, H23), 5.36(t, 2H, H9, 10), 3.35(dd, 2H, H24), 2.40(t, 2H, H26), 2.25(s, 6H, H28, 29), 2.16(m, 2H, H21), 2.03(dd, 4H, H8, 11), 1.65(ddd, 2H, H25), 1.27(s, (CH₂)_n), 0.89(t, 3H, H1).

通过对比芥酸 PKO 的核磁谱图, 由图 3(b)可知, Gemini-AH 的氢原子的化学位置归属如下: 4.33(s, 1H, H31), 3.67~3.73(ddd, 4H, H30, 33), 2.71(d, 1H, H32).



(a) 芥酸 PKO 的核磁共振谱图



(b) Gemini-AH 的核磁共振谱图

图 3 核磁共振氢谱

2.3 有机元素分析法分析

Gemini-AH 的有机元素分析法分析结果如表 1 所示. 由表 1 可知, Gemini-AH 中 C、H、N 含量略高于理论值, 因为原料芥酸 PKO 可能少量残

留. 样品重复测定三次, 且三次平行数据的相对标准偏差(RSD)均小于 1.10%, 测试结果表明成功合成 Gemini 表面活性剂.

表 1 分析元素分析法测定 Gemini-AH 的 C、H、O、N 含量

	C	H	O	N
理论值/%	75.83	12.64	6.21	5.32
实测值/%	75.91±0.037	12.68±0.015	6.04±0.007	5.37±0.005
RSD/%	1.09	0.63	0.39	0.37

2.4 表面张力法

使用表面张力法测定 Gemini-AH 的表面张力和 cmc 值, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 随着 Gemini-AH 和芥酸 PKO 浓度的增大, 表面张力先减小后维持不变. 浓度低于 cmc 值, 表面活性剂分子发生正吸附, 表面活性剂分子在水溶液表面发生定向紧密排列, 溶液表面张力迅速下降到至最低点; 浓度大于 cmc 值, 表面活性剂分子在水溶液中形成大量胶束, 所以表面张力维持不变. 由图 4 可知, 芥酸 PKO 的表面张力为 30.1 mN·m⁻¹, 而 Gemini-AH 的表面张力降低至 24.8 mN·m⁻¹, 表面张力显著降低.

线性拟合得 Gemini-AH 和芥酸 PKO 的 cmc 值分别为 1.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹ 和 8.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹, 表明 Gemini-AH 形成胶束能力强. Gemini-AH 含极性联结基团羟基, 通过氢键作用使表面活性剂分子紧密排列在溶液中, 因此 Gemini-AH 具有较低的 cmc 值.

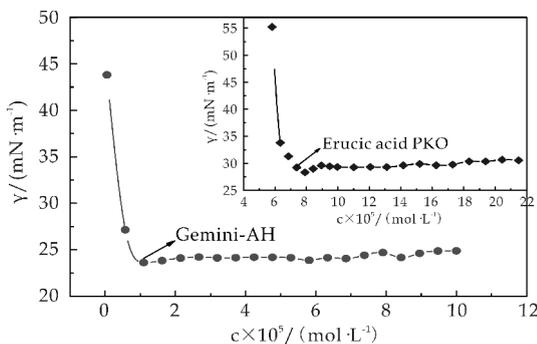


图 4 表面张力与浓度的关系图

2.5 紫外-可见吸收光谱分析

Gemini-AH 含有紫外吸收基团(羰基)可直接作为紫外探针, 根据最大吸收波长(λ_{max})与浓度的关系, 拐点处即为 Gemini-AH 的 cmc 值. 根据 Gemini-AH 的 λ_{max} 和吸光度(A)与浓度的关系, 再次确定 Gemini-AH 的 cmc 值, 结果如图 5 所示.

由图 5 可知, Gemini-AH 浓度不断增加, λ_{max} 和 A 均增大. 浓度增大且大于其 cmc 时, 胶束聚集

形成球状、棒状胶束,紫外吸收基团聚集,Gemini-AH 溶液的 λ_{\max} 和 A 均增加.Gemini-AH 浓度在 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处, λ_{\max} 和 A 发生突变,此处为其 cmc 值。

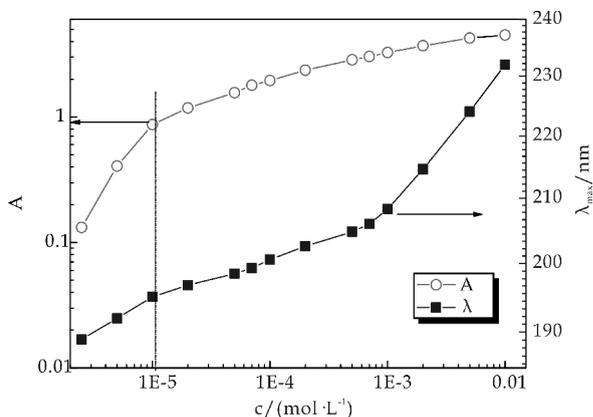


图 5 Gemini-AH 的浓度对 λ_{\max} 和 A 的影响

浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Gemini-AH 和芥酸 PKO 水溶液的紫外-可见吸收光谱如图 6 所示. 在 $190 \sim 210 \text{ nm}$ 处谱带略宽,吸收强度大,这是羰基的 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁和双键 $\pi - \pi^*$ 跃迁吸收峰。

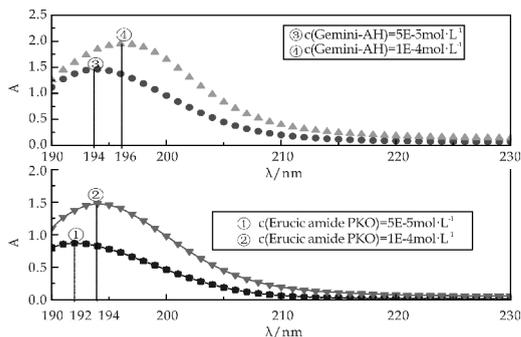


图 6 紫外吸收光谱

由图 6 可知,Gemini-AH 和芥酸 PKO 随浓度增加均出现增色效应,即 Gemini-AH 和芥酸 PKO 的 λ_{\max} 和 A 均随浓度增加而增大. 当 Gemini-AH 和芥酸 PKO 在水中聚集形成球状或棒状胶束时,胶束中大量分子有序排列,分子间大“共轭”体系增加,即大“ π 键”共轭体系电子云密度增加,共轭范围增大(如图 7 所示), $n \rightarrow \sigma^*$ 和 $\pi - \pi^*$ 跃迁能量降低,吸收峰红移。

由图 7 可知,相同浓度下,Gemini-AH 的增色效应比芥酸 PKO 显著.Gemini-AH 离子头基通过联结基团连接,降低电荷斥力,缩短两条疏水链间距离,促进表面活性剂分子紧密排列,“共轭”体系增加,增色效应显著。

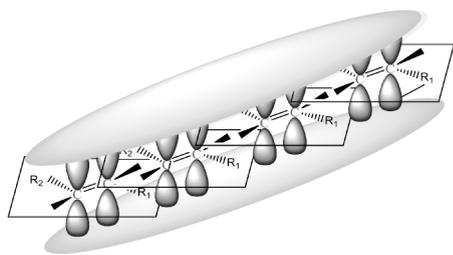


图 7 大“ π ”共轭体系电子云密度分布

2.6 Gemini-AH 水凝胶黏度测试

Gemini-AH 具有较低的 cmc 值,在水溶液中易形成胶束,胶束聚集形成空间网状结构,从而增强溶液黏度和机械性能,因此 Gemini-AH 可作为一种清洁压裂液应用在石油增产上。

采用美国 TA 公司 AR2000ex 流变仪,在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 170 s^{-1} 的剪切速率下,测量 Gemini-AH 在不同质量浓度下表现黏度. 测试结果如图 8 所示. 由图 8 可知,浓度增大,Gemini-AH 和芥酸 PKO 水凝胶的黏度均增大. 浓度增大,表面活性剂分子聚集形成的胶束数量增大,网状结构的数量和紧密程度均提高,黏度增大。

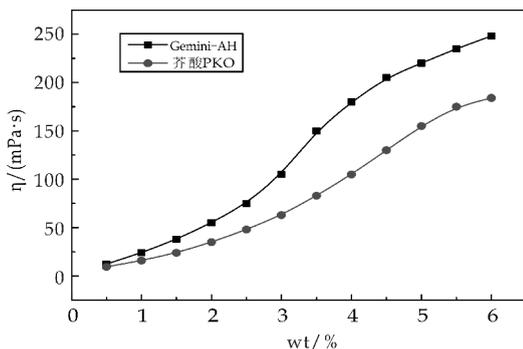


图 8 浓度对表现黏度的影响

由图 8 可知,相同浓度下,Gemini-AH 水凝胶的黏度大于芥酸 PKO 水凝胶. Gemini-AH 中联结基团使两条疏水长链间距离缩短,促使表面活性剂分子紧密排列,增强网状结构紧密程度,黏度增大. Gemini-AH 的浓度大于 2.5% ,其水凝胶的黏度大于 $70 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,满足清洁压裂液的黏度方面的要求。

3 结论

(1)通过 FI-IR、 ^1H NMR 和元素分析法对产物结构进行鉴定,表明所合成的 Gemini-AH 与理论结构一致。

(2)表面张力法测试 Gemini-AH 的 cmc 值为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,FS 和 UV 测试结果证实了

Gemini-AH 的 cmc 值. UV 测试结果表明 Gemini-AH 溶液具有明显的红移效应.

(3) Gemini-AH 浓度大于 2.5%, 其水凝胶黏度大于 70 mPa·s, 满足清洁压裂液的要求.

参考文献

- [1] Santosh Kumar Verma, Kallol K Ghosh. Micellar and surface properties of some monomeric surfactants and a gemini cationic surfactant[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2011, 14(3): 347-352.
- [2] K Łudzik, H Piekarski, K Kubalczyk, et al. Micellization properties of cationic gemini surfactants in aqueous solution[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 558(558): 29-35.
- [3] 林梅钦, 丁波, 郑晓宇, 等. 季铵盐型 Gemini 表面活性剂水溶液的表面和油-水界面特性[J]. *石油学报(石油加工)*, 2011, 27(4): 617-621.
- [4] Sahar Noori, Andleeb Zehra Naqvi, Wajid Husain Ansari, et al. Synthesis and investigation of surface active properties of counterion coupled gemini surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2014, 17(3): 409-417.
- [5] Ding Zhaoyun, Hao Aiyu. Synthesis and surface properties of novel cationic gemini surfactants[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010, 31(3): 338-342.
- [6] Martin Pisárčik, Mája Polakovičová, Matúš Pupák, et al. Biodegradable gemini surfactants correlation of area per surfactant molecule with surfactant structure[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 329(1): 153-159.
- [7] Bogumil Brycki, Malgozata Waligorska, Adrianna Szulc. The biodegradation of monomeric and dimeric alkylammonium surfactants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 280: 97-81.
- [8] 苟小莉, 王焯军, 刘祥莹. 含酰氨基双子表面活性剂的合成与稳定性研究[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2008, 6(4): 46-48.
- [9] Liyan Wang, Honglei Qin, Limin Ding, et al. Preparation of a novel class of cationic gemini imidazolium surfactants containing amide groups as the spacer: Their surface properties and antimicrobial activity[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2014, 17(6): 1099-1106.
- [10] Jinglong Bu, Zhengyi Jiang, Sihai Jiao. Synthesis and properties of a new gemini surfactant with amide group as spacer[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 415(417): 1777-1780.
- [11] Donghui Hu, Xiangfeng Guo, Lihua Jia. Synthesis, surface active properties of novel gemini surfactants with amide groups and rigid spacers[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16(6): 913-919.
- [12] Katharina Dreger, Hans J. Schafer. Assembly of new amphiphiles with amide groups incorporated into the alkyl chain at the air-water interface[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2002, 22(2): 327-330.
- [13] Zengbin Wei, Xilian Wei, Dezhi Sun, et al. Crystalline structures and mesomorphic properties of gemini diammonium surfactants with a pendant hydroxyl group[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 354(2): 677-685.
- [14] Han Yuchun, Wang Yingxiong, Cao Meiwen, et al. Aggregation properties of cationic gemini surfactants with dihydroxyethylamino headgroups in aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 325(2): 26-32.
- [15] Leila Mivehi, Romain Bordes, Krister Holmberg. Adsorption of cationic gemini surfactants at solid surfaces studied by QCM-D and SPR-effect of the presence of hydroxyl groups in the spacer[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 419: 21-27.
- [16] 杨建军. 阳离子双子表面活性剂在三次采油领域的应用基础研究[D]. 成都: 西南石油学院, 2005.
- [17] 刘忠运, 陆锋锋. 新型双子表面活性剂在三次采油领域的应用研究[J]. *化工科技*, 2009, 17(6): 82-85.
- [18] 池田功, 崔正刚. 新型 Gemini 阳离子表面活性剂的合成和性能(3)——在烷基链中引入易水解基团促进生物降解[J]. *日用化学工业*, 2001, 31(5): 28-31.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0111-05

致密油藏细分注水的模糊数学判别法

徐 杨¹, 张 涛¹, 梁 聪², 程时清^{2*}, 王 斌³

(1. 中法渤海地质服务有限公司 湛江分公司, 广东 湛江 524057; 2. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 昌平 102249; 3. 中国石油长庆油田分公司 勘探开发研究院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对致密油藏,提出用连通井数与连通井距来描述开发因素对注水井纵向吸水能力的影响.结合静态地质因素,如渗透率级差和有效厚度,采用模糊判别法来选择分注井.通过计算渗透率级差、有效厚度、连通井数变异系数以及连通井距变异系数的隶属函数来确定单因素决策因子,利用求和法与方根法计算权重系数,建立一套有效的致密油藏分注井判别法.并应用 L1 油藏实际分注资料进行验证,证明该方法的适用性和可靠性.

关键词:致密储层; 细分注水; 吸水能力; 模糊数学法; 权重系数

中图分类号:TE319

文献标志码:A

Layered injection wells distinguished by fuzzy mathematics method in tight reservoirs

XU Yang¹, ZHANG Tao¹, LIANG Cong²,
CHENG Shi-qing^{2*}, WANG Bin³

(1. Zhanjiang Branch, China France Bohai Geoservices Co., Ltd., Zhanjiang 524057, China; 2. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3. Exploration and Development Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, China)

Abstract: Connected well number and spacing are proposed to characterize the water absorbing capacity of development factors in tight reservoirs, with which we combine permeability ratio and effective thickness, and fuzzy mathematics method are used to select the wells for subdivision water injection. We determine the decision factors by calculating the Membership functions of the permeability ratio, the effective thickness, the coefficient of variation of numbers of wells connected and connected well space and combining with the weight coefficient calculation method, such as the square root method and the sum method, to establish an effective method for determining the layered injection wells. We apply the method to L1 reservoir and the result shows that our method is reasonable.

Key words: tight reservoir; layered water injection; water absorbing capacity; fuzzy mathematics method; weight coefficient

* 收稿日期:2016-12-27

基金项目:国家自然科学基金项目(41472113); 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室科研项目(2015)

作者简介:徐 杨(1982—),男,重庆人,工程师,研究方向:油气井测试

通讯作者:程时清(1963—),男,湖北大冶人,教授,博士,研究方向:低渗透油藏开发及复杂油藏试井,chengsq973@163.com

0 引言

细分注水就是根据储层纵向非均质性,把性质相近的小层组合一个层段进行注水,而把物性差异大的小层分开注水,减轻层间干扰,达到提高小层动用程度的目的^[1],细分注水是控制无效注水、提高储层动用程度的一项有效措施^[2]。注水井细分注水的关键在于其技术界限的制定。一般根据吸水剖面等开发动态资料及数值模拟方法划定技术界限^[3-5],这些方法主要针对常规中高渗油藏,只考虑了单因素或静态地质因素对分层注水的影响^[6-9],没有将实际开发的多种因素综合加以考虑。同时,在选择分注井时,多采用定性分析法,没有对各指标进行量化,分析不同因素在分注井选择时的权重。

致密油藏作为重要的非常规油气藏,已经成为国内外研究的重点,目前国内致密油藏开发方式仍然以注水为主,但笼统注水很难达到致密油藏配注要求,导致地层能量保持水平低,油层动用程度低,开发效果差。将常规油藏细分注水方式应用到致密油藏,技术上还不成熟,成功的案例还不多。本文针对致密油藏特征,提出用连通井数和连通井距来刻画开发因素对纵向吸水能力的影响,同时还考虑了渗透率级差、油层有效厚度等地质因素,应用模糊数学^[6-8]方法确定分注井。

1 注水井纵向吸水能力的影响因素

1.1 渗透率级差

渗透率级差对于注入水在储层纵向上的分布有着重要的影响。一般高渗层渗流阻力小,吸水能力较强,小层见水较快,从而造成油井含水率上升快的现象,而低渗层由于受到高渗层的影响,吸水量受到抑制,这就导致油藏纵向上吸水不均匀,部分层段不吸水,加剧了层间矛盾。因此渗透率级差越大,注水井越应该进行分注。L1 油藏是陕甘宁盆地的一个致密油藏,2007 年全面投入开发,截止到 2013 年 9 月共有开井的油井 1116 口,注水井 395 口,其中分注水井 78 口。按照排列位置、渗透率以及产液量等因素划分为五个区块。该区块砂层组为 C_{8_1} 和 C_{8_2} ,根据次一级沉积旋回,又将油层划分成 $C_{8_1}^1$ 、 $C_{8_1}^2$ 、 $C_{8_2}^1$ 和 $C_{8_2}^2$ 共 4 个小层,按短期沉积旋回,又进一步将其划分为 $C_{8_1}^{1-1}$ 、 $C_{8_1}^{1-2}$ 、 $C_{8_1}^{2-1}$ 、 $C_{8_1}^{2-2}$ 、 $C_{8_2}^{1-1}$ 、 $C_{8_2}^{1-2}$ 、 $C_{8_2}^{2-1}$ 和 $C_{8_2}^{2-2}$ 共

8 个单砂层。 C_{8_1} 亚油组的有利储层主要分布在 $C_{8_1}^{1-1}$ 和 $C_{8_1}^{1-2}$, C_{8_2} 亚油组的有利储层主要分布在 $C_{8_2}^{2-1}$ 和 $C_{8_2}^{2-2}$ 。 $C_{8_1}^1$ 层为该区主力小层,该层分布较为连续,砂体展布广泛; $C_{8_1}^2$ 层则多分布于 1、2、3、4 区,且不太连续, $C_{8_2}^1$ 层砂体较为分散,可作为稳定的隔层存在,而 $C_{8_2}^2$ 层则仅存在于 5 区,且分布稳定,故分注井组在平面上多存在于 2 区及 5 区,纵向上则为 $C_{8_1}^1$ 与 $C_{8_1}^2$ 之间或 $C_{8_2}^1$ 与 $C_{8_2}^2$ 之间;总体上看,L1 油藏非均质性强,从吸水剖面测试资料看出,注入水沿高渗层指进。吸水剖面表现为尖峰状或指状,对应油井含水上快,见效期短,增油效果差。

1.2 有效厚度

在注水开采过程中,油层的有效厚度也是影响油藏开采效果的重要因素,如果层段过厚,则不宜采用一套层系笼统注水,应进行分层注水,主要是因为厚度大,在纵向上难以形成均匀驱替,注入水在高渗层其内容易形成优势通道,导致部分厚度难以被水驱到,从而降低纵向动用程度。因此有效厚度越大,注水井越应该进行分注。

针对 L1 油藏的特点,进行了数值模拟计算,对比研究了有效厚度分别为 4 m、8 m、12 m、16 m、20 m 的含水率与采出程度关系曲线,发现当厚度大于 12 m 时,注水井的波及面积以及油层的动用程度明显降低,且部分油井出现未被波及到的现象。对比分析了分注井和笼统注水井的油层有效厚度,也说明了 12 m 以上分注比不分注效果好。

1.3 连通井数

以上两个因素均为静态地质因素,在实际注水过程中,还须考虑开发因素的影响。首先是连通井数,它与油藏的开采方式,布井方式均有关系,即人为因素影响很大。和常规中高渗油藏不同,一般来说致密油藏的储层非均质性更为严重。如若采用笼统注水方式,易在高渗层段注入水波及较快,周围生产井快速见水。甚至会堵死低渗层,形成水锁现象。统计分析 L1 油藏连通井数对于注水井吸水能力的影响,发现与注水井射孔层段相连通的油井数越多,则注水井的吸水量越大,故若注水井上下两个射孔层段所连通井数相差较大的话,则易造成注水井吸水剖面不均匀的现象。因此,本文提出用连通井数的变异系数来判断其对分层注水的影响,可以认为连通井数的不均匀性越强,则越应进行分

注.

1.4 连通井距

连通井距是指与注水井射孔层段相连通的油井与注水井的平均距离.对致密油藏来说,若井距过大,则由于压力传播慢,导致注入水很难扩散,影响注水井的吸水能力,周围的生产井长期不受效;而井距过小则容易造成油井过早水淹的状况,且在经济上不合算.因此当注水井上下两个射孔层段的井距相差较大时,应进行分层注水,即可以用连通井距的变异系数作为判断注水井是否需要分注的重要参数之一,认为连通井距的均匀性越差,注水井越应分注.

2 隶属函数的确定及单因素决策

隶属函数是用于表征单因素分布对于评判集分布规律的数学函数,并应用决策因子来表征某一因素的评判值,再根据各因素的权重系数与该决策因子的乘积,我们便可求得多因素的决策因子,该法即为模糊判别法^[10,11].我们根据 L1 井区的实际情况选择隶属函数.

统计与分析了 L1 油藏实际吸水剖面,发现渗透率级差的隶属函数应属于升岭形分布,即级差越大,渗透率非均质性越强,注水井越应进行分注,公式如下^[11]:

$$\mu(u) = \begin{cases} 0, \mu \leq a_1 \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin \frac{\pi}{a_2 - a_1} (u - \frac{a_1 + a_2}{2}), a_1 < u \leq a_2 \\ 1, a_2 < u \end{cases} \quad (1)$$

式(1)中: a_1, a_2 为单项指标(渗透率极差)的最小值和最大值; $\mu(u)$ 为隶属函数.

根据实际情况,简化上述公式并计算渗透率级差 $K(i)$,渗透率决策因子 $FK(i)$:

$$FK(i) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin \frac{\pi}{K_{\max} - K_{\min}} (K(i) - \frac{K_{\max} + K_{\min}}{2}) \quad (2)$$

式(2)中: i 为井数, $i=1,2,3,\dots,n$; $K(i)$ 为第 i 口井的渗透率级差; $FK(i)$ 为第 i 口井的渗透率级差决策因子; n 为总井数; $K_{\max} = \text{Max}(K(1), K(2) \cdots K(n))$; $K_{\min} = \text{Min}(K(1), K(2) \cdots K(n))$.

按上述公式即可计算出渗透率级差的单因素决策因子,以便在多因素综合分析中使用.

根据 L1 油藏实际吸水剖面资料的统计和分析,判断出有效厚度的隶属函数应属于升半梯形,即有效厚度越大,注水井越应分注,公式如下^[11]:

$$\mu(u) = \begin{cases} 0, u \leq a_1 \\ \frac{u - a_1}{a_2 - a_1}, a_1 < u \leq a_2 \\ 1, a_2 < u \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中: a_1, a_2 为单项指标(有效厚度)的最小值和最大值.

根据实际情况,简化上述公式并计算有效厚度 $H(i)$ 、有效厚度决策因子 $FH(i)$:

$$FH(i) = \frac{H(i) - H_{\min}}{H_{\max} - H_{\min}} \quad (4)$$

式(4)中: $H(i)$ 为第 i 口井的渗透率级差; $FH(i)$ 为第 i 口井的有效厚度决策因子; $H_{\max} = \text{Max}(H(1), H(2) \cdots H(n))$; $H_{\min} = \text{Min}(H(1), H(2) \cdots H(n))$.

按上述公式即可计算出有效厚度的单因素决策因子,以便在多因素综合分析中使用.

同样判断出连通井数变异系数和连通井距变异系数的隶属函数也应属于升半梯形,连通井数变异系数决策因子(HW)和连通井距变异系数决策因子(FL)的计算方法与公式(4)相同.这两个参数不均匀性越强,注水井越应分注.

3 权重系数的确定

在求解多因素决策的问题中,权重计算的准确性将严重影响最后所计算出的决策因子的准确性和可靠性.目前求解权重系数应用较为广泛的方法是层次分析法^[12],该方法系统、灵活、且便于理解和计算.层次分析方法又主要包括了四种方法:求和法、方根法、特征向量法以及最小二乘法.这里我们主要应用求和法和方根法来计算上述四个因素的权重.

3.1 基于求和法的权重计算

(1)根据实际油藏数据的统计和分析,分析了各决策因素对判断集的影响方式及程度,故可引用数字 1~9 及其倒数构成的模糊判断矩阵来代替语言判断,故可设判断矩阵如下:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1(n-1)} & a_{1n} \\ \frac{1}{a_{12}} & 1 & a_{23} & \cdots & a_{2(n-1)} & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{1}{a_{n-1,1}} & \frac{1}{a_{n-1,2}} & \frac{1}{a_{n-1,3}} & \cdots & 1 & a_{(n-1)n} \\ \frac{1}{a_{n1}} & \frac{1}{a_{n2}} & \frac{1}{a_{n3}} & \cdots & \frac{1}{a_{n(n-1)}} & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

式(5)中:

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, 3, 5, 7, 9, i < j \\ 1, i = j \\ 1^{-1}, 3^{-1}, 5^{-1}, 7^{-1}, 9^{-1}, i > j \end{cases}$$

其中 a_{ij} 的取值可以根据表 1 来确定:

表 1 模糊判断矩阵判断值定义

判断值	含义
1	两个因素具有相同重要性
3	前者比后者重要
5	前者比后者明显重要
7	前者比后者强烈重要
9	前者比后者极端重要
2, 4, 6, 8	上述相连重要程度的中间值
上述值倒数	上述重要程度的倒数

(2) 确定了模糊判断矩阵之后, 即可按列对其做归一化处理, 得到 $Q = (q_{ij})_{n \times n}$;

(3) 将矩阵 $Q = (q_{ij})_{n \times n}$ 按行相加, 得到模糊向量 $C = (c_1, c_2, \dots, c_n)^T$;

(4) 将向量 $C = (c_1, c_2, \dots, c_n)^T$ 进行归一化处理, 即可得到各决策因素的权重系数 W 。

3.2 基于方根法的权重计算

(1) 与求和法相似, 先确定模糊判断矩阵;

(2) 对模糊判断矩阵按列进行归一化处理, 得到 $Q = (q_{ij})_{n \times n}$;

(3) 将矩阵 $Q = (q_{ij})_{n \times n}$ 按行求积并开 n 次方, 得到模糊向量 $C = (c_1, c_2, \dots, c_n)^T$;

(4) 将向量 $C = (c_1, c_2, \dots, c_n)^T$ 进行归一化处理, 即可得到各决策因素的权重系数 W 。

4 多因素综合判断

通过单因素分析的结果可靠性较低, 无法准确判断一口注水井是否需要分注, 因此需进行多因素综合判断, 分析在多种因素的共同作用下, 注水井是否需分注开发。

综上所述, 单级综合评判法的具体步骤如下:

(1) 取定评判对象;

(2) 确定评语集 $V = \{v_1, v_2, \dots, v_n\}$, 即注水井是否分注;

(3) 确定因素集 $U = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$, 即上述分析的四个因素;

(4) 依据各因素确定其决策因子 r_i , 进而构成 $R = (r_{ij})_{n \times n}$, 即可应用上述所选择的隶属函数来计算;

(5) 确定权重集 $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, 即可应用上述两种权重计算方法来确定;

(6) 作模糊变换 $B = A * R$, 求得评价结果 B 。

5 实例分析

5.1 确定因素指标及其决策因子

以 L1 油藏 15 口注水井为例, 根据上述方法, 计算得到的渗透率极差、厚度、连通井数变异系数、连通井距变异系数共 4 个参数数值如表 2 所示。由于每个参数的取值精度不同, 表 2 中每个参数精度有差异, 其中连通井数变异系数和连通井距变异系数精确到 4 位小数。

表 2 L1 油藏 15 口注水井影响因素指标表

井号	渗透率级差	厚度/m	连通井数变异系数	连通井距变异系数
D159-02	2.00	12.9	0	0
D159-04	2.00	11.1	0	0
D169-7	2.32	33.5	0.353 6	0.071 9
D171-7	2.75	13.3	0.202 0	0.008 1
D175-11	3.20	11.3	0.157 1	0.051 7
D185-33	1.25	9.3	0.606 1	0.069 8
D189-33	2.00	33.1	0.642 8	0.050 4
D195-43	2.00	12.8	0	0
D197-33	8.75	19.9	0.202 0	0.018 9
D221-76	4.82	12.8	0.326 4	0.006 8
D225-80	2.54	12.3	0.326 4	0.037 2
D229-66	8.00	17.0	0.128 6	0.003 1
D235-62	39.00	29.0	0.235 7	0.017 9
D235-72	11.75	31.4	0	0
D241-66	12.86	19.0	0.642 8	0.050 4

根据公式(1)至公式(4)计算表 2 中 15 口井关于这 4 个因素的决策因子, 列入如表 3 所示。

表 3 L1 油藏 15 口注水井的 4 个决策因子

井号	FK	FH	FW	FL
D159-02	0.290 1	0.148 8	0	0
D159-04	0.290 1	0.074 4	0	0
D169-7	0.303 2	1.000 0	0.550 1	1.000 0
D171-7	0.321 2	0.165 3	0.314 3	0.112 7
D175-11	0.339 9	0.082 6	0.244 4	0.719 1
D185-33	0.258 9	0	0.942 9	0.970 8
D189-33	0.290 1	0.983 5	1.000 0	0.701 0
D195-43	0.290 1	0.144 6	0	0
D197-33	0.570 5	0.438 0	0.314 3	0.263 7
D221-76	0.407 1	0.144 6	0.507 8	0.094 6
D225-80	0.312 4	0.124 0	0.507 8	0.517 4
D229-66	0.539 3	0.318 2	0.200 1	0.043 1
D235-62	0.705 5	0.814 0	0.366 7	0.249 0
D235-72	0.695 1	0.913 2	0	0
D241-66	0.741 1	0.400 8	1.000 0	0.701 0

5.2 计算权重系数

计算出每个单因素的决策因子后, 还需计算出每个因素的权重系数, 方可判断其是否可以分注。分别应用上面介绍的求和法和方根法计算这 4 个因素的权重系数。

(1) 确定其模糊判断矩阵为:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 3 & 5 & 5 \\ 1/3 & 1 & 3 & 3 \\ 1/5 & 1/3 & 1 & 1 \\ 1/5 & 1/3 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

(2)应用求和法计算权重系数:

$$W = (0.5549, 0.2516, 0.0967, 0.0967)^T$$

(3)应用方根法计算权重系数:

$$W = (0.5578, 0.2495, 0.0963, 0.0963)^T$$

从上面两种方法的结果可以看到,应用求和法和方根法计算的结果较为接近,且所选择的模糊判断矩阵满足一致性检验,故我们认为模糊判断矩阵较为准确,其所求得的权重系数也较为准确。

5.3 多因素综合决策因子的计算

由表4可以看出,该油藏平均综合决策因子为0.4045,而在这15口井中有6口井大于该平均值,分别为D169-7、D189-33、D197-33、D235-62、D235-72、D241-66,故我们可以判断这6口注水井需分注,而剩下的9口井不需分注,这与现场实际的分注结果相吻合,且分注后开采效果更好。

表4 多因素综合决策因子数据表

井号	综合决策因子
D159-02	0.1984
D159-04	0.1797
D169-7	0.5698
D171-7	0.2611
D175-11	0.3026
D185-33	0.3287
D189-33	0.5729
D195-43	0.1973
D197-33	0.4826
D221-76	0.3206
D225-80	0.3037
D229-66	0.4028
D235-62	0.6558
D235-72	0.6155
D241-66	0.6766

6 结论

(1)首次提出油水井连通井数和连通井距作为

致密油藏注水井分注的关键判别参数。

(2)以L1油藏实际数据为依据,确定了渗透率级差、有效厚度、连通井数变异系数以及连通井距变异系数的隶属函数及单因素决策因子。

(3)应用求和法和方根法计算4个因素的权重系数,从而建立一套判别分注井的模糊数学方法。

(4)应用模糊判别法判别L1油藏15口注水井中有6口需分注,这一结果与该区实际情况相吻合,证明该法是可行的。

参考文献

- [1] 冯其红,王波,王相,等.高含水油藏细分注水层段组合优选方法研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2016,38(2):103-108.
- [2] 谢华,王凤.细分注水方法的研究[J].油气田地面工程,2007,26(2):8-9.
- [3] 周望,李智,谢朝阳.大庆油田分层开采技术的发展与应用[J].大庆石油地质与开发,1998,17(1):36-39.
- [4] 黄伏生,赵永胜.高含水期砂岩油田细分注水最佳分级模拟研究[J].大庆石油地质与开发,1998,17(2):30-31.
- [5] 李慧,王家春,李本生.数值模拟分层注水技术研究[J].石油工业计算机应用,2005,13(3):16-18.
- [6] 冯其红,陈月明,姜汉桥,等.模糊数学在区块整体调剖选井中的应用[J].石油勘探与开发,1998,25(3):76-79.
- [7] 程顶胜,刘松,吴培红.塔里木盆地石炭系生烃潜力的模糊数学综合评价[J].石油学报,2000,21(1):34-39.
- [8] 周琦,姜汉桥,李志刚,等.利用吸水剖面测试资料优化分层注水措施[J].油气井测试,2009,18(3):11-12.
- [9] 刘凯,李家军,杨莉.隶属函数确定方法模糊决策测度及改善[J].陕西工学院学报,2005,21(1):68-71.
- [10] 汪培庄,李洪兴.模糊系统理论与模糊计算机[M].北京:科学出版社,1996:78-92.
- [11] 崔杰,党耀国,刘思峰.基于灰色关联度求解指标权重的改进方法[J].中国管理科学,2008,16(5):141-145.
- [12] 邓雪,李家铭,曾浩健,等.层次分析法权重计算方法及其应用研究[J].数学的实践与认识,2012,42(7):93-99.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0116-05

阴离子型葫芦巴胶压裂液体系研究

 张 雄¹, 秋列维², 孙同成³, 方裕燕¹, 侯 帆¹

(1. 中国石化西北油田分公司 石油工程技术研究院, 新疆 乌鲁木齐 830011; 2. 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; 3. 中国石化西北油田分公司 油气开发管理部, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘 要:以葫芦巴胶原粉为原料,通过醚化改性制备了阴离子型葫芦巴胶(CHFG),配以实验室自制的有机硼交联剂(B-CA),获得阴离子型葫芦巴胶/有机硼压裂液体系(CHFG/B-CA)。研究了 CHFG/B-CA 压裂液体系的流体行为。结果显示,CHFG/B-CA 压裂液体系符合幂律模型,且随着稠化剂浓度增大,流性指数减小,稠度系数增大。测试了 CHFG/B-CA 压裂体系的耐温耐剪切性、悬砂性和耐盐性。耐温耐剪切性测试显示在 140 ℃、170 s⁻¹ 剪切 1 h,其黏度大于 100 mPa·s;静态悬砂结果显示 CHFG/B-CA 压裂体系沉降速度 50 ℃ 时均小于 0.18 mm/s;CHFG/B-CA 压裂液体系具有聚电解质的性质。CHFG 具有较低的水不溶物含量,以及破胶后 CHFG 压裂液体系的残渣含量少。

关键词:阴离子型葫芦巴胶; 压裂液; 幂律模型

中图分类号:TE39

文献标志码:A

Study on anionic fenugreek gum fracturing fluid system

 ZHANG Xiong¹, QIU Lie-wei², SUN Tong-cheng³, FANG Yu-yan¹, HOU Fan¹

(1. Petroleum Engineering Technology Research Institute, Northwest Oilfield Company, Sinopec, Urumqi 830011, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Oil and Gas Development Management Department, Northwest Oilfield Company, Sinopec, Urumqi 830011, China)

Abstract: The fracturing fluid system of CHFG/B-CA, which composed of anionic fenugreek gum (abbreviated as CHFG) as thickener and organic boron cross-linking agent (shorted as B-CA) as cross-linker, was obtained. CHFG was prepared via an etherifying reaction to introduced into carboxyl group and B-CA was prepared by laboratory. The fluid behavior of CHFG/B-CA fracturing fluid system was researched. The results show that the CHFG/B-CA fracturing fluid system was consistent with power-law model, besides flow index decreased and the consistency coefficient increased along with the increasing of CHFG concentration. The CHFG/B-CA's measurements of temperature and shear resistance, suspended sand and salt resistance were implemented. The viscosity was greater than 100 mPa·s when the temperature reached 140 ℃, shear rate at 170 s⁻¹ after shearing 1 h. And the settling velocity

* 收稿日期:2016-11-27

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JQ2004);咸阳市科技计划项目(2013K05-06)

作者简介:张 雄(1986—),男,四川绵阳人,工程师,研究方向:油田储层改造

was less than 0.18 mm/s under 50 °C by static suspended sand. In addition CHFG/B-CA has the property of polyelectrolyte. Lastly, the CHFG presented favorable water solubility which was expressed by the lower content of water insoluble substance and the lower residue content after the gel breaking.

Key words: anionic fenugreek gum; fracturing fluid; power-law model

0 引言

随着胍胶及其衍生物在国内外的压裂作业中的广泛应用^[1-5],胍胶进口价格呈现大幅度上涨趋势,造成压裂成本提高,故需寻找一种我国自产的植物胶用以替代胍胶^[6].由于葫芦巴胶的结构骨架与胍胶相似^[7],具有良好的水溶性和增稠能力,因而有望替代胍胶及其衍生物实现油田增产.但葫芦巴胶溶胀速度较慢,对电解质的兼容性和耐剪切性较差.需要通过化学改性降低葫芦巴胶中的不溶物含量,加快溶解速度,从而改善其耐盐和耐剪切性能^[8-10].参考胍胶改性方法,在葫芦巴胶结构上引入羧甲基和羟丙基结合体,制备阴离子型葫芦巴胶(CHFG),这种结构的葫芦巴胶具有良好的分散性、水溶性,耐剪切性和热稳定性,因此阴离子型葫芦巴胶具有良好的市场前景.

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

葫芦巴胶原粉,一级品,山东巨荣生物工程有限公司;羧甲基化试剂,分析纯,长沙明瑞化工有限公司;羟丙基化试剂,分析纯,长沙明瑞化工有限公司;氢氧化钠,分析纯,青岛新宇化工有限公司;无水乙醇,分析纯,天津博迪化工股份公司;氯化钠,分析纯,天津博迪化工股份公司;过硫酸铵,分析纯,西安化学试剂厂;有机硼交联剂,实验室自制.

RS6000 旋转流变仪,德国 Harker 公司.

1.2 阴离子葫芦巴胶的制备和纯化

取 5 g 葫芦巴胶原粉(FG)置于含 100 mL 乙醇溶液的三口烧瓶中,加入 NaOH 溶液,于 25 °C 连续搅拌的条件下碱化 45 min 后,使溶液 pH 为 10,升温至 70 °C,缓慢滴加羧甲基化试剂溶液和羟丙基化试剂溶液,回流 5 h,制得阴离子葫芦巴胶(CHFG).阴离子葫芦巴胶(CHFG)的合成原理如图 1 所示.

将所得产物用冰乙酸中和至中性,并用 60% 乙醇溶液洗涤 2 次.将洗涤后的产物溶于去离子水

中,搅拌,完全溶解后倒入无水乙醇中,将白色絮物从溶液中分离出来,过滤将其分离.将产物于 100 °C 下干燥至恒重.

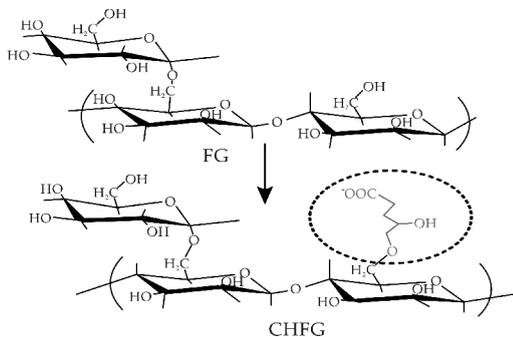


图 1 合成原理

1.3 有机硼交联阴离子葫芦巴胶的成胶机理

葫芦巴胶原粉的主链和侧链中含有大量的顺式邻位羟基,有机硼交联剂(硼酸盐离子)与葫芦巴胶原粉中的顺式邻位羟基形成配位,通过分子间交联反应生成可挑挂的冻胶.交联结构式如图 2 所示.该冻胶压裂液应用在三次采油上^[6].

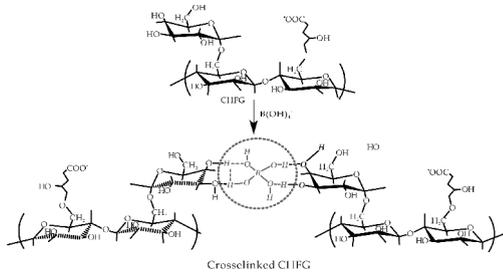


图 2 成胶机理

1.4 压裂液的制备

(1) 稠化剂的制备

配制质量分数为 0.4%、0.5% 和 0.6% 的 CHFG 稠化剂,在 1 000 r/min 的搅拌速率下,向水中缓慢加入 CHFG 粉体,搅拌 10 min,静置 6 h 待用.

(2) 压裂液的制备

将有机硼交联剂(B-CA),按 m (稠化剂): m (B-CA) 为 100:0.5 的比例加入到质量分数 0.4%、0.5% 和 0.6% 的 CHFG 稠化剂中,用玻璃棒不断搅拌至形成可挑挂的冻胶,待测.

1.5 性能评价

对 CHFG/B-CA 压裂液的性能评价,按照石油天然气行业标准 SY/T5107-2005《水基压裂液性能评价方法》执行。

1.6 水不溶物含量测试

将 2 g 纯化后的 CHFG 粉体添加到 500 mL 蒸馏水中,配制均匀溶液.然后称取配制好的溶液 50.2 g,在 3 000 r/min 的转速下离心 30 min,慢慢倒出上清液;接着再加 50 mL 蒸馏水并用玻璃棒搅拌均匀,在 3 000 r/min 的转速下再次离心 30 min.离心结束后倒出上清液,将离心管放入电热恒温干燥箱中.在 105 °C 下将离心管烘至恒重,得到 CHFG 的水不溶物含量。

水不溶物的计算公式为:

$$S = \frac{M}{0.2(1-W)} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:S—水不溶物的含量,%;M—水不溶物质量,g;W—胶粉含水率,%;0.2—溶液中胶粉的质量,g。

胶粉含水率测试:在快速水分测定仪的天平上,放入 2 g 左右的样品,在 105 °C 下干燥至样品恒重,计算胶粉含水率。

2 结果与讨论

2.1 压裂液体系的流变性

幂律方程是一种能反映黏性液体流变性质的经验性数学关系式。

Herschel-Bulkley 幂律方程如式 2 所示:

$$\sigma = \sigma_0 + K\gamma^N \quad (2)$$

对公式(2)取对数得式(3),

$$\log(\sigma - \sigma_0) = \log K + N \log \gamma \quad (3)$$

式(3)中: σ —剪切应力,Pa; σ_0 —屈服应力,Pa; γ —剪切速率, s^{-1} ;K—稠度系数, $Pa \cdot s^n$;N—流性指数,无量纲。

幂律方程中 K 越大,胶体结构越强;N 为流动指数, $N > 1$ 为膨胀性流体, $N = 1$ 为牛顿流体, $N < 1$ 为假塑性流体^[11]。在 CHFG 稠化剂中加入 B-CA,交联比为 100 : 0.5,配制稠化剂质量浓度分别为 0.4%、0.5% 和 0.6% 的三组压裂液,在 25 °C 使用德国 Harker 公司的 RS6000 旋转流变仪测其黏度行为,并做出剪切速率-剪切应力曲线图,结果见图 3 所示。

对图 3 进行线性回归可得 σ_0 、N 和 k 值(近似

值),结果列于表 1 中。

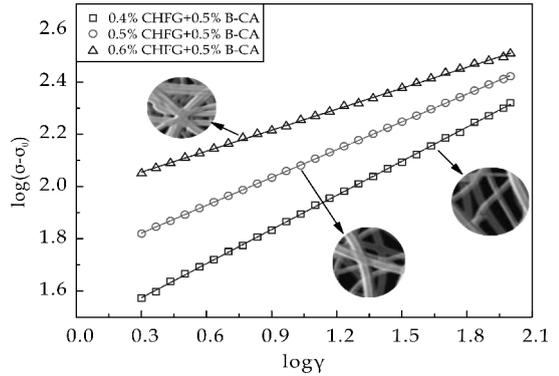


图 3 log γ 与 log($\sigma - \sigma_0$) 的关系图

表 1 σ_0 、N、k 值和回归系数

稠化剂浓度 / %	σ_0 / Pa	N	K / (mPa · s)	R ²
0.4	1.214 32	0.435 84	1.443 07	0.998 56
0.5	3.535 87	0.355 27	1.714 58	0.998 79
0.6	5.458 60	0.267 82	1.974 57	0.998 87

从图 3 中看出,三组压裂液的 N 值均小于 1,为假塑性流体,具有剪切变稀的特性,且随稠化剂浓度增加,N 值减小.稠化剂浓度增加,屈服应力 σ_0 和黏度系数 K 均增加.CHFG 稠化剂浓度增加,可提供交联的顺式邻位羟基数量增加,有机硼交联剂与阴离子葫芦巴胶交联生成的网状三维结构数量增多,紧密程度增加,压裂液的强度增大,屈服应力 σ_0 增大,黏度系数 K 增加。

2.2 压裂液体系的耐温耐剪切性

在 CHFG 稠化剂中加入有机硼交联剂,配制稠化剂浓度分别为 0.4% 和 0.6% 的两组压裂液,参考 SY/T5107-2005,采用德国 Harker 公司的 RS6000 型流变仪测试,以 3 °C/min 的速度升温,同时转子以剪切速率 170 s^{-1} 转动,温度达到 140 °C 后,保持剪切速率和温度不变,持续测试 1 h,获取相关黏度数据,如图 4 所示。

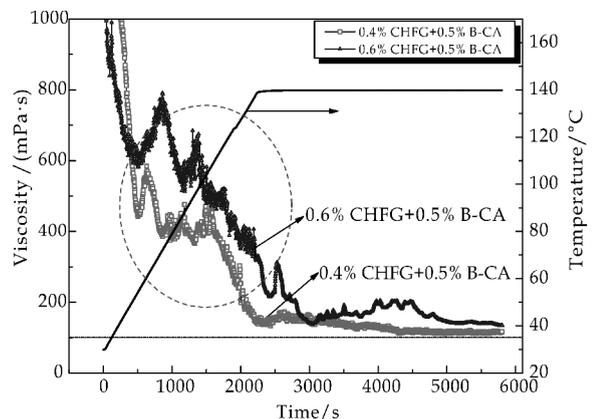


图 4 耐温耐剪切测试

由图4可知,在温度升高至140℃的过程中,两组压裂液体系黏度均减小,温度升高,一方面,热运动会使CHFG高分子链段运动剧烈,CHFG高分子链段间距离加大,CHFG分子中顺式羟基和交联点作用力减弱,三维网状结构松弛,体系黏度降低;另一方面,CHFG分子发生部分水解,也表现为黏度降低^[12]. 稠化剂浓度为0.6%压裂液体系的黏度大于0.4%含量的体系,随着CHFG稠化剂浓度的增加,顺式羟基交联节点增多,交联强度增加. 当温度达到140℃,170 s⁻¹剪切1 h,两组压裂液体系黏度均大于100 mPa·s,表明该压裂液具有良好的耐高温性能.

2.3 压裂液体系的悬砂性

压裂液的悬砂性能是压裂施工的重要评价指标,沉降速度可以直接反映压裂液的悬砂性能. 按照以下方法测试了不同交联比的压裂液的沉降速度:将优选好的石英砂按照30%的体积比例加入压裂液中,在烧杯中搅拌均匀,倒入100 mL量筒中,待大部分砂子沉入底部后,记录下降高度 h 和时间 t ,测量其沉降速度,如图5所示.

沉降速度的计算方法:沉降速度 v =下降高度 h /沉降时间 t .

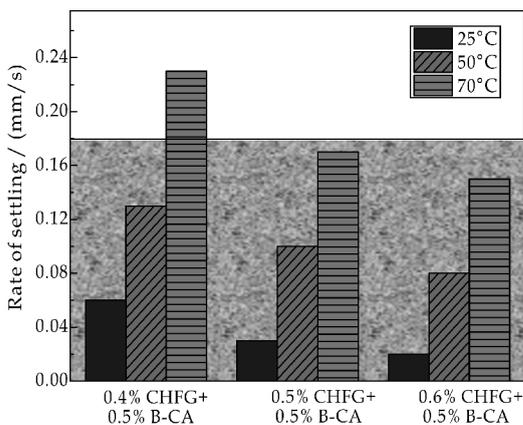


图5 稠化剂浓度与沉降速率的关系

由图5可知,温度相同,CHFG稠化剂浓度越大,对应压裂液的沉降速率越小. 稠化剂浓度增大,所形成冻胶的网状结构紧密增强,机械强度增大,对支撑剂的束缚力增强,可有效抵制支撑剂下沉,沉降速率下降;温度升高,沉降速率增大. 温度升高,网状结构松弛,对支撑剂的束缚力减弱,平衡支撑剂重力效应的作用力减弱,沉降速率增加. 当沉降速度小于0.18 mm/s时,满足施工要求. 由图5可知,CHFG稠化剂浓度为0.5%和0.6%的两组压裂液,沉降速度均小于0.18 mm/s,表明该两组

压裂液具有良好的悬砂性能.

2.4 压裂液体系的耐盐性

用浓度为1~10 g/L的NaCl水溶液取代去离子水,配制CHFG/B-CA压裂液体系. 在25℃下静置2 h,测试NaCl质量分数与压裂液黏度的关系,结果如图6所示. 由图6可知,NaCl浓度增加,三组压裂液黏度均减小,NaCl浓度增大,一方面,少量的Na⁺存在可削弱CHFG分子链的静电斥力,但NaCl浓度的不断增加,相同电荷离子的静电斥力增加,CHFG分子链卷曲程度加剧,黏度降低^[13];另一方面,NaCl在溶液中以离子的形式存在,而离子本身具有水合作用,体系中的离子和阴离子葫芦巴胶有竞争吸水作用,大量无机盐存在会降低CHFG的水溶性,分子链蜷缩聚集,体系黏度下降^[14]. 该压裂液体系的黏度随盐浓度的增加而下降.

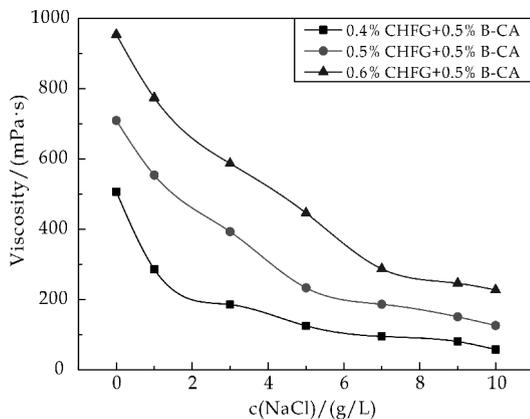


图6 NaCl浓度对压裂液黏度的影响

2.5 压裂液残渣含量

配制浓度分别为0.4%、0.5%和0.6%的三组阴离子葫芦巴胶基液,加入0.5%有机硼交联剂,同时加入0.01%破胶液(过硫酸铵),搅拌均匀后,在90℃水浴中恒温3 h至彻底破胶,将破胶液离心、烘干直至恒重后,测出压裂液残渣含量,结果见表2所示.

表2 阴离子葫芦巴胶残渣含量测定

稠化剂种类	水不溶含量 / (mg/L)	浓度 / %	残渣含量 / (mg/L)
FG	11.20	0.4	328.5
		0.5	405.9
		0.6	458.2
CHFG	6.82	0.4	214.7
		0.5	265.1
		0.6	310.4

由表2可知,CHFG的水不溶含量低于FG原粉. CHFG引入了极性亲水基团羧酸基,强极性亲

水基团增加,水溶性增强,水不溶物含量较小,对应 CHFG 压裂液体系破胶残渣含量也较低. 与葫芦巴胶粉相比,CHFG 体系破胶残渣下降率约为 34%. CHFG 压裂体系满足残渣含量的要求.

3 结论

(1)通过醚化反应制备了含羧酸基团的阴离子葫芦巴胶,配以实验室制备的有机硼交联剂,获得性能良好的水基压裂液.

(2)制备稠化剂浓度为 0.4%、0.5%和 0.6%,交联比 100 : 0.5 的三组压裂液,三组压裂液均表现出剪切变稀的特性,符合幂律模型;且随着稠化剂浓度增大,流性指数减小,稠度系数增大.

(3)测试了上述压裂液的耐温耐剪切性、悬砂性和耐盐性. 实验结果显示,CHFG 压裂液体系在 140 °C、170 s⁻¹剪切 1 h,其黏度大于 100 mPa·s,具有良好的耐温耐剪切性;50 °C,CHFG 压裂液体系静态悬砂的沉降速度均小于 0.18 mm/s,具有良好的携砂性能;氯化钠浓度升高,CHFG 压裂液体系黏度呈现降低的趋势,符合聚电解质的性质.

(4)CHFG 具有较低的水不溶物含量,且破胶后 CHFG 压裂液体系的残渣含量也较低,表明 CHFG 具有良好的水溶性.

参考文献

- [1] 林 啸,姚媛元,陈 果. 胍胶压裂返排液残渣净化处理技术[J]. 石油钻井工艺,2016,38(5):689-692.
- [2] 刘 彝,李良川,刘 京,等. 低浓度胍胶压裂液在高温大斜度井中的应用研究[J]. 钻采工艺,2015,40(4):89-92.
- [3] 赖小娟,宫米娜,崔争攀,等. 低渗透油气储层压裂液的研究进展[J]. 精细石油化工,2015,32(4):77-80.
- [4] 唐洪彪,王世彬,郭建春. pH 值对羟丙基胍胶压裂液性能

的影响[J]. 油田化学,2016,33(2):220-223.

- [5] S Wang, Y Zhang, J Guo, et al. A study of relation between suspension behavior and microstructure and viscoelastic property of guar gum fracturing fluid[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2014, 124: 432-435.
- [6] 环灿灿,李小瑞,杨晓武,等. 硼钛复合交联剂的制备及其在葫芦巴胶压裂体系中的应用[J]. 精细化工, 2015, 32(1):82-86.
- [7] 董 斌,李小瑞,杨晓武,等. 马来酸酯葫芦巴胶稠化剂的制备及流变性能[J]. 精细化工, 2015, 32(10): 1 162-1 166.
- [8] Ma Xiaodong, Pawlik M. Intrinsic viscosities and huggins constants of guar gum in alkali metal chloride solutions [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 70(1):15-24.
- [9] Chen Wang, Xiaorui Li, Biao Du, et al. Associating and rheological behaviors of fluorinated cationic guar gum in aqueous solutions [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(2):637-643.
- [10] H Gong, M Liu, J Chen, et al. Synthesis and characterization of carboxymethyl guar gum and rheological properties of its solutions[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(3):1 015-1 022.
- [11] Chen Wang, Xiaorui Li, Biao Du, et al. Study on the self-assembly properties of fluorinated hydrophobically associating polyacrylamide[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(1):2 427-2 432.
- [12] 李 东,杨 宇,郭程飞,等. 耐温耐剪切低伤害压裂液性能评价及应用[J]. 天然气技术与经济, 2014, 8(6): 38-40.
- [13] 蒋昊琳,王顺武,杨明全,等. 羧甲基羟丙基胍胶的制备及其水溶液的流变特性研究[J]. 能源化工, 2016, 37(4): 32-36.
- [14] 袁 静,毛多鹭,李海琴,等. 环境对水解的疏水改性聚丙烯酰胺的分子行为和性能的影响[J]. 高分子学报, 2016(6):797-804.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0121-06

超滤对普通焦糖性质的影响

李 祥, 马倩鹤, 豆静茹

(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:以普通焦糖为原料,采用超滤技术,研究了分子量大小对普通焦糖性质的影响.结果显示:分子量大小对普通焦糖色率、红/黄色素指数的影响较大,对其 pH 值、带电性、耐盐性、抗氧化性影响较小.分子量越大,普通焦糖的色率越大,红/黄色素指数越小.通过红外及紫外光谱分析,发现超滤对普通焦糖的官能团的变化基本没有影响.利用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析出了普通焦糖及截留分子量大于 300 kDa、100-300 kDa 样品的主要成分均为烃类、醇类、酯类及醛酮类.为进一步开发和研究多用途、安全型焦糖奠定了基础.

关键词:超滤; 分子量; 普通焦糖; 性质

中图分类号:TS202.3

文献标志码:A

Effect of ultrafiltration on the properties of the plain caramel

LI Xiang, MA Qian-he, DOU Jing-ru

(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: Effect of the molecular weight on the properties of the plain caramel was studied using plain caramel as raw material, by ultrafiltration technology. It was found that the molecular weight of the plain caramel had a greater influence on color rate, red/yellow index, whereas pH, electric resistance, salt resistance and oxidation resistance had less influence. Bigger molecular weight had the greater color rate, and smaller red/yellow index. It turned out that ultrafiltration had no effect on the change of functional groups of plain caramel by the analysis of infrared and ultraviolet spectrum. Plain caramel and samples that molecular weight cutoff was greater than 300 kDa, and 100-300 kDa were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the results showed that the main components of the samples were hydrocarbons, alcohols, esters, ketenes and aldehydes. This study laid the foundation for the further development and research on multi-purpose, safety caramel.

Key words: ultrafiltration; molecular weight; plain caramel; properties

* 收稿日期:2016-12-09

基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2014K08-25)

作者简介:李 祥(1963—),男,陕西咸阳人,高级工程师,硕士生导师,研究方向:天然产物化学

0 引言

酱油是中华民族智慧的结晶,早在 3000 年前,人们就以大豆为原料酿制酱制品。焦糖是酱油的主要着色剂,酱油的生产推动了焦糖的研究与生产^[1,2]。氨法焦糖经历了由单一原料(葡萄糖)向多种原料^[3,4]、由常压设备向高压设备、由单用途(高色率)向多用途(着色性)^[5,6]的转变过程。自 2012 年 3 月 5 日美国公共利益科学中心发现氨法焦糖含有较高水平的 4-甲基咪唑以来,氨法焦糖的安全性成为人们关注的焦点。Moon 等^[7-12]对咪唑类化合物的性质、分析方法、生物活性、形成机理、影响因素等进行了研究,发现氨/胺类物质是咪唑类化合物的形成根源。Siverteen T 等^[13-15]发现 4-甲基咪唑能够降低小白鼠大脑谷氨酸脱酸的活性,抑制 γ -氨基丁酸(GABA)的合成,引起动物细胞癌变,对人体带来致癌风险。

普通焦糖是以蔗糖/葡萄糖为原料,在高温下经分解、脱水、脱羧、聚合等反应形成的一种色素物质,由于生产过程中不添加氨/胺类物质,故不形成咪唑类化合物,是一种安全的焦糖生产方法,受到人们的青睐。

超滤是以压力为推动力、以大分子与小分子分离为目的的膜分离技术,被广泛地应用于制药、食品、环境工程中。本文是以实验室自制的普通焦糖为原料,采用超滤技术,研究了分子量大小对普通焦糖色率、红/黄色素指数、pH 值、耐盐性、带电性、抗氧化性的影响,并且利用气相色谱-质谱法分析了超滤分级后普通焦糖中主要成分含量的变化。该研究为多用途、安全型焦糖的生产奠定了基础,其成果鲜见报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

(1)主要试剂:普通焦糖,陕西科技大学实验室自制;分子量 > 300 kDa、 $100 \sim 300$ kDa、 $50 \sim 100$ kDa、 $10 \sim 50$ kDa、 < 10 kDa 的焦糖样品,陕西科技大学实验室自制^[16,17];溴化钾,二氯甲烷,乙醚均为分析纯,西安试剂公司;明胶,分析纯,开封化学试剂有限公司。

(2)主要仪器:分析天平,PL403,梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司;Millipore 超滤仪,美国密理博公司;超滤膜,德国的 Sartorius 公司;紫外可见分光光度计,TU-1901,北京普析通用仪器有限公司;VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱(FT-

IR)仪,德国 Bruker 公司;7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技公司;pH 酸度计,SevenEasy,梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司。

1.2 超滤对普通焦糖性质的影响

1.2.1 超滤对焦糖色率、红/黄色素指数的影响

取普通焦糖原样及分级样品,测定焦糖的色率、红/黄色素指数^[18,19],研究分子量大小对焦糖色率、红/黄色素指数的影响及它们之间的关系。

1.2.2 超滤对焦糖化学结构的影响

取经干燥处理的普通焦糖原样及分级样品,加入一定量的溴化钾,充分研磨,利用傅立叶红外光谱仪对普通焦糖及分级样品进行分析和鉴定。

配制 0.1% 的普通焦糖原样及分级样品溶液,采用紫外-可见分光光度计对其进行全波段扫描,间隔 2 nm,绘制扫描曲线。

1.2.3 超滤对焦糖中 4-甲基咪唑的影响

内标液的配制、标准品的配制、样品预处理、色谱条件、测定方法均按文献报道的方法进行^[20]。

1.2.4 超滤对焦糖抗氧化活性的影响

称取一定量的普通焦糖原样及分级样品,用 70% 的乙醇配制成 2 g/L 的样液,分别取 400 μ L 样液,加入 2 mL 浓度为 0.12 mmol/L 的 DPPH 乙醇溶液,室温下暗处放置 30 min,然后于 517 nm 处测定吸光度。对照样液是以等体积去离子水替代焦糖色素样液,空白样液是以等体积 70% 的乙醇替代 DPPH 乙醇溶液,测定方法同上。DPPH 自由基清除率计算公式如下:

$$\text{DPPH 自由基清除率}(\%) = [1 - (A_s - A_b) / A_c] \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: A_s —焦糖色素样液吸光度; A_b —空白样液吸光度; A_c —对照样液吸光度。

1.2.5 超滤对普通焦糖其它性质的影响

焦糖的耐盐性、带电性、pH 值的测定方法均按文献报道的方法进行^[17]。

1.2.6 超滤对普通焦糖中有机物质的影响

样品预处理:取 1% 的普通焦糖溶液 100 mL,倒入 250 mL 的分液漏斗中,再向分液漏斗中加入 10 mL 二氯甲烷和 10 mL 乙醚,振荡 10 min,静置 15 min,分离出有机相;然后对剩余的水相再加入 20 mL 二氯甲烷和 20 mL 乙醚,进行第二次萃取,将有机相分离;接着再进行第三次萃取,向二次萃取后剩余的水相中加入 30 mL 二氯甲烷和 30 mL 乙醚,经振荡静置后分离有机相;最后合并上述所有的有机相,加入少量的无水 Na_2SO_4 ,去除油相中少量的水份,之后用旋转蒸发器浓缩至 5 mL,供

GC-MS 分析用。

分析方法:检测仪器为 Agilent 7890A-5975C;检测条件是以高纯 He 为载气,DB-5HT 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),流量 1 mL·min⁻¹,进样口温度 250℃,进样量 1 μL;分流比为 50:1;升温过程是在初始温度 40℃情况下保持 3 min,然后以 5℃·min⁻¹升温至 120℃,之后以 10℃·min⁻¹升温至 280℃,在此温度下保持 5 min;MS 电离源为 EI 源;电离能量为 70 eV;离子源温度为 230℃;四极杆温度为 150℃;溶剂延迟时间为 1.6 min;采集模式为全扫描(Scan)。

将得出的实验结果与 NIST08 谱库对比,根据峰面积的相对数值,求出每种有机物的相对含量。计算公式如下:

$$W = A_x / A \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中:W—相对含量;A_x—产物峰面积;A—总峰面积。

2 结果与讨论

2.1 超滤对焦糖的色率、红/黄色素指数的影响

不同分子量对普通焦糖色素色率的影响如图 1 所示。分级后焦糖的色率随着分子量的增加而增加,分子量小于 10 kDa 焦糖的色率最低,为 263.94EBC,是未经超滤处理的普通焦糖(11526EBC)的 2.29%。而分子量大于 300 kDa 焦糖的色率最大,为 26586EBC,是普通焦糖的 2.3 倍。其原因是糖类在加热过程中通过两种途径形成类黑精,一种是通过低分子量物质之间随机反应形成中间物,中间物经聚合反应形成类黑精。另一种是反应体系中可能存在一个重复的单元分子,该单元分子几乎对颜色形成没有影响,一些有色的低分子量物质再连接在这个单元分子中,从而形成高分子量的类黑精物质^[14,15]。焦糖的分子量越大,形成的类黑精越多或吸附在单元分子上的有色物质越多,焦糖的色率越高。

不同分子量对普通焦糖红/黄色素指数的影响如图 2 所示,焦糖的黄色素指数高于红色素指数,普通焦糖的红色指数为 6.35,黄色指数为 9.45。

分级后焦糖的红/黄色素指数均随分子量的增加而降低,当截留分子量大于 300 kDa 时,其红/黄色指数最低,分别为 5.5 和 7.69,是未经超滤处理普通焦糖的 86.6%和 81.4%;当截留分子量小于 10 kDa 时,其红/黄色素指数最大,分别为 7.9 和 10.69,是普通焦糖的 124%和 131%。

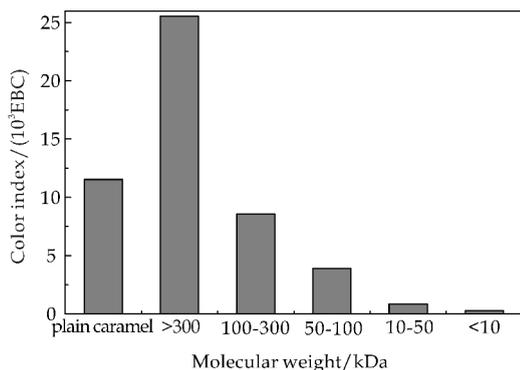


图 1 分子量对焦糖色率的影响

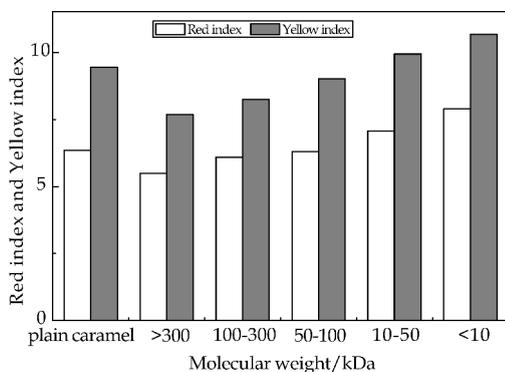


图 2 分子量对焦糖红/黄色素指数的影响

综合图 1、2,可以看出焦糖的色率与红/黄色素指数之间呈负相关性,色率越高,红/黄色素指数越低。色率是焦糖色深浅程度的度量,用色率强度(EBC 单位)表示;红/黄色素指数代表焦糖的色调。红/黄色素指数越高,用其配制的酱油,炒出的菜品颜色越鲜艳诱人。然而离开色率去谈红/黄色素指数是没有实际意义的,分子量小于 10 kDa、10~50 kDa 和 50~100 kDa 的焦糖虽然有较高的红/黄色指数,但由于其色率较低,研究意义不大,因此之后的研究主要以 100~300 kDa 及大于 300 kDa 的焦糖为研究对象。

焦糖色素的形成主要集中在焦糖化反应的后期,焦糖化反应的时间越长,焦糖的色率越高,红/黄色素指数越低,但反应时间过长,树脂化程度加剧,焦糖耐盐性变差。增加反应温度能够提高焦糖化反应的速率,温度越高,焦糖的色率越高,但温度过高,焦糖容易碳化。这一发现为改变反应条件生产多用途的焦糖奠定了基础。

2.2 超滤对焦糖化学结构的影响

大于 300 kDa 和 100~300 kDa 及普通焦糖原样的红外光谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出,三条曲线的波形和特征吸收峰基本相同,这说明分级后样品与原样中主要官能团和结构基本一致。

3 350 cm⁻¹、3 310 cm⁻¹处是 O—H 的伸缩振

动吸收峰. 游离羟基的伸缩振动峰在 $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近, 而此峰向小波数方向位移, 且峰形较宽, 可能是由于分子间的 O—H 存在较强的氢键缔合作用. $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收为 $1\ 300\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 区 C—O 伸缩振动吸收, 由此可见, 焦糖中含有羟基结构. $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 为脂肪族 —CH₂— 的对称、不对称伸缩振动吸收峰, 此吸收峰在 $(2\ 926 \pm 10\ \text{cm}^{-1})$ 的位置比较恒定, 基本可以确定样品中含有烷烃结构(—CH₂—)结构 $1\ 676\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 666\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 为 C=O、O=C—O 的伸缩振动吸收峰; $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 为脂肪族甲基、亚甲基、次甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰; $600\ \text{cm}^{-1}$ 附近为吡喃环或苯环骨架的吸收峰^[17].

图(3)中曲线 c 在 $3\ 330\sim 3\ 360\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰明显比曲线 a、b 的强, 说明超滤处理后焦糖中 O—H 的含量降低.

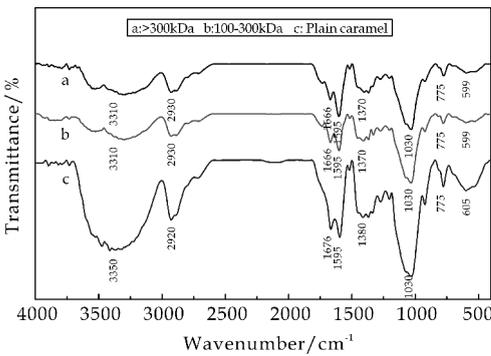


图 3 焦糖的红外光谱图

大于 300 kDa、100~300 kDa 及普通焦糖原样的全波段扫描图如图 4 所示. 其中, a、b、c 三条曲线在 224 nm、282 nm 处均有特征吸收峰, 且波形走势基本相同, 即超滤不影响焦糖的紫外吸收. 224 nm 是因苯环共轭导致的 K 带、E 带和 B 带相叠加的末端吸收带. 282 nm 为羟基较强的 R 带吸收带^[6]. 进一步表明普通焦糖中含有苯环共轭体系.

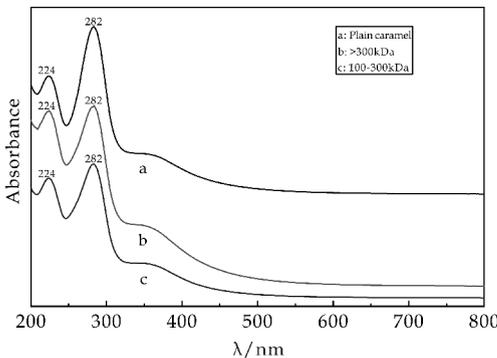


图 4 焦糖的全波段扫描图

2.3 超滤对焦糖中 4-甲基咪唑的影响

由表 1 可以看出, 三种焦糖中均不含 4-甲基咪

唑. 结合表 1、2, 说明普通焦糖不含咪唑类化合物, 其生产方法是一种安全的焦糖生产方法.

表 1 焦糖中的 4-甲基咪唑的检测

样品	普通焦糖	>300 kDa 焦糖	100~300 kDa 焦糖
4-甲基咪唑	未检出	未检出	未检出

2.4 超滤对焦糖抗氧化活性的影响

大于 300 kDa、100~300 kDa 及普通焦糖原样与 DPPH 自由基清除率的关系如图 5 所示. 普通焦糖及其分级样品均具有很好的自由基清除能力, 普通焦糖对 DPPH 自由基的清除能力最强, 100~300 kDa 的焦糖对 DPPH 自由基的清除能力最弱, 大于 300 kDa 的焦糖对 DPPH 自由基的清除能力介于两者之间. 其原因可结合图 3 加以解释. 由图 3 可以看出, 普通焦糖(未经超滤处理的)在 $3\ 350/3\ 330\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰比分级样品的吸收峰大而宽, 说明普通焦糖中含有较多的羟基, 在与 DPPH 作用时, 羟基给出质子, 自身聚合成稳定的二聚体^[21]. 大于 300 kDa 的焦糖比 100~300 kDa 的焦糖分子中含有更多的孤对电子, 所以具有更高的 DPPH 清除活性.

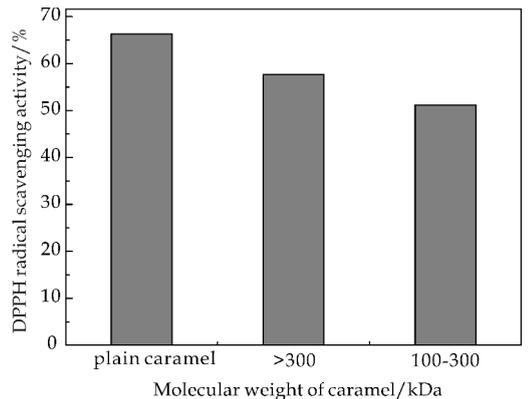


图 5 焦糖分子量与 DPPH 自由基清除率的关系

2.5 超滤对普通焦糖其它性质的影响

超滤对焦糖物理性质的影响如表 2 所示. 普通焦糖与分级样品的 pH 值、耐盐性、带电性基本相同, 说明超滤对各级产品的 pH 值、耐盐性、带电性没有明显的影响, 其原因是超滤并没有改变焦糖的化学性质.

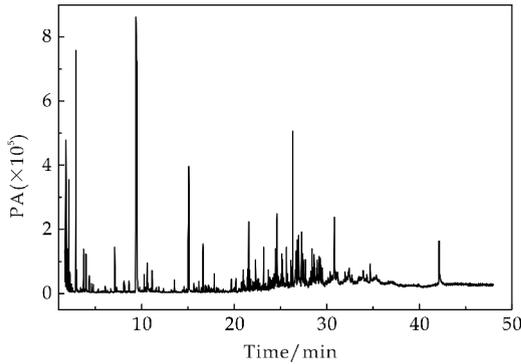
表 2 超滤对焦糖物理性质的影响

性质	样品					
	普通焦糖	>300 kDa	100~300 kDa	50~100 kDa	10~50 kDa	<10 kDa
pH 值	5.80	5.49	5.90	5.93	5.91	5.93
耐盐性	好	好	好	好	好	好
带电性	+	+	+	+	+	+

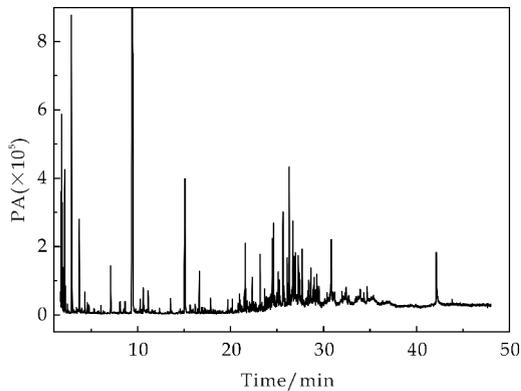
注: + 代表正电性

2.6 超滤对普通焦糖中有机物质的影响

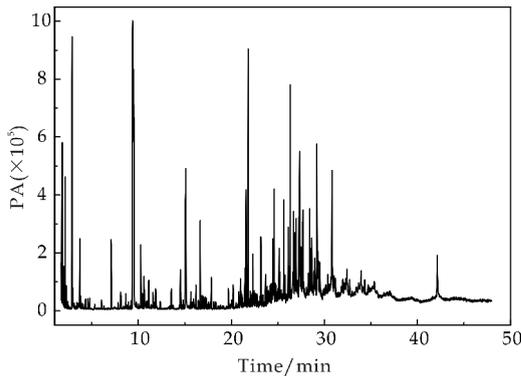
普通焦糖原样及大于 300 kDa、100~300 kDa 的气相色谱-质谱法总离子流图如图 6 所示. 将得出的实验结果通过人工解析和质谱库检索相结合的方法进行定性分析, 分别得出其大概都含有 80 种有机化合物, 并对每种有机物的相对含量进行计算后归类总结. 结果如表 3 所示.



(a) 普通焦糖原样



(b) 分子量 > 300 kDa 的截留组分



(c) 分子量 100~300 kDa 的截留组分

图 6 普通焦糖的气相色谱-质谱总离子流图

从表 3 中可以看出, 超滤对普通焦糖中有机化合物含量的变化有一定的影响, 但是其主要成分均为烃、醇、酯及醛酮四类物质, 这四大类物质均为焦糖中的主要呈香成分, 其总量分别占普通焦糖、分

子量大于 300 kDa 及 100~300 kDa 样品总量的 85.81%、88.93%、83.93%, 说明通过超滤使得分子量大于 300 kDa 截留组分的呈香成分大于其他两者, 而 100~300 kDa 截留组分的呈香成分低于其他两者, 说明呈香成分主要以大分子物质存在, 即通过超滤浓缩后存在于大分子量的组分中. 普通焦糖原样呈香成分低于大于 300 kDa 组分, 高于 100~300 kDa 组分, 说明通过超滤使得呈香物质得到分散.

表 3 普通焦糖中有机化合物种类及含量

化合物种类	焦糖原样 /%	分级后焦糖	
		大于 300 kDa/%	100~300 kDa/%
烃类	26.77	28.68	28.62
醇类	33.04	32.95	26.75
酯类	14.38	13.52	13.16
芳香类	7.02	8.96	5.79
醛酮类	10.62	13.81	15.5
醚类	4.78	1.41	0.99
呋喃类	2.67	0.22	1.87
羧酸类	0.75	0.36	6.36

3 结论

焦糖的色率随着分子量的增加而增加, 红/黄色素指数随着分子量的增加而减小, 超滤技术辅助可得到高色率、高红/黄色素指数的焦糖, 这为多用途焦糖的生产提供了理论依据.

红外分析及全波段扫描分析发现, 普通焦糖含羟基、烷烃及苯环的共轭结构. 有机元素分析检测到普通焦糖中 N 元素含量为 0%, 同时气相色谱法未检出 4-甲基咪唑, 因而为一种安全的焦糖色素生产方法. 普通焦糖的抗氧化性最强, 大于 300 kDa 焦糖的抗氧化活性次之, 100~300 kDa 焦糖的抗氧化活性较低. 超滤对普通焦糖的 pH 值、耐盐性、带电性几乎没有影响.

通过气相色谱-质谱法对普通焦糖及分级样品进行定性定量分析, 结果发现烃类、醇类、酯类及醛酮类的总量分别占普通焦糖、分子量大于 300 kDa 及 100~300 kDa 样品总量的 85.81%、88.93%、83.93%, 这四大类物质是普通焦糖中的主要香气成分, 说明超滤分级使得呈香成分主要存在于大分子量的组分中, 使得普通焦糖风味物质得到浓缩, 满足广大消费者对风味物质要求, 同时, 这一研究为普通焦糖机理的研究奠定了基础.

参考文献

- [1] Alison D H, Paul C. Coloring our foods in the last and next millennium[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2000, 35(1): 15-22.
- [2] Chappel W, Hpwel J C. Caramel colors-A historical introduction[J]. *Food Chemistry Toxicology*, 1992, 30(5): 351-357.
- [3] Benhura M A N, Mbuya N, Machirori E. Facile formation of caramel colours using the polysaccharide material that is extracted from the fruit of *azanzagarckean*[J]. *Food Chemistry*, 1999, 65(3): 303-307.
- [4] 杨 伟. 以葡萄糖和麦芽糖生产焦糖色素的工艺研究与性质对比[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [5] 邓丽卿. 酱油焦糖色素及油溶性焦糖色素的制备与性质研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
- [6] 陈洪兴. 小麦 B-淀粉制备焦糖色素及其安全性研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [7] Moon J K, Shibamoto T. Formation of carcinogenic 4(5)-methylimidazole in mallard reaction systems[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2011, 59(2): 615-618.
- [8] Michail K, Matzi V, Maier A, et al. Hydroxymethylfurfural: An enemy or friendly xenobiotic? A bioanalytical approach[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(8): 2 801-2 814.
- [9] Hengel M, Shibamoto T. Carcinogenic 4(5)-methylimidazole found in beverages, sauces, and caramel colors: Chemical properties, analysis, and biological activities[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2013, 61(4): 780-789.
- [10] Seo S, Ka M H, Lee K G. Reduction of carcinogenic 4(5)-methylimidazole in a caramel model system: Influence of food additives[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2014, 62(27): 6 481-6 486.
- [11] Wu X, Kong F, Huang M, et al. Effects of pH on the formation of 4(5)-methylimidazole in glucose/ammonium sulfate and glucose/ammonium sulfite caramels model reactions[J]. *Food Research International*, 2015, 76(3): 661-665.
- [12] Guan Y G, Wu X L, Yu S J, et al. Proposed formation mechanism, antioxidant activity and MDA-MB-231 cells survival analysis of two glucose-ammonium sulfite caramel color melanoidins fractions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(2): 948-955.
- [13] Siverteen T, Nygaard A K, Mathisen G, et al. Effects of 4-methylimidazole on cerebral glutamate decarboxylase activity and specific GABA receptor binding in mice[J]. *Toxicology Mechanisms & Methods*, 2009, 19(3): 214-218.
- [14] Chan P, Mahler J, Travels G, et al. Induction of thyroid lesions in 14-week toxicity studies of 2 and 4-methylimidazole in Fisher 344/N rats and B6C3F1 mice[J]. *Archives Für Toxicology*, 2006, 80(3): 169-180.
- [15] Petrucci J F, Pereira E A, Cardoso A A. Determination of 2-methylimidazole and 4-methylimidazole in caramel colors by capillary electrophoresis[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2013, 61(9): 2 263-2 267.
- [16] Hofmann T. Studies on the relationship between molecular weight and the color potency of fractions obtained by thermal treatment of glucose/amino acid and glucose/protein solutions by using ultracentrifugation and color dilution techniques[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 1998, 46(10): 3 891-3 895.
- [17] 史文慧. 氨法焦糖色素品质优化与 4-甲基咪唑含量控制[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [18] Golon A, Kuhnert N. Unraveling the chemical composition of caramel[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(12): 3 266-3 274.
- [19] Brands C M, Wedzecha B L, Vanboekel M A. Quantification of melanoidin concentration in sugar-casein systems[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2002, 50(5): 1 178-1 183.
- [20] Sang S M, Tian S Y, Wang H, et al. Chemical studies of the antioxidant mechanism of tea catechins: Radical reaction products of epicatechin with peroxy radicals[J]. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 2003, 11(16): 3 371-3 378.
- [21] Lv L S, Gu X H, Ho C T, et al. Stilbene glycosides from the roots of *Polygonum multiflorum* Thunb and their in vitro antioxidant activities[J]. *Journal of Food Lipids*, 2006, 13(2): 131-144.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0127-05

马铃薯渣发酵产活性蛋白饲料培养基优化

罗仓学, 宋雅芸, 邵明亮

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:选用黑曲霉、啤酒酵母对马铃薯渣进行固态发酵,研究原辅料比、料水比、尿素和硫酸铵对发酵产品中真蛋白含量、酸性蛋白酶活和纤维素酶活的影响,并对发酵培养基进行优化。结果表明,优化后马铃薯渣培养基组分为:原辅料比 85:15、料水比 1:2、尿素添加量 2.0%、硫酸铵添加量 1.0%,在此培养基中接入 10%(v/w)的黑曲霉、啤酒酵母(1:1)混合种子液,在 28℃下培养 120 h 后发酵产品中真蛋白含量、酸性蛋白酶活、纤维素酶活分别较未优化前提高了 287.79%、229.45%、1 755.34%。

关键词:固态发酵; 马铃薯渣; 活性蛋白; 优化

中图分类号:TS239;S816.4

文献标志码:A

Optimization of culture medium for producing active protein feed from potato residue by solid-state fermentation

LUO Cang-xue, SONG Ya-yun, SHAO Ming-liang

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

Abstract: Potato residue was fermented by *Aspergillus niger* and *Brewer's yeast* to produce active protein feed. The aim of this paper was to study the effect of raw material-accessories ratio, liquid-solid ratio, urea concentration and ammonium sulfate concentration on the true protein content, acid protease activity and cellulase activity of fermentation products by solid-state fermentation and optimize the optimal medium components of potato residue. The results showed that the optimal medium components were: raw material-accessories ratio 85:15, liquid-solid ratio 1:2, urea concentration 2.0%, ammonium sulfate concentration 1.0%. In the medium, 10% (v/w) of *Aspergillus niger* and *Brewer's yeast* (1:1) mixed seed liquid were incubated at 28℃ for 120 h. The true protein content, acid protease activity and cellulase activity of the fermentation products compared with raw potato residue were increased by 287.79%, 229.45% and 1755.34%, respectively.

Key words: solid-state fermentation; potato residue; active protein feed; optimization

* 收稿日期:2016-11-24

基金项目:榆林市轻工绿色产业技术研发及示范基地建设项目(2012CXY1-09)

作者简介:罗仓学(1959—),男,陕西扶风人,教授,研究方向:食品加工及资源综合利用

0 引言

马铃薯淀粉加工过程中产生的下脚料—马铃薯渣,具有排放量大、含水率高、营养丰富、自带菌种繁多等特点,若不及时有效地处理,微生物极易滋生导致腐败酸臭,既造成资源浪费,又污染环境^[1-4].故资源化利用马铃薯渣已成为马铃薯淀粉加工业亟待解决的问题.目前,马铃薯渣已被研究人员用来生产燃料酒精、提取果胶、制备酶制剂等^[1,5-7].其中利用微生物发酵技术生产蛋白饲料是实现马铃薯渣资源有效利用的重要途径之一.

近年来,利用马铃薯渣固态发酵生产菌体蛋白饲料已有报道,多集中在提高蛋白质含量上^[8-10],而对活性蛋白饲料的研究较少,仅程方^[11]对灭菌的马铃薯渣发酵产活性蛋白饲料进行了研究.但灭菌处理会增加能耗,不利于工业化生产.本试验以马铃薯渣为原料,麸皮为辅料,采用不灭菌处理,探究原辅料比、料水比、尿素和硫酸铵对发酵产品真蛋白含量、酸性蛋白酶活和纤维素酶活的影响,并对其进行优化,以确定马铃薯渣发酵产蛋白饲料的最优培养基.为资源化利用马铃薯渣制备活性蛋白饲料探究可行途径.

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

(1)主要材料:马铃薯干渣,由陕西省定边县源泽农业科技开发有限公司提供;麸皮,市售;黑曲霉 C27、啤酒酵母 B186,均由陕西省微生物研究所提供;PDA 培养基、麦芽汁琼脂培养基、麦芽汁液体培养基,实验室自制;福林酚试剂,购自美国 Sigma 公司;干酪素、L-酪氨酸,均购自上海源叶生物科技有限公司;尿素、硫酸铵、硼酸、硫酸铜、3,5-二硝基水杨酸等,均为国产分析纯.

(2)主要试剂:MA35 快速水分测定仪,上海赛多利斯贸易有限公司;DK-98 马弗炉,天津市泰斯特仪器有限公司;K9840 半自动凯氏定氮仪,济南海能仪器股份有限公司;SW-CJ-2F 超净工作台,苏州净化设备有限公司;XSY-1 散落荧光显微镜,重庆光学仪器厂;ZWY-100H 恒温培养振荡器,上海智城分析仪器制造有限公司;GH-420ASB 隔水式培养箱,北京科伟永兴仪器有限公司;755B 紫外可见光光度计,上海菁华科技仪器有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 马铃薯渣发酵生产蛋白饲料的工艺流程

工艺流程如下所示:

斜面菌种→活化→扩培→发酵种子液

↓

马铃薯渣→配料→拌匀→接种→固态发酵→烘干→粉碎→测定分析

1.2.2 发酵种子液的制备

将经过传代活化后的斜面菌种挑取一环于麦芽汁液体培养基中,在 28℃、150 r/min 摇床中动态培养(黑曲霉 24 h,酵母菌 12 h),后取 1 mL 种子液用无菌生理盐水做 10 倍梯度稀释,经血球计数板计数,测得啤酒酵母孢子数为 10^6 个/mL,黑曲霉为 10^8 CFU/mL.

1.2.3 原辅料比对发酵产物的影响

固定尿素添加量为 2%、硫酸铵添加量为 1.5%、料水质量比为 1:1.5,分别设定薯渣与麸皮质量比为 100:0、95:5、90:10、85:15、80:20、75:25、70:30 搅拌均匀后接入 10%(v/w)的发酵种子液(黑曲霉:啤酒酵母=1:1),在 28℃ 恒温箱、自然 pH 值条件下静置培养 120 h,45℃ 下烘干,粉碎后测定发酵产物中的真蛋白含量、酸性蛋白酶活及纤维素酶活.

1.2.4 料水比对发酵产物的影响

固定原辅料质量比为 85:15、尿素添加量为 2%、硫酸铵添加量为 1.5%,分别设定料水质量比为 1:0.5、1:1、1:1.5、1:2、1:2.5,搅拌均匀后接入 10%(v/w)的发酵种子液(黑曲霉:啤酒酵母=1:1),在 28℃ 恒温箱、自然 pH 值条件下静置培养 120 h,45℃ 下烘干,粉碎后测定发酵产物中的真蛋白含量、酸性蛋白酶活及纤维素酶活.

1.2.5 尿素添加量对发酵产物的影响

固定原辅料质量比为 85:15、硫酸铵添加量为 1.5%、料水质量比为 1:1.5,分别设定尿素添加量为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%,搅拌均匀后接入 10%(v/w)的发酵种子液(黑曲霉:啤酒酵母=1:1),在 28℃ 恒温箱、自然 pH 值条件下静置培养 120 h,45℃ 下烘干,粉碎后测定发酵产物中的真蛋白含量、酸性蛋白酶活及纤维素酶活.

1.2.6 硫酸铵添加量对发酵产物的影响

固定原辅料质量比为 85:15、尿素添加量为 1.5%、料水质量比为 1:1.5,分别设定硫酸铵添加量为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%,搅拌均匀后接入 10%(v/w)的发酵种子液(黑曲霉:啤酒酵母=1:1),在 28℃ 恒温箱、自然 pH 值条件下静置培养 120 h,45℃ 下烘干,粉碎后测定发

酵产物中的真蛋白含量、酸性蛋白酶活及纤维素酶活。

1.2.7 正交试验优化固态发酵培养基

根据单因素实验结果,设计四因素三水平 $L_9(3^4)$ 试验对马铃薯渣发酵生产活性蛋白饲料的固态发酵培养基进行优化,如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平表 ($L_9(3^4)$)

水平	因素			
	原辅料比	料水比	尿素添加量/%	硫酸铵添加量/%
1	90:10	1:1	1.0	0.5
2	85:15	1:1.5	1.5	1.0
3	80:20	1:2	2.0	1.5

1.3 测定方法

水分:水分测定仪测定;真蛋白:硫酸铜沉淀法^[12]和凯氏定氮法(GB5009.5-2010);淀粉:酶水解法(GB/T 5009.9-2008);粗纤维:过滤法(GB/T 6434-2006);果胶:氯化钙沉淀法(GB/T 10742-2008);灰分:(GB5009.4-2010);还原糖:DNS 比色法^[13];酸性蛋白酶活:福林法(GB/T 28715-2012);纤维素酶活:DNS 比色法(NY/T 912-2004)。

1.4 数据分析

每个样品平行做三次实验。采用 Excel 和 Origin8.0 进行数据计算和绘图。测定结果以平均值±标准差表示。采用 SPSS17.0 对数据进行显著性分析,其中多重比较采用 LSD 法,以 $p < 0.05$ 为差异显著。

2 结果与讨论

2.1 原辅料比对发酵产物的影响

大量的研究发现,马铃薯渣单一发酵产活性蛋白饲料品质较差,且原料利用率不高^[14]。适当地添加麸皮可以提高基质透气性,还能提供一定的营养物质^[15],故薯渣与麸皮配比对菌体的新陈代谢有重要的影响。由图 1 可知,随着麸皮比例的增加,发酵产物中真蛋白含量、纤维素酶活和酸性蛋白酶活均呈现先增加后减少的趋势,具体表现为:发酵产物中真蛋白含量随麸皮比例的增加明显增加,随后有缓慢回落的趋势,薯渣与麸皮比例为 85:15 和 80:20 时真蛋白含量较高,且二者差异不显著($p > 0.05$);纤维素酶活和酸性蛋白酶活均在原辅料比为 85:15 时最高,继续增加麸皮比例,酶活都逐渐减小。分析原因可能是由于适量的麸皮能够提高培养基体系内的气体交换速率,从而促进蛋白的累积以及酸性蛋白酶和纤维素酶的产生;但当麸皮比

例过大时,发酵基质蓬松度高,水分易散失,菌体生长受到阻碍^[8],造成发酵产品中蛋白含量和酶量降低。因此原辅料比 85:15 左右为宜。

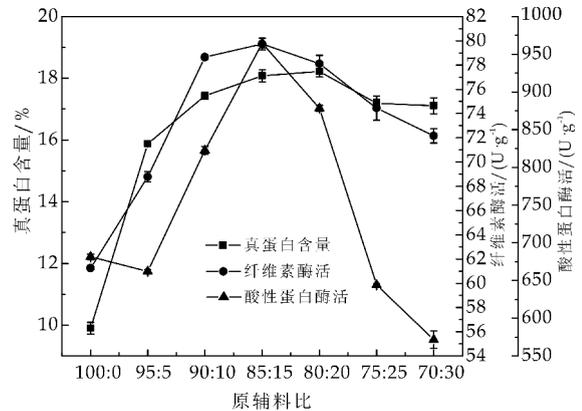


图 1 不同原辅料比对发酵产物的影响

2.2 料水比对发酵产物的影响

水分是维持微生物生长及新陈代谢的重要影响因素,机体内一切生理生化反应与水分密切相关^[16]。由图 2 可知,发酵产物中真蛋白含量、纤维素酶活以及酸性蛋白酶活随水分含量的增加整体呈现先增加后减小的趋势,造成此现象的原因可能是:培养基含水量较小时,自由水缺乏导致营养物质不能被菌体正常吸收、代谢产物排出受阻,从而降低原料利用率,造成蛋白含量降低、酶分泌量减少;培养基含水量太大时,培养基周围容易形成水膜导致透气性下降,微生物可能被迫进行无氧呼吸产酸产气,最终造成菌体停止生长甚至死亡,所以真蛋白含量几乎未见增加,纤维素酶活和酸性蛋白酶活也显著下降。其中纤维素酶活和酸性蛋白酶活在料水比为 1:1.5 时酶活分别达到最高;真蛋白含量在料水比为 1:1、1:1.5、1:2 时达到最高,且三者差异不显著($p > 0.05$)。综合比较,选择料水比为 1:1.5 进行后续实验。

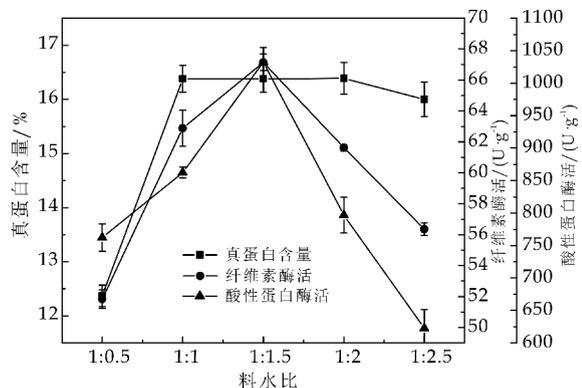


图 2 不同料水比对发酵产物的影响

2.3 尿素添加量对发酵产物的影响

由图 3 可知,随尿素含量的增加,发酵产物中真蛋白、纤维素酶活和酸性蛋白酶活变化稍有差异,表现为真蛋白含量随尿素含量的增加呈现先增加后减少,而纤维素酶活和酸性蛋白酶活呈现先增加再减小后缓慢回升.分析原因可能是适量的氮源供给有利于微生物在细胞内合成氨基酸和碱基,进而合成蛋白质^[16];继续添加尿素,蛋白合成量反而降低,可能是发酵后期可利用碳源逐渐减少,造成碳氮比不合理,微生物生长受到抑制,也可能是未被利用的尿素水解释放出 NH_4^+ ,使得发酵环境 pH 改变,菌体生长受到影响,从而蛋白含量和酶活降低;当尿素添加量大于 2.5% 时,纤维素酶活和酸性蛋白酶活缓慢上升的原因可能是受到杂菌的影响.综合考虑对各指标的影响,选择尿素添加量 1.5% 左右为宜.

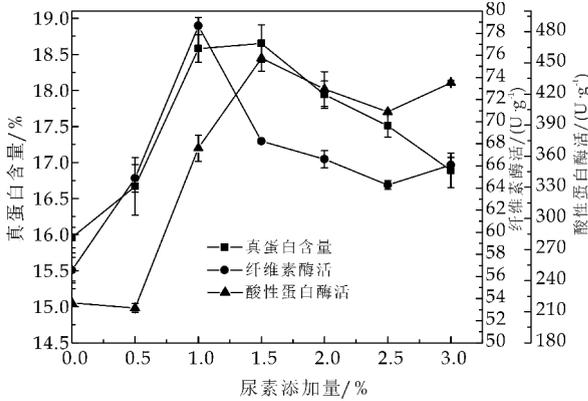


图 3 不同尿素添加量对发酵产物的影响

2.4 硫酸铵添加量对发酵产物的影响

无机态氮是绝大多数微生物都能够利用的营养物质,常用的有铵盐、硝酸盐等^[16].研究发现硫酸铵比硝酸盐更有利于微生物生长代谢^[17].由图 4 可知,随硫酸铵含量的增加,发酵产物中真蛋白、纤维素酶活和酸性蛋白酶活整体上都表现为先增加后减少的趋势,分析原因可能是硫酸铵属于强酸弱碱盐,添加量过高导致部分 NH_4^+ 水解促进 SO_4^{2-} 和 H^+ 的累积,使得微生物生长环境偏酸性,改变细胞膜的通透性,进而影响营养物质和代谢产物进出细胞.由图 4 可知真蛋白累积量在硫酸铵添加量为 0.5% 和 1.0% 时较高,纤维素酶活和酸性蛋白酶活分别在硫酸铵添加量为 1% 和 1.5% 时达到最大值.综合比较,硫酸铵添加量为 1.0% 左右较合适.

2.5 正交优化结果及分析

由表 2 极差分析得出,四个因素对真蛋白含量

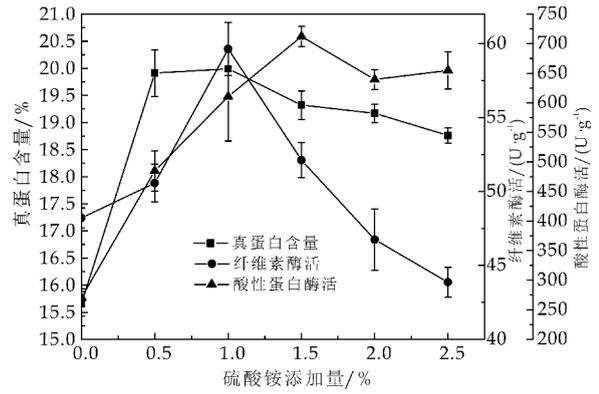


图 4 不同硫酸铵添加量对发酵产物的影响

影响的主次顺序为 $B>D>A>C$,即料水比对发酵产物真蛋白含量的影响最为显著,其次为硫酸铵添加量和原辅料比,影响最小的是尿素添加量,最适宜合成真蛋白的发酵培养基组合为 $A_1B_3C_3D_3$;四个因素影响纤维素酶活的主次顺序为 $A>D>B>C$,即原辅料比对纤维素酶的产生最为显著,其次为硫酸铵添加量和料水比,尿素添加量对纤维素酶的产生影响最小,产纤维素酶的最优发酵培养基组合为 $A_3B_3C_1D_2$;四个因素对酸性蛋白酶活的影响主次顺序为 $B>D>A>C$,即料水比影响最显著,其次为硫酸铵添加量和原辅料比,尿素添加量影响最小,适宜产酸性蛋白酶的最优发酵培养基组合为 $A_2B_1C_3D_2$.综上,三种最优培养基组合中共同的部分为 $B_3C_3D_2$,因此综合考虑选择 $A_2B_3C_3D_2$ 作为马铃薯渣发酵产活性蛋白饲料的最佳发酵培养基组合.

表 2 固态发酵培养基正交试验结果及极差分析表

试验号	原辅料比 A	料水比 B	尿素添加量 C / %	硫酸铵添加量 D / %	真蛋白含量 / %	纤维素酶活 / (U·g ⁻¹)	酸性蛋白酶活 / (U·g ⁻¹)
1	1(90:10)	1(1:1)	1(1.0)	1(0.5)	16.49	69.32	978.42
2	1	2(1:1.5)	2(1.5)	2(1.0)	17.32	73.4	733.25
3	1	3(1:2)	3(2.0)	3(1.5)	18.24	68.41	650.75
4	2(85:15)	1	2	3	17.28	73.67	1583.66
5	2	2	3	1	17.47	76.48	728.22
6	2	3	1	2	17.12	83.82	985.02
7	3(80:20)	1	3	2	16.32	79.38	1755.44
8	3	2	1	3	17.44	79.83	636.79
9	3	3	2	1	17.01	84.00	646.94
K1	17.35	16.70	17.02	16.99			
K2	17.29	17.41	17.20	16.92			
K3	16.92	17.46	17.34	17.65			
极差 R	0.43	0.76	0.33	0.73			
K1	70.38	74.12	77.66	76.60			
K2	77.99	76.57	77.02	78.87			
K3	81.07	78.74	74.76	73.97			
极差 R	10.69	4.62	2.90	4.90			
K1	787.47	1439.17	866.74	784.53			
K2	1098.97	699.42	987.95	1157.90			
K3	1013.06	760.90	1044.80	957.07			
极差 R	311.49	739.75	178.06	373.38			

由表 3 方差分析可知,四个因素对真蛋白含量、纤维素酶活以及酸性蛋白酶活的影响差异均显著 ($p<0.05$).经验证实验,结果如下:发酵的产品

中真蛋白含量达 18.11%,纤维素酶活达 83.68 U/g,酸性蛋白酶活达 1 126.56 U/g.

表 3 正交试验方差分析表

指标	变异来源	偏差平方和	自由度	F 值	P 值
真蛋白	A	0.967	2	8.168	0.003
	B	3.260	2	27.547	0.001
	C	0.490	2	4.137	0.033
	D	2.939	2	24.828	0.009
	误差	1.065	18		
	总和	8.721	26		
纤维素酶活	A	554.646	2	395.270	0.020
	B	100.765	2	71.810	0.002
	C	43.010	2	30.651	0.009
	D	108.412	2	77.260	0.015
	误差	12.629	18		
	总和	819.462	26		
酸性蛋白酶活	A	485 112.265	2	305.400	0.001
	B	2 939 143.294	2	1 850.321	0.002
	C	115 273.643	2	72.570	0.013
	D	627 563.236	2	395.079	0.001
	误差	14 296.058	18		
	总和	4 181 388.496	26		

2.6 优化后发酵产物成分分析

由表 4 可得,采用不灭菌处理,优化后的马铃薯培养基发酵完成后发酵产物中真蛋白含量较原马铃薯渣提高了 287.79%,纤维素酶活和酸性蛋白酶活分别提高了 229.45%、1 755.34%,粗纤维、淀粉以及果胶含量分别降低了 44.88%、23.87%、23.71%,还原糖和灰分含量均有所提高.发酵产品呈棕褐色,具有淡淡的醇香味,并留存一定的薯香味.与灭菌处理的马铃薯渣相比^[11],本试验优化后发酵产物中真蛋白含量、酸性蛋白酶活、纤维素酶活分别占灭菌优化的 47.65%、70.72%、74.47%,以上数据显示:不灭菌发酵的马铃薯渣酶活性与灭菌发酵的相差不大,真蛋白含量相差偏大.造成真蛋白含量差异的原因是程方所测指标为粗蛋白,其值大于真蛋白值,因此马铃薯渣不灭菌处理发酵制备活性蛋白饲料具有一定的可行性.

表 4 马铃薯渣发酵前后主要成分对比表

主要成分	含水量/%	真蛋白/%	纤维素酶活/(U·g ⁻¹)	酸性蛋白酶活/(U·g ⁻¹)	粗纤维/%	淀粉/%	果胶/%	灰分/%	还原糖/%
原薯渣	6.19 ±0.08	4.67 ±0.15	25.4 ±2.23	60.72 ±16.08	18.36 ±0.64	27.27 ±1.49	17.42 ±1.29	2.38 ±0.03	1.50 ±0.02
发酵产物	7.37 ±0.62	18.11 ±0.21	83.68 ±1.66	1 126.56 ±24.49	10.12 ±1.05	20.76 ±2.12	13.29 ±1.01	5.24 ±0.26	4.30 ±0.58
变化率/%	+19.06	+287.79	+229.45	+1 755.34	-44.88	-23.87	-23.71	+120.17	+186.67

3 结论

本实验以混菌固态发酵马铃薯渣生产活性蛋白饲料,采用不灭菌处理,对影响发酵菌种的各营养成分进行单因素和正交试验,得出最佳的马铃薯渣发酵培养基为:原辅料比 85:15、料水比 1:2、尿素添加量 2.0%、硫酸铵添加量 1.0%,发酵完成后马铃薯渣中真蛋白含量、纤维素酶活和酸性蛋白酶活分别达到 18.11%、83.68 U/g 和 1 126.56 U/g,粗纤维、淀粉、果胶等抗营养因子很大程度被降解,发酵所得的蛋白饲料营养品质好,更利于动

物消化吸收.且操作方便,省时易行,能耗少,成本低,为资源化利用马铃薯渣、工业化生产蛋白饲料提供一定的参考.

参考文献

[1] Mintian G, Shinchi Y, Hiroyuki I, et al. Production of ethanol from potato pulp: Investigation of the role of the enzyme from *acromonium cellulolyticus* in conversion of potato pulp into ethanol[J]. *Process Biochemistry*, 2012, 47(12): 2 110-2 115.

[2] 曾凡逵,周添红,刘刚.马铃薯淀粉加工副产物资源化利用研究进展[J]. *农业工程技术*, 2013(11): 33-37.

[3] Lei Heng, Wang Huili, Ning Tingting, et al. Protein enrichment of potato starch residue by solid state fermentation with mixed strains[J]. *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 2012, 11(15): 2 700-2 705.

[4] 吴海燕.马铃薯渣资源循环利用的工艺技术研究[D].广州:华南理工大学,2012.

[5] Zhang Zhe, Luo Xincheng, Liu Yani, et al. A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 49: 206-211.

[6] Waglay A, Karboune S, Khodadi M. Investigation and optimization of a novel enzymatic approach for the isolation of proteins from potato pulp[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 65: 197-205.

[7] Pushpa S M, Kenichi K. Acid protease production by *aspergillus oryzae* on potato pulp powder with emphasis on glycine releasing activity: A benefit to the food industry [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2015, 96: 180-188.

[8] 周芳.马铃薯渣发酵蛋白饲料的研究[D].乌鲁木齐:新疆大学,2015.

[9] 俞建民,刘陇生,安志刚,等.马铃薯淀粉渣生料多菌种固态发酵生产蛋白饲料工艺[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(2): 399-404.

[10] 张微微,张永根,刘震.响应面法优化马铃薯渣固态发酵生产奶牛饲料工艺条件研究[J]. *东北农业大学学报*, 2013, 44(12): 113-118.

[11] 程方.固态发酵马铃薯渣生产活性蛋白饲料的研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2015.

[12] 李巨秀.混菌种发酵果渣生产蛋白饲料的研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2002.

[13] 陈娟,王治业,魏甲乾,等.多菌种分步固态发酵果渣生产菌体蛋白饲料的工艺优化[J]. *中国酿造*, 2014, 33(3): 40-44.

[14] Xu Y G, Yu H, Zhang L, et al. Probiotic properties of genetically engineered *Lactobacillus plantarum* producing porcine lactoferrin used as feed additive for piglets[J]. *Process Biochemistry*, 2016, 51(6): 719-724.

[15] 蔡维此,姜海龙,王鹏,等.酵母菌固态发酵马铃薯渣的研究[J]. *吉林畜牧兽医*, 2014(10): 10-14.

[16] 樊明涛,赵春燕,雷晓凌.食品微生物学[M].郑州:郑州大学出版社,2011.

[17] 庄童琳,李虎,郭凤霞,等.黑曲霉固态混菌发酵苹果渣生产多酶生物饲料[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(12): 171-175.



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0132-06

微囊细胞 Nisin 发酵条件的研究

 贺小贤¹, 魏洁茹¹, 宇文亚焕^{1,2}, 郑茂奎¹, 胡 瑾¹

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西国际商贸学院 医药学院, 陕西 咸阳 712046)

摘要:为了提高乳链菌肽(Nisin)的生产效率,采用嗜热乳链球菌 6032 ACA 微囊细胞发酵生产乳链菌肽(Nisin).比较微囊化细胞与游离细胞的发酵效果,并通过电镜对不同时期的微囊壁结构进行观察,确定微囊的稳定性.在单因素实验的基础上,根据 Box-Behnken 中心组和设计原理,采用响应面法优化发酵条件.实验结果表明微囊细胞发酵的效价高于游离细胞,在一定时间内,微囊细胞发酵稳定性好,随着时间的延长,微囊破裂,效价降低.实验确定的最适条件为:pH 6.1,培养温度 28.7 °C,发酵时间 20 h,在此条件下得到 Nisin 的效价为 5 460.00 IU/mL.经实验验证实验值与理论预测值拟合良好,证明通过响应面分析法对嗜热乳链球菌 6032 ACA 液芯微囊发酵生产 Nisin 发酵条件的优化是有效的.

关键词:嗜热乳链球菌; ACA 液芯微囊; Nisin; 发酵条件; 响应面分析

中图分类号:TQ920.1

文献标志码:A

Study on the fermentation conditions of *streptococcus* microcapsule cell for the production of Nisin

 HE Xiao-xian¹, WEI Jie-ru¹, YU WEN Ya-huan^{1,2}, ZHENG Mao-kui¹, HU Jin¹

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Pharmacy, Shaanxi Institute of International Trade & Commerce, Xianyang 712046, China)

Abstract:In order to enhance the production efficiency of Nisin,which was fermentation produced by *Streptococcus Thermophilus* 6032 ACA liquid core microcapsule cells,comparison fermentation effect of free cells and microcapsule cells,the different periods of the microcapsule cells wall were observed through the electron microscope,and the stability of the microcapsule cells were also ascertained. According to the Box-Behnken group and design principle based on single factor experiment,the fermentation conditions of producing Nisin by ACA liquid core microcapsule of *Streptococcus Thermophilus* 6032 were optimized using response surface methodology. These experimental results showed that the fermentation titer of microcapsule cell was more higher than that of free cell,the fermentation stability was good in a certain period of time. With the extension of time,the microcapsule was destroyed,resulting to lower titer. The results showed that the optimal fermentation conditions were as follows: pH 6.1,the culture temperature of 28.7 °C,the fermentation time of 20 h. Under these con-

* 收稿日期:2016-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(59493300); 教育部博士学科点基金项目(9800462)

作者简介:贺小贤(1962—),女,陕西西安人,教授,研究方向:发酵工程、生物化工

ditions, the titer unit of Nisin was 5 460.00 IU/mL, in which the experimental values of the titer of Nisin were closed to predicted value. These showed that it is effective for optimizing fermentation conditions of the ACA liquid core microcapsule of *Streptococcus Thermophilus* 6032 producing Nisin using response surface methodology.

Key words: *Streptococcus Thermophilus*; ACA liquid core microcapsule; Nisin; fermentation conditions; response surface methodology

0 引言

乳链菌肽, 又被称为乳酸链球菌素或乳链球菌肽, 英文名为 Nisin, 是乳酸球菌属微生物代谢过程中合成和分泌的一类具有抑菌作用的小分子肽, 也是美国食品和药物管理局(FDA)以及世界卫生组织(WTO)允许商业化生产的食品添加剂^[1]. 它能够有效抑制大部分革兰氏阳性细菌以及芽孢杆菌的繁殖, 特别是对金黄色葡萄球菌、溶血链球菌的抑制作用明显^[2-4].

但游离的乳酸菌在发酵的过程中存在无法重复利用和 Nisin 产率低等问题, 为了解决这一问题, 有学者提出利用细胞微胶囊技术^[5,6]来发酵生产 Nisin. Kordikanlioglu B^[7]和 Simsek O^[8]通过构建表面含几丁结构的乳酸菌微囊, 实现了连续发酵生产 Nisin. 有研究表明制备 ACA 微囊有利于菌体的生长和代谢. 而在 Nisin 发酵的过程中其 Nisin 效价不仅受到液芯微囊的影响, 也受到发酵 pH^[9]、盐离子浓度、接种量、培养温度^[10]及发酵时间等的影响. 本实验采用嗜热链球菌 6032 ACA 液芯微囊发酵生产乳链菌肽, 优化生产条件, 提高乳链菌肽的效价和产率, 为工业化应用打下良好的基础.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

(1)主要材料:嗜热乳链球菌 6032, 金黄色葡萄球菌均是保藏于本实验室. 壳聚糖(DD ≥ 80% ~ 95%, 80 目, Japan); 海藻酸钠, 无水氯化钙, 柠檬酸钠, 氯化钠, 磷酸氢二钠, 硫酸镁, 蔗糖, 葡萄糖, 磷酸二氢钾均为(天津市天力化学试剂有限公司); 蛋白胨, 琼脂粉, 酵母浸粉均为(北京奥博星生物技术有限公司); 柠檬酸氢二胺(天津登丰化学试剂有限公司), 硫酸锰(洛阳市化学试剂厂), 以上试剂均为分析纯. 玉米浆(陕西宝鸡阜丰有限公司)工业级, 吐温-80(中国成都金山化学试剂厂)化学纯, 冰乙酸(天津市科密欧化学试剂有限公司)色谱纯.

(2)主要仪器: Nisin 标准品, 美国 Sigma 公

司. 场发射扫描电镜, S4800, 日本理学.

1.2 培养基

1.2.1 种子培养基

种子培养基成分: 蔗糖 1 g, 酵母膏 1 g, 蛋白胨 1 g, 磷酸二氢钾 0.2 g, 氯化钠 0.2 g, 硫酸镁 0.02 g, 吐温-80 0.05 mL, 蒸馏水 100 mL, pH=7.2. 将其在 121 °C 下灭菌 30 min.

1.2.2 发酵培养基

发酵培养基的成分: 蔗糖 1 g, 酵母膏 1 g, 蛋白胨 1 g, 磷酸二氢钾 0.2 g, 硫酸锰 0.058 g, 硫酸镁 0.025 g, 柠檬酸氢二铵 0.2 g, 玉米浆 20%, 蒸馏水 100 mL. 将其在 121 °C 下灭菌 30 min.

1.2.3 效价检测培养基

效价检测培养基(g/L): 蛋白胨 8.0 g, 葡萄糖 5.0 g, 酵母浸粉 2.5 g, 磷酸氢二钠 2.0 g, 氯化钠 5.0 g, 琼脂粉 10.0 g, 蒸馏水 1 000 mL, pH7.2~7.4. 将所配制的培养基于 121 °C 进行灭菌 30 min.

1.3 实验方法

1.3.1 种子液的培养

将活化 3 次后的菌种接入到经过高压灭菌的种子液中, 在 35 °C 下培养 18 h, 菌体浓度计数为 6.7×10^9 CFU/mL.

1.3.2 游离菌体进行发酵

采用分批发酵法: 将种子液接入发酵培养基中, 在一定的温度和 pH 条件下静止培养一段时间.

1.3.3 嗜热乳链球菌 6032 ACA 液芯微囊制备及发酵培养

用挤压法制得 ACA 嗜热乳链球菌 6032 液芯微囊^[11]. 将准备好的微囊以 5% 的接种量接入发酵培养基中, 并在一定 pH 下以一定的温度培养一段时间.

1.3.4 响应面实验设计

在单次单因素实验的基础上, 使用 Design-Expert 软件的 Box-Behnken 模型响应面设计, 以发酵液中的初始 pH, 培养温度, 发酵时间为自变量,

以 Nisin 的效价为响应值,拟合自变量和响应值之间的关系,实验设计如表 1 所示。

表 1 实验设计及因素水平

水平	A-发酵液 pH	B-培养温度 / $^{\circ}\text{C}$	C-发酵时间 /h
-1	5.0	26	18
0	6.0	28	20
1	7.0	30	22

1.3.5 测定方法

Nisin 效价的测定:运用琼脂扩散法^[12]测定 Nisin 的效价。

2 结果与讨论

2.1 微囊发酵方法以及对比实验

通过对微囊细胞发酵及游离细胞发酵生产 Nisin 进行对比,得出其各自发酵生产 Nisin 的特性,其实验结果如图 1 所示。

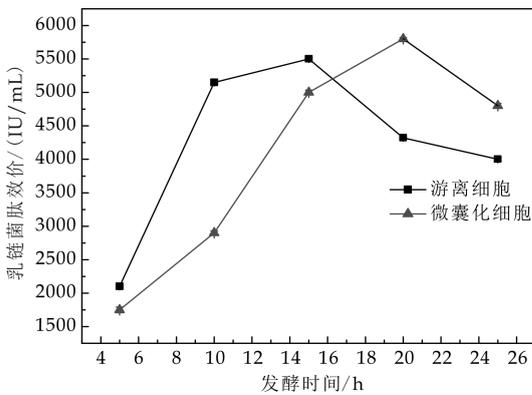


图 1 微囊化细胞与游离细胞发酵 Nisin 的比较

从图 1 可以看出,游离细胞发酵进行 10 h 时开始有大量 Nisin 的产生,在发酵 15 h 时 Nisin 达到最高水平,随着发酵时间的增加,Nisin 的效价开始下降。微囊化细胞在 10 h 时也有 Nisin 积累,但是低于游离细胞发酵,随着发酵的进行,微囊化细胞发酵在 20 h 时达到最高水平且高于游离细胞水平。可以看出单批次发酵时微囊化发酵方式的周期要大于游离细胞,这可能是因为游离细胞在发酵液中可以 直接利用营养物质代谢生产 Nisin,而微囊化发酵方式中底物和产物的传质需要消耗一定的时间。利用微囊化细胞生产 Nisin,能够提高 Nisin 的效价,因为微囊化细胞发酵时,微胶囊提供一个相对稳定的环境,减少了外界环境的影响,菌体的活性稳定,同时囊内的代谢产物达到一定浓度后可以扩散到囊外,解除了产物的反馈抑制作用,使得菌体能够连续的产生 Nisin,有利于 Nisin 效价的提高。

2.2 微胶囊颗粒发酵批次的测定

使用微囊化细胞发酵生产 Nisin,每隔 20 h 更换新鲜培养基,反复发酵,分别测定 Nisin 的效价,考察微胶囊颗粒的使用批次,其实验结果如图 2 所示。

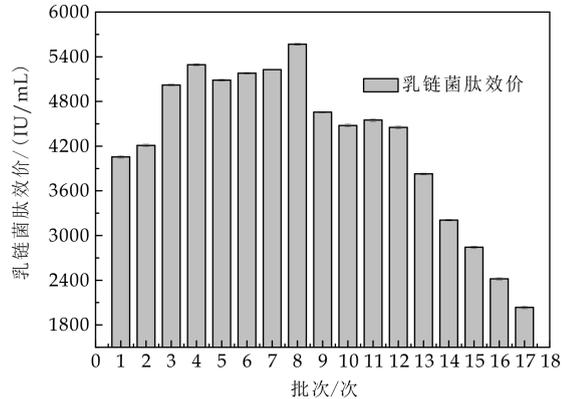
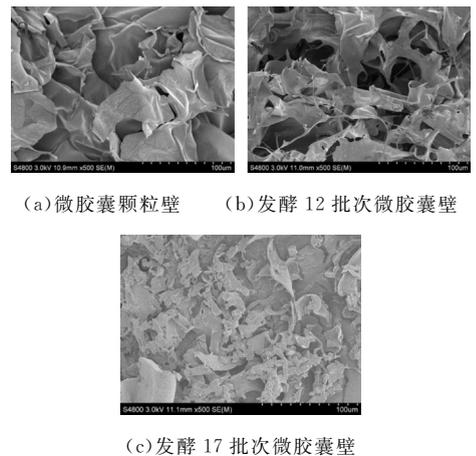


图 2 不同发酵批次 Nisin 的效价

由图 2 可知发酵初始时 Nisin 的效价比较低,因为在发酵初期由于微胶囊颗粒致密,营养物质的传递和 Nisin 的传质需要消耗一定的时间,发酵初始阶段 Nisin 的效价较低,随着发酵批次的增加微囊化细胞能够连续稳定代谢产生 Nisin.当发酵进入第 12 批次时,Nisin 的效价开始下降.因为随着发酵的进行,代谢副产物的影响,微囊化颗粒变得膨胀,部分微胶囊发生破裂.当发酵进入 17 批次时,微胶囊颗粒损坏严重,Nisin 的效价水平较低。

为了观察微胶囊在发酵过程中的破损情况,从而确定微囊的稳定性,对不同发酵批次的微胶囊壁进行电镜扫描,如图 3 所示。



(a)微胶囊颗粒壁 (b)发酵 12 批次微胶囊壁
(c)发酵 17 批次微胶囊壁

图 3 不同发酵时间 ACA 微胶囊壁的结构扫描电镜($\times 500$)

图 3(a)表示制备好的微胶囊壁是由许多结构缠绕在一起形成的致密状结构,其机械性能较好。当微表面胶囊使用 12 批次后,Nisin 的效价开始下

降,对微胶囊壁进行电镜扫描,如图 3(b)所示.从图 3(b)可以看出,囊内部结构交联性下降,囊壁有所破损;随着发酵批次的增加,微胶囊壁结构的连接性变得更差,当发酵进行到 17 批次时,Nisin 效价水平最低.对微胶壁进行结构电镜观察,结果如图 3(c)所示.由图 3(c)可知,微胶囊壁的结构已经破碎,微胶囊已经不适用于发酵生产,因此,制备的微胶囊可以发酵生产 Nisin 12 批次.

2.3 ACA 微囊发酵生产 Nisin 影响因素研究

在单因素实验的基础上进行响应面分析,通过 Box-Behnken 模型.文献[13-16]分析发酵初始 pH、培养温度、发酵时间对 Nisin 效价的影响.

响应值 R(Nisin 的效价)的实验结果和方差分析如表 2 和表 3 所示.用软件 Design-expert 对实验结果进行二次回归分析,得到二次多项式回归模拟方程 $R(\text{Nisin 的效价}) = 5\,447.67 + 22.00A + 59.50B + 6.5C + 201.00AB + 21.001AC + 135.50BC - 432.58A^2 - 287.08B^2 - 281.08C^2$.

表 2 响应面实验设计及结果

编号	A-发酵液 pH	B-培养温度 / $^{\circ}\text{C}$	C-发酵时间 /h	Nisin 效价 / (IU/mL)
1	5	28	22	4 645
2	5	30	20	4 778
3	6	28	20	5 491
4	6	26	18	4 910
5	6	30	22	5 120
6	6	30	18	4 832
7	7	30	20	5 123
8	5	26	20	4 735
9	6	28	20	5 441
10	5	28	18	4 678
11	6	26	22	4 656
12	7	26	20	4 276
13	6	28	20	5 411
14	7	28	22	4 832
15	7	28	18	4 781

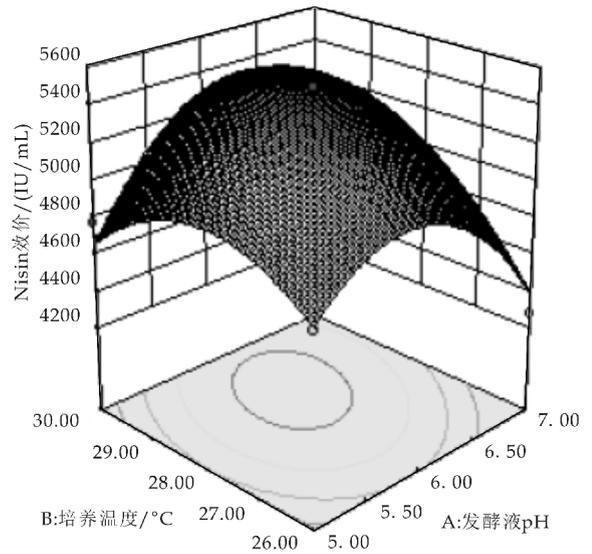
由表 3 可以看出,该回归模型是显著的($p = 0.003\,7 < 0.05$),失拟项($p = 0.087 > 0.05$)不显著.而模拟的回归系数(R^2)为 0.965 9,说明拟合度良好,实验中的误差小.在方差一次项中 B 的 $p < 0.01$,差异极其显著,而 A 和 C 的 $p > 0.05$,差异不显著.而二次项的影响中 A^2 、 B^2 、 C^2 的 $p < 0.01$,所以其对 Nisin 效价影响极显著; AB 、 BC 的交互作用 $p < 0.05$,说明其对 Nisin 效价的影响是显著的, AC 的交互作用 $p > 0.05$,交互差异不显著.

表 3 响应面值 R(Nisin 效价)的方差分析

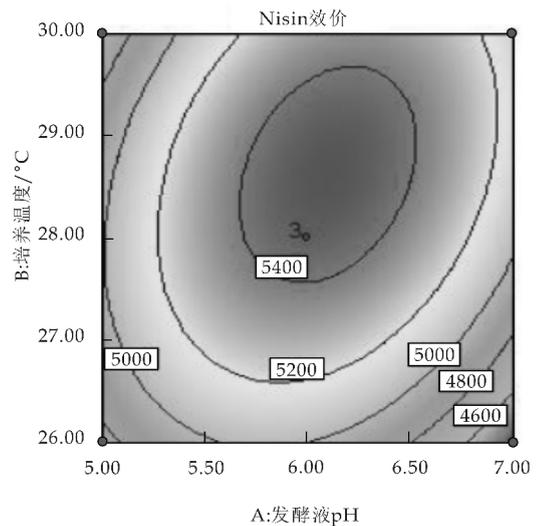
方差来源	平方和	df	均方	F 值	P
Model	1.57×10^6	9	1.75×10^5	15.75	0.003 7
A-发酵液 pH	3 872	1	3 872	0.35	0.580 3
B-培养温度	2.04×10^5	1	2.04×10^5	18.35	0.007 8
C-发酵时间	338	1	338	0.03	0.868 3
AB	1.62×10^5	1	1.62×10^5	14.57	0.012 4
AC	1 764	1	1 764	0.16	0.706 5
BC	73 441	1	73 441	6.62	0.049 8
A^2	6.91×10^5	1	6.91×10^5	62.3	0.000 5
B^2	3.0×10^5	1	3.04×10^5	27.44	0.003 4
C^2	2.92×10^5	1	2.92×10^5	26.3	0.003 7
残差	55 452.67	5	11 090.53		
失拟项	52 186	3	17 395.33	10.65	0.087
纯误差	3 266.67	2	1 633.33		
总误差	1.63×10^6	14			

$R^2 = 0.965\,9$ $R^2 \text{Adj} = 0.904\,6$
注:“*”表示差异显著($p < 0.05$);“**”表示差异极显著($p < 0.01$).

经过 Design-expert 处理后得到响应面的曲面和等高线的图如图 4、图 5、图 6 所示.由图 4 可以看出,发酵液 pH 与培养温度对 Nisin 效价存在相



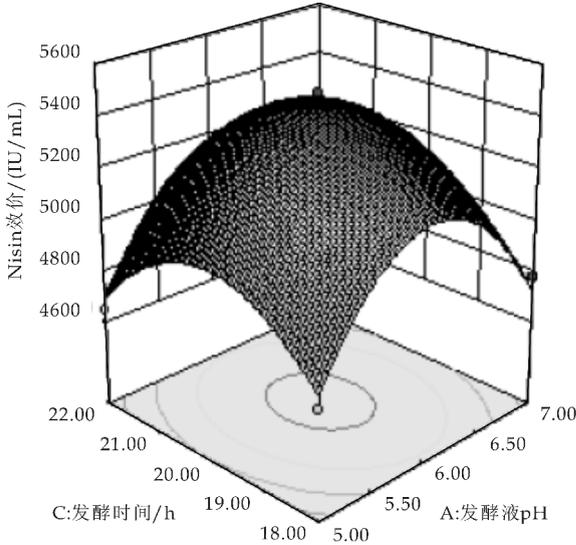
(a) 发酵 pH 和培养温度对乳链菌肽效价影响的响应面图



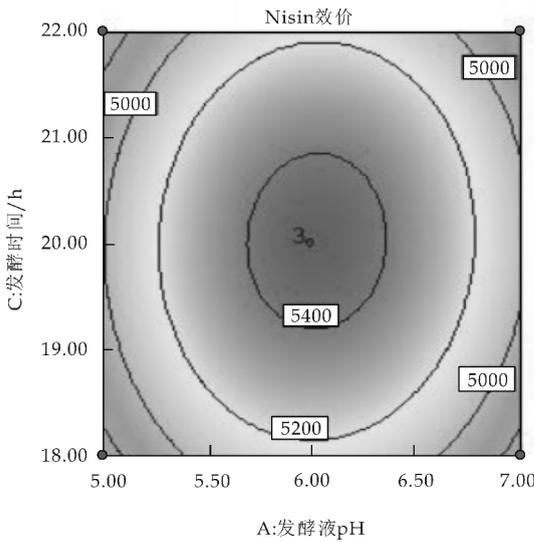
(b) 发酵 pH 和培养温度对乳链菌肽效价影响的等高线图

图 4 发酵液 pH 与培养温度对乳链菌肽效价的响应面图与等高线图

互交叉影响,且影响显著. 响应面曲线口朝下说明在 A 和 B 交互作用下 Nisin 效价有最大值. 图 5 中,发酵 pH 和发酵时间无交互作用. 由图 6 可以看出,培养温度与发酵时间有交互作用,不过交互作用影响的显著性不强,而说明曲面口向下, B 和 C 交互作用下 Nisin 效价有最大值.



(a) 发酵 pH 和发酵时间对乳链菌肽效价影响的响应面图

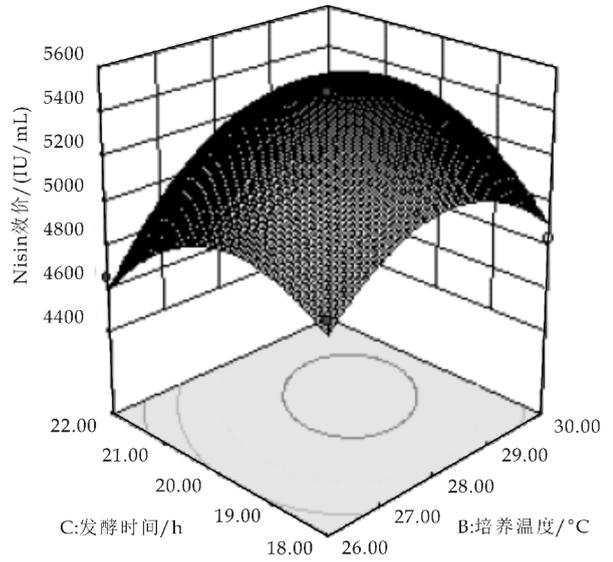


(b) 发酵 pH 和发酵时间对乳链菌肽效价影响的等高线图

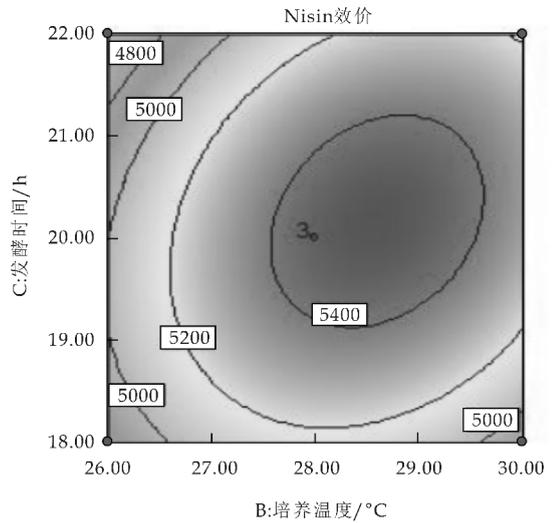
图 5 发酵液 pH 与发酵时间对乳链菌肽效价的响应面图与等高线图

验证实验:通过响应面软件进行优化分析,得出嗜热乳链球菌 6032 ACA 液芯微囊发酵生产 Nisin 的最佳条件是:pH6.11、培养温度 28.68 °C、发酵时间 20.19 h, Nisin 效价为 5 476.10 IU/mL. 为检验实验的可行性,利用最优的发酵条件进行发酵实验,同时考虑到实际操作的便利,将最佳的发酵条件修正为 pH6.1、培养温度 28.7 °C、发酵时间 20 h,实际测得的 Nisin 效价为 5 460.00 IU/

mL,与理论值相差较小.说明响应面分析所得的优化模型是可靠的.



(a) 培养温度和发酵时间对乳链菌肽效价影响的响应面图



(b) 培养温度和发酵时间对乳链菌肽效价影响的等高线图

图 6 培养温度与发酵时间对乳链菌肽效价的响应面图与等高线图

3 结论

(1)采用制备的微胶囊进行发酵生产,微囊化发酵与游离细胞发酵对比,微囊化发酵具有较长的发酵周期,但 Nisin 的效价要高于游离细胞发酵.微囊化细胞生产 Nisin 能够反复使用 12 个批次, Nisin 的效价稳定.

(2)在单因素实验的基础上,通过 Box-Behnken 中心组和试验设计分析发酵初始 pH、培养温度、发酵时间对 Nisin 效价的影响,培养温度对 Nisin 效价的影响最大,其次是发酵 pH,最后是发酵时间.且培养温度对响应值 R(Nisin 效价)的影响极显著.再把响应面软件分析结果进行优化分

析,并进行可行性实验。

(3)通过响应面优化,确定嗜热乳链球菌 6032 ACA 液芯微囊发酵生产 Nisin 的最佳发酵条件为:发酵初始 pH 为 6.1,培养温度为 28.7 °C,发酵时间为 20 h。在此条件下 Nisin 的效价为 5 460.00 IU/mL。经验证实验结果表明该模型适用于嗜热链球菌 6032 ACA 微囊发酵生产 Nisin。

参考文献

[1] Shaowen Ji, Jue Lu, Zhiguo Liu, et al. Dynamic encapsulation of hydrophilic nisin in hydrophobic poly (lactic acid) particles with controlled morphology by a single emulsion process[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 423(3): 85-93.

[2] 蒋 昱, 张 朝, 周晓云, 等. 乳链菌肽研究进展[J]. *科技通报*, 2010, 26(3): 358-361.

[3] 吕淑霞, 白泽朴, 代 义, 等. 乳酸链球菌素(Nisin)抑菌作用及其抑菌机理的研究[J]. *中国酿造*, 2008, 186(9): 87-91.

[4] 王 慧. 乳酸链球菌素在软牦牛肉干保藏中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2012, 33(9): 108-112.

[5] A Santillo, M Albenzio, A Bevilacqua, et al. Encapsulation of bacteria in lambernnet paste; Effects on the quality of pecorino chese[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 95(7): 3 489-3 500.

[6] 许时婴, 张晓鸣, 夏淑芹, 等. 微胶囊技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 188-189.

[7] Burcu Kordikanlioglu, Omer Simsek. Continuous Nisin

production of *Lactococcus lactis* immobilized with surface displayed chitin binding domain on chitin[J]. *New Biotechnology*, 2012, S29(9): 23-26.

[8] Omer Simsek, Seba Sabanoglu, Ahmet Hilmi Con, et al. Immobilization of Nisin producer lactococcus lactis strains to chitin with surface-displayed chitin-binding domain[J]. *Applied Microbiology and Bitechology*, 2013, 97(10): 4 577-4 587.

[9] 马帅鹏, 姜丽艳, 马博宇, 等. 应用均匀设计法优化乳链菌肽发酵培养基[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(S1): 29-33.

[10] 张大为, 张 洁, 邝仁亮. 产细菌素的嗜酸乳杆菌 WS 发酵动力学模型的建立[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(3): 295-297.

[11] 贺小贤, 宇文亚焕, 尹 宁, 等. 影响乳酸菌液芯微囊发酵性能的制备工艺条件研究[J]. *陕西科技大学学报(自然科学版)*, 2015, 33(6): 132-137.

[12] 张国只, 陈林海, 杨天佑, 等. 琼脂扩散法测定乳链菌肽效价的优化[J]. *食品科学*, 2007, 28(3): 175-178.

[13] Badal Caminal, Saha Yoshikiyo, Sakakibara Michael. Production of darabitol by a newly isolated zygosaccharomyces rouxii[J]. *Society for Industrial Microbiology*, 2007, 34(7): 519-523.

[14] 刘国荣, 张郡莹, 王成涛, 等. 响应面法优化双歧杆菌 B04 代谢产细菌素的发酵条件[J]. *食品科学*, 2013, 34(3): 147-152.

[15] 陈 琳, 孟祥晨. 响应面法优化植物乳杆菌代谢产细菌素的发酵条件[J]. *食品科学*, 2011, 32(3): 176-180.

[16] 周 斌, 陈立业, 王 甜, 等. 响应面法优化乳酸链球菌素发酵培养基成分[J]. *中国酿造*, 2012, 31(10): 150-152.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 105 页)

[14] He C B, Liu D, Lin W B. Nanomedicine applications of hybrid nanomaterials built from metal-ligand coordination bonds: Nanoscale metal-organic frameworks and nanoscale coordination polymers[J]. *American Chemical Society*, 2015, 115: 11 079-11 108.

[15] Prem L, Arshad A, Carolina S. Synthesis, structure, and magnetic properties of cobalt (II) coordination polymers from a new tripodal carboxylate ligand; Weak ferromagnetism and metamagnetism[J]. *American Chemical Society*, 2010, 10(1): 283-290.

[16] Qin L, Hu J S, Huang L S, et al. Syntheses, characterizations, and properties of six metal-organic complexes based on flexible ligand 5-(4-Pyridyl)-methoxyl isophthalic acid [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(9): 4 176-4 183.

[17] Zhang G, Wei G F, Liu Z P, et al. A robust sulfonate-based metal-organic framework with permanent porosity for efficient CO₂ capture and conversion[J]. *American Chemical Society*, 2016, 28: 6 276-6 281.

[18] Wei F Y. Synthesis, crystal structure, and catalytic epoxidation of a new oxovanadium (V) complex with benzohydrazone and benzohydroxamate mixed-ligands [J]. *Russina Journal of Coordination Chemistry*, 2015, 41

(12): 792-797.

[19] Ye R P, Yang J X, Zhang X, et al. Diverse Zn (II) MOFs assembled from V-shaped asymmetric multicarboxylate and N-donor ligands[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, 11(6): 192-199.

[20] Yang D L, Zhang X, Yao Y G, et al. Structure versatility of coordination polymers constructed from a semirigid ligand and polynuclear metal clusters[J]. *CrystEngComm*, 2014, 16: 8 047-8 057.

[21] Ye R P, Yang J X, Zhang X. Synthesis, structures, and luminescent properties of three alkaline earth metal-based MOFs assembled from 3-(3-carboxyphenoxy) phthalic acid ligand[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 2016, 642(1): 60-65.

[22] Xing K, Fan R Q, Gao S. Controllable synthesis of Zn/Cd (II) coordination polymers; Dual-emissive luminescent properties, and tailoring emission tendency under varying excitation energy [J]. *Dalton Trans*, 2016, 45: 4 863-4 878.

【责任编辑:陈 佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0138-05

苹果渣乳酸菌发酵工艺条件优化

杨 辉, 闫晓哲, 杜娇娇

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:为了充分利用苹果渣,开发附加值高的苹果产品,提升苹果深加工水平,采用苹果渣与新鲜苹果复配浸提汁液,得到的浸提汁进行乳酸发酵.以总酸为主要指标对乳酸发酵菌种进行了选择;以乳酸菌浓度为指标通过单因素实验确立了碳源、氮源,并采用正交试验对发酵工艺参数进行了优化.结果表明:优百伦发酵剂为乳酸发酵适宜菌种,其适宜发酵条件为初始 pH 6.5、接种量 0.4%、蔗糖添加量 3%、玉米浆添加量 0.5%,在此条件下,所得乳酸醪液单位体积活菌数含量大于 9.43×10^8 CFU/mL,发酵液总酸含量大于 7.74 g/L,有利于乳酸饮料的生产与开发.

关键词:苹果渣;乳酸菌发酵;发酵剂;乳酸菌;活菌数;总酸

中图分类号:TS255.2

文献标志码:A

Optimization of apple residue *Lactobacillus* fermentation

YANG Hui, YAN Xiao-zhe, DU Jiao-jiao

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

Abstract: In order to make full use of the apple pomace and improve the level of apple deep processing, the apple pomace and fresh apple were used as materials to extract juice in aqueous solution. Then, the extracted juice was fermented by *Lactobacillus* to prepare a lactic acid solution. Based on criteria including total acid content and cell concentration, an ideal lactic acid bacteria was screened. And the ideal carbon source and nitrogen source for selected lactic acid strain were determined by single factor experiments based on a criteria of cell concentration. The fermentation parameters were optimized by orthogonal test design. Results show that the idea inoculums for lactic acid fermentation is yoghurt starter. The optimal fermentation conditions are the initial pH of 6.5, inoculum size of 0.4%, sucrose content 3%, corn steep liquor 0.5%. Under the conditions, the cell concentration of *Lactobacillus* was more than 9.43×10^8 CFU/mL and the total acid content is more than 7.74 g/L in the fermentation broth, which is favorite to production and development of lactic acid beverage.

Key words: apple pomace; lactic acid fermentation; fermentation starter; *Lactobacillus*; viable count; total acid

* 收稿日期:2016-10-29

基金项目:科技部成果转化项目(2013GB2G000473);陕西科技大学学术带头人团队项目(2013XSD19)

作者简介:杨 辉(1960—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:生物材料和发酵工程

0 引言

中国是苹果种植大国,占世界的40%以上^[1],果汁生产中果渣产量达到苹果总量的20%~30%。据调查,这些果渣除15%~20%用作燃料,约10%做饲料外,70%被废弃。大量的废弃果渣不但严重污染环境,还造成苹果资源的浪费。如能对果渣资源进行开发利用,不仅可以减少废弃物的排放,而且能增加果品的附加值,增加果业的经济效益^[2]。

乳酸是乳酸菌发酵的主要产物,能抑制有害微生物的繁殖;能够促进胃肠蠕动;提高钙、磷、铁、维生素D的吸收利用率;可赋予发酵饮料纯朴的酸味和清爽的风味,增加产品的爽口性。近年来,随着果蔬业的发展,果蔬乳酸饮料的研究成为发酵饮料的研究热点之一。张云涛等^[3]、李冰^[4]、高晗^[5]对红枣汁乳酸发酵饮料进行了研究;王立霞^[6]对和田玉枣乳酸发酵关键技术进行了研究;郑瑞婷等^[7]、王晓晴等^[8]对猕猴桃汁乳酸发酵饮料加工工艺进行了研究;王健等^[9]对苜蓿麦乳酸发酵饮料制备工艺进行了研究。

苹果渣含有丰富的营养物质和活性物质,它们具有抗氧化性、降低胆固醇和减肥的作用,因而是生产乳酸饮料的适宜原料,本文对苹果渣乳酸发酵工艺进行了研究,乳酸发酵中培养基成分是影响发酵的重要因素,国内外对于乳酸菌发酵培养基的研究较多,李想等^[10]以MRS培养基为对照对植物乳杆菌碳、氮和磷源进行了筛选和优化,结果得到酵母膏为植物乳杆菌的适宜氮源;李文友等^[11]以玉米浆代替酵母粉、豆粕水解液、生物素为氮源,对L-乳酸发酵进行了研究,结果表明以玉米浆代替酵母粉等为有机氮源发酵L-乳酸是可行的,而且降低了乳酸的生产成本;高年发等^[12]、于雷等^[13]也对乳酸发酵培养基进行了优化,也得到了用玉米浆代替酵母粉是可行的;潘丽军等^[14]以豆粕水解液为氮源,对细菌乳酸发酵基础培养基进行了优化,得到了相似的结论——玉米浆可用于乳酸发酵。

上述培养基优化中采用的菌种并非本研究所采用的菌种和原料,故本实验采用苹果渣为原料,通过添加不同的氮源和碳源对果渣培养基进行优化,企图寻找一种有利于乳酸菌发酵的苹果渣培养基,为利用果渣生产一款乳酸菌功能饮料打下基础,同时解决果渣所带来的环境问题,为果农增加经济效益。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

旬邑红富士苹果:市售、成熟度好、无虫害、无

机械损伤;果渣:新鲜苹果榨取的果渣,氧化程度低;Vc,蔗糖(食品级),果胶酶(食品级)。

1.2 菌种

嗜酸乳杆菌、植物乳杆菌、酸奶发酵剂(嗜热链球菌、保加利亚乳杆菌、植物乳杆菌、嗜酸乳杆菌、干酪乳杆菌混合菌种);优百伦生物科技有限公司。

1.3 培养基

MRS^[15]肉汤培养基(一级培养基):蛋白胨10g、酵母粉5g、柠檬酸二铵2g、葡萄糖20g、MgSO₄·7H₂O 0.58g、牛肉膏10g、K₂HPO₄ 2g、乙酸钠5g、吐温-80 1mL、MgSO₄·4H₂O 0.25g、琼脂粉15~20g,蒸馏水1000mL。

生产培养基:苹果果渣果浆浸提液。

1.4 设备与仪器

恒温培养箱(山东潍坊医疗器械厂),pH仪(成都市方舟科技开发公司),电子分析天平(赛多利斯(北京)科技有限公司),电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司),超净工作台(苏州净化设备工作厂),榨汁机(广东美的精品电器制造有限公司),灭菌锅(江阴滨江医疗设备有限公司)。

1.5 实验方法

1.5.1 乳酸发酵培养基优化

取新鲜果渣40g和新鲜切块的苹果30g混合打浆,加入0.1%VC溶液^[16]护色,按料液比7:3(W:V)加入30mL蒸馏水进行浸提,90℃~92℃灭菌20min,待冷却后添加0.6g/L的果胶酶,常温下酶解4h,过滤得到澄清浸提液,柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液和碳酸钠调整浸提液pH后,加入定量的蔗糖和玉米浆补充碳源、氮源,接入相应菌种,在40℃下发酵至总酸基本不变,结束发酵,并测定发酵液中活菌数、总酸含量。

1.5.2 菌种的选育

利用实验室已有菌种,在适宜的条件下将乳酸菌接入果渣浸提液中,发酵至总酸基本不变,测定发酵前后总糖、总酸含量的差值并计算转化率。选取总糖消耗高、产酸多、产率高的菌株或者发酵剂作为实验生产菌种。

1.5.3 单因素实验

将浸提液经过灭菌后接入乳酸菌进行发酵,以总酸、转化率为考量指标,确定合适的发酵菌种,考察接种量、初始pH、蔗糖添加量、玉米浆添加量对发酵的影响。实验方案:乳酸菌接种量选为0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%;初始pH为5.5、6.0、6.5、6.7、7.0;在蔗糖、乳糖、葡萄糖、淀粉中选择一种较佳的碳源,并设置添加梯度1%、

2%、3%、4%、5%寻找较佳添加量;在蛋白胨、牛肉膏、玉米浆、硝酸钠、尿素选择一种较佳氮源,并设置添加梯度 0.5%、1.0%、1.5%、2%、2.5%寻找较佳添加量;以发酵液中活菌数为主要指标,总酸含量为参考指标,确定各个因素的范围。

1.5.4 正交试验

依单因素实验结果,接种量(A),碳源用量(B),氮源用量(C),选初始 pH(D)为因素,每个因素选取 3 水平,按 $L_9(4^3)$ 设计正交试验方案(以发酵结束时活菌数为考察指标)。

1.5.5 检测方法

总酸按国标 GBT 12456-2008 方法测定;总糖按国标 GBT 15038-2006 方法测定;发酵液中活菌数按国标 GB 47893-2010 方法测定。

2 结果与讨论

2.1 菌种选取

图 1 给出了不同菌种发酵产酸情况.本实验中采用的发酵剂有链球菌属和杆菌属的乳酸菌,其中嗜热链球菌分解蛋白质产生甲酸和丙酸促进了杆菌的生长,杆菌在发酵过程中释放的物质是链球菌基本的生长因素,使球菌生长较快,形成了共生现象.菌种之间协同发酵使菌种活力更加旺盛,产酸量大大幅度提高,有利于发酵^[17].本实验将采用混合菌种进行发酵。

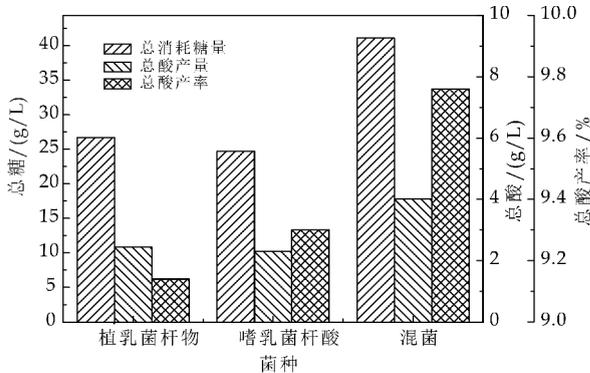


图 1 不同乳酸菌种发酵产酸情况

2.2 接种量对发酵的影响

图 2 给出采用混合乳酸菌发酵时,接种量对发酵液中活菌数的影响.结果表明,随着接种量的增加,活菌数升高,接种量持续升高导致发酵结束时的活菌含量较低.研究表明,接种量大小影响乳酸脱氢酶的含量^[18],如果接种量过小,乳酸脱氢酶含量较低,导致发酵时间延长,接种量过大导致营养物质消耗过快,培养液黏度增大,菌体早衰,发酵后劲不足,影响发酵产量.本研究结果与此一致,图 2 表明接种量为 0.4 g/100mL 时发酵液中活菌含量

约 2.0×10^8 CFU/mL,当接种量增加为 1.0 g/100 mL 时,发酵液中活菌含量约为 0.2×10^8 CFU/mL 相差 10 倍,菌体早衰严重,因此,较佳接种量为 0.4 %。

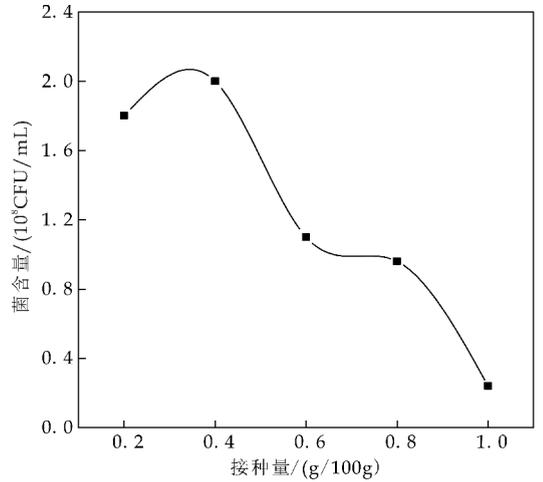


图 2 接种量对乳酸发酵液中活菌数的影响

2.3 发酵初始 pH 对发酵液活菌数的影响

由图 3 可知,当初始 pH 为 6.5 时,发酵结束时的活菌数最大,有利于发酵.细菌细胞膜表面具有 H^+ -ATPase,将 H^+ 泵出细胞,建立和维持跨膜的 H^+ 电化学梯度,并驱动转运溶质摄入细胞,细胞对糖和氨基酸的摄入主要是由 H^+ 驱动的同向运输完成的^[19].培养液 pH 动态变化主要是由乳酸菌在生长过程中产生乳酸引起的,乳酸的积累影响乳酸菌的生长.乳酸是一种解偶联剂,起到使质子从培养液中进入细胞的质子泵作用,因此随着乳酸的积累,胞外与胞内的 pH 均下降,进而抑制乳酸菌的生长^[20].当细胞内 pH 值下降,抑制了乳酸脱氢酶的活性,从而抑制了糖代谢途径,影响了菌体能量的获得,抑制了菌体的生长^[21].而 pH 高于 6.5 时,培养基中缺乏 H^+ ,糖、氨基酸等营养物质,缺乏进入细胞的推动力,导致细胞生长不良。

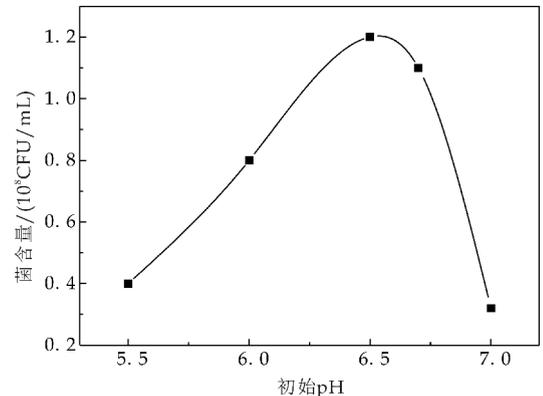


图 3 初始 pH 对乳酸发酵液中活菌数的影响

2.4 碳源种类对发酵活菌数的影响

不同乳酸菌细胞存在不同的酶系,利用的优势碳源亦不同.由图4可知,本实验选用的混合乳酸菌选白砂糖作为碳源更适合发酵.在发酵过程中白砂糖的含量起着关键作用,如果白砂糖浓度过低,不能为微生物提供充足的碳源,细菌生长慢导致乳酸产量低.但是若糖浓度过高,使培养基的渗透压增大从而抑制了菌体的生长,这种基质抑制作用导致乳酸合成也受到了影响^[18].由图5可以看出,当白砂糖添加量为4 g/100 mL时有最大的活菌数.

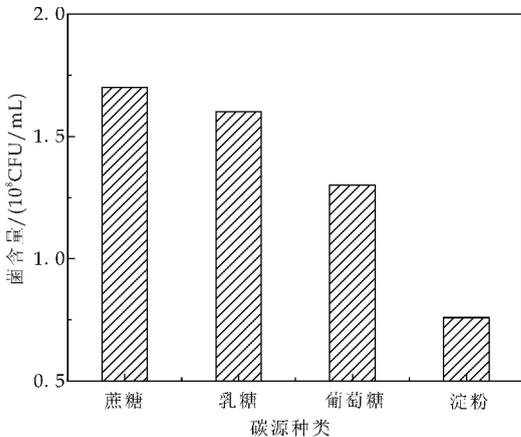


图4 碳源种类对发酵活菌数的影响

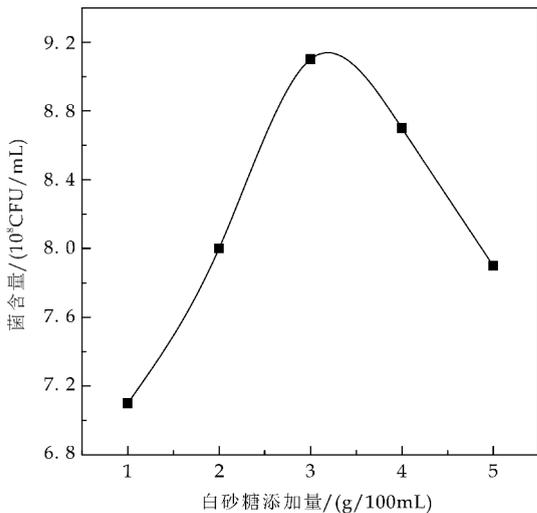


图5 白砂糖对乳酸发酵液中活菌数的影响

2.5 氮源对发酵活菌数的影响

由于一般乳酸菌生长及其合成氨基酸、维生素、核苷酸等的能力较差,在它们的培养基中需要添加一定的氮源来满足它们的生长.氮源种类较多,硝酸钠为无机氮源不能满足要求,尿素虽为有机氮,但其成分单一,不具有有机氮的特点^[13],蛋白胨含有多种氨基酸和多肽,含糖量较低,牛肉膏中含有肌酸、肌酸酐、多肽类、氨基酸类等物质,玉米浆中含有大量的氨基酸、维生素、生长因子,可促

进菌体生长、有利于发酵产酸、提高糖酸转化率^[22].从图6可以看出,与蛋白胨、牛肉膏相比,玉米浆更适合本实验采用的乳酸菌生长发育,而且玉米浆成本较低.

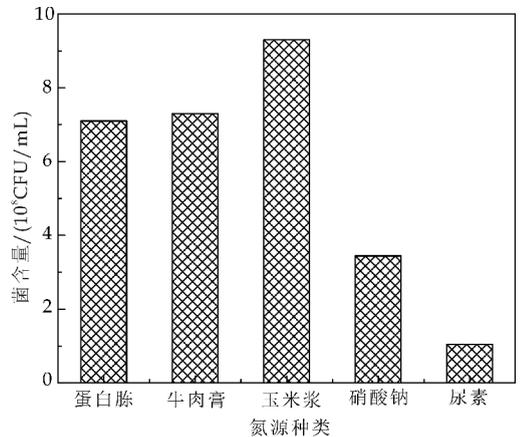


图6 氮源种类对乳酸发酵活菌数的影响

从图7可以看出,当玉米浆含量增加时体系的营养物质增加,菌体浓度增加,产酸量增加.保持碳源一定的情况下,在发酵液中进一步添加玉米浆,营养物质增加,发酵前期菌体繁殖速度加快,同时,碳源在前期迅速减少,后期碳源不足,菌种代谢受阻,繁殖缓慢.图7表明玉米浆添加量为1.0 mL/100 mL时,活菌数量较高.

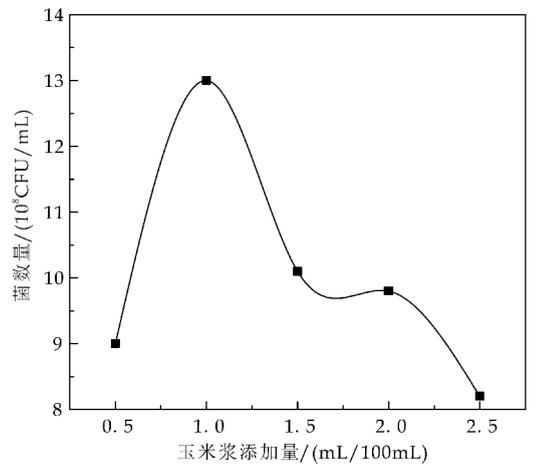


图7 玉米浆添加量对发酵液中活菌数的影响

2.6 正交试验

根据单因素实验的结果,设计三水平正交实验,其因素水平表如表1所示.

表1 苹果乳酸发酵正交试验因素及水平

水平	因素			初始 pH D
	接种量 A /(g/100 mL)	蔗糖添 加量 B /(g/100 mL)	玉米浆 添加量 C/ (mL/100 mL)	
1	0.2	2	0.5	6.3
2	0.4	3	1.0	6.5
3	0.6	4	1.5	6.7

表 2 和表 3 分别为苹果渣乳酸发酵正交试验结果和方差分析. 研究表明, 苹果渣乳酸发酵条件适宜组合为 $A_2B_2C_1D_2$, 即接种量 0.4 g/100 mL、蔗糖添加量 3 g/100 mL、玉米浆添加量 0.5 g/100 mL、pH 6.5. 影响因素顺序为 $A > D > B > C$, 即接种量影响最大, 其次是 pH 值, 随后是蔗糖添加量, 最后是玉米浆添加量.

按照发酵乳酸菌接种 0.4 g/100 mL、蔗糖添加量 3 g/100 mL、玉米浆添加量 0.5 mL/100 mL、初始 pH 6.5, 做三平行验证性实验, 结果表明在此条件下发酵, 结束时发酵醪液中乳酸活菌数可达 9.43×10^8 CFU/mL, 总酸含量为 7.74 g/L.

表 2 苹果乳酸发酵正交试验结果

试验号	因素				菌浓度/ (10^8 CFU/mL)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	7.0
2	1	2	2	2	8.3
3	1	3	3	3	6.5
4	2	1	2	3	8.6
5	2	2	3	1	8.7
6	2	3	1	2	9.2
7	3	1	3	2	7.6
8	3	2	1	3	7.3
9	3	3	2	1	6.4
k1	7.267	7.733	7.833	7.367	
k2	8.833	8.100	7.767	8.367	
k3	7.100	7.367	7.600	7.467	
R	1.733	0.733	0.233	1.000	$A > D > B > C$

表 3 方差分析

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
A	5.487	2	63.069	19.000	*
B	0.807	2	9.276	19.000	
C	0.087	2	1.000	19.000	
D	1.820	2	20.920	19.000	*
误差	0.09	2			

3 结论

以苹果渣和鲜苹果为原料进行乳酸发酵, 优百伦为适宜发酵剂, 蔗糖为适宜碳源, 而适宜氮源为玉米浆, 优化后的发酵工艺条件为: 初始 pH 6.5, 乳酸菌接种 0.4 g/100 mL, 蔗糖添加量 3 g/100 mL、玉米浆添加量 0.5 mL/100 mL, 在此条件下所得发酵液中活菌数为 9.43×10^8 CFU/mL, 总酸为 7.74 g/L, 有利于乳酸饮料的生产.

参考文献

- [1] 马艳萍, 马惠玲, 徐娟. 苹果渣研究新进展[J]. 西北林学院学报, 2006, 21(5): 160-164.
- [2] 宫可心, 王颀, 马玉青, 等. 苹果渣液态发酵生产乙醇工艺及产物香气成分分析[J]. 食品科学, 2013, 34(2): 46-51.
- [3] 张云涛, 符恒, 张宝善, 等. 麸皮红枣乳酸发酵饮料工艺研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(13): 255-259.
- [4] 李冰. 麸皮红枣汁乳酸发酵饮料生产工艺研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2011.
- [5] 高晗. 红枣乳酸发酵饮料加工工艺研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2003.
- [6] 王立霞. 和田玉米浆乳酸发酵关键技术研究[J]. 农产品加工, 2011(3): 78-80.
- [7] 郑瑞婷, 刘长海, 陈云奇. 猕猴桃汁乳酸发酵工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(6): 84-86.
- [8] 王晓晴, 王榆元, 曾晓雄. 乳酸发酵猕猴桃汁的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 151-154.
- [9] 王健, 刘媛, 兰凤英. 乳酸发酵型苜蓿饮料的制备工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(5): 2 906-2 907, 2 999.
- [10] 李想, 王然, 程建军, 等. 植物乳杆菌培养基的优化[J]. 东北农业大学学报, 2008, 39(9): 96-99.
- [11] 李文友, 赵学明. 玉米浆为有机氮源的 L-乳酸发酵的研究[J]. 化工时刊, 2006, 20(9): 61-63.
- [12] 高年发, 孙晓雯, 许俊艳, 等. 细菌 L-乳酸发酵培养基的优化[J]. 中国酿造, 2008(7): 30-32.
- [13] 于雷, 雷霆, 裴晓林, 等. L-乳酸发酵培养基中氮源的优化[J]. 食品科技, 2007(6): 49-53.
- [14] 潘丽军, 张婵婵, 姜绍通, 等. 菜籽饼粕水解液为氮源细菌发酵产 L-乳酸的发酵培养基优化[J]. 食品科学, 2007, 28(10): 313-316.
- [15] 刘艳姿. 乳酸菌的生理功能特性及应用的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2010.
- [16] 宗迪, 朱彩云, 宗力. 苹果褐变抑制的研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(3): 32-34.
- [17] 段善海, 缪铭, 李丽莎, 等. 多株乳酸菌协同发酵制备甜玉米酸奶及稳定性的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(11): 258-262.
- [18] 张琪, 瞿明仁, 欧阳克蕙, 等. 葡萄糖添加水平及接种量对牛链球菌增殖及乳酸发酵的影响[J]. 中国饲料, 2013(24): 12-16.
- [19] 翟中和, 王喜忠, 丁明孝. 细胞生物学[M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [20] 熊素玉, 姚新奎, 谭小海, 等. 不同温度及 pH 条件对乳酸菌生长影响的研究[J]. 新疆农业科学, 2006, 43(6): 533-538.
- [21] 闫征, 王昌禄, 顾晓波. pH 值对乳酸菌生长和乳酸产量的影响[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(6): 35-38.
- [22] 左莹, 张萍, 张惠. 玉米浆在氨基酸发酵工业中的作用[J]. 中国酿造, 2013, 32(11): 18-22.

【责任编辑: 陈佳】



* 文章编号: 2096-398X(2017)03-0143-05

可得然胶酸法降解寡糖的 HPLC/ESI-MS 分析

孙玉姣, 戚歆宇, 张 涵, 侯 令, 陈雪峰

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以可得然胶为原料,利用 TLC(thin layer chromatography)和 HPLC(high performance liquid chromatography)技术对酸降解后获得的可得然胶寡糖的各组分进行了分离分析,并结合 ESI-MS(electrospray ionization ion-trap mass spectrometry)技术对其结构进行了鉴定.结果表明,酸法可以有效降解可得然胶,获得结构完整的 β -(1 \rightarrow 3)-D-葡寡糖.酸降解可获得聚合度为 Dp1~Dp12 的葡寡糖,而随着酸降解时间的延长,单糖和二糖的相对含量明显升高,而高聚合度葡寡糖(Dp8~Dp12)的相对含量逐渐减少.此外,相比作用于可得然胶多糖使其降解为大片段的寡糖,酸更容易作用于大片段的寡糖使其降解为单糖、二糖和低聚糖.本文为进一步优化可得然胶的酸法降解以及制备功能性可得然胶寡糖提供理论指导.

关键词:可得然胶;寡糖;酸降解;结构鉴定

中图分类号:TS201.2

文献标志码:A

Analysis on the oligosaccharide products of curdlan from acidic hydrolysis by using HPLC and ESI-MS

SUN Yu-jiao, QI Xin-yu, ZHANG Han, HOU Ling, CHEN Xue-feng

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

Abstract:In this study, curdlan was subjected to acidic degradation. The oligosaccharide compounds were monitored and separated in detail by thin layer chromatography (TLC) and high performance liquid chromatography (HPLC), and their structures were identified by electrospray ionization ion-trap mass spectrometry (ESI-MS). The results demonstrated that the hydrolysates were composed of β -(1 \rightarrow 3)-D-glucan oligosaccharides of Dp1~Dp12 and the structure of oligosaccharides was not changed. The relative proportion of monosaccharide and disaccharide continuously increased, while higher molecular weight fractions (e. g. Dp8~Dp12) gradually decreased during the increase of time course. In addition, acidic hydrolysis would prefer to work on higher molecular weight oligosaccharides to produce monosaccharide, disaccharide and smaller oligosaccharides, than to degrade curdlan polysaccharide to obtain high molecular weight oligosaccharides. This study may be helpful to further optimize acidic hydrolysis condition and control large scale production of functional curdlan oligosaccharides.

Key words: curdlan; oligosaccharide; acidic hydrolysis; structural identification

* 收稿日期: 2017-01-07

基金项目: 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-17); 陕西省科技厅科技统筹创新工程计划项目(2016KTCL02-32)

作者简介: 孙玉姣(1988—), 女, 陕西西安人, 讲师, 博士, 研究方向: 糖化学与糖生物学

0 引言

可得然胶(curdlan)是一种天然的直链型微生物发酵多糖,由葡萄糖结构单元以 β -(1 \rightarrow 3)糖苷键链接而成的葡聚糖,如图 1 所示.这种大分子由 300~500 个葡萄糖残基组成,其平均聚合度(degree of polymerization, DP)约为 450,相对分子量(Molecular weight, Mr)约为 74 000 Da,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ^[1].可得然胶为白色粉末,不溶于水,具有独特的凝胶特性,是一种常见的食品添加剂,可作为膨胀剂、稳定剂、增稠剂和持水剂等用于肉类、面类、水产类和预制食品等的加工^[2].研究发现,可得然胶是一种不被人体消化、不产生热量的微生物多糖.随着对可得然胶性质的深入研究,开发可得然胶及其衍生物在医药、功能性食品方面的潜能受到了越来越多的关注.

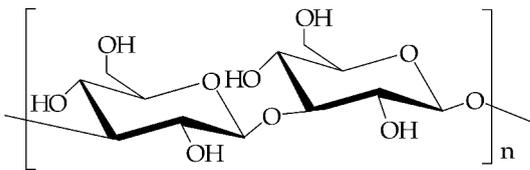


图 1 可得然胶的结构

可得然胶独特的大分子结构及其特殊的三股螺旋高级立体分子构像,具有抗肿瘤、抗细菌、抗病毒及提高机体的免疫力的生理功能.但可得然胶不溶于水、黏度大的特性,使得其活性低,限制了它的实际应用^[3].而将可得然胶降解后得到的寡糖,水溶性增强,生物活性也明显增强.研究发现,可得然胶可降解产生 β -(1 \rightarrow 3)-D-葡聚寡糖,且聚合度(DP)为 2~10 时活性显著.不仅在动物体内具有较强的免疫调节活性,在植物体内也可作为诱导子激发植物的抗病能力^[4-6].

目前,对可得然胶进行降解,常见的降解方法有酶解法、酸降解法和自由基降解法.酶解法虽然条件温和,但需要专一性的酶,成本较高^[7,8].此外,一些非专一性酶如蛋白酶、溶菌酶、淀粉酶、脂肪酶、葡萄糖酶也可作用于可得然胶,但单一酶类作用时降解效率低,往往需要几种酶类混合作用,不利于其降解机制的研究^[9,10].过氧化氢降解法虽能降解可得然胶,得到寡聚糖,但反应的稳定性和重复性较差^[11].酸降解法可以有效获得结构稳定的可得然胶寡糖,且重复性好.然而,可得然胶在酸溶液中产物结构的变化规律以及组分分析的研究较少^[12-14].

本文以可得然胶为原料,采用三氟乙酸(trif-

luoroacetic acid, TFA)酸水解体系进行降解.通过薄层层析(thin layer chromatography, TLC)、高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)和电喷雾质谱技术(electrospray ionization ion-trap mass spectrometry, ESI-MS)研究产物的降解规律,比较降解前后产物的相对分子量分布和结构的变化情况,为进一步改进和优化酸水解条件提供理论依据.该研究将为研究寡糖结构和生物活性之间的关系提供物质基础.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂:可得然胶(食品级),日本武田-麒麟食品公司;麦芽糖糊精(maltodextrin)、3-氨基-9-乙基咪唑(3-amino-9-ethylcarbazole, AEC)和色谱纯乙腈, Sigma 公司;TLC 薄层硅胶板(分析型),德国 Macherey-Nagel 公司;其余试剂为国产分析纯.

(2)主要仪器:Waters Alliance 2487 液相色谱-质谱联用仪,美国 Waters 公司;RP C18 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm i. d., 5 μ m),安捷伦公司;Thermo Scientific LTQ-XL 液相色谱-质谱联用仪,美国 Thermo Scientific 公司;Milli-Q 超纯水系统,美国 Millipore 公司.

1.2 可得然胶的 TFA 降解

经过对已报导的方法^[15]进行改进,称取 8.0 g 可得然胶,溶解到 800 mL 的 0.1 mol/L 三氟乙酸(TFA)中,60 $^{\circ}$ C 水浴加热反应.分别在 0 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、16 h、20 h、24 h、36 h 和 48 h 取 30 mL 样品置于 50 mL 离心管中.用氨水将其 pH 调至中性,除盐,冷冻干燥,备用.

1.3 可得然胶降解产物的 TLC 分析

将每个时间点取出的降解产物配制浓度为 2 mg/mL,进行 TLC 分离分析.展开剂是正丁醇:甲酸:水=4:7:1(v/v/v).分离结束后,将薄层板浸染在地衣酚-浓硫酸显色液中,在 150 $^{\circ}$ C 下持续加热,直到所有的条带显现出来为止^[16].显色液为 0.2 g 地衣酚溶于 100 mL 的甲醇中,加入 20 mL 的浓硫酸(98%, w/v).

1.4 可得然胶降解产物的 HPLC 分析

1.4.1 AEC 柱前衍生化标记

取 5 mg 不同时间点制备的降解产物溶于 500 μ L 的去离子水中,依次加入 200 μ L 的 0.2 mol/L

AEC 溶液(AEC 溶解在甲醇)、25 μL 的 0.5 mol/L NaBH_3CN 溶液和 50 μL 的冰醋酸,混匀后在 70 $^\circ\text{C}$ 条件下加热 1 h. 反应结束后,用 1 mol/L NaOH 中和, N_2 吹干. 然后加入 1 mL 二氯甲烷和 1 mL 蒸馏水对样品萃取,弃有机相,保留水相,重复三次^[17]. 取水相冻干,配置成 5 mg/mL 进行 HPLC 分析.

1.4.2 HPLC 分离条件

流动相 A:0.01 mol/L 乙酸铵水溶液(pH 4.5),流动相 B:乙腈;梯度洗脱程序:0~60 min, 20%(v/v)B~40%(v/v)B;流速为 0.5 mL/min. 柱温:40 $^\circ\text{C}$;紫外检测器检测波长:254 nm;进样量:10 μL ^[18].

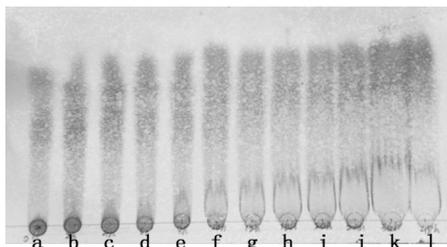
1.5 可得然胶降解产物的 ESI-MS 分析

以 N_2 作载气,鞘气(sheath gas)、辅助气(auxiliary gas)和反吹气(ion sweep gas)的流速分别为 30 arb、5 arb 和 0 arb;用 2 μL 定样环进样,流动相为 50%(v/v)甲醇溶液,流速为 200 $\mu\text{L}/\text{min}$;喷雾电压(spray voltage)为 4 kV;在正离子模式下进行检测,离子透镜电压(tube lens voltage)为 250 V;离子传输毛细管温度(capillary temperature)和电压(capillary voltage)分别为 350 $^\circ\text{C}$ 和 48 V;扫描速度(scan rate)为 normal,扫描类型(scan type)为 full;质谱范围(mass range)为 m/z 200~2 000^[19].

2 结果与讨论

2.1 可得然胶降解产物的 TLC 分析

反应 0 h 的降解产物是无色粘稠状液体,其余的时间段(2~48 h)的降解产物均为淡黄色澄清液体. 对其进行的 TLC 分析结果如图 2 所示. 随着时间的延长,原点处的多糖显色逐渐变浅,而展开的寡糖显色逐渐变深,说明多糖含量逐渐减少,寡糖含量逐渐增加,可得然胶被逐步降解为寡糖.

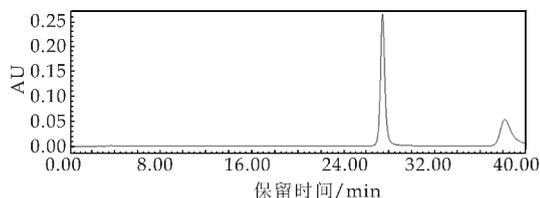


a-l:代表取样时间点分别为 0 h、2 h、4 h、6 h、8 h、10 h、12 h、16 h、20 h、24 h、36 h 和 48 h

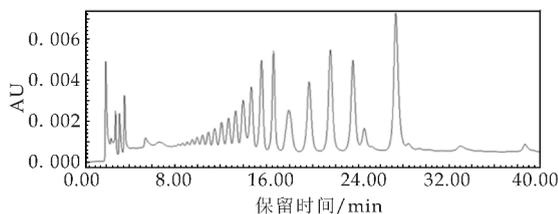
图 2 可得然胶降解产物的 TLC 分析结果

2.2 可得然胶降解产物的 HPLC 分析

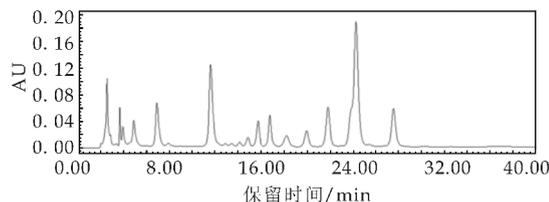
由于寡糖本身不带有发色基团,通常需要对其进行柱前衍生使其带上紫外或荧光基团,提高检测的灵敏度. 因此,采用已建立的 3-氨基-9-乙基咔唑(3-amino-9-ethylcarbazole, AEC)衍生化方法^[17]对不同酸解时间得到的可得然胶降解产物进行柱前衍生,然后进行反相 HPLC 分离. 如图 3 所示,以葡萄糖和 maltodextrin 为参考标准,对可得然胶降解产物各组分的保留时间进行分析比较,结果表明可得然胶在酸体系中可得到有效降解. 随着时间的延长,保留时间分别在 6.000~10.000 min 和小于 6.000 min 的大片段可得然胶寡糖和未降解可得然胶的峰面积不断减小,在酸水解 12 h 时,大片段可得然胶寡糖的峰面积几乎降为 0;而保留时间在 11.000~28.000 min 的可得然胶各寡糖(Dp1~Dp12)的峰面积变化趋势更加多样.



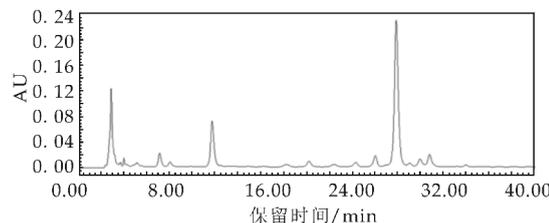
(a) 葡萄糖标准



(b) maltodextrin 标准



(c) 可得然胶降解 2 h



(d) 可得然胶降解 4 h

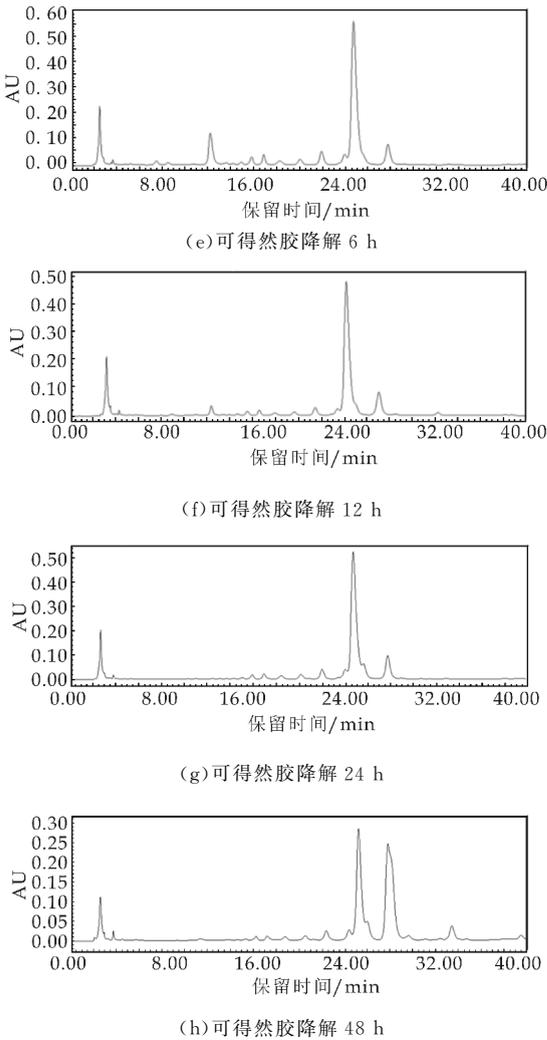


图 3 可得然胶降解产物的 AEC 衍生物的高效液相色谱图谱

例如,如图 4 所示,在酸降解 4 h 时,可得然胶单糖的相对含量为 72.99%,相较于酸降解 2 h 的 9.78% 出现了大幅增加;在酸降解 4 h 时,可得然胶二糖和三糖的相对含量分别为 2.11% 和 1.26%,相较于酸降解 2 h 的 39.95% 和 9.62% 出现了明显减少;此外,在酸降解 4 h 时, Dp4~Dp11 的相对含量也呈下降趋势;而在酸降解 4 h 时,可得然胶十二糖的相对含量为 18.95%,相较于酸降解 2 h 的 18.63% 出现了小幅增长。这可能是由于购买的可得然胶原材料就含有少量寡糖,使得在酸降解初期 TFA 不仅作用于多糖,产生十二糖等大分子量寡糖,还作用于原材料包含的寡糖,导致单糖的相对含量明显增加,且单糖的增幅明显大于十二糖的增幅。在酸降解 6~48 h 范围内,随着降解时间的延长,可得然胶单糖的相对含量逐渐增加,二糖的相对含量先增加后减少,而分子量较大的寡糖如 Dp7~Dp12 的相对含量则持续下降。结合酸

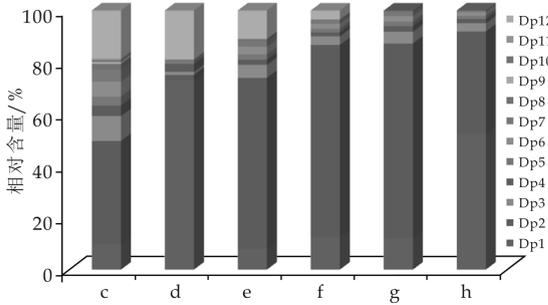
降解 2~4 h 和 6~48 h 的现象,可说明可得然胶的酸水解并不是逐级降解的,而是包含两个过程,一个过程是将可得然胶多糖降解为大片段的寡糖,另一过程是将大片段的寡糖降解为单糖、二糖和低聚糖,并且这两个过程是同步、持续进行的,但 TFA 对寡糖的水解作用更强烈,明显优于对多糖的水解作用。

根据图 3(c) 中各聚合度可得然胶寡糖的峰面积可知,降解 2 h 时, Dp 1 : Dp 2 : Dp 3 : Dp 4 : Dp 5 : Dp 6 : Dp 7 : Dp 8 : Dp 9 : Dp10 : Dp 11 : Dp 12 的比例为 1 : 4.13 : 0.99 : 0.42 : 0.35 : 0.60 : 0.50 : 0.20 : 0.09 : 0.07 : 0.06 : 1.92; 根据图 3(d) 中各聚合度可得然胶寡糖的峰面积可知,降解 4 h 时, Dp 1 : Dp 2 : Dp 3 : Dp 4 : Dp 5 : Dp 12 的比例为 1 : 0.03 : 0.02 : 0.04 : 0.02 : 0.26; 根据图 3(e) 中各聚合度可得然胶寡糖的峰面积可知,降解 6 h 时, Dp 1 : Dp 2 : Dp 3 : Dp 4 : Dp 5 : Dp 6 : Dp 7 : Dp 8 : Dp 9 : Dp10 : Dp 12 的比例为 1 : 8.66 : 0.61 : 0.25 : 0.24 : 0.36 : 0.31 : 0.11 : 0.06 : 0.11 : 1.44; 根据图 3(f) 中各聚合度可得然胶寡糖的峰面积可知,降解 12 h 时, Dp 1 : Dp 2 : Dp 3 : Dp 4 : Dp 5 : Dp 6 : Dp 7 : Dp 12 为 1 : 5.92 : 0.27 : 0.12 : 0.11 : 0.15 : 0.13 : 0.28; 根据图 3(g) 中各聚合度可得然胶寡糖的峰面积可知,降解 24 h 时, Dp 1 : Dp 2 : Dp 3 : Dp 4 : Dp 5 : Dp 6 : Dp 7 : Dp 8 为 1 : 6.18 : 0.37 : 0.18 : 0.14 : 0.17 : 0.13 : 0.04; 根据图 3(h) 中各聚合度可得然胶寡糖的峰面积可知,降解 48 h 时, Dp 1 : Dp 2 : Dp 3 : Dp 4 : Dp 5 : Dp 6 : Dp 7 为 1 : 0.75 : 0.06 : 0.03 : 0.02 : 0.03 : 0.02。在酸水解 6~24 h 时,二糖所占的比例最高,分别是 66.00%、74.15% 和 75.09%。当反应时间过长,在酸水解 48 h 时,产生的单糖含量为 52.36%,明显高于二糖含量(39.50%),并且寡糖种类也显著减少,只检测出了 Dp1~Dp7 聚合度的寡糖。由此可知,酸水解 6~12 h 为最佳反应时间。

2.3 可得然胶降解产物的 ESI-MS 分析

电喷雾质谱(ESI-MS)作为一种软电离技术,已经被广泛用于糖类物质的检测和结构分析中。由图 5 可知,以酸降解 2 h 为例,可得然胶降解产物为一系列的己糖聚糖,含有 Dp1~Dp12 的成分,每个聚合度的寡糖分子量相差 162 Da。结合 HPLC 分离结果,对 ESI-MS 图谱上的各质谱峰进行归属,结果见表 1 所示。各聚合度的分子离子峰多形

成与 Na⁺、K⁺ 的加成峰。结合高效液相色谱分离和质谱鉴定结果可知,酸法可以有效降解可得然胶,也不破坏寡糖的结构,从而获得结构完整的可得然胶寡糖,即 β -(1 \rightarrow 3)-葡寡糖(如图 1 所示)。



c:酸降解 2 h;d:酸降解 4 h;e:酸降解 6 h;f:酸降解 12 h;g:酸降解 24 h;h:酸降解 48 h

图 4 不同酸水解时间获得的可得然胶各聚合度寡糖相对含量变化的柱状图

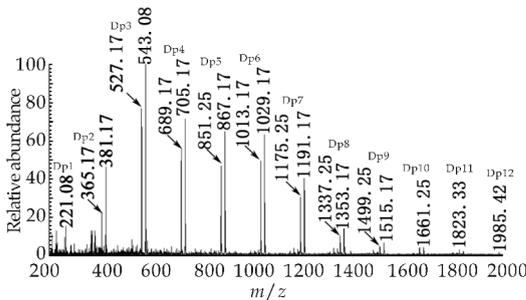


图 5 可得然胶降解 2 h 产物的 ESI-MS 分析图谱

表 1 酸降解获得的可得然胶寡糖的 ESI-MS 分析归属结果

保留时间 / (min) ^a	聚合度	m/z	离子	寡糖类型	所在分离图谱
27.410	Dp1	221.08	[GlcNH ₄] ⁺	单糖	图 3(c,d,e,f,g,h)
23.648	Dp2	365.17	[Glc ₂ Na] ⁺	二糖	图 3(c,d,e,f,g,h)
		381.17	[Glc ₂ K] ⁺		
21.676	Dp3	527.17	[Glc ₃ Na] ⁺	三糖	图 3(c,d,e,f,g,h)
		543.08	[Glc ₃ K] ⁺		
19.810	Dp4	689.17	[Glc ₄ Na] ⁺	四糖	图 3(c,d,e,f,g,h)
		705.17	[Glc ₄ K] ⁺		
18.037	Dp5	851.25	[Glc ₅ Na] ⁺	五糖	图 3(c,d,e,f,g,h)
		867.17	[Glc ₅ K] ⁺		
16.697	Dp6	1 013.17	[Glc ₆ Na] ⁺	六糖	图 3(c,e,f,g,h)
		1 029.17	[Glc ₆ K] ⁺		
15.647	Dp7	1 175.25	[Glc ₇ Na] ⁺	七糖	图 3(c,e,f,g,h)
		1 191.17	[Glc ₇ K] ⁺		

续表 1

保留时间 / (min) ^a	聚合度	m/z	离子	寡糖类型	所在分离图谱
14.753	Dp8	1 337.25	[Glc ₈ Na] ⁺	八糖	图 3(c,e,g)
		1 353.17	[Glc ₈ K] ⁺		
14.034	Dp9	1 499.25	[Glc ₉ Na] ⁺	九糖	图 3(c,e)
		1 515.17	[Glc ₉ K] ⁺		
13.374	Dp10	1 661.25	[Glc ₁₀ Na] ⁺	十糖	图 3(c,e)
12.750	Dp11	1 823.33	[Glc ₁₁ Na] ⁺	十一糖	图 3(c)
12.142	Dp12	1 985.42	[Glc ₁₂ Na] ⁺	十二糖	图 3(c,d,e,f)
6,000~10,000				大片段可得然胶寡糖	图 3(c,d,e)
<6,000				未降解可得然胶	图 3(c,d,e,f,g,h)

^a 以 maltodextrin 的高效液相色谱分离保留时间为参考标准。

3 结论

本文以可得然胶为原料,利用 HPLC 和 ESI-MS 技术对酸降解后获得的可得然胶寡糖的各组分进行了分离分析和结构鉴定。结果表明酸法可以有效降解可得然胶,获得结构完整的 β -(1 \rightarrow 3)-葡寡糖。此外,可得然胶的酸水解包含两个过程,一个过程是将可得然胶多糖降解为大片段的寡糖,另一过程是将大片段的寡糖降解为单糖、二糖和低聚糖。

目前研究发现, β -(1 \rightarrow 3)-葡寡糖的活性与其聚合度的大小密切相关。例如,从海带中提取的 β -(1 \rightarrow 3)-葡寡糖中五糖是诱导植物抗病性的最小基本结构单元,从香菇中提取的 β -(1 \rightarrow 3)-葡聚糖中六糖具有较强的抗肿瘤活性^[5,20,21]。

因此,本文通过研究可得然胶的酸降解产物,可为进一步制备和筛选功能性可得然胶寡糖提供理论指导,将为揭示寡糖结构和生物活性之间的关系提供物质基础。

参考文献

[1] 张海龙,关志炜,杨俊杰.可得然胶的性质及应用[J].中国食物与营养,2010(1):36-39.
 [2] Cai Z,Zhang H. Recent progress on curdlan provided by functionalization strategies[J]. Food Hydrocolloids,2017 (68):128-135.
 [3] 张琦,张洪斌,丛峰松,等. β -(1 \rightarrow 3)-D-葡聚糖可德胶化学改性的研究进展[J].高分子通报,2009(5):20-29.
 [4] Hida T H,Ishibashi K,Miura N N,et al. Cytokine induction by a linear 1,3-glucan,curdlan-oligo,in mouse leukocytes in vitro[J]. Inflammation Research,2009,58(1):9-14.



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0148-05

地肤子乙醇提取物对自由基清除能力的对比研究

王 静, 侯 令, 张 华, 张 悦, 陈雪峰*

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 自由基引起氧化损伤, 但由于自由基种类和含量的差别, 抗氧化剂的开发应具有针对性. 前期研究发现地肤子提取物具有抗氧化活性, 且醇提取物抗氧化活性优于水提取物, 本研究进一步比较不同浓度乙醇(40%, 50%, 60%)提取物对 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{DPPH}\cdot$ 和 $\text{ABTS}+\cdot$ 三种不同自由基的清除能力, 并分析自由基清除率与总皂苷含量的关系. 结果表明, 40%、50%、60%乙醇提取物对三种自由基的清除能力存在差异, 且同一浓度醇提取物对不同自由基的清除率也完全不同. 随乙醇浓度增加, $\text{DPPH}\cdot$ 清除率升高, $\cdot\text{OH}$ 清除率却降低; 60%醇提取物总皂苷是 40%醇提取物总皂苷含量的 3 倍, 但羟基清除率却低于 30%. 60%醇提取物总皂苷含量最高但对 $\text{ABTS}+\cdot$ 清除率却最低. 该研究可用于正确筛选抗氧化剂并有针对性地开发地肤子.

关键词: 地肤子; 乙醇提取; 自由基; 抗氧化; 总皂苷

中图分类号: TS218

文献标志码: A

Study on comparison of free radical scavenging activities in the ethanol *Kochia scoparia* extract

WANG Jing, HOU Ling, ZHANG Hua, ZHANG Yue, CHEN Xue-feng*

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

Abstract: Free radicals induce oxidized injury should be studied contrapuntally due to the differences of radicals species and contents. We previously found *Kochia scoparia* extracts showed good anti-oxidant activity and ethanol extracts showed higher capacity than water extracts. In this paper, free radical scavenging activities ($\text{DPPH}\cdot$ and $\text{ABTS}+\cdot$ and hydroxyl radical) of different concentrations (40%, 50%, 60%) of ethanol extracts from *Kochia scoparia* were compared, and the total saponins were also considered. We found that different ethanol extracts showed differences between free radicals scavenging capacity, and each extracts exerted greatly different scavenging effect on these radicals. As ethanol concentration increased, $\text{DPPH}\cdot$ scavenging activities increased while hydroxyl radicals scavenging activities decreased. The total saponins content of 60% ethanol extracts is 3 times higher than that of

* 收稿日期: 2017-01-25

基金项目: 陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016BJ-06)

作者简介: 王 静(1987-), 女, 陕西咸阳人, 讲师, 博士, 研究方向: 食品因子功能活性及其作用机制

通讯作者: 陈雪峰(1964-), 男, 四川武胜人, 教授, 博士生导师, 研究方向: 食品功能成分, liwangwangjing@126.com

40% ethanol extracts, but the hydroxyl radicals scavenging activities are lower by 30%. The 60% ethanol extracts showed the highest content of total saponins but exerted lowest scavenging capacity. These conclusions may provide more evidence for antioxidants selection and *Kochia scoparia* development.

Key words: *Kochia scoparia*; ethanol extract; free radicals; antioxidant; total saponin

0 引言

自由基是含有一个不成对电子的原子, 机体通常产生一定量的自由基可作为信号分子参与正常生理代谢, 但过量的自由基则会导致机体氧化还原失衡, 造成氧化损伤, 引发病理反应^[1,2]. 现代人由于生活压力大、环境污染等因素都使得人体更容易产生过量的自由基. 此外, 自由基种类和含量也有很大差别, 如攻击人体的自由基主要属于活性氧自由基. 因此, 研究和开发自由基清除物质应具有针对性.

从植物中提取的具有抗氧化活性的物质, 如天然多酚类、黄酮类、植酸、皂苷等已被证明具有良好的清除自由基活性. 这些天然成分不但抗氧化效果明显, 而且取材方便, 对人体没有毒性^[3,4], 因此, 天然植物提取物的研究应用已成为当今食品添加剂研究领域的热点之一.

地肤子俗称扫帚菜, 主产于陕西、青海、四川、河北、山西、山东、辽宁等地. 地肤子的嫩茎和嫩叶可食, 是一种高蛋白、低脂肪的野生蔬菜, 其成熟果实的种籽作为食用油对人体的健康十分有益^[5,6]. 据报道, 地肤子提取物具有降血糖, 抑制化学性肝损伤等功能活性^[7,8]. 作者前期也发现, 地肤子水提物和 50% 乙醇提取物具有抗氧化作用^[9], 且醇提物抗氧化活性优于水提物, 但对其自由基清除活性的研究尚不深入. 因此, 本研究在前期基础上, 采用不同浓度乙醇提取, 进一步对比其对于目前广泛用于试验研究的 $\cdot\text{OH}$ 、DPPH \cdot 和 ABTS+ \cdot 三种不同自由基的清除能力^[10], 并分析总皂苷含量对清除率的影响. 一方面为地肤子抗氧化功能的研究提供借鉴, 另一方面也为地肤子的提取工艺和相关应用提供理论指导.

1 材料与方方法

1.1 材料与试剂

地肤子粉末; 无水乙醇、无水甲醇、DPPH、ABTS、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、硫酸亚铁、双氧水、水杨酸(以上试剂均为分析纯)、香草醛、冰乙酸、高氯酸、齐墩果酸.

1.2 仪器与设备

真空泵, 巩义予华仪器有限责任公司; 冷冻干燥机, 上海比朗仪器有限公司; 超声波清洗机, 苏州昆山超声仪器有限公司; 移液枪, LABNET 公司; 电子天平, 北京赛多利斯科学仪器有限公司; 紫外可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司; 水浴锅, 北京科伟永兴仪器有限公司; 离心机, 上海天美科学仪器有限公司.

1.3 实验方法

1.3.1 地肤子醇提物的制备^[11]

准确称取 2 g 地肤子粉末于锥形瓶中, 分别添加 20 mL 的(40%、50%、60%)乙醇溶液, 置于已 70 °C 恒温震荡水槽中提取 4 h 后, 取出并抽滤样品. 将滤液冷冻干燥, 得到地肤子醇提物粉末, 试验时, 用相应浓度的(40%、50%、60%)乙醇溶液将其溶解.

1.3.2 DPPH 自由基清除试验^[12]

准确称取 5 mg 地肤子乙醇提取物粉末于 50 mL 容量瓶中, 溶解后定容至 50 mL, 即为 10 mg/mL 的地肤子乙醇提取物溶液, 再以此溶液稀释为 1、3、5、7、9 mg/mL 的地肤子乙醇提取物梯度液.

准确称取 15 mg 的 DPPH 于 200 mL 容量瓶中, 用无水甲醇定容, 配制浓度为 200 $\mu\text{mol/L}$ 的 DPPH 甲醇溶液. 试验组分别往小试管中加入 2 mL 样品, 再加入 3 mL 200 $\mu\text{mol/L}$ 的 DPPH 甲醇溶液, 漩涡震荡混合, 避光静置 30 min, 517 nm 测定其吸光度. 空白组用水代替样品, 对照组用甲醇代替 DPPH 甲醇溶液. 按公式 1 计算 DPPH 自由基清除率.

$$C = [1 - (A_1 - A_2) / A_0] \times 100 \quad (1)$$

式(1)中: C 为自由基清除率, A_1 为试验组(加样品和试剂)吸光度值, A_2 为对照组(未加试剂)吸光度值, A_0 为空白组(未加样品)吸光度值.

1.3.3 ABTS+ 自由基清除试验^[13]

(1) ABTS+ 自由基储备液的配置

① 10 mL 的 7 mmol/L 的 ABTS 溶液(A): 称取 ABTS 0.038 41 g 溶于 10 mL 蒸馏水中;

② 7.35 mmol/L 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液(B): 称取

$K_2S_2O_8$ 粉末 0.009 93 g 溶解于 5 mL 蒸馏水中;

将 A 和 B 混合,在室温下避光放置 16 h 形成 ABTS+自由基储备液. ABTS 使用前用无水乙醇稀释成工作液,要求稀释到 30 °C,734 nm 波长下的吸光度为 0.70 ± 0.02 . 经试验得当储备液稀释度为 80 倍时其吸光度为 0.700 1,满足要求. 吸取 8.333 mL ABTS+自由基储备液,用无水乙醇定容至 500 mL 备用.

(2) 样品的测定

样品制备和稀释同上. 试验组分别往小试管中加入 1 mL 样品,再加入 5 mL 的 ABTS 工作液,漩涡振荡后,室温反应 6 min,于 734 nm 波长下测定其吸光度.

空白组用水代替样品,对照组用水代替 ABTS 工作液. 参照公式 1 计算样品对自由基的清除率.

1.3.4 羟自由基清除活性的测定^[12]

(1) 试剂的配置

① 6 mmol/L 的 $FeSO_4$ 溶液:称取 $FeSO_4$ 0.091 2 g 溶于 100 mL 蒸馏水中;

② 2.5 mmol/L 的 H_2O_2 溶液:取 30% 的 H_2O_2 溶液 0.026 mL 用水定容至 100 mL 容量瓶中;

③ 6 mmol/L 的水杨酸溶液:称取 0.082 8 g 水杨酸,用无水乙醇定容至 100 mL 容量瓶中.

(2) 样品的测定

H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合发生 Fenton 反应,生成具有很高反应活性的羟自由基,羟自由基能被水杨酸有效捕获,并生成有色物质;若加入具有清除作用的物质,便会与水杨酸竞争,有色产物的生成量减少. 向试管中加入不同浓度的提取物 2 mL(空白组不加),依次加入 6 mmol/L $FeSO_4$ 溶液 2 mL(对照组不加)、2.5 mmol/L H_2O_2 溶液 2 mL(对照组不加),摇匀,静置 10 min,再加入 6 mmol/L 水杨酸乙醇溶液(对照组不加) 2 mL,加水定容至 10 mL,摇匀,37 °C 水浴 30 min,3 000 r/min 离心 10 min,取上清液测定 OD_{510nm} 值. 参照公式 1 计算羟自由基清除率.

1.3.5 总皂苷含量分析

(1) 标准曲线的绘制

由于地肤子总皂苷是三萜类化合物,与齐墩果酸结构相似,故选取苷元类似物齐墩果酸作为标准品. 精确称取 2.0 mg 干燥至恒重的齐墩果酸对照品置于 10 mL 容量瓶中,95%乙醇溶解,并定容至刻度,摇匀得浓度为 0.2 mg/mL 的对照品储备液.

分别吸取齐墩果酸对照品溶液 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mL 于 10 mL 具塞试管中,75 °C 左右水浴蒸干,于试管中加入新配制的 5% 香草醛-冰醋酸溶液 0.2 mL,高氯酸 0.8 mL,置 60 °C 水浴上加热 20 min,流水冷却,加冰醋酸 5 mL,摇匀,以分光光度计在 550 nm 波长处测定吸光度,以不加样品组为对照,扣除试剂背景值. 以相应具塞试管中齐墩果酸含量(mg)为横坐标,以吸光度值为纵坐标,绘制标准曲线.

(2) 地肤子总皂苷含量的测定

取一定量的提取液于具塞试管,水浴挥干,按标准曲线绘制中的显色方法测定待测总皂苷提取液的吸光度值,由标曲计算地肤子总皂苷的含量.

1.3.6 统计学分析

所有试验均重复 3 次,计算平均值,试验数据表示:平均值±标准差.

2 结果与讨论

2.1 不同醇浓度制备的提取物对同种自由基清除能力的对比分析

2.1.1 DPPH 自由基

图 1 表明不同浓度乙醇提取物都具有清除 DPPH 自由基的能力,且在一定浓度范围内,随提取物浓度的增加,DPPH 自由基的清除率也随之增加. 但当浓度增加到一定量后,自由基清除率便不再增加;并且在一定浓度范围内,随着乙醇浓度的增加,清除 DPPH 自由基的能力也随之增强. 40%、50% 和 60% 乙醇提取物之间的清除率差别不大(0%~10%).

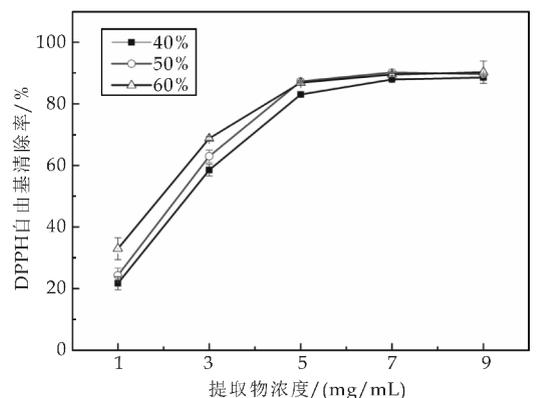


图 1 地肤子乙醇提取物对 DPPH 自由基的清除率

2.1.2 羟自由基

图 2 显示提取物都具有一定的清除羟自由基的能力. 不同于 DPPH 自由基清除体系的是,在一

定浓度范围内,随着乙醇浓度的增加,清除羟自由基的能力随之降低,60%乙醇提取物最大清除率比40%乙醇提取物最大清除率低约30%。不同浓度乙醇提取物最大清除率差别不大。

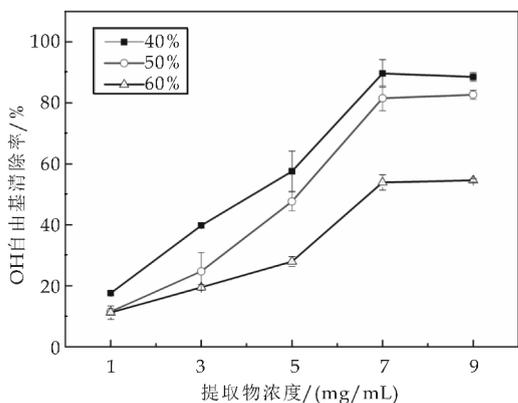


图 2 地肤子乙醇提取物对 OH 自由基的清除率

2.1.3 ABTS+自由基

由图 3 可知,提取物清除 ABTS+自由基的变化比较复杂,乙醇浓度为 40% 和 50% 得到的提取物,在一定浓度范围内,随提取物浓度增大,对 ABTS+自由基的清除活性增强;但最大清除率差别仅有 10% 作用。乙醇浓度为 60% 的提取物随提取物浓度增大,清除率先增加随后迅速下降。此外,当乙醇浓度为 50% 时,地肤子提取物对 ABTS+自由基的清除效果最好。60% 乙醇提取物最大清除率比 50% 乙醇提取物最大清除率低 20% 左右。

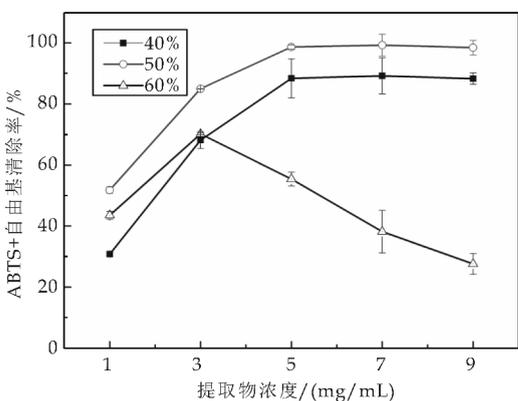


图 3 地肤子乙醇提取物对 ABTS+ 自由基的清除率

2.2 不同醇浓度制备的提取物对不同自由基清除能力的对比分析

图 4、图 5 显示同一浓度的乙醇(40% 或 50%) 提取物清除 ABTS+ 自由基的效果最好,对 DPPH 自由基的清除效果次之,羟自由基清除效果最差;但均能有效清除三种自由基。而分析图 6 发现,

60% 乙醇提取物浓度增加到 5 mg/mL 之后,ABTS+ 自由基清除率能力不断下降,而羟自由基清除率仅达到 50% 左右,DPPH 自由基的清除效果最好。

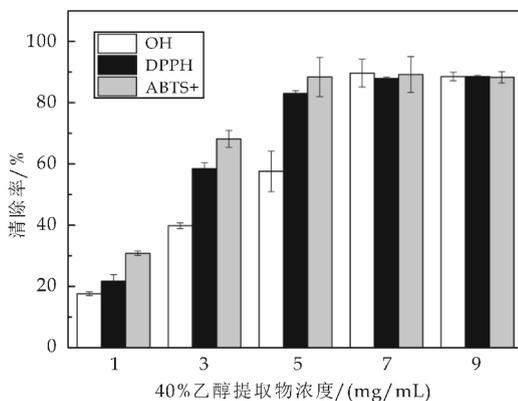


图 4 40% 醇提取物对不同自由基的清除率

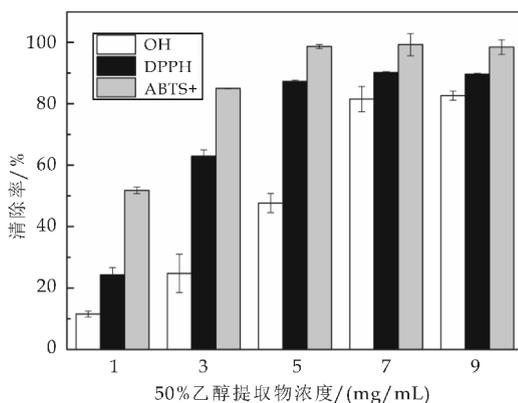


图 5 50% 醇提取物对不同自由基的清除率

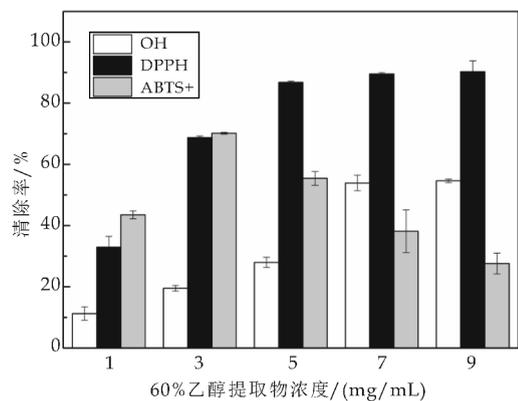
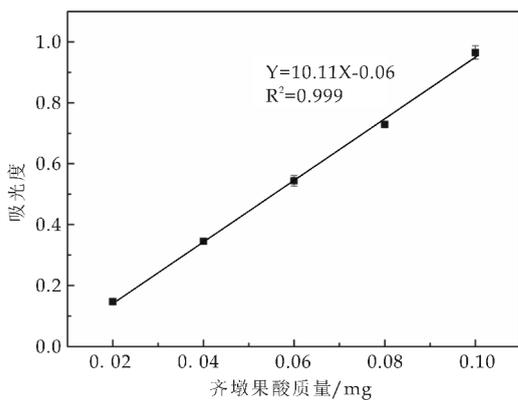


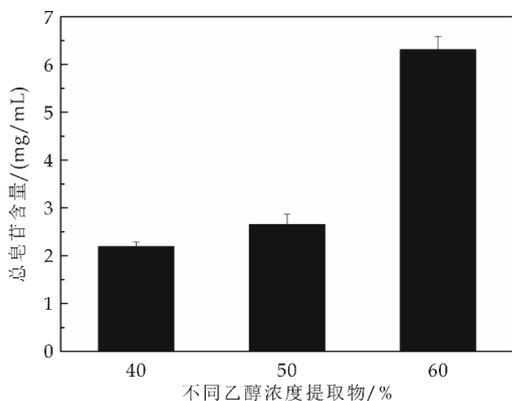
图 6 60% 醇提取物对不同自由基的清除率

2.3 提取物总皂苷含量分析

据报道,地肤子含有一定量的皂苷^[14,15],植物皂苷具有广泛的抗氧化活性^[16,17],因此本研究测定了三种不同浓度乙醇提取物中总皂苷含量,如图 7 所示。结果发现,随着乙醇浓度的增加,提取物总皂苷含量增加;但是综合前文对自由基清除活性的分析,皂苷含量并不与自由基清除率呈正相关。



(a) 标准曲线



(b) 总皂苷含量

图 7 乙醇提取物中总皂苷含量

羟自由基($\cdot\text{OH}$)是生命活动代谢中不断产生的一种活性氧自由基(ROS)。 $\cdot\text{OH}$ 氧化能力强,氧化效率高,反应速率快,极易氧化各种有机物和无机物,造成组织脂质过氧化、核酸断裂、蛋白质和多糖分解,与机体的衰老和疾病密切相关。人体内约 95% 以上的自由基中属于活性氧自由基,因此活性氧自由基的研究对人体有特殊意义^[18,19]。本研究发现,40%、50%、60%乙醇提取物均能清除羟自由基,但 40%乙醇制备的提取物清除能力最强。植物皂苷具有一定的抗氧化活性^[20,21],但是经测定发现,60%乙醇提取物总皂苷是 40%乙醇提取物总皂苷含量的 3 倍,但羟基最大清除率却低 30%,这些结果表明皂苷可能对羟基的清除能力有限,而地肤子乙醇提取物中可能存在其它能有效清除羟基的活性成分,而随着乙醇浓度的增加,提取成分及活性发生变化,导致羟基清除效果变差。

有趣的是,DPPH 自由基的变化趋势与羟基体系相反。提取物能有效清除 DPPH 自由基且清除能力随着乙醇浓度增加而提高,清除率变化和总皂苷含量呈正相关,但各浓度乙醇提取物的清除率相差很小。这些结果显示地肤子提取物对 DPPH 自由基有很强的清除能力,且该清除能力很大程度上

归于总皂苷的活性。

研究发现,50%乙醇提取物对于 ABTS+自由基的清除效果强于 40%提取物,但二者清除率差别不大,同时也发现,二者的总皂苷含量差别也很小,表明地肤子提取物对 ABTS+自由基也有良好的清除能力,且与皂苷的抗氧化能力有一定关系。但是有趣的是,60%乙醇提取物总皂苷含量最高而 ABTS+自由基清除率却最低,且清除率呈先增加后大幅下降的趋势,这种现象出现的原因目前还不明了,有可能是高浓度乙醇提取物中含有某种结构或活性复杂易变的成分^[22],对 ABTS+自由基的清除效果不太稳定,但具体问题还有待深入研究。

3 结论

综上所述,地肤子乙醇提取物对羟基,DPPH 和 ABTS+自由基均有一定的清除能力。然而乙醇浓度增加,虽然使得地肤子总皂苷含量提高,但并不增加对各类自由基的清除活性。40%和 50%乙醇制备的提取物自由基清除活性更强。此外,皂苷含量并不与自由基清除活性呈正相关,也暗示地肤子乙醇提取物成分的复杂,需进一步深入研究。本研究不仅有助于正确筛选抗氧化剂和进一步探究地肤子提取物的用途,且对地肤子有针对性的应用于食品抗氧化剂而言也是有价值的,它为地肤子在食品保健品方面的开发应用提供了参考。

参考文献

- [1] Dröge W. Free radicals in the physiological control of cell function[J]. *Physiological Reviews*, 2002, 82(1): 47-95.
- [2] Harman D. Aging: A theory based on free radical and relation chemistry[J]. *Journal of Gerontology*, 1956, 11(3): 298-300.
- [3] 汪 姣. 植物抗氧化活性成分研究概况[J]. *中国中医药咨讯*, 2012, 4(2): 108.
- [4] Ghasemi Pirbalouti A, Siahpoosh A, Setayesh M, et al. Antioxidant activity, total phenolic and flavonoid contents of some medicinal and aromatic plants used as herbal teas and condiments in Iran[J]. *Journal of Medicinal Food*, 2014, 17(10): 1 151-1 157.
- [5] 中国药科大学. 中药辞海[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1993.
- [6] Wen Y, Chen Y, Cui Z, et al. Triterpenoid glycosides from the fruits of *kochia scoparia*[J]. *Planta Medica*, 1995, 61(5): 450-452.
- [7] 戴 岳, 刘学英. 地肤子总甙降糖作用的研究[J]. *中国野生植物资源*, 2002, 21(5): 36-38.



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0153-06

CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层抗 高温氧化及切削性能研究

张 靖, 赵雪妮, 王旭东, 王婉英, 张 黎, 杨建军, 何富珍

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:采用多弧离子镀在 TNMG160408-MA 型数控刀具表面制备了 CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 复合梯度涂层. 利用显微硬度计、WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪、洛氏硬度计以及 UMT 多功能摩擦磨损试验机对涂层硬度、膜基结合力以及摩擦学性能进行了研究. 利用扫描电子显微镜(SEM)研究了大气氛围下,不同退火温度对 CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层形貌的影响. 通过 304 不锈钢切削实验对涂层刀具的切削性能进行了研究,同时研究了不同刃口钝化工艺对涂层刀具使用寿命的影响.

关键词:梯度涂层; 抗高温氧化性; 切削性能

中图分类号: TG501.1

文献标志码: A

Study on high temperature oxidation resistance and cutting performance of CrTiAlSiCN composite gradient coating

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

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

Abstract: CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN composite gradient coating was deposited on the surface of TNMG160408-MA NC tool by multi-arc ion plating equipment. The microhardness tester, WS-2005 coating adhesion tester, Rockwell hardness tester and UMT multi-functional friction and wear tester were used to study the coating hardness, film-base adhesion and tribological properties. The effect of different annealing temperature on the morphology of CrTiAlSiCN composite gradient coating was investigated by scanning electron microscope (SEM). The cutting performance of coated cutting tools was studied by cutting 304 stainless steel products. The effects of different edge preparation processes on the service life of coated cutting tools were studied.

Key words: gradient coating; high temperature oxidation resistance; cutting performance

* 收稿日期:2017-02-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51072107); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2014JM6233); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(1349); 陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201208); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-09); 陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(025)

作者简介:张 靖(1991—),男,山西吕梁人,在读硕士研究生,研究方向:物理气相沉积涂层

0 引言

奥氏体不锈钢约占整个不锈钢产量的 65%~70%，广泛应用于石油、化学、轻工、食品、医药等行业^[1]。由于其导热率低，延展性好，加工硬化现象严重^[2,3]，在加工过程中，易产生长的带状铁屑，加剧磨损，导致工件表面质量较差，刀具磨损严重^[4,5]。为了改善奥氏体不锈钢的加工性，研究人员采取了多种改进方法，主要从改善被加工材料的可加工性以及提高刀具质量两方面来实现。

通过在奥氏体不锈钢材料中添加合适的元素能够改善其可加工性^[6]，Akasawa T 等^[7]研究了在不同牌号奥氏体不锈钢中添加 S, Ca, Cu 和 Bi 等元素对其可加工性的影响，发现在切削工程中，由于 S, Ca 元素的添加，能够在刀具表面积累润滑物质，从而降低切削力，减少切削热的产生，提高奥氏体不锈钢材料的可加工性。

刀具表面涂层技术能够显著提高刀具切削性能，物理气相沉积(PVD)技术具有沉积温度低，膜基结合力好，对刀具精度没有影响等特点，广泛应用于锈钢加工中，能够显著提高刀具使用寿命^[8]。Prengel H G 等^[9]利用阴极弧源离子镀膜技术，在硬质合金表面制备单层 TiN、TiAlN、TiB₂ 以及多层结构 TiAlN 涂层，不锈钢车削实验表明，多层结构 TiAlN 涂层具有优良的切削性能，Fox-Rabinovich G S 等^[10]发现 Ti Al Cr N 多元涂层能够显著提高刀具使用寿命。

刀具钝化技术能减少刃口处微观缺陷，提高刃口韧性，改善刀具寿命与工件加工质量。邵光鹏等^[11]利用单因素法研究了对 GH4169 难加工材料，不同切削参数下刀具钝化对面粗糙度的影响；贾秀杰等^[12]通过单因素法对比试验，研究了刀具钝化对切削力和加工零件表面粗糙度的影响。

(Ti, Al)N 涂层具有硬度高，热导率低等优点，广泛应用于涂层刀具表面。通过添加 Si、Cr、Y 等元素能够改善其力学性能以及抗高温氧化性。Cr 和 Y 元素的加入能够提高涂层抗氧化性，在晶界处形成 YO_x 化合物能够抑制基体物质向外扩散和氧原子向内扩散；Si 元素的加入能够显著提高涂层硬度以及抗氧化性。多层结构能够进一步提高涂层抗冲击性，使其更适合断续加工^[8]。在已有的刀具 PVD 涂层中，没有实现 CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 形式的梯度涂层结构，本文利用多弧离子镀膜设备，在 TNMG160408-MA 型数控刀具表面制备了 CrN/CrTiAlN/CrTiAl-

SiN/CrTiAlSiCN 复合梯度涂层。通过成分及物相结构分析，对涂层力学性能及抗高温氧化性能进行了研究；通过 304 不锈钢切削实验，研究了涂层刀具切削性能以及刃口钝化对刀具切削性能的影响。

1 实验部分

1.1 涂层制备工艺

利用国产多弧离子镀膜(Multi arc ion plating)设备制备 CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层，炉体中共有 8 块靶材，其中 Cr 靶，TiAl(Ti 33%，Al67%)靶，CrAl(Cr 30%，Ti 70%)靶，以及 TiSi(Ti 85%，Si 15%)靶各 2 块。具体靶材电流参数见表 1 所示。通过离化 CH₄ 气体在涂层表面引入 C 元素，涂层结构示意图如图 1 所示。镀膜真空度为 10⁻³ Pa，基本负偏压为 120 V。

表 1 靶材电流参数

Target(靶材)	Current(靶材电流)/A
Cr	110
TiAl	110
CrAl	90
TiSi	70

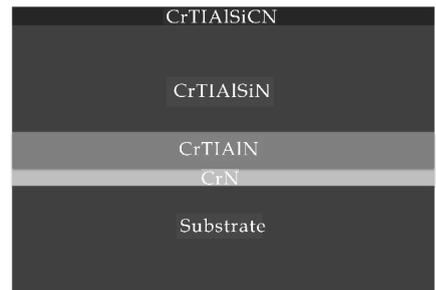


图 1 涂层结构示意图

1.2 材料与设备

实验采用高速钢样块、单晶硅样块以及 TNMG160408-MA 型硬质合金数控刀片作为涂层基体。高速钢样块用于涂层硬度、膜基结合力以及摩擦学性能的测试，单晶硅样块用于涂层成分、物相结构及微观形貌的分析，TNMG160408-MA 型硬质合金数控刀片用于 304 不锈钢的切削实验。样块及刀具在镀膜前都经过除油、除锈、清洗以及烘干工艺，以确保待镀面清洁。

采用日本 JEOL 公司产 JSM-6460 扫描电子显微镜(SEM)以及附带的能谱仪(EDS)分析涂层形貌以及元素成分；采用日本理学产 D/Max 2200 PC x 射线衍射仪(XRD)分析涂层物相结构，测试条件为：铜靶 K α 射线，X 射线波长 $\lambda=0.15418$ nm；采用 HXD-2000TM/LCD 显微硬度计测定涂层硬度，选

取载荷 25 g. 采用 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪评估涂层膜基结合力, 试验载荷设定为 100 N, 加载速率 100 N/min, 划痕长度为 5 mm, 本设备配套有声发射信号测量仪, 在划痕仪工作过程中, 涂层出现破损的同时, 声发射信号会发生突变, 从而准确判断涂层与基体结合力. 采用 CETR UMT-2 多功能摩擦磨损试验机对涂层常温下摩擦学性能进行研究, 对磨材料为 SiC 小球, 往复距离 5 mm, 实验载荷 30 N, 实验频率为 2 Hz, 实验时间为 30 min.

通过马弗炉对带有涂层的单晶硅片样块进行大气退火实验. 大气氛围下, 将炉体加热到设定温度, 放入带有涂层的单晶硅片样块, 保温 1 h, 取出样块, 在空气中冷却至室温. 退火温度分别为 850 °C、950 °C、1 050 °C. 通过 SEM 观察不同温度下涂层表面及截面形貌的变化, 结合 EDS 分析元素成分变化, 研究涂层的抗氧化性能.

可转位刀片刃口钝化机用于刀具钝化, 转速为 25 r/min, 下降高度为 220 mm, 正、反转时间各占 50%, 钝化机配套有粗、细两种研磨沙料, 具体钝化参数见表 2 所示. 采用 TATUNG OKUMA 型号机床进行切削实验, 未涂层刀具作为参照组, 具体切削加工工艺参数见表 3 所示.

表 2 钝化参数

编号	钝化工艺
1	未钝化, 未涂层
2	细沙钝化 10 min
3	细沙钝化 20 min
4	细沙钝化 30 min
5	细沙钝化 40 min
6	粗沙钝化 40 min+细沙钝化 20 min
7	粗沙钝化 80 min+细沙钝化 20 min
8	粗沙钝化 120 min+细沙钝化 20 min

表 3 切削加工工艺参数

要素	切削参数
被加工材料	304 不锈钢
转速/(r/min)	915
进给/(mm/r)	0.286
切深/mm	0.3
回转直径/mm	50~121
加工总深度/mm	1

2 结果与讨论

2.1 CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层形貌及物相结构分析

图 2 为 CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层表面形貌 SEM 图与 EDS 结果, 图 3 为涂层表面 XRD 图谱. 由于多弧离子镀膜利用了真空环境下靶材表面弧光放电现象, 在很小的击穿面积(约为 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ mm}^2$)内通过 50

A 到 100 A 电流, 产生大量热量, 会在靶材表面形成熔池, 产生的大熔滴在负偏压的作用下沉积在基体表面, 在涂层表面形成大颗粒, 大颗粒镶嵌或悬浮于涂层表面, 剥落后在涂层表面形成微孔结构. 涂层物相结构分析结果表明, 涂层中主要存在 Ti_3AlC 相及 CrN 相, 由 EDS 测试结果可知, 涂层中 Si 元素含量低, 约为 1.33 at%, XRD 图谱中未出现相应化合物峰.

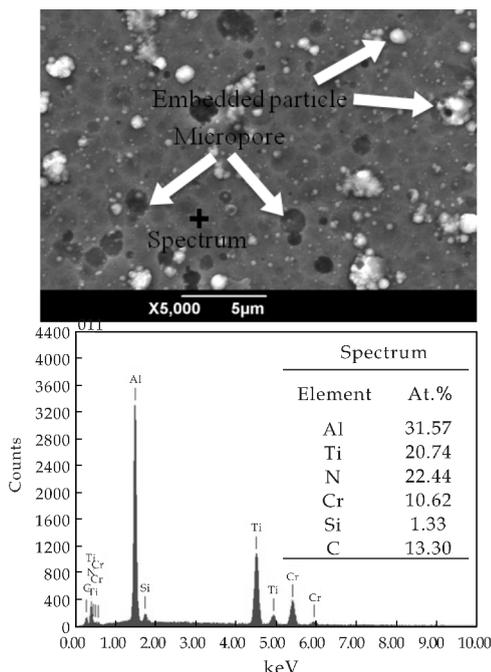


图 2 CrTiAlSiCN 复合梯度涂层表面形貌 SEM 图与 EDS 结果

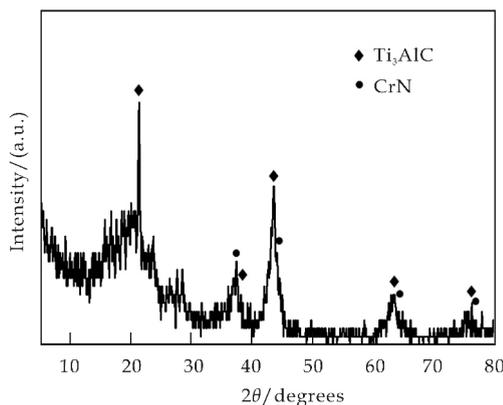


图 3 CrTiAlSiCN 复合梯度涂层表面 XRD 图谱

2.2 CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层基本力学性能及摩擦学性能

图 4 为 CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 复合梯度涂层划痕 SEM 图, 图 5 为对应“声发射信号强度-试验载荷”曲线图. 可以发现, 声发

射信号在 50.3 N 左右发生突变,表明涂层开始出现剥落,图 4 可以看到涂层初始剥落形式为轻微点状剥落.通过查阅相关文献发现,Tavares C J 等^[13,14]制备的多层 TiAlN/Mo 涂层,划痕实验测试的临界载荷为 22~60 N;Knotek O 等^[15]在高速钢以及硬质合金基体上制备的 TiB₂ 涂层失效临界载荷为 60 N,表明制备的梯度涂层具有良好的膜基结合性能.

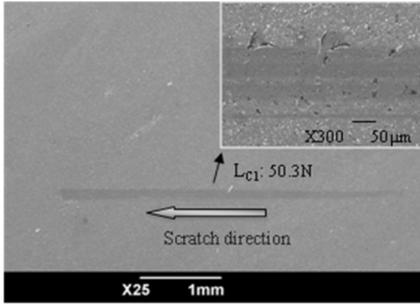


图 4 CrTiAlSiCN 复合梯度涂层划痕 SEM 图

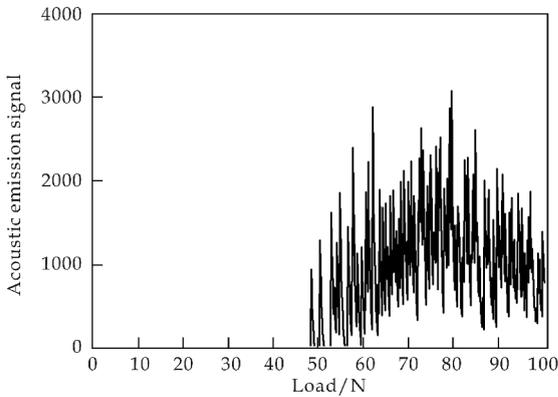


图 5 CrTiAlSiCN 复合梯度涂层划痕声发射信号曲线图

通过显微硬度计测定涂层硬度,共选取 5 个点,测得涂层平均硬度为 3 162HV_{0.025}.图 6 为摩擦系数-加载时间曲线图,随着时间的变化,摩擦系数变化较小,平均摩擦系数为 0.329 4.从摩擦曲线分析,跑合磨损阶段较短,在 30 s 左右进入稳定磨损阶段,并一直保持稳定至摩擦磨损实验结束.Nairu He 等^[16]发现 TiAlSiN 涂层的摩擦系数大于 0.6,表明 C 元素的引入能够有效降低涂层摩擦系数,这与 C 元素具有良好的自润滑性有关,与之前的报道一致^[17].

2.3 高温退火对 CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层形貌的影响

图 7 为带有涂层的单晶硅片样块在大气氛围中经过不同高温退火处理 1 h 后涂层表面形貌 SEM 图.表 4 为不同大气退火处理后,表面元素分

析结果.可以发现,随着退火温度升高,涂层表面平整度下降,在 850 °C 以及 950 °C 热处理后,表面出现明显的凸起组织,当热处理温度达到 1 050 °C 后,表面由于熔滴形成的大颗粒基本消失,表面出现絮状结构,形貌变化较为明显,由 EDS 分析结果可知,随着退火温度升高,涂层表面氧含量从 0 wt% 上升至 35.91 wt%,可以推断出涂层表面形貌的变化是由于氧化物生成引起的.

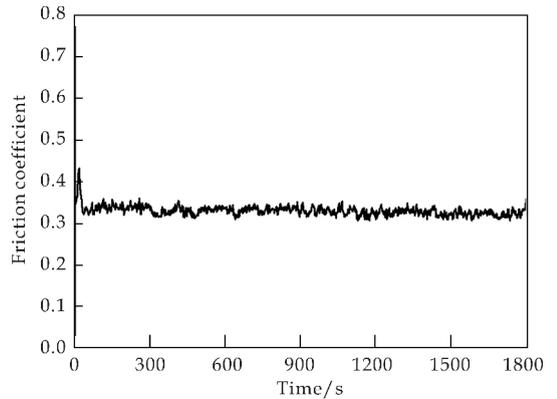
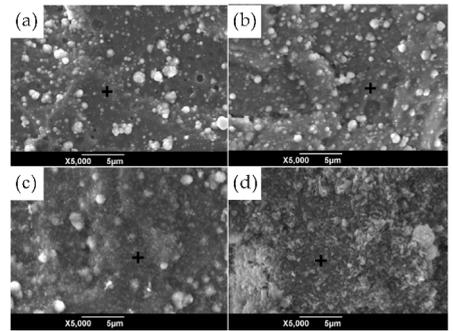


图 6 CrTiAlSiCN 复合梯度涂层摩擦系数-加载时间曲线



(a)未退火 (b)850 °C (c)950 °C (d)1 050 °C

图 7 CrTiAlSiCN 复合梯度涂层不同热处理后涂层表面 SEM 图

表 4 不同退火温度处理后涂层表面元素分析

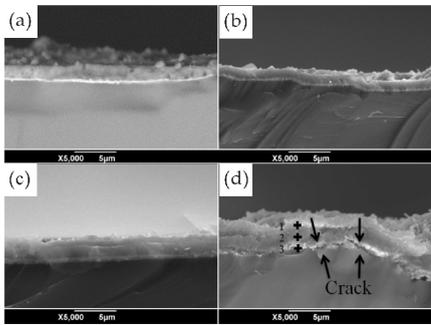
	元素/wt%					
	Al	Ti	Cr	Si	C	O
未退火	40.7	26.74	13.69	1.71	17.14	0
850 °C	31.61	17.20	12.18	5.10	6.75	27.16
950 °C	21.80	17.85	8.02	0.95	2.62	48.76
1 050 °C	20.92	10.99	7.41	0.61	5.47	54.60

图 8 为带有涂层的单晶硅片样块在大气氛围中经过不同高温退火处理 1 h 后涂层截面形貌 SEM 图.表 5 为 1 050 °C 退火温度处理后涂层截面元素分析结果.可以发现,退火温度在 850 °C 和 950 °C 时,涂层截面形貌基本没有变化,当退火温度达到 1 050 °C 时,涂层截面形貌出现明显变化,CrN 层与基体之间开始出现裂纹,涂层开始失效,

结合 EDS 分析结果可知, CrN 层有少量 O 元素出现, 可以推断出 O 元素已经向内渗入到涂层内部. 综上所述, CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层在 1 050 °C 退火 1 h 后, 涂层与基体之间结合力下降, 涂层开始失效.

表 5 1 050 °C 退火温度处理后涂层截面元素分析

区域	元素/wt%					
	Al	Ti	Cr	Si	C	O
1	23.21	21.64	15.84	0.70	2.70	35.91
2	25.33	39.20	25.49	1.51	0.05	5.21
3	0.31	0.29	7.45	84.03	0.50	0.33



(a)未退火 (b)850 °C (c) 950 °C (d)1 050 °C

图 8 CrTiAlSiCN 复合梯度涂层不同热处理后涂层截面 SEM 图

2.4 CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层刀具切削性能

图 9 为未涂层刀具以及不同钝化处理后涂层刀具的使用寿命对比结果. 由图 9 可以发现: 涂层刀具的使用寿命是未涂层刀具使用寿命的 5 倍左右; 刀具过度钝化会降低刀具的使用寿命. 在实际加工过程中, 也发现随着钝化时间的增加, 加工时机床噪音明显增加, 振动加剧, 说明刀具受到的切削力增大, 因此刀具更容易失效^[18].

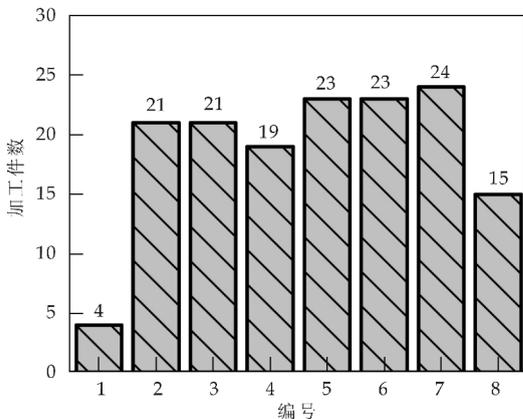


图 9 刀具切削实验结果

3 结论

本文采用多弧离子镀在 TNMG160408-MA 型数控刀具表面制备新型多元复合梯度涂层, 研究了 CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层的高温抗氧化性和不锈钢切削性能, 得出以下几点结论:

(1) CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层表面硬度达到 3 162HV_{0.025}, 膜基结合力良好; 由于 C 元素的自润滑性, 涂层摩擦系数可达到 0.329 4.

(2) CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层 1 050 °C 热处理后, 中间层氧元素含量比表层氧元素含量下降 85%, 涂层表层中 Cr、Al、Si 元素的存在能够有效阻止氧元素在涂层中向内的渗入, 具有一定氧化保护作用.

(3) CrN/CrTiAlN/CrTiAlSiN/CrTiAlSiCN 多元复合梯度涂层应用于 TNMG160408 型数控刀具表面, 能够显著提高刀具使用寿命. 涂层刀具使用寿命是未涂层刀具使用寿命的 5 倍左右. 刀具刃口钝化对刀具使用寿命有一定的影响, 过度钝化会导致刀具使用寿命下降.

参考文献

- [1] 杜存臣. 奥氏体不锈钢在工业中的应用[J]. 化工设备与管道, 2003, 40(2): 54-57.
- [2] Koepfer C. Drilling dry with a heat pipe[J]. Modern Machine Shop, 2003(5): 56-57.
- [3] 王志光, 杨文玉, 闫琳. 切削奥氏体不锈钢 0Cr18Ni9 加工硬化的试验研究[J]. 中国机械工程, 2012, 23(24): 2 950-2 955.
- [4] 王庭祥. 奥氏体不锈钢板的叠钻[J]. 机械工人冷加工技术资料, 1978(7): 28-30.
- [5] O' Sullivan D, Cotterell M. Machinability of austenitic stainless steel SS303[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 124(1): 153-159.
- [6] Qi H S, Mills B. On the formation mechanism of adherent layers on a cutting tool[J]. Wear, 1996, 198(1-2): 192-196.
- [7] Akasawa T, Sakurai H, Nakamura M, et al. Effects of free-cutting additives on the machinability of austenitic stainless steels[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143(1): 66-71.
- [8] Nordin M, Sundström R, Selinder T I, et al. Wear and failure mechanisms of multilayered PVD TiN/TaN coated tools when milling austenitic stainless steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 133: 240-246.
- [9] Prengel H G, Jindal P C, Wendt K H, et al. A new class of

- high performance PVD coatings for carbide cutting tools [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 139(1): 25-34.
- [10] Fox Rabinovich G S, Yamamoto K, Veldhuis S C, et al. Tribological adaptability of TiAlCrN PVD coatings under high performance dry machining conditions [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(5): 1 804-1 813.
- [11] 邵光鹏, 任军学, 田荣鑫, 等. 刀具钝化对铣削 GH4169 表面粗糙度的影响 [J]. 航空精密制造技术, 2013, 49(2): 1-3, 7.
- [12] 贾秀杰, 李剑峰, 孙 杰. 刀具钝化对切削力及表面粗糙度的影响 [J]. 计算机集成制造系统, 2011, 17(7): 1 430-1 434.
- [13] Tavares C J, Rebouta L, Alves E, et al. A structural and mechanical analysis on PVD-grown (Ti, Al)N/Mo multilayers [J]. Thin Solid Films, 2000, 377(1): 425-429.
- [14] Tavares C J, Rebouta L, Andritschky M, et al. Mechanical and surface analysis of Ti 0. 4 Al 0. 6 N/Mo multilayers [J]. Vacuum, 2001, 60(3): 339-346.
- [15] Knotek O, Lugscheider E, Barimani C, et al. Structure and properties of PVD TiB₂ coatings [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 133(1): 117-121.
- [16] Nairu He, Li H, Ji L, et al. High temperature tribological properties of TiAlSiN coatings produced by hybrid PVD technology [J]. Tribology International, 2016, 98: 133-143.
- [17] Mollart T P. Tribological behaviour of homogeneous Ti-B-N, Ti-B-N-C and TiN/h-BN/TiB₂ multilayer coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 86-87: 231-236.
- [18] Çalıřkan H, Kurbanoglu C, Panjan P, et al. Investigation of the performance of carbide cutting tools with hard coatings in hard milling based on the response surface methodology [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 66(5): 883-893.

【责任编辑: 蒋亚儒】

(上接第 147 页)

- [5] Aziz A, Gauthier A, Bezler A, et al. Elicitor and resistance-inducing activities of β -1, 4-celldextrins in grapevine, comparison with β -1, 3-glucans and α -1, 4-oligogalacturonides [J]. Journal of Experimental Botany, 2007, 58(6): 1 463-1 472.
- [6] Fu Y, Yin H, Wang W, et al. β -1, 3-glucan with different degree of polymerization induced different defense responses in tobacco [J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(2): 774-782.
- [7] Fu Y, Cheng L, Meng Y, et al. Cellulosimicrobium cellulans strain E4-5 enzymatic hydrolysis of curdlan for production of (1 \rightarrow 3)-linked β -D-glucan oligosaccharides [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 134(5): 740-744.
- [8] Kumgai Y, Okuyama M, Kimura A. Heat treatment of curdlan enhances the enzymatic production of biologically active β -(1, 3)-glucan oligosaccharides [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 146: 396-401.
- [9] Chen Y, Zhu Q, Wu S. Preparation and gel properties of low molecular weight curdlan by hydrolysis of curdlan with commercial α -amylase [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 113(113): 362-364.
- [10] Qian Z, Wu S, Pan S, et al. Preparation of (1 \rightarrow 3)- β -D-glucan oligosaccharides by hydrolysis of curdlan with commercial α -amylase [J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(3): 2 362-2 364.
- [11] Wu S, Cai R, Sun Y. Degradation of curdlan using hydrogen peroxide [J]. Food Chemistry, 2012, 135(4): 2 436-2 438.
- [12] 王英杰, 苏 理, 兰文忠, 等. 水溶性 β -1, 3-葡聚糖制备及应用研究的进展 [J]. 食品与药品, 2014, 16(3): 222-226.
- [13] 王英杰, 赵双枝, 苏 理, 等. 水溶性可得然寡糖的制备及其活性研究 [J]. 现代食品科技, 2013, 29(11): 2 735-2 741.
- [14] 傅赞彬, 刘启顺, 李曙光, 等. 可德兰寡糖的制备及其组分分析 [J]. 食品科学, 2011, 32(3): 6-9.
- [15] Grandpierre C, Janssen H G, Laroche C, et al. Enzymatic and chemical degradation of curdlan targeting the production of β -(1 \rightarrow 3) oligoglucans [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(2): 277-286.
- [16] Skipski V P, Smolowe A F, Barclay M. Separation of neutral glycosphingolipids and sulfatides by thin-layer chromatography [J]. Journal of Lipid Research, 1967, 8(4): 295-299.
- [17] 孙玉姣, 王承建, 耿腾飞, 等. κ -卡拉胶寡糖 AEC 柱前衍生物的 LC-ESI-MS/MSn 分离分析 [J]. 化学学报, 2011, 69(14): 1 697-1 704.
- [18] Sun Y, Liu Y, Jiang K, et al. Electrospray ionization mass spectrometric analysis of κ -carrageenan oligosaccharides obtained by degradation with κ -carrageenase from pedobacter hainanensis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(11): 2 398-2 405.
- [19] Sun Y, Yang B, Wu Y, et al. Structural characterization and antioxidant activities of κ -carrageenan oligosaccharides degraded by different methods [J]. Food Chemistry, 2015, 178: 311-318.
- [20] Klarzynski O, Plesse B, Joubert J M, et al. Linear β -1, 3-glucans are elicitors of defense responses in tobacco [J]. Plant Physiology, 2000, 124(3): 1 027-1 037.
- [21] 张志平, 衣悦涛, 宁 君. 香菇多糖核心片段六糖的合成研究 [J]. 有机化学, 2005, 25(10): 1 240-1 243.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0159-07

单抽汽轮机热电耦合的模糊解耦控制

 李 艳^{1,2}, 拓福婷¹, 刘丽芳³

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 陕西科技大学 职业教育师范学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:抽汽式汽轮机存在着热负荷、电负荷之间的强耦合以及参数的不确定性问题, 其中任一负荷的变化都会引起另一个的波动, 进而影响整个汽轮机控制系统的性能. 针对上述问题, 以某造纸厂热电厂 6 MW 单抽汽轮机为例, 在分析其工作原理的基础上应用机理法建立了系统数学模型. 其次, 分析了其强耦合特性, 根据实际需要设计了模糊解耦控制方法以实现热电解耦及提高系统适应性. 最后, 进行了 Matlab/Simulink 仿真实验, 结果表明, 与常规对角解耦相比, 该方法在强耦合及模型参数存在一定波动时, 仍能保证较好的稳定性及鲁棒性.

关键词:汽轮机; 热电负荷耦合; 数学模型; 模糊解耦控制

中图分类号:TK261

文献标志码:A

Fuzzy decoupling control of thermo-electric coupling single extraction turbine

 LI Yan^{1,2}, TUO Fu-ting¹, LIU Li-fang³

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. College of Vocational Normal Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:Parameter uncertainty and serious coupling relationship exists between heat load and electric load are two major problem in extraction steam turbine, a small change in either load of the two will cause further fluctuations, thereby affecting the performance of the turbine control system. To solve these problems, taking a 6 MW single extraction steam turbine from power plant of a paper mill as a case. Based on the analysis of its working principle we establish a mathematical model. Then, we analysis its strong coupling characteristics, and design a fuzzy decoupling control method to achieve decoupling and improve the thermoelectric system adaptability, according to the actual need. Finally, the Matlab / Simulink simulation results show that, compared to conventional diagonal decoupling, the method in strong coupling model parameters and there are some fluctuations, it can still ensure better stability and robustness.

Key words: turbine; thermoelectric load coupling; mathematical model; fuzzy decoupling control

* 收稿日期:2016-11-27

基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2013K07-28); 陕西省教育厅专项科研计划项目(14JK1094)

作者简介:李 艳(1972—), 女, 四川仁寿人, 副教授, 硕士, 研究方向:工业自动化、智能检测与智能控制

0 引言

抽汽式汽轮机是一类既能供热又能供电的原动机,是目前实现热电联产的主要形式之一,具有能源利用合理、循环热效率高、运行方式灵活、适用范围广的特点,因此受到广泛的重视和应用,主要包括化工、造纸、发电等行业^[1,2]。但抽汽式汽轮机结构复杂,存在强热电耦合特性,为保证供热和供电品质,就要选择合适的控制方案及控制器参数。因此,实现汽轮机热电解耦控制具有十分重要的意义,也是目前研究的重点问题之一^[3]。

针对抽汽式汽轮机强热电耦合特性引起的系统输出频繁波动的问题,国内外许多科研机构 and 高校进行了大量的理论分析和实验研究^[2-6]。文献[2]将功率变化对热负荷的影响通过加权系数叠加在控制热负荷变化的阀门上,来消除热电耦合,其本质是对角解耦。虽然实现了系统静态解耦,但严重依赖于解耦系数的准确性。文献[3]提出了分块线性化的热-电负荷比例解耦控制算法,并给出了基于非线性工况图的比例系数计算方法。该方法能够实现系统静态解耦及准动态解耦,但存在对系统非线性工况图准确性要求较高的问题。文献[4]提出利用电液控制电信号处理方便的优点实现系统电负荷与热负荷的解耦,但也要求精确的数学模型,不适用于含有不确定性参数的系统。文献[5,6]以某小型双抽汽轮机为被控对象,建立了其动态数学模型,用 BP 神经网络实现其解耦控制并提出了基于模糊神经网络的双抽汽轮机解耦控制的方法,该方法能够有效实现热电解耦控制,但其算法复杂,不易实现。文献[7,8]应用神经网络解耦也有相同的问题。

上述方法为汽轮机的解耦控制技术的发展做出了贡献,但仍然存在一些不足。首先,传统的对角解耦方法中的解耦系数都是在系统参数确定的情况下,根据多变量解耦理论通过精确计算得到的,对系统精确模型依赖性过高。其次,神经网络存在需要数据量巨大,训练时间长等缺点。文献[9-14]分别将模糊控制理论应用于有各类强耦合系统的解耦控制,虽然方法有所不同但都取得了良好的控制效果,证明模糊控制在解耦控制领域具有一定的优势。

根据上述分析,本文在完成抽汽式汽轮机机理建模的基础上,提出了一种 PI 控制与模糊解耦相结合的控制方法。PI 控制具有良好的稳态性能及快速跟踪性,是一种应用广泛的控制器。模糊逻辑控制具有不依赖对象精确数学模型、对模型参数变

化不敏感以及算法简单等优点,是处理参数不确定、非线性、多变量强耦合系统的一种有效的方法^[14]。因此将二者结合,可以在实现系统解耦的基础上提高系统的适应性、鲁棒性。本文以某造纸厂热电厂 6MW 汽轮机组为例进行研究,汽轮机是由青岛捷能汽轮机集团股份有限公司生产的 C6-4.90/0.686 单抽汽式汽轮机。

1 系统描述及数学模型的建立

1.1 系统描述

抽汽式汽轮机的详细模型较复杂,通常在仿真实验研究中采用较为简化的结构,典型的单抽汽轮机的结构如图 1 所示^[1]。

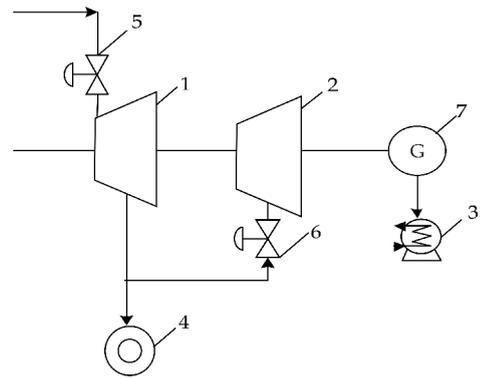


图 1 单抽汽轮机结构

图 1 中:1—高压缸,2—低压缸,3—凝汽器,4—热用户,5—高压调节阀,6—低压调节阀,7—发电机。这 7 部分是典型的单抽汽轮机的主要组成环节。其工作原理为:主蒸汽经过高压调节阀,进入高压缸,膨胀做功后一部分经低压调节阀进入低压缸继续做功直至凝汽器,另一部分由抽汽口引出到蒸汽容积用于为热用户供热。

当热负荷增加时,为保证总功率电负荷不发生变化,相应地就要增大高压调节阀的开度,减小低压调节阀的开度。同理,当所需的电负荷发生变化时,同时增大高、低压调节阀的开度,以保证电负荷保持不变。因此通过高、低压调节阀开度的协调调节就可以同时控制汽轮机总功率及供热压力的稳定。

1.2 系统数学模型的建立

本文以图 1 中典型的单抽汽轮机为例,依次对液压放大元件及执行元件、蒸汽容积、转子进行建模。建模过程中用 δ 表示相应物理量的百分比(例: $\delta_{p_1} = \frac{\Delta p_1}{p_{10}}$)。

1.2.1 液压放大元件及执行元件

滑阀油动机是目前广泛应用的一类液压放大

元件及执行元件,主要包括错油门、油动机、反馈机构三部分.其输入量为控制滑阀位移 ΔS_x ,输出量为油动机活塞位移 ΔS_z .在不考虑惯性力及初始状态为平衡状态的条件下,滑阀油动机模型如图 2 所示^[1].

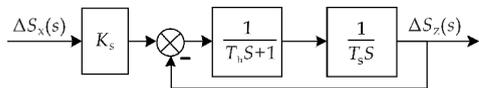


图 2 滑阀油动机的传递函数框图

其中, K_s 为油动机机构的静态放大倍数; T_h 为油动机滑阀时间常数; T_s 为油动机时间常数. 由于 $T_h \ll T_s$, 则滑阀油动机机构的传递函数为:

$$\frac{\Delta S_z(S)}{\Delta S_x(S)} = \frac{K_s}{T_s S + 1} \quad (1)$$

1.2.2 高、低压容积方程

单抽汽轮机蒸汽容积分为高压蒸汽容积和低压蒸汽容积,高压蒸汽容积的物理模型如图 3 所示.

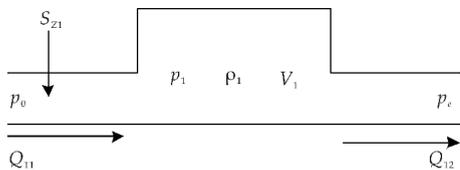


图 3 高压蒸汽容积物理模型

对于图 3 所示的高压蒸汽容积,在不考虑 p_e 对排汽量 Q_{12} 影响及 p_1 对进汽量 Q_{11} 的影响的前提下, Q_{11} 主要受 p_0 、 S_{z1} 的影响, Q_{12} 主要由 p_1 决定. 则根据质量守恒定律可得:

$$V_1 \frac{d\rho_1}{dt} = Q_{11}(p_0, S_{z1}) - Q_{12}(p_1) \quad (2)$$

式(2)中: p_1 、 ρ_1 、 V_1 分别为高压容积的压力、密度、体积; Q_{11} 、 Q_{12} 分别为其进汽量、排汽量; p_0 、 p_e 分别为主蒸汽压力和抽汽供热压力, S_{z1} 为高压调节阀开度.

设高压容积的过程为指数为 n 的多变过程^[9], 由气体多变过程状态方程可得:

$$\frac{V_1 \rho_1}{n p_1} \times \frac{d\rho_1}{dt} = Q_{11}(p_0, S_{z1}) - Q_{12}(p_1) \quad (3)$$

在工作点 (p_{00} 、 p_{10} 、 ρ_{10} 、 S_{z10}) 附近取变化量 (Δp_0 、 Δp_1 、 $\Delta \rho_1$ 、 ΔS_{z1}), 考虑额定工况下 $Q_{11} = Q_{12}$, 同时有 $\Delta p_0 \ll p_{00}$, $\Delta p_1 \ll p_{10}$, $\Delta \rho_1 \ll \rho_{10}$, 对式(3)进行小偏差线性化处理并将方程中各变量用其相应额定值的百分比表示:

$$\frac{V_1 \rho_{10}}{n p_{10}} \times \frac{d\left(\frac{\Delta p_1}{p_{10}}\right)}{dt} = \frac{\partial Q_{11}}{\partial p_0} \bigg|_{p_0=p_{00}} \frac{\Delta p_0}{p_{00}} + \frac{\partial Q_{11}}{\partial S_{z1}} \bigg|_{S_{z1}=S_{z10}} \frac{\Delta S_{z1}}{S_{z10}} - \frac{\partial Q_{12}}{\partial p_1} \bigg|_{p_1=p_{10}} \frac{\Delta p_1}{p_{10}} \quad (4)$$

在假定系统投入运行后主蒸汽压力不发生较明显变化的前提下, 方程两边同时除以 Q_{110} 对式(4)进行标么化, 则式(4)可简化为:

$$T_1 \frac{d\delta p_1}{dt} = k_{11} \delta S_{z1} - k_{12} \delta p_1 \quad (5)$$

式(5)中: $T_1 = \frac{n p_{10}}{Q_{110}}$ 为高压容积时间常数, 系

$$数 k_{11} = \frac{\partial Q_{11}}{\partial S_{z1}} \bigg|_{S_{z1}=S_{z10}}, k_{12} = \frac{\partial Q_{12}}{\partial p_1} \bigg|_{p_1=p_{10}}.$$

同理, 可得低压蒸汽容积方程为:

$$T_2 \frac{d\delta p_2}{dt} = k_{21} \delta S_{z2} - k_{22} \delta p_2 \quad (6)$$

$$\frac{V_2 \rho_2}{Q_{210}}$$

式(6)中: $T_2 = \frac{n p_{20}}{Q_{210}}$ 为低压容积时间常数,

S_{z2} 、 P_2 分别为低压调节阀开度和, 低压容积压力,

$$系数 k_{21} = \frac{\partial Q_{21}}{\partial S_{z2}} \bigg|_{S_{z2}=S_{z20}}, k_{22} = \frac{\partial Q_{22}}{\partial p_2} \bigg|_{p_2=p_{20}}.$$

1.2.3 抽汽容积

抽汽容积的物理模型如图 4 所示. 图(4)中的低压容积进汽流量为 Q_{21} (不考虑 p_2 对其影响), 主要由受 p_e 和 S_{z2} 的影响. Q_e 由 p_e 和抽汽时间 t 决定. 根据质量守恒定律得:

$$V_e \frac{d\rho_e}{dt} = Q_{12}(p_1) - Q_{21}(p_e, S_{z2}) - Q_e(p_e, t) \quad (7)$$

式(7)中: p_e 、 ρ_e 、 V_e 分别为抽汽容积压力、密度、体积; Q_{21} 为低压容积进汽流量; Q_e 为供热蒸汽流量, t 为抽汽时间.

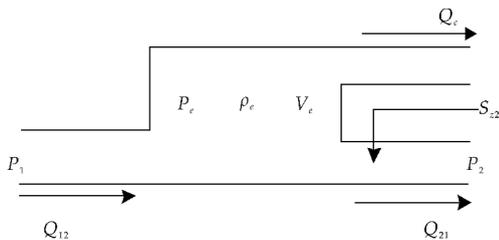


图 4 抽汽容积物理模型

在工作点附近做小偏差线性化(各变量用百分比表示), 取线性部分:

$$\frac{V_e \rho_{e0}}{n P_{e0}} \times \frac{d\left(\frac{\Delta P_e}{P_{e0}}\right)}{dt} = \frac{\partial Q_{12}}{\partial p_1} \bigg|_{p_1=p_{10}} \frac{\Delta p_1}{p_{10}} - \frac{\partial Q_{21}}{\partial S_{z2}} \bigg|_{S_{z2}=S_{z20}} \frac{\Delta S_{z2}}{S_{z20}} - \frac{\partial Q_{21}}{\partial p_e} \bigg|_{p_e=p_{e0}} \frac{\Delta p_e}{p_{e0}} - \frac{\partial Q_e}{\partial p_e} \bigg|_{p_e=p_{e0}} \frac{\Delta p_e}{p_{e0}} - \frac{\partial Q_e}{\partial t} \Delta t \quad (8)$$

对式(8)进行标么化, 两边同时除以高压容积排汽量额定值 Q_{120} 得(此处不考虑热负荷扰动):

$$T_e \frac{d\delta_{p_e}}{dt} = k_{e1} \delta_{s_{z2}} + k_{e2} \delta_{p_1} - k_{e3} \delta_{p_e} \quad (9)$$

式(9)中:抽汽容积时间常数 $T_e = \frac{V_e \rho_e}{Q_{120}}$, 系数

$$k_{e1} = \frac{\partial Q_{12}}{\partial p_1} \Big|_{p_1=p_{10}}, k_{e2} = \frac{\partial Q_{21}}{\partial s_{z2}} \Big|_{s_{z2}=s_{z20}}, k_{e3} = \frac{\partial Q_{21}}{\partial p_e} \Big|_{p_e=p_{e0}}.$$

1.2.4 转子方程

汽轮机转子功率的决定性因素有三个:蒸汽功率 N_T 、负荷消耗功率 N_L 、摩擦功率 N_f 。则由功率平衡原理可得:

$$\omega J \frac{d\omega}{dt} = N_T - N_L - N_f \quad (10)$$

式(10)中: J 为转子的转动惯量, ω 为转子的角速度。 N_f 为 ω 的非线性函数,可表示为 $N_f(\omega)$ 。 N_L 为电负荷扰动,在进行模型建立时不考虑该扰动。蒸汽功率:

$$\begin{aligned} N_T &= N_1 + N_2 \\ N_1 &= \Delta H_1 Q_{12}(p_1) \eta_1 \\ N_2 &= \Delta H_2 Q_{22}(p_2) \eta_2 \end{aligned} \quad (11)$$

式(11)中: N_1, N_2 分别为高压容积、低压容积的蒸汽功率; $\Delta H_1, \Delta H_2$ 和 η_1, η_2 分别为高压缸和低压缸的焓降和功率因子,建模时,假定其不变。

将式(11)代入式(10),并对其进行小偏差线性化得:

$$J\omega_0 \frac{d(\frac{\Delta\omega}{\omega_0})}{dt} = \frac{\partial N_1}{\partial p_1} \Big|_{p_1=p_{10}} \frac{\Delta p_1}{p_{10}} + \frac{\partial N_2}{\partial p_2} \Big|_{p_2=p_{20}} \frac{\Delta p_2}{p_{20}} - \frac{\partial N_f}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_0} \frac{\Delta\omega}{\omega_0} - \Delta N_L \quad (12)$$

对式(12)进行标幺化(不考虑电负荷扰动 N_L)得转子方程为:

$$T_a \frac{d\delta_n}{dt} = k_{n2} \delta_{p_1} + k_{n3} \delta_{p_2} - \beta \delta_n \quad (13)$$

式(13)中:转子时间常数 $T_a = \frac{J\omega_0}{N_{T0}}$, 自平衡系数

$$\beta = \frac{\partial N_f}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_0}, \text{系数 } k_{n2} = \frac{\partial N_1}{\partial p_1} \Big|_{p_1=p_{10}}, k_{n3} = \frac{\partial N_2}{\partial p_2} \Big|_{p_2=p_{20}}.$$

综上,根据式(1)、(5)、(6)、(9)、(13),可得单抽汽轮机耦合系统结构图,如图5所示(通常假定

进汽量与调节阀开度成正比同时进汽量与容积压力成正比,则 $k_{11}, k_{12}, k_{21}, k_{22}, k_{e2}, k_{e3}$ 通常均取 1)。

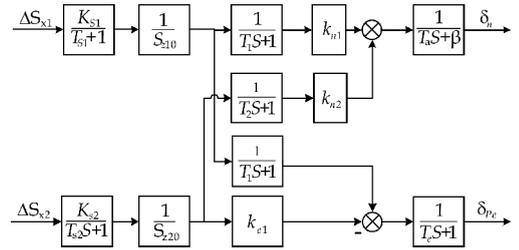


图 5 单抽汽轮机数学模型

其中, T_{s1}, T_{s2} 分别为两个控制回路的滑阀油动机时间常数, K_{s1}, K_{s2} 分别为两个油动机机构的静态放大倍数。

2 系统耦合特性分析及解耦控制器设计

2.1 耦合特性分析

多变量系统各回路之间存在耦合,是指系统的某个输入与系统的所有输出之间相互影响或系统的某一输出受所有输入的影响^[15]。由上述分析可知汽轮机系统是一个两入两出的多变量系统。输入为高、低压调节阀的开度,输出为转速和抽汽压力,且高压、低压任一调节阀的开度发生变化都会引起两个输出量的变化。例如,高压调节阀开度增大,则汽轮机总功率和抽汽压力都会增大。因此,汽轮机系统是一个典型的多变量、强耦合系统。

2.2 解耦控制方案结构设计

汽轮机系统解耦控制的目标是实现高、低压调节阀对汽轮机总功率和抽汽压力的独立控制,互不影响。本文提出的模糊解耦控制方案结构框图如图6所示。

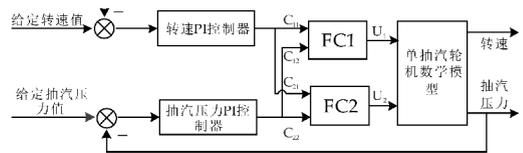


图 6 模糊解耦控制方案结构

解耦方案中,分别用转速和抽汽压力表示汽轮机电负荷和热负荷。其控制原理是:将两入两出的多变量耦合系统通过两个PI控制器和两个模糊解耦器转化为两个两入单出的控制系统。首先通过模糊解耦器实现系统解耦,然后通过两个PI控制器依次实现单个回路的控制。

3 模糊解耦器及PI控制器的设计

3.1 模糊解耦器设计

本文采用二维输入, 9×7 模糊规则的模糊控制器,由模糊化、模糊推理、解模糊三部分组成。下

面以解耦控制器 FC1 为例进行说明. 输入信号分别为转速 PI 控制器输出信号和压力 PI 控制器输出信号.

(1) 模糊变量设计及隶属度函数选择

假定模糊控制器的输入变量分别为 C_{11} 、 C_{12} , 论域为 $[-6, 6]$. 输出变量为 U_1 , 其模糊论域为 $[-10, 10]$. 将模糊变量 C_{11} 、输出变量 U_1 的论域划分为 9 个模糊子集, $\{NB, NM, NS, NW, Z, PW, PS, PM, PB\}$, 模糊变量 C_{12} 划分为 7 个模糊子集, $\{NB, NM, NS, Z, PS, PM, PB\}$.

根据三角形隶属度函数控制灵敏度高, 分辨率高的特点, 在 PI 控制器输出相对小的时候选用三角形隶属度函数. 同时为了保证系统的稳态性能, 在 PI 控制器输出值较大时选用 S 和 Z 型隶属度函数, 当其输出值适中时, 选用梯形隶属度函数, 即可得模糊解耦器 1 输入变量 C_{11} 的隶属度函数. 依据相似的设计原理, 其余各变量的隶属度函数如图 7 所示.

节, 则 C_{11} 增大, U_1 增大, 调节阀开度增大. 但由于耦合关系的存在, 此时若 C_{12} 也增大, 则抽汽压力也低于设定值, 根据单抽汽轮机调节原理, 则模糊控制器 U_1 应进一步增大.

根据上述思路及实际控制需求, 可建立如表 1 所示的 FC1 的全部模糊控制规则.

表 1 模糊解耦器 1 的模糊规则表

U_1	C_{11}									
	NB	NM	NS	NW	Z	PW	PS	PM	PB	
NB	NB	NB	NM	NM	NW	NS	NS	Z	Z	
NM	NB	NB	NS	NS	Z	NW	NS	Z	PW	
NS	NB	NM	NW	NW	Z	Z	Z	PW	PS	
C_{12}	Z	NM	NS	NW	NW	Z	PW	PW	PS	PM
PS	NS	NW	Z	Z	Z	PW	PW	PM	PB	
PM	PW	Z	PW	PW	Z	PS	PS	PB	PB	
PB	Z	Z	PS	PS	PW	PM	PM	PB	PB	

为获取准确的控制量, 本文选取重心法解模糊方法, 其表达式为:

$$v_0 = \frac{\int_V v \mu_v(v) dv}{\int_V \mu_v(v) dv} \tag{14}$$

用类似的方法可完成模糊解耦控制器 2 的设计.

3.2 转速及压力控制器设计

基于 PI 控制器快速跟踪输入, 消除静态误差的特点, 本文选用 PI 控制器作为转速和压力控制器. PI 控制器包含比例, 积分两部分, 其控制算法如下:

$$u(t) = K_p [e(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(t) dt] \tag{15}$$

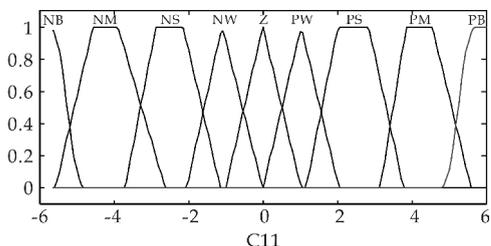
对于转速控制回路, 系统输出的转速经过调速器中的转速测量元件测量后反馈至系统输入端, 与给定的转速比较, 从而得到转速 PI 控制器的输入信号. 压力 PI 控制器设计思路同转速 PI 控制器.

4 系统仿真实验

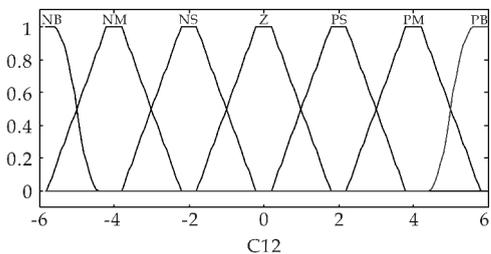
为验证所设计控制方案的有效性, 笔者采用上述 6 MW 汽轮机组数据进行数字仿真研究, 图 5 中数学模型的各项参数如下: 油动机时间常数 $T_{s1} = T_{s2} = 0.2$, 各蒸汽容积时间常数介于 $0.1 \sim 0.3$, 高压缸功率系数 $K_{n1} = 0.6$, 低压缸功率系数 $K_{n2} = 0.4$, 抽汽流量比 $K_e = 0.4$, 转自时间常数 $T_a = 11.8$, 自平衡系数 $\beta = 1$.

在 Matlab/Simulink 图形化建模环境下, 根据上述理论分析及实际数据建立如图 8 所示的仿真模型.

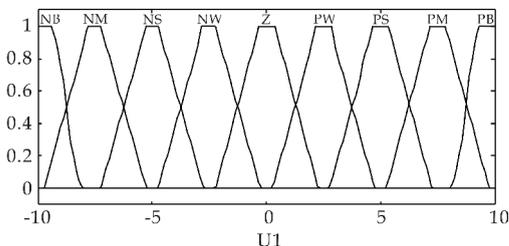
图 8 中各输入量的量化因子由模糊子集论域



(a) C_{11} 的隶属度函数



(b) C_{12} 的隶属度函数



(c) U_1 的隶属度函数

图 7 模糊解耦控制器 1 的隶属度函数

(2) 模糊规则设计及解模糊

在本文所设计的模糊解耦控制系统中, 模糊控制器的主要作用是解耦, 模糊规则根据以下思路建立: 当系统电负荷增加时, 则系统实际转速低于设定转速, 如果仅通过增大高压调节阀的开度来调

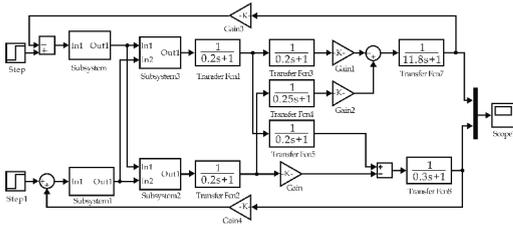


图 8 模糊解耦控制 Simulink 仿真模型

的最大绝对值与其基本论域的最大绝对值作商求得,而输出变量的比例因子由其基本论域的最大绝对值与相应的模糊子集论域的最大绝对值作商得到.根据上述理论计算可得 $k_{11}=1.5, k_{12}=3, k_{u1}=0.5$.具体仿真实验过程中,通过 Matlab/Simulink 仿真平台中 Signal Constraints 进行调整,得: $k_{11}=2, k_{12}=4, k_{u1}=0.65$.控制系统中的 PI 控制器参数可通过试误法获得,其中 $k_{p1}=4.2, k_{i1}=2, T_{i1}=0.2; k_{p2}=5, k_{i2}=1.2, T_{i2}=1.1$.

仿真实验中,分别当 0 s 和 20 s 时在电负荷控制回路和热负荷控制回路中加入终值为 1 的阶跃信号,仿真时间为 60 s.解耦效果仿真结果如图 9、10 所示.其中,图 9 为未解耦时的响应曲线,图 10 中(a)、(b)分别为模糊解耦控制和对角解耦控制的仿真结果.

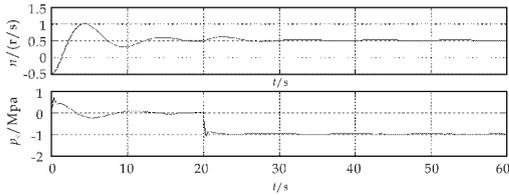
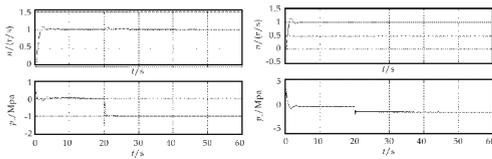


图 9 系统耦合响应曲线



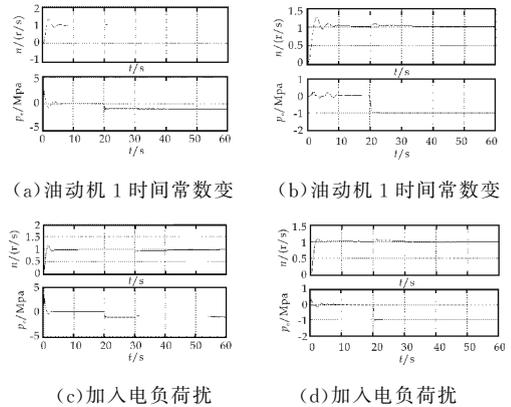
(a) 模糊解耦响应曲线 (b) 对角解耦响应曲线

图 10 解耦控制响应曲线

通过对上述仿真结果的分析可知:对于给定的单位阶跃输入信号,采用对角解耦时虽然能够实现有效解耦但电负荷控制回路输出的转速达到了 300% 的超调,压力控制回路中,抽气压达到了 100% 的超调.而采用模糊解耦控制时单抽汽轮机系统运行平稳,在电负荷和热负荷突变时系统输出波动在 3% 以内,有效地抑制了汽轮机转速和抽汽压力的波动,最终实现了单抽汽轮机系统的高效、快速的解耦控制.

为验证系统的适应性、鲁棒性及抗干扰能力,笔者还根据实际生产情况,就油动机时间常数发生

变化及系统加入电负荷扰动的情况作了仿真对比.仿真结果如图 11(a)、(b)、(c)、(d) 所示.



(a) 油动机 1 时间常数变 (b) 油动机 1 时间常数变
(c) 加入电负荷扰 (d) 加入电负荷扰

图 11 解耦控制系统性能测试响应曲线

图 11 中(a)、(b)分别为单抽汽轮机耦合系统中油动机 1 时间常数发生 25% 的变化时的对角解耦和模糊解耦控制仿真结果.由仿真结果可知:当油动机时间常数发生变化时,对角解耦控制系统对于电负荷的突变,其转速响应曲线超调大,调节时间长,同时抽汽压力回路的输出有明显的波动和超调.而采用模糊解耦控制时,系统响应速度加快,超调减小,仍然具有良好的鲁棒性、跟踪性,并能有效的实现系统解耦.

图(11)(c)、(d)分别为在第 30 s 时加入 100% 的电负荷扰动后的对角解耦控制和模糊解耦控制响应曲线图.从图中可以看出第 30 s 时,对角解耦控制中抽汽压力的响应曲线发生明显的波动且过渡时间长.而采用模糊解耦时抽汽压力响应曲线几乎不受影响,系统具有更好的解耦效果及抗干扰能力.

5 结论

本文针对汽轮机系统存在强耦合及时变的特点,以解除热电耦合以及提高控制系统对参数波动的适应性为目的,采用模糊控制器作为解耦器,设计了一种基于模糊解耦控制的单抽汽轮机控制系统.仿真结果表明本系统不仅具有较强的抗干扰能力、鲁棒性,而且能有效地实现单抽汽轮机的热电解耦控制,同时该控制系统对参数变化具有较好的适应性.

参考文献

[1] 郭钰峰,徐志强,于达仁.汽轮机调节原理[M].2版.北京:机械工业出版社,2010.
[2] 唐 丽.抽汽式汽轮机热电牵解耦控制的研究与应用

- [J]. 电站系统工程, 2009, 25(1): 61-63.
- [3] 史毅越. 抽汽式汽轮机的模型辨识及热电解耦[D]. 南京: 东南大学, 2014.
- [4] 纪云锋. 抽汽汽轮机组 DEH 系统的解耦控制[J]. 液压与气动, 2007(5): 49-50.
- [5] 裘浔隽, 杨瑜文, 林中达. 用多变量模糊神经网络实现双抽汽轮机热电负荷的解耦控制[J]. 汽轮机技术, 2003, 45(2): 76-79.
- [6] 吴优福, 裘浔隽. 用神经网络实现双抽汽轮机的负荷解耦控制及仿真[J]. 能源研究与利用, 2003(1): 29-32, 40.
- [7] 陈 蓓, 田 娜, 姚 培. 基于单神经元自适应 PID 的水分定量内模解耦控制[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2008, 26(3): 91-95.
- [8] 高希明, 孟彦京. 一种基于神经元的解耦控制算法研究[J]. 陕西科技大学学报(自然科学版), 2009, 27(1): 110-113.
- [9] 胡 灿, 田小梅. 基于耦合度分析的家禽孵化过程模糊解耦控制系统[J]. 衡阳师范学院学报, 2016, 37(3): 26-29.
- [10] 麦雪凤, 宁甲宇. 焦炉集气管压力模糊解耦及吸力协调控制与应用[J]. 冶金自动化, 2015, 39(1): 72-76.
- [11] 王 茹, 陶泽炎. 基于模糊前馈解耦的变风量空调控制方法研究[J]. 计算机测量与控制, 2015, 23(2): 450-453, 456.
- [12] 王昕煜, 赵静一, 徐丽杰. 桥梁同步顶升模糊解耦控制策略研究[J]. 中国工程机械学报, 2015, 13(4): 347-352, 371.
- [13] 王江鹏. 基于模糊解耦的精馏塔温度控制的仿真研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [14] 张 玲, 张文苑, 郑恩让. 一种模糊解耦控制系统的设计与仿真研究[J]. 计算机仿真, 2010, 27(8): 118-121.
- [15] 柴天佑. 多变量自适应解耦控制及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 152 页)

- [8] Kim N Y, Lee M K, Park M J, et al. Momordin Ic and oleanolic acid from kochiae fructus reduce carbon tetrachloride-induced hepatotoxicity in rats[J]. Journal of Medicinal Food, 2005, 8(2): 177-183.
- [9] Wang J, Yuan L, Cheng B, et al. Antioxidant capacity and antitumor activity of fructus xochiae extracts[J]. Quality Assurance and Safety of Crops & Foods, 2014, 6(4): 383-393.
- [10] 熊双丽, 卢 飞, 史敏娟, 等. DPPH 自由基清除活性评价方法在抗氧化剂筛选中的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(8): 380-383.
- [11] 李向群, 宋 冰, 王丕武, 等. 大豆皂苷提取工艺的优化[J]. 吉林农业科学, 2014, 39(2): 93-96.
- [12] Haifang X, Yutang W, Qisen X, et al. Novel physiological properties of ethanol extracts from eremurus chinensis fedtsch roots: In vitro antioxidant and anticancer activities[J]. Food & Function, 2012, 12(3): 1 310-1 318.
- [13] Xiang Q, Xiao H, Gao S, et al. In vitro antioxidant properties of rosa roxburghii aqueous extracts[J]. Australian Journal of Crop Science, 2012, 6(5): 854-860.
- [14] 卢向红, 徐向东, 付红伟, 等. 地肤子化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2012, 47(5): 338-342.
- [15] 夏玉凤, 王 强, 戴 岳, 等. 不同产地地肤子中皂苷的含量分析[J]. 中国中药杂志, 2002, 27(12): 890-892.
- [16] Kamal Z, Ullah F, Ayaz M, et al. Anticholinesterase and antioxidant investigations of crude extracts, subsequent fractions, saponins and flavonoids of atriplex laciniata potential effectiveness in Alzheimer's and other neurological disorders[J]. Biological Research, 2015, 48(1): 1-11.
- [17] Chen Y, Miao Y, Huang L, et al. Antioxidant activities of saponins extracted from radix trichosanthis: An in vivo and in vitro evaluation[J]. BMC Complementary & Alternative Medicine, 2013, 14(1): 1-8.
- [18] Smirnoff N, Cumbes Q J. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes[J]. Phytochemistry, 1989, 28(4): 1 057-1 060.
- [19] Turrens J F. Mitochondrial formation of reactive oxygen species[J]. Journal of Physiology, 2003, 552(2): 335-344.
- [20] 李 波, 孙天颖, 于鑫洋. 苜蓿皂苷的抑菌活性和抗氧化特性的研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(2): 1-2.
- [21] 苏 伟, 赵 利, 袁美兰, 等. 氧化电位法评价皂苷抗氧化活性[J]. 食品科学, 2014, 35(5): 116-118.
- [22] 谭福新, 叶 涛, 刘湘新, 等. 植物提取物抗氧化成分及机理研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(15): 288-292.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0166-05

基于恒压频比交直交无级变频调速方法研究

孟彦京¹, 张 焕¹, 马汇海², 付 祥², 王晓琴³

(1. 陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 国家电网 河南省卫辉市供电公司, 河南 卫辉 453100; 3. 陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过交直交变换电路,采用恒压频比原理起动三相异步电机,具体实现方案:用整流后带有六个波头的母线电压作为载波,先用恒压频比原理计算出逆变后所需任意整数频率的三相正弦调制波,再利用面积等效原理算出母线每个波头下对应的导通角,进而控制逆变电路中相应相全控开关管的导通和关断时刻,从而输出任意整数频率对应的三相正弦电压,进而实现异步电机从低速到高速的起动过程,最后通过 matlab 仿真进行试验验证. 计算机仿真证明了此种方法的可行性和有效性.

关键词:恒压频比; 交直交变换; 无级变频

中图分类号:TM573

文献标志码:A

Research on the method of constant voltage frequency ratio and AC-DC-AC stepless variable frequency speed regulation

MENG Yan-jing¹, ZHANG Huan¹, MA Hui-hai², FU Xiang², WANG Xiao-qin³

(1. College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Weihui Power Supply Company, State Grid, Weihui 453100, China; 3. College of Arts and Sciences, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This article through AC-DC-AC converter circuit, using the principle of constant voltage frequency ratio to start three-phase asynchronous motor. The concrete implementation scheme: After rectification, using the bus voltage with six wave head as the carrier. At first with constant voltage frequency ratio principle to calculate the arbitrary integer frequency three-phase sine wave after contravariant as required, then using the corresponding equivalent area guide to calculate each bus wave head conduction angle, and then controlling the corresponding phase full controlled switch turn-on and turn off time in the inverter circuit, to output three-phase sinusoidal voltage corresponding to arbitrary integer frequency, thus implementation asynchronous motor starting from low speed to high speed, and finally through the matlab simulation experiment verifies it. The computer simulation proves the feasibility and effectiveness of the method.

Key words: constant voltage frequency ratio; AC-DC-AC transform; stepless frequency conversion

* 收稿日期:2016-12-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51577)

作者简介:孟彦京(1956—),男,陕西咸阳市人,教授,博士生导师,研究方向:电力电子与电力传动

0 引言

由于交流/直流/交流(AC/DC/AC)电压源变换器可以将固定的交流电源变换为频率、幅值、相位都可以任意调整的交流输出^[1-3],作为最大的用电设备之一,电动机广泛应用于社会生活的各行各业:工业、农业、国防和科学技术^[3],可将固定的交流电压变换为电机所需的变压变频的交流电压,从而控制电动机的旋转速度来满足实际生产的需要^[4-6].开环恒压频比控制是目前比较流行的一种调速方式,其控制算法简单并且不依赖于电机参数,从而在交流调试领域得到广泛的应用^[7-9].

本设计整体方案采用交直交电压变换电路,经过整流后的六脉波线电压作为载波,以恒压频比对应频率下的正弦电压为调制波,采用脉宽调制中面积等效原理计算出母线每个脉波下导通的角度,进而控制逆变电路中全控开关的通断,产生实际所需的正弦调制波。

1 系统整体设计方案

由异步电机的电磁转矩公式可知,异步电机稳定运行后,电机的电磁转矩与电压平方成正比,与电压频率成反比.为了实现异步电机的快速启动,需要保证异步电机电磁转矩恒定,因此必须使电机电压与频率的比值一定^[10,11],根据恒压频比的关系式,可以得出转矩恒定情况下所需任意整数频率下的正弦电压,从而达到无级变频启动的目的.具体实现过程通过交直交变频电路完成,交直交变换电路如图 1 所示.整流电路采用二极管或者半控器件皆可,逆变电路采用全控开关器件。

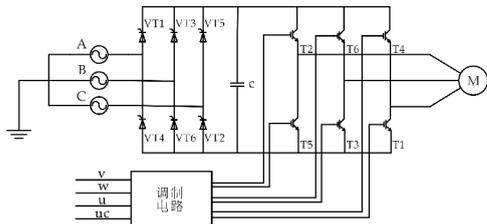


图 1 逻辑功能图

电网上的三相电压经过全桥整流电路会产生带有脉波的直流电压,此电压作为载波.通过恒压频比的关系式得出所需频率下的每相正弦电压,此电压作为调制波,根据面积等效原理,计算出载波中每个脉波对应下的该段调制波面积并计算与该面积相等的脉波导通面积即为导通角,调制波的正半周对应载波的导通面积为该相逆变器上桥臂全控开关导通角;对于调制波的下半周,取其绝对

值对应的脉波导通面积即为该相的下桥臂全控开关导通角,以此控制逆变器中 IGBT 的通断来输出所需的三相启动电压.由于三相异步电机是感性负载,所以在三相交流电供电情况下,会出现电能回馈的情况,因此图 1 中小电容用来吸收电机释放的能量,并在电机吸收电能时回馈给电机。

2 整流波的输出

2.1 恒压频比关系式

异步电机的转矩表达式:

$$T = \frac{1}{\Omega_1} \frac{3U_1^2 \frac{R_2'}{s}}{\left(R_1 + \frac{R_2'}{s}\right)^2 + (X_{1\sigma} + X_{2\sigma}')^2} \quad (1)$$

式(1)中: U_1, Ω_1 表示定子电压和转子角速度; $R_1, X_{1\sigma}$ 表示定子电阻和漏抗; $R_2', X_{2\sigma}'$ 表示转子折算后的电阻和漏抗; s 表示转差率; $\Omega_1 = 2\pi \cdot f, f$ 是工频 50 Hz.

由三相电机的感应电动势和转矩公式可知,为了保证在启动过程中保持转矩恒定,需要保证定子电压和频率之比恒定.工频下的压频比为:

$$\frac{U_0}{f_0} = 4.4 \text{ V/Hz}, U_0 = 220 \text{ V}, f_0 = 50 \text{ Hz}$$

因此,从理论上讲可以得出任意整数频率下的正弦线电压: $U_n = n \cdot \frac{U_0}{f_0}$,那么对应的三相瞬时电压为:

$$\begin{aligned} u_{nu} &= \frac{U_n}{\sqrt{3}} \sin(\omega_n t) \text{ (A 相)}, \\ u_{nv} &= \frac{U_n}{\sqrt{3}} \sin(\omega_n t - \frac{2\pi}{3}) \text{ (B 相)}, \\ u_{nw} &= \frac{U_n}{\sqrt{3}} \sin(\omega_n t + \frac{2\pi}{3}) \text{ (C 相)} \end{aligned} \quad (2)$$

2.2 整流后的六脉波

三相电源在经过全桥整流电路时,晶闸管做相应导通,可以得到具有波动的直流电压.在图 2 中,虚线是线电压,黑实线是整流后的电压。

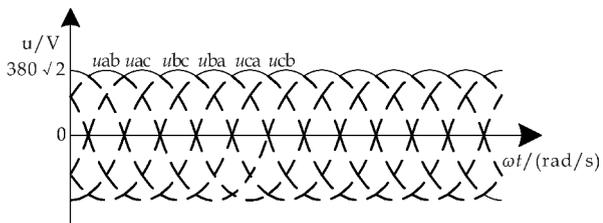


图 2 三相电整流图

假设整流后的六脉波依次从 0 到 $k(k$ 为无穷

正整数),除第一个是半波之外,之后的每个脉波间隔 $\pi/3$ 可以得到如图 3 所示的整流波形。

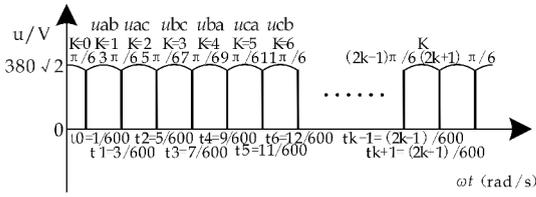


图 3 整流后载波母线电压

由整流后的线电压波形可以得出它的线电压公式:

$$U_0 \cdot \sqrt{3} \cdot \sqrt{2} \cos(100\pi t - \frac{k\pi}{3}) \frac{2k-1}{600} \leqq t < \frac{2k+1}{600} \quad (3)$$

式(3)中: $U_0 = 220 \text{ V}$, $k = 0, 1, 2, 3, \dots$, 表示脉波序列。

3 调制波导通角计算

3.1 逆变后 A 相调制波导通角的计算

由恒压频比可知,对于频率为 n 的 A 相电压有效值满足关系式:

$$\frac{U_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3}}{f_0} = \frac{U_m \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3}}{f_n} \quad (4)$$

式(4)中: $n = 1, 2, 3, \dots, 50$ 是调制波的频率数, $f_0 = 50 \text{ Hz}$, U_m 是逆变器输出 A 相电压有效值, $f_n = n$ 表示输出电压的频率为 $n \text{ Hz}$, 由公式(4)可得 A 相电压的有效值为:

$$U_m = \frac{f_n \cdot U_0}{f_0} = 4.4n(n = 1, 2, 3, \dots, 50) \quad (5)$$

则 A 相电压的瞬时值为:

$$u_m = U_m \cdot \sqrt{2} \sin(2\pi n t) = 4.4n\sqrt{2} \sin(2\pi n t) \quad (6)$$

载波与调制波的工作角速度虽然不同,但是它们的工作时间是一致的,因此根据脉宽调制中的面积等效原理可得载波中各个线电压的导通角如图 4 虚线部分所示。

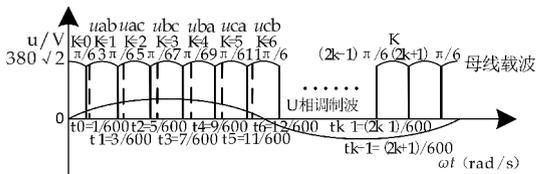


图 4 调制波与母线载波

第一个母线半脉波对应的导通时间为:

$$\int_0^{t_{k0}^n} U_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3} \cos(100\pi t) d(100\pi t) = \int_0^{\frac{1}{600}} U_m \cdot \sqrt{2} \sin(2n\pi t) d(2n\pi t) \quad (7)$$

之后的每个母线载波对应的导通时间为:

$$\int_{\frac{2k-1}{600}}^{\frac{2k+1}{600}} U_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3} \cos(100\pi t - \frac{k\pi}{3}) d(100\pi t) = \left| \int_{\frac{2k-1}{600}}^{\frac{2k+1}{600}} U_m \cdot \sqrt{2} \sin(2n\pi t) d(2n\pi t) \right| \quad (8)$$

为了方便计算把对时间的积分转换成对角度的积分,又由于除了第一个脉波之外其余所有脉波均相同,可以等效至第二个脉波下积分,由公式(7)可得:

$$\int_0^{\frac{\pi}{6} + \alpha_{n0}^n} U_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3} \cos(\theta_0) d(\theta_0) = \int_0^{\frac{\pi}{300}} U_m \cdot \sqrt{2} \cdot \sin(\theta_n^0) d(\theta_n^0) \quad (9)$$

式(9)中: $n = 1, 2, 3, \dots, 50$, 表示 u 相波的频率数. 由式(8)可得:

$$\int_{\frac{\pi}{6}}^{\frac{\pi}{6} + \alpha_{n0}^k} U_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3} \cos(\theta_0 - \frac{\pi}{3}) d(\theta_0) = \left| \int_{\frac{(2k-1)\pi}{300}}^{\frac{(2k+1)\pi}{300}} U_m \cdot \sqrt{2} \cdot \sin(\theta_n^k) d(\theta_n^k) \right| \quad (10)$$

式(10)中: $k = 1, 2, 3, \dots$ 为脉波序列. 把 U_0 、 U_m 的值带入公式(9)、(10)后得:

$$\alpha_{n0}^n = a \sin\left(\frac{n\left(1 - \cos \frac{n\pi}{600}\right)}{50 \cdot \sqrt{3}}\right) \quad (11)$$

$$\alpha_{n0}^k = \frac{\pi}{6} + a \sin\left(\left|\frac{2n \sin \frac{2kn\pi}{300} \sin \frac{n\pi}{300}}{50 \cdot \sqrt{3}}\right| - \sin \frac{\pi}{6}\right) \quad (12)$$

调制波正半周对应的脉波导通角为该相逆变器上桥臂 IGBT 导通角,调制波负半周对应的脉波导通角为该相逆变器下桥臂 IGBT 的导通角。

3.2 B、C 两相调制波对应母线脉波导通角

逆变后 B、C 两相调制波对应的母线脉波导通角与 A 相的计算方法类似, B 相调制波滞后 A 相 120 度, C 相滞后 A 相 240 度. 所以母线脉波开始对应 B 相调制波的负半周, 它第一个母线半脉波的导通角为:

$$\int_0^{\alpha_{n0}^n} U_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3} \cos(\theta_0) d(\theta_0) = \left| \int_0^{\frac{\pi}{300}} U_m \cdot \sin(\theta_n^0 - \frac{2\pi}{3}) d(\theta_n^0) \right| \quad (13)$$

式(13)中: $U_m = U_m = 4.4nV$, 其余母线脉波对应的导通角公式为:

$$\int_{\frac{\pi}{6}}^{\frac{\pi}{6} + \alpha_{n0}^k} U_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3} \cos(\theta_0 - \frac{\pi}{3}) d(\theta_0) = \left| \int_{\frac{(2k-1)\pi}{300}}^{\frac{(2k+1)\pi}{300}} U_m \cdot \sqrt{2} \cdot \sin(\theta_n^k - \frac{2\pi}{3}) d(\theta_n^k) \right| \quad (14)$$

$$\alpha_{\omega n}^k = a \sin \left[\frac{n}{25\sqrt{3}} \cdot \left| \sin \frac{n\pi}{300} \sin \left(\frac{2kn\pi}{300} + \frac{\pi}{3} \right) \right| - \frac{1}{2} \right] + \frac{\pi}{6} \quad (15)$$

同理 B 相逆变后调制波正半周对应的母线脉波导通角为 B 相逆变器上桥臂 IGBT 的导通角, 调制波负半周对应的母线脉波导通角为 B 相逆变器下桥臂 IGBT 的导通角。

C 相逆变后的调制波第一个母线半波对应的导通角计算公式为:

$$\int_0^{\alpha_{\omega 0}^0} U_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3} \cos(\theta_0) d(\theta_0) = \int_0^{\frac{n\pi}{300}} U_{\omega n} \cdot \sqrt{2} \sin(\theta_n^0 - \frac{2\pi}{3}) d(\theta_n^0) \quad (16)$$

式(16)中: $U_{\omega n} = U_{\omega} = 4.4nV$, C 相逆变后其余母线脉波对应的导通角, 计算公式为:

$$\int_{\frac{\pi}{6} + \alpha_{\omega n}^0}^{\frac{\pi}{6} + \alpha_{\omega n}^k} U_0 \cdot \sqrt{2} \cdot \sqrt{3} \cos(\theta_0 - \frac{\pi}{3}) d(\theta_0) = \left| \int_{\frac{(2k-1)n\pi}{300}}^{\frac{(2k+1)n\pi}{300}} U_{\omega n} \cdot \sqrt{2} \cdot \sin(\theta_n^k + \frac{2\pi}{3}) d(\theta_n^k) \right| \quad (17)$$

求解公式(16)、(17)得:

$$\alpha_{\omega 0}^0 = a \sin \left(-\frac{1}{2} + \cos \left(\frac{n\pi}{300} + \frac{2\pi}{300} \right) \right) \quad (18)$$

$$\alpha_{\omega n}^k = a \sin \left[\frac{n}{25\sqrt{3}} \cdot \left| \sin \frac{n\pi}{300} \cos \left(\frac{n\pi}{300} + \frac{\pi}{6} \right) \right| - \frac{1}{2} \right] + \frac{\pi}{6} \quad (19)$$

同理 C 相调制波正半周期对应的母线脉波导通角为 C 相逆变器上桥臂 IGBT 的导通角, 调制波负半周期对应的母线脉波导通角为其下桥臂 IGBT 的导通角。

3.3 调制波频率切换

异步电动机的起动过程是从低频到高频变化的过程, 这样才能逐步提高输入电压, 提升转矩, 所以三相调制波的频率也是从低频到高频变化. 异步电机的频率切换如图 5 所示。

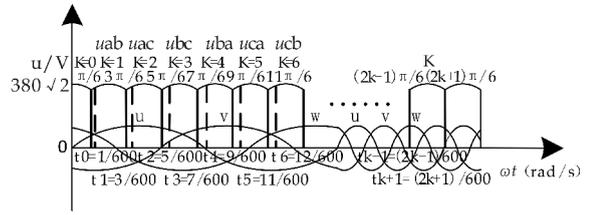


图 5 调制波频率变换

4 仿真实验结果分析

利用 matlab/simulink 仿真软件搭建的仿真电路^[12,13]如图 6 所示. 电源参数设置采用三相电源, 幅值为 311 V, 相位相差 120°, 频率为 50 Hz. 异步电机参数的设置额定功率是 2.2 KW, 线电压是 380 V, 频率是 50 Hz, 定子阻抗是 2.3 Ω, 漏感是 0.014 16 H, 转子阻抗是 2.33 Ω, 漏感是 0.014 16 H, 互感是 0.248 7 H, 转动惯量是 0.068 1 J(kg · m²), 极对数是 2.

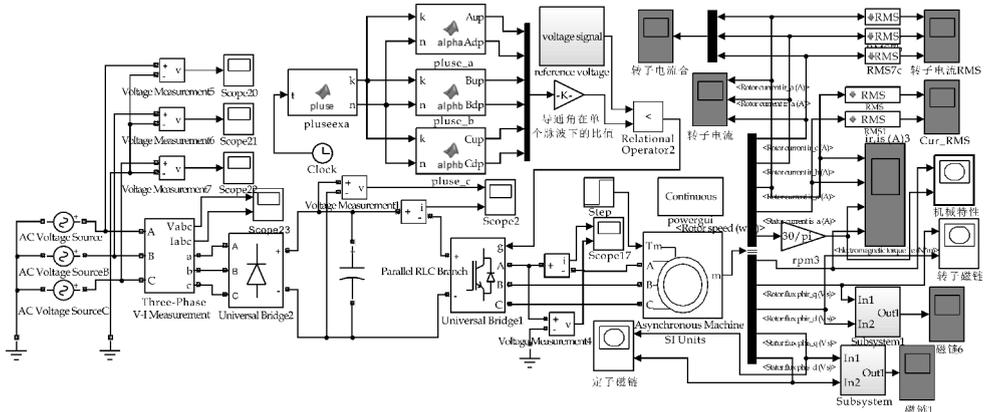


图 6 恒压频比无级变频仿真电路

通过理论计算发现, 在逆变输出电压频率低于 5 Hz 时, 母线脉波的最大导通角低于 1 度, 并且 1 Hz 逆变波所需时间较长至少为 1 s; 同时在低频段, 正弦波对应的直流脉波数多, 因此逆变电路开通关断频率较高, 损耗增大; 再者频率太低会影响恒压频比的调速性能^[14-16], 所以从 10 Hz 的三相逆变波开始起动, 每次频率增加 1 Hz.

比较图 7 和图 10、图 8 和图 11 可以看出, 采用 pwm 逆变原理的恒压频比与采用直流母线载波面积等效原理的恒压频比形成的定转子磁链差别不大; 比较图 9 和图 12 可以看出, 采用 pwm 逆变恒压频比电路的定转子电流峰值超过了 500 A, 起动转矩有负转矩的出现, 而采用母线载波面积等效原理的恒压频比电路的定转子电流的峰值均在

500 A 以内, 起动转矩均为正值. 起动时间上采用母线载波面积等效原理的恒压频比略长于采用 PWM 逆变的恒压频比. 综合分析得出采用母线载波面积等效原理形成的逆变电路触发脉宽更精确, 因此起动效果略优于单纯的 PWM 逆变电路构成的恒压频比起动方案.

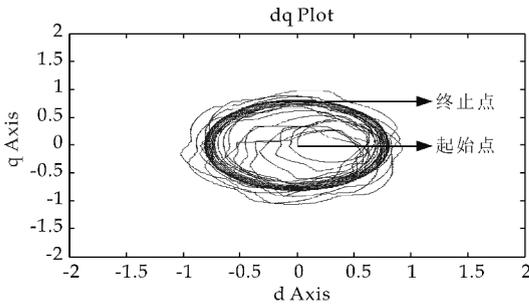


图 7 恒压频比 PWM 逆变仿真得到的定子磁链

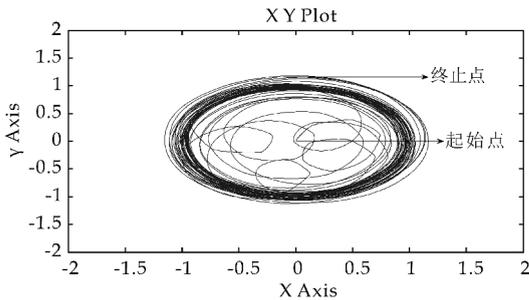


图 8 恒压频比 PWM 逆变仿真得到的转子磁链

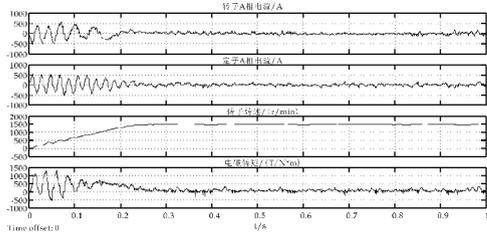


图 9 恒压频比 PWM 逆变得到的定转子 A 相电流、转子转速和电磁转矩

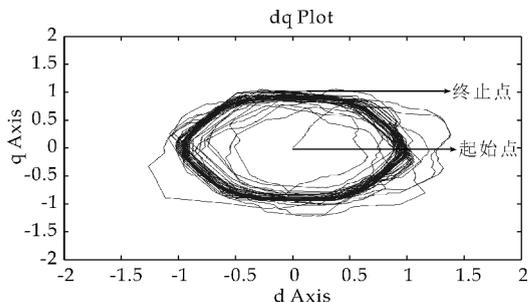


图 10 恒压频比面积等效原理仿真得到的定子磁链

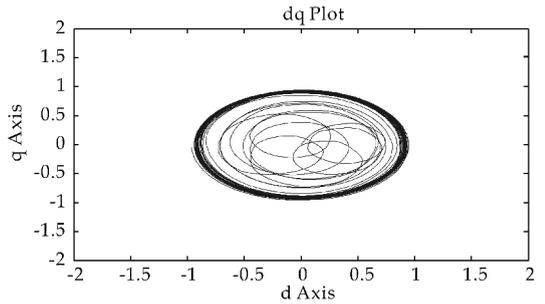


图 11 恒压频比面积等效原理仿真得到的定子磁链

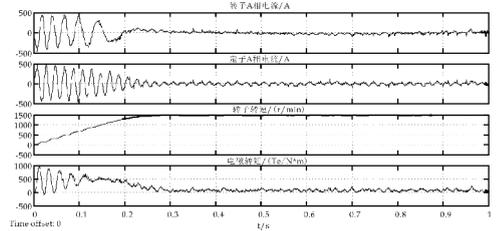


图 12 恒压频比面积等效原理仿真得到的定转子电流, 转子转速和转矩图

5 结论

本文讨论一种新的实现异步电机软起动的恒压频比无级变频方案, 并通过仿真实验验证了该方案的可行性, 可以实现异步电机的快速起动, 并且如果缩减变频次数, 起动时间还可以进一步的缩减. 同时, 由于采用得是恒压频比, 起动电流不算太大, 对电机的冲击较小. 该方案既有方波逆变的优点, 又有脉宽调制的优点, 起动频率可以根据负载大小进行调节.

参考文献

[1] S Bertini, T Ghiara, M Marchesoni. AC/DC/AC high voltage traction drives with quasi-zero reactive power demand [J]. IEEE Trans on Power Electronics, 1993, 8(4): 632-639.

[2] B R Lin, H H Lu. Multilevel AC/DC/AC converter for AC drivers proc [J]. IEEE Lectric Power Applications, 1999, 146(4): 397-406.

[3] 戴朝波, 林海雪. 电压源型逆变器三角波载波电流控制新方法 [J]. 中国电机工程学报, 2002, 22(2): 99-102.

[4] 洪乃刚. 电力电子技术基础 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.

[5] 王江, 付文利. 基于 MATLAB/Simulink 系统仿真权威指南 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2013.

[6] 叶成平, 张兴华. 基于 DSP 的异步电动机的恒压频比控制 [J]. 中小型电机, 2004, 31(1): 28-32.



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0171-05

基于距离虚拟补偿的 DV-Hop 定位算法

党宏社, 刘 勇, 苕 瑶, 黄梓岳

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对 DV-Hop(Distance Vector-Hop)定位算法中的未知节点到信标节点的距离计算存在较大的误差,从而降低了未知节点的定位精度这一问题,提出了基于距离虚拟补偿的 DV-Hop 定位算法.该算法从两个方面进行改进,首先根据跳数对信标节点之间的距离进行虚拟补偿;然后对与未知节点距离相等的多个信标节点求平均距离,从而使得未知节点到信标节点的距离更加接近实际距离.通过与传统算法和改进算法的性能进行仿真对比,结果表明改进的算法有效的提高了未知节点的定位精度.

关键词:无线传感器网络; DV-Hop 定位算法; 距离虚拟补偿; 均值处理,定位精度

中图分类号:TP393

文献标志码:A

DV-Hop localization algorithm based on distance virtual compensation

DANG Hong-she, LIU Yong, CHANG Yao, HUANG Zi-yue

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

Abstract: The distance calculation between the unknown node and the beacon node has a large error, which reduces the positioning accuracy of the unknown nodes in the DV-Hop (Vector-Hop Distance) localization algorithm. Hence, DV-Hop localization algorithm based on the Distance virtual compensation is proposed. The improved algorithm from two aspects, Firstly, the distance between the beacon nodes is compensated according to the number of hops; Secondly, the average distance of multiple beacon nodes which are equal to the unknown nodes is obtained, So that the distance from the unknown node to the beacon node is more close to the actual value. The simulation results show that the improved algorithm performs better in positioning accuracy than that of the additional localization algorithm.

Key words: wireless sensor networks; DV-Hop localization algorithm; distance virtual compensation; mean processing; positioning accuracy

* 收稿日期:2017-01-08

基金项目:陕西省科技厅社会发展科技攻关计划项目(2015SF275)

作者简介:党宏社(1962—),男,陕西武功人,教授,博士,研究方向:工业过程智能控制、数字图像处理

0 引言

无线传感器网络定位是无线传感器网络应用的一个重要前提条件,只有知道数据采集节点采集到的数据的具体位置,采集到的数据才有意义^[1].所以如何准确获得每一个数据采集节点所在区域的具体位置,成为了国内外研究人员关注的重点^[2,3].现今的定位算法按定位机制来分可以将定位算法分为基于测距的定位算法和无需测距的定位算法.基于测距的定位算法的定位精度比基于非测距的定位算法的定位精度高,但是前者对网络的硬件设施要求较高,而后者只需知道网络的连通性等信息就可以实现对未知节点的定位.这种优势使得无需测距定位算法受到了国内外研究人员的广泛关注.

无需测距的定位算法包括质心算法^[4,5],DV-Hop 算法^[6],APIT 算法^[7]等.其中 DV-Hop 算法简单、容易实现并且具有较好的扩展性等优势,使其成为当今使用最广的一种非测距定位算法.文献^[8-12]分别对 DV-Hop 算法进行了不同程度的改进,但是定位效果仍然不是很理想,因此本文提出了距离虚拟补偿的定位算法.

1 DV-Hop 定位算法

1.1 DV-Hop 算法的描述

DV-Hop 定位算法首先是由美国路特格斯大学的 Niculescu D. 等^[8]提出.该算法主要分为三个阶段.

(1)第 1 阶段

信标节点利用泛洪的方式向整个网络发送一个包含自身 ID、坐标和跳数信息的一个数据包.当未知节点是第一次接收到该数据包时,它将会保存该数据包并将该数据包的跳数值加 1 广播到邻居节点;如果不是第一接收该类型的数据包时,那么它会将新收到的数据包的跳数值与先前接收的数据包的跳数值进行比较,如果新接收到数据包的跳数值小于原先保存的数据包中的跳数值,那么它会保存新接收到的数据包并将该数据包的跳数值加 1 广播到邻居节点,否则丢弃新接收到的数据包.通过这一机制所有的未知节点获得距离信标节点最小跳数信息.

(2)第 2 阶段

每个信标节点在获得其它信标节点的位置以及之间的最小跳数信息后,根据式(1)计算出信标节点 i 的平均跳距 $HopSize_i$:

$$HopSize_i = \frac{\sum_{i \neq j} \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}}{\sum_{i \neq j} hop_{ij}} \quad (1)$$

式(1)中: (x_i, y_i) 与 (x_j, y_j) 分别表示的是信标节点 i 与 j 的坐标; Hop_{ij} 是信标节点 i 与 j 之间的最小跳数.

在计算出跳距后,每个信标节点通过泛洪的方式向网络广播平均跳距,当未知节点接收到平均跳距信息时,其只保存第一次接收到的平均跳距,并将其广播到邻居节点.通过这种方法,大部分的未知节点收到来自信标节点的平均跳距.当未知节点收到了信标节点的平均跳距,就可以通过式(2)计算出该未知节点 u 与信标节点 i 之间的距离:

$$d_{ui} = HopSize_i \times hop_{ui} \quad (2)$$

(3)第 3 阶段

利用最小二乘法对未知节点的坐标进行估算.假设 (x, y) 为未知节点 u 的坐标, (x_i, y_i) 为第 i 个信标节点的坐标,未知节点与信标节点的距离分别为 d_1, d_2, \dots, d_n , 则有:

$$\begin{cases} (x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 = d_1^2 \\ (x_2 - x)^2 + (y_2 - y)^2 = d_2^2 \\ \vdots \\ (x_n - x)^2 + (y_n - y)^2 = d_n^2 \end{cases} \quad (3)$$

通过下面的公式即可计算出未知节点 u 的坐标:

$$A = \begin{bmatrix} 2(x_1 - x_n) & 2(y_1 - y_n) \\ 2(x_2 - x_n) & 2(y_2 - y_n) \\ \vdots & \vdots \\ 2(x_{n-1} - x_n) & 2(y_{n-1} - y_n) \end{bmatrix} \quad (4)$$

$$B = \begin{bmatrix} x_1^2 - x_n^2 + y_1^2 - y_n^2 + d_n^2 - d_1^2 \\ x_2^2 - x_n^2 + y_2^2 - y_n^2 + d_n^2 - d_2^2 \\ \vdots \\ x_{n-1}^2 - x_n^2 + y_{n-1}^2 - y_n^2 + d_n^2 - d_{n-1}^2 \end{bmatrix} \quad (5)$$

$$P = \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \quad (6)$$

则有 $P = (A^T A)^{-1} A^T B$.

1.2 DV-Hop 误差分析

在实际应用中,考虑到成本和能耗的问题,不可能在某一监测区域部署大量的信标节点.另外,节点通常是以飞机投放的方式将节点撒在监控区域内,所以节点的位置分布并不均匀.在这种情况下,利用少数的信标节点来估算大量未知节点的位置,势必会产生较大的误差.图 1 为传感器网络的拓扑结构图.下面对 DV-Hop 算法在计算平均跳距时所产生的误差进行具体分析.

在图 1 中, A, B, C 为信标节点, u_0, u_1, \dots, u_5 为未知节点.①对于信标节点 A 与 B 而言,由于它们之间的跳数较多,使得计算出来的平均跳距小于未知节点到信标节点每跳的距离,因此计算出来的估计距离小于未知节点到信标节点的欧式距离;②对于未知节点 u_4 而言,其与信标节点 B 和 C 的跳

数一样,如果只选择其中的一个信标节点的平均跳距来计算,那将无法反映实际情况,所以也会产生误差。

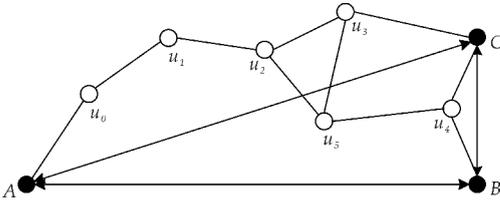


图 1 传感器网络拓扑结构图

2 改进的 DV-Hop 算法

2.1 已有的改进算法

针对传统的 DV-Hop 定位算法在随机分布的网络环境下定位误差较大这一问题,国内外一些专家和学者对此进行了大量的改进研究.文献[9]通过最小均方差获得平均每跳距离,然后利用未知节点到信标节点的最小跳数与该未知节点到所有的信标节点跳数之和的比值作为加权,最后使用粒子群优化算法来纠正双曲线定位算法来计算未知节点的位置.文献[10]采用曲线拟合的最小二乘法求解未知节点的坐标,并对未知节点的坐标进行优化处理.文献[11]首先借助信标节点之间的估计距离与实际距离的偏差来修正平均每跳距离,然后利用二维双曲线定位算法代替三边测量定位算法来估计未知节点的位置.文献[12]通过引入信号强度对每跳进行分级来修正节点间的跳数,接着利用最小均方差准则来获得信标节点距离估计误差最小的平均跳距.文献[13]首先对信标节点的跳数进行修正,其次对未知节点到信标节点间的跳数进行修正,修正后的跳数都不再是整数.上述的几种改进算法虽然在不同程度上都提高了对未知节点的定位精度,但也有考虑不周全、定位精度的提高不明显、可操作性不强等一系列问题。

2.2 本文改进的 DV-Hop 算法

传统的 DV-Hop 定位算法在统计两信标节点间的跳数时,当信标节点之间的距离在通信半径范围内,信标节点之间跳数为 1,然而当信标节点之间的距离大于通信半径时,这时借助未知节点来获得信标节点之间的最小跳数,就会出现图 2 信标节点 A 和 B 的情况:信标节点之间的距离不是很长,但跳数较多,使得信标节点计算出来的平均跳距小于未知节点与信标节点实际每跳的距离.针对这一问题,很多改进的 DV-Hop 算法都是通过减少跳数来增加平均每跳跳距,那么也可从另外一个角度来解决这个问题,即通过虚拟补偿信标节点间的距离.因为节点部署完成后,任意两信标节点之间的距离也就确定了,本文只是在计算的时候对其

进行补偿,所以称之为距离虚拟补偿。

2.2.1 信标节点间的距离补偿

针对误差分析中的情况①,根据信标节点之间的跳数,提出了式(7)的距离补偿公式:

$$dc_{ij} = \begin{cases} Hop_{ij} (R/d_{ij})^n d_{ij} & d_{ij} > R \\ 0 & d_{ij} \leq R \end{cases} \quad (7)$$

式(7)中: dc_{ij} 表示的信标节点 i 与 j 补偿距离; Hop_{ij} 表示的信标节点 i 与信标节点 j 之间的跳数; R 表示的是通信半径; d_{ij} 表示的是信标 i 与 j 之间实际距离; d_{ij}/R 表示两信标节点 i 与 j 之间理想跳数,那么 $(R/d_{ij})d_{ij}$ 表示的是理想状态下的每跳的实际距离; $(R/d_{ij})^n d_{ij}$ 中的 n 是用来寻找每跳补偿距离的最优值;将 $(R/d_{ij})^n d_{ij}$ 值乘以 Hop_{ij} 作为信标 i 与 j 节点之间的补偿距离。

2.2.2 调整未知节点到信标之间的距离

针对误差分析中的情况②,假设未知节点 u 到信标节点 i_1, i_2, \dots, i_k 之间平均跳距分别为 $dui_1, dui_2, \dots, dui_k$ 且跳数分别为 $Hop_{ui_1}, Hop_{ui_2}, \dots, Hop_{ui_k}$,则未知节点到信标节点的距离为:

$$\frac{\sum_{m=1}^k Hop_{ui_m} \times dui_m}{k} \quad (8)$$

3 实验仿真和结果分析

为了验证改进算法,本文首先对 n 和 R 取不同值时的性能进行了仿真,并对传统的 DV-Hop 算法、文献[13]和本文改进的算法进行了仿真对比.仿真环境设置:选用的是 MATLAB7.12 作为仿真测试平台.测试区域为 $100 \text{ m} \times 100 \text{ m}$,为了获得更加客观准确的测试数据,对所有的数据都采集 100 次求平均值,假设所有节点的通信半径都相同.主要测试的是信标节点比例、节点个数等参数对定位误差的影响。

在无线传感器网络中,平均定位误差 er 为网络中所有未知节点的估计值和实际值的差值的平均值^[14]:

$$er = \sum_k \sum_i \sqrt{(x-x_i)^2 + (y-y_i)^2} / (ku_n) \quad (9)$$

式(9)中: (x, y) 和 (x_i, y_i) 分别为未知节点的估计位置和实际位置; k 表示仿真次数; u_n 表示未知节点的个数。

归一化定位误差为平均定位误差 er 与通信半径 R 的比值^[15]:

$$\bar{er} = er/R \quad (10)$$

图 2 给出的是信标节点比例为 10%,不同通信半径下, n 取值从 1~5 的仿真图.从图 2 可以看出,当 n 的取值在 1 到 3 这个区间段时,未知节点的平均定位误差降低的幅度最大,随着 n 的逐渐增

大平均定位误差变得越来越平稳,尤其当 n 的取值为 4 到 5 这一区段时,平均定位误差基本上没有变化,这说明当 n 取值达到某一值时定位误差基本上就处于一个稳定阶段.对于 n 取值在 3 到 5 这一区段,半径大的平均定位误差要比半径小的平均定位误差大.这是因为 R 值增大使得 d_{ij}/R 值变小,进而使得 $(d_{ij}/R)^n$ 值更小,这就使得距离补偿小于其实际需要的补偿距离,从而使得平均定位误差增大.为了在获得较好的定位精度的同时不让运算开销增加的特别大,将 n 取值为 4.

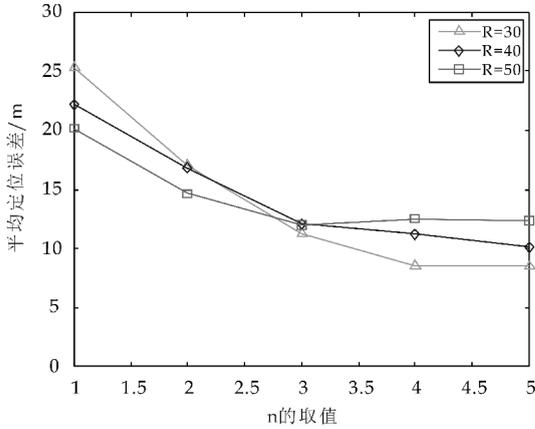


图 2 n 和 R 取不同值的平均定位误差关系图

图 3 给出的是节点总数为 100,通信半径为 50 m, n 取值为 4 的情况下节点归一化平均定位误差与信标节点比例仿真图.从图 3 可以看出,3 种定位算法的归一化平均定位误差随着信标节点比例的增加而逐渐减小,当信标节点的比例增加到一定的程度,归一化定位误差逐渐趋于稳定.本文改进算法的归一化定位误差比传统的 DV-Hop 算法降低了约 18%~25%,较文献[13]降低了 7%~10%.

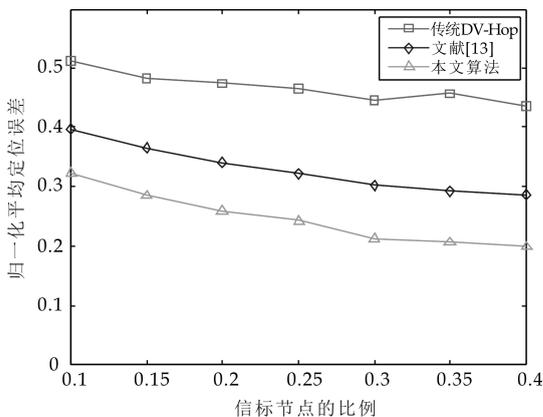


图 3 信标节点比例与归一化定位误差关系图

图 4 给出了信标节点比例为 10%,通信半径为 50 m, n 取值为 4 的情况下节点归一化平均定

点定位误差与节点总数的仿真图.从图 4 可以看出,随着总节点数目增加,3 条曲线都逐渐下降,并趋向稳定.这是因为在区域环境一定的情况下随着节点数据增加相当于网络中的节点密度增加,从而使得定位误差减小.本文改进算法的归一定位误差比传统的 DV-Hop 算法降低了约 25%~35%,较文献[13]降低了约 8%~12%.

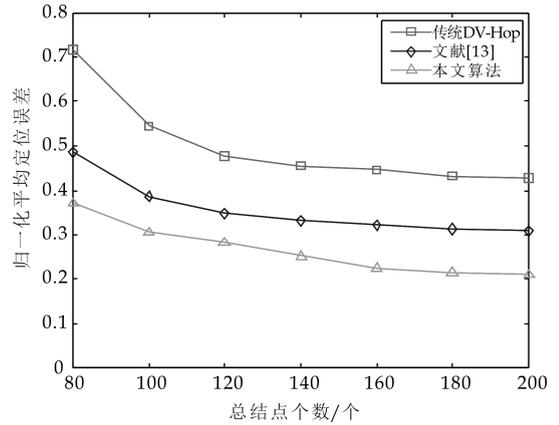


图 4 总节点个数与归一化平均定位误差关系图

图 5 给出的是信标节点的比例为 10%, n 的取值为 4 时平均定位误差与节点之间的通信半径仿真图.从图 5 可以看出,随着通信半径的增大,平均定位误差也增大,这是因为随着通信半径的增大使得节点之间的跳数误差也随之增大,从而造成了平均跳距误差的增大,这就使得通过跳数和平均跳距的乘积来估算未知节点的位置比实际的位置相差较大,在相同的条件下,本文的算法比文献[13]中的平均定位误差都要小.

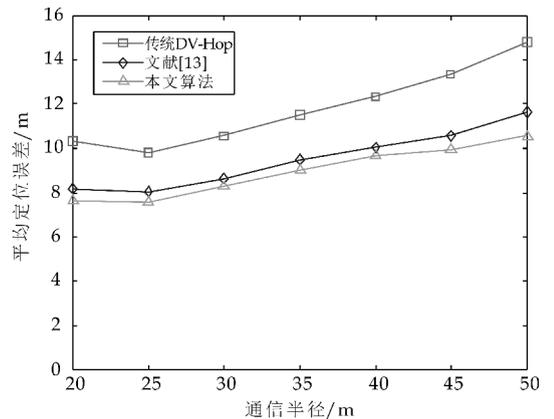


图 5 通信半径与平均定位误差关系图

4 结论

针对传统的平均跳距计算出未知节点到信标节点距离存在较大的误差,提出了一种改进的 DV-Hop 算法,通过对信标节点间的距离进行虚拟补偿,并且对未知节点到多个信标节点之间的距离相

等进行均值化处理,从而修正了累计跳段距离。经仿真对比,本文改进算法较传统的 DV-Hop 算法在性能指标上有较大提升。

参考文献

- [1] 达尔吉(德),玻拉伯尔(美). 无线传感器网络基础理论与实践[M]. 孙利民. 北京:清华大学出版社,2014.
- [2] 夏少波,邹建梅,朱晓丽,等. 无线传感器网络 DV-Hop 定位算法的改进[J]. 计算机应用,2015,35(2):340-344.
- [3] Maung N A M, Kawai M. Experimental evaluations of RSS threshold-based optimised DV-HOP localisation for wireless ad-hoc networks[J]. Electronics Letters, 2014, 50(17):1 246-1 248.
- [4] Xing T, Zhang S, Zhang F. RSSI enhanced microkernel-based LBS design[J]. Journal of Geographic Information System, 2013, 6(2):109-114.
- [5] 李文辰,张雷, Li Wen-chen, 等. 无线传感器网络加权质心定位算法研究[J]. 计算机仿真, 2013, 30(2):191-194.
- [6] 曹广华,张红杰. 一种改进的无线传感器网络 DV-Hop 定位算法[J]. 化工自动化及仪表, 2015, 42(6):641-644, 718.
- [7] 冀常鹏,陈美玲,刘巧. 无线传感网络 APIT 定位算法的改进[J]. 仪表技术与传感器, 2012(8):84-86.
- [8] Niculescu D, Nath B. DV based positioning in ad hoc net-

works[J]. Telecommunication Systems, 2003, 22(1):267-280.

- [9] Shrawan Kumar, D K Lobiyal. An advanced DV-Hop localization algorithm for wireless sensor networks [J]. Wireless Personal Communications, 2013, 71(2):1 365-1 368.
- [10] Shrawan Kumar, D K Lobiyal. Power efficient range-free localization algorithm for wireless sensor networks[J]. Wireless Networks, 2014, 20(4):681-694.
- [11] Chen X, Zhang B. Improved DV-Hop node localization algorithm in wireless sensor networks [J]. International Journal of Distributed Sensor Networks, 2012(6):1 018-1 020.
- [12] 张爱清,叶新荣,胡海峰,等. 基于 RSSI 每跳分级和跳距修正的 DV-HOP 改进算法[J]. 仪器仪表学报, 2012, 33(11):2 552-2 559.
- [13] 肖丽萍,刘晓红. 一种基于跳数修正的 DV-Hop 定位算法[J]. 传感技术学报, 2012, 25(12):1 726-1 730.
- [14] 潘琢金,刘文春,罗振,等. 无线传感器网络 DV-Hop 定位算法的改进[J]. 计算机工程与设计, 2016, 37(7):1 701-1 704, 1 740.
- [15] 邬春明,杨涛,马冬梅,等. 一种改进 DV-Hop 无线传感器网络定位算法[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2016, 37(6):55-60.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 170 页)

- [7] Hamilton R A, Lezan G R. Thyristor adjustable frequency power supplies for hot strip mill run-out table[J]. IEEE Transactions on Industry and General Application, 2008, 3(9):168-175.
- [8] Slablak W, Lawson L. Precise control of a three-phase squirrel-cage induction motor using a practical cycloconverter[J]. IEEE Transactions on Industry and General Application, 2008, 5(6):274-280.
- [9] Shepherd W, Stanway J. An experimental closed-loop variable speed drive incorporating a thyristor driven induction motor[J]. IEEE Transactions on Industry and General Application, 2011, 5(7):559-565.
- [10] 田力. 六脉波双变量交连续变频调速系统闭环控制策略研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.

- [11] 李崇坚. 大功率交流电机变频调速技术的研究[J]. 电力电子, 2010, 22(1):11-15.
- [12] 杨馥华,许伯强. 异步电机变频调速系统仿真平台研究[J]. 电力科学与工程, 2011, 27(8):10-14.
- [13] 任伟. 交直交变频调速系统仿真研究[D]. 郑州:郑州大学, 2010.
- [14] 赵晨. 变频调速电动机最佳起动频率选择[J]. 防爆电机, 2009, 44(3):23-25.
- [15] 陈伟,杨荣峰,于泳,等. 具有低速高性能的电压定向 V/F 控制方法[J]. 电机与控制学报, 2010, 14(1):8-14.
- [16] 任三民. 带转子时间常数在线辨识的矢量控制系统的研究[D]. 长沙:湖南大学, 2008.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0176-04

无线通信系统中无线携能通信技术的性能研究

郭 晶, 卢 锦

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:能量受限是无线传感器网络应用中存在的瓶颈问题之一,为了使无线传感器网络获得稳定持续的能量来源,无线携能通信技术(SWIPT)越来越受到人们的关注.在 SWIPT 系统中,信息结合能量的同步传输十分契合无线通信对于绿色节能的要求,极大地延长了能量受限网络(如无线传感器网络、军事战场通信等)的使用寿命.本文重点研究中继协作系统与携能技术相结合后,动态功率分配技术对原有系统的性能影响.给出系统中断概率以及信道容量的闭合表达式.通过 MATLAB 验证推导理论的正确性.

关键词:无线携能通信; 中继; 动态功率分配

中图分类号:TN925

文献标志码:A

Performance analysis of SWIPT technology in wireless communication system

GUO Jing, LU Jin

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

Abstract: Energy constraint is the bottleneck for the application of wireless sensor networks (WSNs). In order to provide the WSNs with stable and sustainable energy, simultaneous wireless information and energy transfer (SWIPT) attracted more and more attention. In SWIPT system, synchronous transmission of information and energy seriously fits the pursuit of green energy, which will significantly prolong the lifetime of the energy-constrained networks (such as the wireless sensor networks, military battlefield communications, and etc.). In this paper, we mainly derive the performance difference between cooperative relay system and SWIPT cooperative relay system, which use the dynamic power allocation method. We deduced the closed-form of outage probability expression and the channel capacity for SWIPT amplify and forward (AF) relay system. The correctness of our theoretical derivation has been verified by MATLAB simulation.

Key words: SWIPT; relay; dynamic power allocation

* 收稿日期:2017-01-10

基金项目:陕西省教育厅专项科研项目(16JK1094); 陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ16-13)

作者简介:郭 晶(1983—),女,陕西西安人,讲师,博士,研究方向:中继协作系统及无线通信

0 引言

近些年,人们对于环境保护的意识有了显著提高,并且随着全球物联网产业的发展和多媒体智能技术的迅速普及,能源需求在通信业务量的爆炸性增加的同时显著增加,建设高性能的绿色无线通信系统成为当前无线通信领域亟待研究解决的前沿课题,即信息与通信领域更“绿色环保化”的思想引起全世界通信研究领域的极高的重视.无线通信,本质上是在无需电缆等有线介质的情况下进行信息的高效便捷传递,突破了距离、环境等外部条件的限制,将信息发送到自由空间中,通过空间中的电磁场的无线传播得以实现.而无线通信系统的供能来源主要分为两种,一种是通过电网供电,另一种是蓄电池供电.电网供电包括变电、输电和配电,比较不方便在恶劣的信道环境中工作,而蓄电池供电方式较之于电网供电更加便捷,易于携带,但其本身的存储能力导致通信系统的能量和功率都具有很大的局限性,以至于系统的服务性能和待机时间受到制约.对此,考虑到无线能量传输和无线通信机制,学术界提出了一种新型的可以将信息和能量同步传输的思想,即无线携能通信技术.

1 无线携能通信技术

利用电磁波可在自由空间进行传播这一特性,人们通过无线的方式实现信息传输和功率传输.作为两条并行分支,无线信息传输技术和无线功率传输技术分别得到了广泛研究和应用.但随着无线传感器网络等应用场景的深入发掘,利用电磁波在无线系统中进行信息和功率联合传输的应用场景得到了诸多专家学者的关注和研究.2008年麻省理工大学 Varshney 教授在文献[1]中最早提出了无线信息与功率联合传输的思想,并对其可能应用的场景进行了分析和预言. Varshney 教授使用“容量-能量”(capacity-energy)函数推导了无线信息与功率联合传输的性能公式,并针对加性高斯白噪声(Additive White Gaussian Noise, AWGN)信道,提出了信息可达速率和能量传输效率之间的最佳权衡方案.随后,无线携能通信技术(SWIPT)的研究延伸到频率选择性衰落信道[2],作者提出用一种耦合电感电路来实现近距离的信息能量同时传输,并对频率选择性信道的可达速率和能量折中进行了研究.随后,文献[3]研究了存在共信道干扰情况下的 SWIPT 技术,作者并没有将共信道干扰视为降低信道容量的有害因素,而是提出从干扰信号中

收集能量,通过优化设计研究不同的速率-能量折中性能和中断-能量折中性能.上述研究假设接收信号可以同时用于信息解调和能量收获,但由于电路技术的限制,该假设很难实现.针对这一问题, Zhang Rui 等[4]根据实际情况首次提出时分转换(time-switching)接收机和能量分割(power-splitting)接收机,前者通过时隙轮换的方式分别对接收信号进行信息解调和能量收集,后者通过将接收到的信号分为两路能量流的方式分别进行信息解调和能量收集.该文献首次对 MIMO (Multiple Input Multiple Output)信道下无线信息与功率联合传输进行研究,并提出了“速率-能量域”(Rate-Energy Region)性能刻画函数.随后,应用场景被广泛扩展[5-14],研究模型包括双向传输系统、多用户系统、MIMO 系统、认知无线电系统、蜂窝小区网络、大规模天线网络等.

2 系统模型

本文重点考虑了理想通信环境下单用户前向放大(amplify-and-forward, AF)中继通信系统,由源端 S 、AF 中继 R 和目的端 D 组成.源端通过能量受限的中继节点将信息发送给目的端.假定源端和目的端之间的直传信道由于障碍物或者信号严重衰落而不存在.整个通信过程分为两个时隙,第一时隙,源端将信息以广播形式发送给中继节点,并在此阶段结束时,中继节点会将接收到的信号按比例 θ 分为两部分,一部分用于信息的采集,另一部分用于转发信号所需能量的收集;第二时隙,中继节点将接收到的信号经过放大转发给目的端.假设所有通信信道均为瑞利衰落信道 $h_{ij} \sim CN(0, \Omega_{ij})$,其中 $i, j \sim (S, R, D)$.系统中的信道噪声均假设为复高斯对称循环白噪声且服从 $CN(0, N_0)$.

第一时隙,中继节点接收到源端发送的信号表示为:

$$y_r = \sqrt{P_s} h_{sr} x_s + n_r \quad (1)$$

式(1)中: P_s 表示源端发送信息的能量, h_{sr} 表示源端到中继节点的信道, x_s 表示信源传输的信号单元能量, n_r 表示中继节点的加性高斯白噪声.

第二时隙,中继节点将放大转发接收到的部分信号,假设放大增益为 G ,则此时目的端接收到的信号为:

$$y_d = h_{rd} G x_r + n_d \quad (2)$$

式(2)中: x_r 表示中继节点发送的信号, h_{rd} 表示中继节点到目的端的信道, n_d 表示目的端的加性高斯白噪声, $0 < \theta < 1$ 为动态功率分配因素,其

中,接收到的信号(1-θ)部分用于信号处理。

如前所述,中继节点接收到的信号一部分用来能量收集,一部分用于信号处理,那么,假设用于能量收集的信号表示为:

$$\sqrt{\theta}y_r = \sqrt{\theta P_s}h_{sr}x_s + \sqrt{\theta}n_r \quad (3)$$

通过处理,可以得到中继用于信号转发的能量为:

$$P_r = \eta\theta(P_s | h_{sr} |^2 + N_0) \quad (4)$$

式(4)中:0<η<1 表示收集能量的转化效率。由此,可以得到放大增益 G.

$$G^2 = P_r \{ (1-\theta)(P_s | h_{sr} |^2 + N_0) \}^{-1} = \frac{\eta\theta}{1-\theta} \quad (5)$$

同理,用于信息处理的中继信号表示为:

$$x_r = \sqrt{\eta\theta}y_r + \sqrt{\frac{\eta\theta}{1-\theta}}\bar{n}_r \quad (6)$$

式(6)中: \bar{n}_r 为信号处理时产生的复高斯白噪声。

结合公式(2)、公式(4)、公式(5)和公式(6),通过推导可以得到系统端到端的信噪比表达式:

$$\gamma_{SNR} = \frac{\eta\theta\mu\gamma_s\gamma_r}{\left(\eta\theta + \frac{\eta\theta}{1-\theta}\right)\gamma_r + 1} \quad (7)$$

式(7)中: $\mu = P_s/N_0$, $\gamma_s = |h_{sr}|^2$, $\gamma_r = |h_{rd}|^2$ 。

3 系统性能分析

3.1 中断概率

中断概率其实是链路容量的另一种表达方式,当链路容量不能满足所要求的用户速率时,就会产生中断事件,被定义为瞬时信噪比低于预定的阈值 γ_{th} , 表示为:

$$P_{out} = P_r(\gamma_{SNR} < \gamma_{th}) =$$

$$P_r \left(\frac{\eta\theta\mu\gamma_s\gamma_r}{\left(\eta\theta + \frac{\eta\theta}{1-\theta}\right)\gamma_r + 1} < \gamma_{th} \right) =$$

$$P_r \left\{ \gamma_s < \frac{\gamma_{th}}{\eta\theta\mu} \left(\left(\eta\theta + \frac{\eta\theta}{1-\theta} \right) + \frac{1}{\gamma_r} \right) \right\} =$$

$$\int_0^{+\infty} F_{h_{sr}} \left(\frac{\gamma_{th}}{\eta\theta\mu} \left(\eta\theta + \frac{\eta\theta}{1-\theta} + \frac{1}{x} \right) \right) f_{h_{rd}} x dx \quad (8)$$

式(8)中:

$$F_{h_{sr}}(x) = 1 - e^{-\frac{x}{\bar{a}_{sr}}} \quad (9)$$

$$f_{h_{rd}}(x) = \frac{1}{\Omega_{rd}} e^{-\frac{x}{\bar{a}_{rd}}} \quad (10)$$

式(9)和(10)分别为信道 h_{sr} 和 h_{rd} 的概率分布函数和概率密度分布函数。依据文献[15]的公式(3.471.9),可得系统中断概率闭合表达式为:

$$P_{out} = 1 - \frac{2}{\Omega_{rd}} e^{-\frac{(2-\theta)\gamma_{th}}{(1-\theta)\mu\Omega_{sr}}} \sqrt{\frac{\Omega_{rd}\gamma_{th}}{\eta\theta\mu\Omega_{sr}}} K_1 \left(2 \sqrt{\frac{\gamma_{th}}{\eta\theta\mu\Omega_{sr}\Omega_{rd}}} \right) \quad (11)$$

式(11)中: $K_1(x)$ 为二阶修正贝叶斯函数。

3.2 系统遍历容量

基于无线系统信息论遍历信道容量可表示为:

$$C = E \left[\frac{1}{2} \log_2 (1 + \gamma_{SNR}) \right] \quad (12)$$

由于很难得到该系统模型下的信道容量闭合表达式,因此将系统的信噪比进行缩放降低复杂度,如下式:

$$\gamma_{SNR} \approx \frac{(1-\theta)}{(2-\theta)}\mu\gamma_s \quad (13)$$

该式推导出的遍历容量表达式与实际的性能线几乎吻合,能够很好的表现系统的性能变化,将于后续的蒙特卡洛仿真进行相应的证明。

至此,应用偏积分理论并且依据文献[15]的公式(3.352.4),可得系统遍历容量的闭合表达式为:

$$C \approx \frac{1}{2} E \left[\log_2 \left(1 + \frac{(1-\theta)}{(2-\theta)}\mu\gamma_s \right) \right] =$$

$$\frac{2}{2\ln 2} \int_0^{+\infty} \frac{1 - F_{h_{sr}}(z)}{(2-\theta)\mu + z} dz =$$

$$- \frac{2}{2\ln 2} e^{-\frac{(2-\theta)\gamma_{th}}{(1-\theta)\mu\Omega_{sr}}} \text{EI} \left(- \frac{(2-\theta)}{(1-\theta)\mu\Omega_{sr}} \right) \quad (14)$$

式(14)中: $\text{EI}(\cdot)$ 为指数积分函数。从推导结论看出系统的总容量主要取决于信号源到中继点的信道增益以及信号的发送能量。

4 仿真与分析

考虑系统能量接收机的能量转换效率为 90%,也就是说,在用户接收端所接收的信息几乎可以完全转换成能量进行采集与储存,不失一般性,将系统传输速率设为 $R=1$ bps/Hz。假设中继节点的位置在源端和目的端的连线上变动。因此,源端和目的端的距离等于中继节点与两端的距离和。假设源端和目的端的距离等于 1,则中继节点到源端和目的端的距离 d_1 和 d_2 满足 $0 < d_1, d_2 < 1, d_1 + d_2 = 1$ 。考虑瑞利衰落分布,那么 $\Omega_{sr} = 1/d_1^\alpha, \Omega_{rd} = 1/d_2^\alpha$,其中 α 为路径衰落因子。

图 1 给出了系统中断概率的蒙特卡洛仿真结果,并与理论分析给出的中断概率闭合表达式(11)做了比较。仿真参数设置为 $\theta=0.5, \eta=0.9$ 。主要考虑三种情况:

(1)当源端到中继节点的信道增益远大于中继节点到目的端的信道增益的情况;

(2)当源端到中继节点的信道增益等于中继节点到目的端的信道增益的情况;

(3)当源端到中继节点的信道增益远小于中继节点到目的端的信道增益的情况。

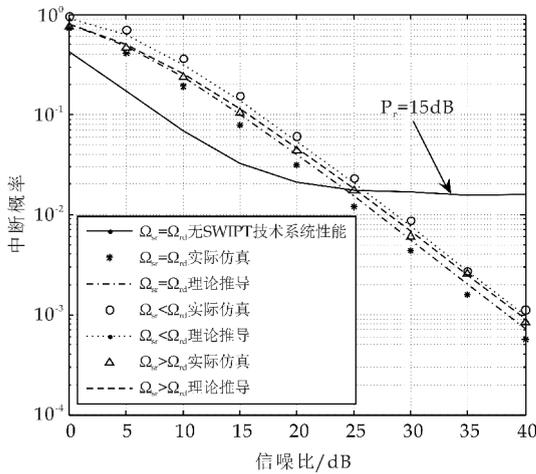


图 1 在不同参数下的系统中断概率性能

从图 1 可以看出,文中的推导公式与实际的通信情况几乎完全吻合,因此,得以证明本文推导的正确性.另外,从图 1 可知,系统的中断概率取决源端到中继节点、中继节点到目的端的信道增益和系统发送信号的能量,随着发送信号能量的增加,系统中断概率明显减小;且当源端到中继节点的信道增益等于中继节点到目的端的信道增益时,系统性能最优;当源端到中继节点的信道增益远小于中继节点到目的端的信道增益时,系统性能最差.从图 1 中还可以看到,没有采用 SWIPT 技术的 AF 系统中断概率的在低信噪比区域内优于采用 SWIPT 技术的系统,但在高信噪比区域性能较差并出现了平台效应,这是预料到的,因为没有采用 SWIPT 技术中继节点发送信号的能量是不变的 $P_r = 15$ dB,限制系统的性能限。

图 2 给出了系统遍历容量的蒙特卡洛仿真结果,并与理论分析给出的系统遍历容量闭合表达式(14)做了比较.仿真参数设置为 $\theta = 0.5, \eta = 0.9$.同样的,仍然考虑三种情况:

(1)当源端到中继节点的信道增益远大于中继节点到目的端的信道增益的情况;

(2)当源端到中继节点的信道增益等于中继节点到目的端的信道增益的情况;

(3)当源端到中继节点的信道增益远小于中继节点到目的端的信道增益的情况。

从图 2 可以看出,文中的理论推导为实际的通信情况的上限,且性能几乎吻合,因此,得以证明推导的正确性.并且,从图 2 中可以看出系统的总容

量取决源端到中继节点、中继节点到目的端的信道增益和系统发送信号的能量,随着发送信号能量的增加,系统容量明显增加;且系统容量主要取决于源端的信道增益,与本文的分析一致.从图 2 中依然可以看到,没有采用 SWIPT 技术的系统性能在高信噪比区域较差。

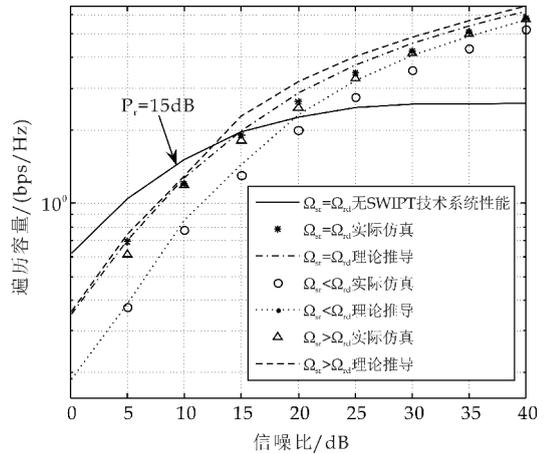


图 2 在不同参数下的系统遍历容量性能

5 结论

本文针对基于 SWIPT 技术的协作中继系统进行了研究,推导出系统中断概率和系统遍历容量的闭合关系表达式,通过蒙特卡洛仿真验证了分析的正确性,通过分析得出结论。

参考文献

- [1] L R Varshney. Transporting information and energy simultaneously[C]//IEEE International Symposium on Information Theory. Toronto, Canada: IEEE Press, 2008: 1 612-1 616.
- [2] P Grover, A Sahai. Shannon meets Tesla: Wireless information and power transfer[C]//IEEE International Symposium on Information Theory. Austin, TX, USA: IEEE Press, 2010: 2 363-2 367.
- [3] L Liu, R Zhang, K Chua. Wireless information transfer with opportunistic energy harvesting[J]. IEEE Trans. Wireless Commun., 2013, 12(1): 288-300.
- [4] R Zhang, C K Ho. MIMO broadcasting for simultaneous wireless information and power transfer[J]. IEEE Trans. Wireless Commun., 2013, 12(5): 1 989-2 001.
- [5] 牛志升, 周 盛, 周世东, 等. 能效与资源优化的超蜂窝移动通信系统新架构及其技术挑战[J]. 中国科学: 信息科学, 2012, 42(10): 1 191-1 203.
- [6] 杨庆新, 陈海燕, 徐桂芝, 等. 无接触电能传输技术的研究进展[J]. 电工技术学报, 2010, 25(7): 6-13.



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0180-06

一类位置不变重尾指数估计

李彤彤

(山西大学 数学科学学院, 山西 太原 030006)

摘要:根据 $M_n^{(\alpha)}(k_0, k)$ 的收敛性及其渐近展开式, 提出一种新的位置不变的极值指数估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)$, 并在适当的二阶正规变换的条件下, 推导了上述估计量相关的渐近性质, 以及门限 k_0 的最优选择, 利用 Monte-Carlo 对估计量进行了模拟分析, 对估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)$ 与 Fraga Alves 提出的估计量 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0, k)$ 进行模拟比较, 新提出的估计量表现更好.

关键词:重尾分布; 极值指数; 位置不变; 正规变化; 均方误差; 渐近性质; Hill 估计
中图分类号:O212.4 **文献标志码:**A

A class of heavy tailed index estimator of location invariant

LI Tong-tong

(School of Mathematical Sciences, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: According to $M_n^{(\alpha)}(k_0, k)$ the convergence and asymptotic expansion, This paper presents a new location invariant estimator of the extreme value index $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)$, and under the condition of appropriate second order normal transformation, deriving the relevant asymptotic properties of the estimator above, And the optimal choice of threshold k_0 , using Monte-Carlo for simulation analysis, simulating and comparing the estimator $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)$ and another estimator $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0, k)$ which was proposed by Fraga Alves, the new proposed estimator has the better performance.

Key words: heavy tailed distribution; extreme value index; location invariant; regular variation; mean square error; asymptotic properties; Hill estimate

0 引言

重尾分布普遍存在于社会的各个领域, 例如: 生物统计学、金融学、保险和风险理论等. 为了了解尾部的相关信息和规律性, 对重尾指数的估计变得尤为重要, 并且重尾极值指数估计的有效性、稳健性已经备受人们的关注. Pickands 估计、Hill 估计、矩估计和核估计是最经典的、最基础的极值指数估计, 当 $\gamma > 0$ 时, 最为著名的是 Hill 估

计量^[1]:

$$\hat{\gamma}_n^{(H)}(k) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^{k-1} [\log X_{n-i,n} - \log X_{n-k,n}]$$

其中 $k = k_n$, 且当 $n \rightarrow \infty$ 时, $k \rightarrow \infty, \frac{k}{n} \rightarrow 0, X_{1,n} \leq X_{2,n} \leq \dots \leq X_{n,n}$ 为独立同分布的随机变量序列 $\{X_i, 1 \leq i \leq n\}$ 的顺序统计量, 具有弱收敛性、强收敛性, 彭亮等^[2] 在二阶正规变换条件下, 证明它具有渐近正态性, Gomes 等^[3] 利用它得到了两类

* 收稿日期: 2017-02-13

基金项目: 教育部人文社会科学研究项目(14YJA790034)

作者简介: 李彤彤(1989-), 男, 山西太原人, 在读硕士研究生, 研究方向: 时间序列分析

半参数估计量,彭作祥^[4]给出了极值指数为负的 Hill 型估计量,de Haan L 等^[5]研究了 Hill 估计的均方误差以及门限 k_0 的最优选取问题,随后,Caeiro(2002)等^[6]还在 Hill 估计的基础上提出了一类渐近无偏的估计.

对于更为广泛的情况 $\gamma \in R$,Dekkers, Einmahl 和 de Haan^[7](1989)提出了矩估计:

$$\hat{\gamma}_n^M(k) = M_n^{(1)} + 1 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{(M_n^{(1)})^2}{M_n^{(2)}} \right)^{-1}$$

其中: $M_n^{(i)}(k) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k (\log X_{n-i+1,n} - \log X_{n-k,n})^i$, $i = 1, 2$.

Ling 等^[8,9]在 2007 年在矩估计的基础上,提出了一类位置不变的矩估计量. 邹估翥等^[10]在 2006 年提出了渐近无偏矩估计量.

然而,Hill 估计和矩估计虽然有许多优点,但它们对门限 k_0 的值较为敏感,换句话说,上述的这些估计都不满足位置不变性,Pickands(1975)^[11]在假定尾部分布函数的前提下,通过求分位数给出了一类位置不变估计:

$$\hat{\gamma}_n^p(k) = \frac{1}{\log 2} \log \frac{X_{n-k+1,n} - X_{n-2k+1,n}}{X_{n-2k+1,n} - X_{n-4k+1,n}}$$

其中: $k = k(n) \rightarrow \infty, \frac{k(n)}{n} \rightarrow 0 (n \rightarrow \infty)$, 虽然它具有位置不变性,但其渐近有效性相对较差,并且对门限 k_0 的值也较为敏感. 为此, Fraga Alves^[12]在 2001 年对 Hill 估计进行了改进,提出了一类 Hill 型的位置不变估计:

$$\hat{\gamma}_n^H(k) := \frac{1}{k_0} \sum_{i=0}^{k_0-1} \log \frac{X_{(n-i,n)} - X_{(n-k,n)}}{X_{(n-k_0,n)} - X_{(n-k,n)}} (\gamma > 0)$$

其中: $k = k(n) = o(n), k_0 = o(k(n)), k(n) \rightarrow \infty, k_0 \rightarrow \infty (n \rightarrow \infty)$. Li 等^[13,14]也提出了一类位置不变的 Hill 估计,随后刘维奇等^[15]进一步阐明了重尾指数估计的研究进展,陶宝^[16]讨论了另一类 Hill 型位置不变的估计量的强相合性,而 Ling^[17]还提出了 Weiss 类 Hill 估计.

在许多学者研究位置不变性的同时,降偏差的研究也越来越受到人们的重视,de Haan L 等^[5], Beirlant 等^[18]、Feuerverger 等^[19], Caeiro 等^[20], Gomes 等^[21]对 Hill 估计进行了改进,降低了渐近偏差,Brahim B 等^[22]的降偏差估计,以此作为基础,刘维奇等^[23]利用降偏差的方法对 Caeiro 等人提出的改进 Hill 估计及 Gomes 等人的估计进行了重新修正.

1 重尾估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)$ 的渐近性质及 k_0 的最优选择

1.1 正则变化条件

为了研究重尾极值指数相关的渐近性质,下面

给出二阶正则变化条件:

(1)存在函数 $a(t) > 0$,可测函数 $A(t) > 0$,且 $\lim_{t \rightarrow \infty} A(t) = 0$,使得对 $\forall x > 0$ 有

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\frac{U(tx) - U(t)}{a(t)} - \frac{x^\gamma - 1}{\gamma}}{A(t)} = \psi_{\gamma,\rho}(x) \quad (1)$$

$$\text{其中: } \psi_{\gamma,\rho}(x) = \begin{cases} \frac{x^{\gamma+\rho} - 1}{\gamma + \rho}, & \gamma + \rho \neq 0 \\ \log x, & \gamma + \rho = 0 \end{cases}$$

且有 $|A(t)| \in RV_\rho (\rho \leq 0)$ [de Haan L, Ferreira^[24]中推论 2.3.5]

(2)存在可测函数 $A(t) > 0$ 且 $A(t) \rightarrow 0 (t \rightarrow \infty)$,使得

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\frac{U(tx) - U(t)}{A(t)} - \frac{x^\gamma - 1}{\gamma}}{\frac{U(ty) - U(t)}{A(t)} - \frac{y^\gamma - 1}{\gamma}} = B_{\gamma,\rho}(x, y) \quad (2)$$

对一切 $x > 1, y > 1$ 局部一致成立,其中:

$$B_{\gamma,\rho}(x, y) = \begin{cases} \frac{\gamma}{y^\gamma - 1} \left(\frac{x^{\gamma+\rho} - 1}{\gamma + \rho} - \frac{x^\gamma - 1}{\gamma} \frac{y^{\gamma+\rho} - 1}{\gamma + \rho} \right), & \gamma + \rho \neq 0 \\ \frac{\gamma}{y^\gamma - 1} \left(\log x - \frac{x^\gamma - 1}{y^\gamma - 1} \log y \right), & \gamma + \rho = 0 \end{cases} \quad (3)$$

且对上述条件有二阶参数 $\rho < 0$ 及 $|A(t)| \in RV_\rho$.

1.2 估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)$ 的渐近展开及渐近正态性

Fraga Alves^[12]提出位置不变的 Hill 估计:

$$\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0, k) = \frac{1}{k_0} \sum_{i=1}^{k_0} \log \frac{X_{n-i+1,n} - X_{n-k,n}}{X_{n-k_0,n} - X_{n-k,n}}$$

Ling 等^[8,9]提出的位置不变矩估计:

$$\hat{\gamma}_n^{(M)}(k_0, k) = M_n^{(1)}(k_0, k) + 1 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{(M_n^{(1)}(k_0, k))^2}{M_n^{(2)}(k_0, k)} \right)^{-1}$$

$$\text{其中: } M_n^{(\alpha)}(k_0, k) = \frac{1}{k_0} \sum_{i=1}^{k_0} \left(\log \frac{X_{n-i+1,n} - X_{n-k,n}}{X_{n-k_0,n} - X_{n-k,n}} \right)^\alpha$$

$\alpha = 1, 2$ 可得其收敛性 $M_n^{(\alpha)}(k_0, k) \xrightarrow{p} \Gamma(\alpha + 1) \cdot \gamma^\alpha$.

鉴于此,本文提出一类新的位置不变的重尾极值指数估计量:

$$\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) = \frac{M_n^{(\alpha+1)}(k_0, k)}{\Gamma(\alpha + 2)} \cdot \left[\frac{\Gamma(4\alpha + 1)}{M_n^{(4\alpha)}(k_0, k)} \right]^{\frac{1}{4}}$$

($\alpha \in R^+$)

为方便计算,本文需要规定以下记号以及变量:

$$b_\alpha(\gamma) = \frac{3}{4} + \frac{1}{4(1+\gamma)^{4\alpha}} - \frac{1}{(1+\gamma)^{\alpha+1}}$$

$$V_\alpha = \frac{\Gamma(2\alpha + 3)}{\Gamma^2(\alpha + 2)} + \frac{\Gamma(8\alpha + 1)}{16\Gamma^2(4\alpha + 1)} -$$

$$\frac{\Gamma(5\alpha + 2)}{2\Gamma(4\alpha + 1)\Gamma(\alpha + 2)} - \frac{9}{16}$$

为了得到估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)$ 的收敛性及渐近性,需要以下相关引理.

引理 1 当 $\gamma > 0, \rho < 0$ 时,若 1.1 中公式(1)成立,则对任意的 $\epsilon, \delta > 0$ 存在 $t_0 = t_0(\epsilon, \delta)$,使得对一切 $t > t_0$ 及 $x > 1$ 时

$$\left| \frac{\log \frac{U(tx) - U(t)}{a(t)} - \log D_\gamma(x)}{A(t)} - B_{\gamma, \rho}(x) \right| \leq \epsilon \left(1 + \gamma \frac{x^{\gamma+\rho+\delta}}{x^\gamma - 1} \right) \quad (4)$$

成立,其中 $D_\gamma(x) = \frac{x^\gamma - 1}{\gamma}$ 及

$$B_{\gamma, \rho}(x) = \begin{cases} \frac{\gamma}{\gamma + \rho} \cdot \frac{x^{\gamma+\rho} - 1}{x^\gamma - 1}, \gamma + \rho \neq 0 \\ \frac{\gamma}{x^\gamma - 1} \log x, \gamma + \rho = 0 \end{cases}$$

引理 2 在引理 1 的条件下,对一切 $x > 1, y > 1$ 有

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\log \frac{U(tx) - U(t)}{U(ty) - U(t)} - \log \frac{x^\gamma - 1}{y^\gamma - 1}}{A(t)} = F_{\gamma, \rho}(x, y) \quad (5)$$

此外,对任意的 $\epsilon, \delta > 0$,存在 $t_0 = t_0(\epsilon, \delta)$ 使得 $t > t_0$ 时

$$\left| \frac{\log \frac{U(tx) - U(t)}{U(ty) - U(t)} - \log \frac{D_\gamma(x)}{D_\gamma(y)}}{A(t)} - F_{\gamma, \rho}(x, y) \right| \leq \epsilon$$

$T_{\gamma, \rho}(x, y)$

对于 $x > y > 1$ 局部一致成立,其中

$$T_{\gamma, \rho}(x, y) = \epsilon \left(2 + \gamma \frac{x^{\gamma+\rho+\delta} + y^{\gamma+\rho+\delta}}{y^\gamma - 1} \right)$$

$F_{\gamma, \rho}(x, y) =$

$$\begin{cases} \frac{\gamma}{\gamma + \rho} \left(\frac{x^{\gamma+\rho} - 1}{x^\gamma - 1} - \frac{y^{\gamma+\rho} - 1}{y^\gamma - 1} \right), \gamma + \rho \neq 0 \\ \frac{\gamma}{x^\gamma - 1} \log x - \frac{\gamma}{y^\gamma - 1} \log y, \gamma + \rho = 0 \end{cases}$$

引理 3 若 $\gamma > 0$ 时, $F \in D(G_\gamma)$, 且序列 k_0, k 满足 $k = k_n = o(n), k_0 = o(k_n), k_n \rightarrow \infty, k_0 \rightarrow \infty (n \rightarrow \infty)$ 则统计量 $M_n^{(a)}(k_0, k) \xrightarrow{p} \Gamma(\alpha + 1)\gamma^\alpha$. 此外,如果 1.1 节中二阶条件(1)成立,则 $M_n^{(a)}(k_0, k)$ 有如下渐近展开式:

$$M_n^{(a)}(k_0, k)^d = \gamma^\alpha \Gamma(\alpha + 1) + \frac{\gamma^\alpha \sigma_a}{\sqrt{k_0}} P_n^{(a)} + \alpha \cdot \gamma^\alpha u_a(-\gamma) \left(\frac{k_0}{k} \right)^\gamma (1 + o_p(1)) + B_n \quad (6)$$

其中: $P_n^{(a)} \xrightarrow{d} N(0, 1)$

$$B_n = \begin{cases} \frac{\alpha \cdot \gamma^\alpha \rho u_a(\rho) A\left(\frac{n}{k}\right) \left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho} (1 + o_p(1)), \gamma + \rho \neq 0 \\ \alpha \cdot \gamma^{\alpha+1} u_a(-\gamma) A\left(\frac{n}{k}\right) \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma \log\left(\frac{k_0}{k}\right) (1 + o_p(1)), \\ \gamma + \rho = 0 \end{cases}$$

定理 1 在引理 3 的条件下,估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)$ 的渐近展开式为

$$\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) \stackrel{d}{=} \gamma + \frac{\gamma \sqrt{V_a}}{\sqrt{k_0}} T_n^{(a)} + b_a(\gamma) \left(\frac{k_0}{k} \right)^\gamma + o_p\left(\frac{1}{\sqrt{k_0}}\right) + o_p\left(\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma\right) + D_n \quad (7)$$

$$D_n = \begin{cases} -\frac{\gamma}{\gamma + \rho} b_a(-\rho) A\left(\frac{n}{k}\right) \left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho} (1 + o_p(1)), \gamma + \rho \neq 0 \\ \gamma b_a(\gamma) A\left(\frac{n}{k}\right) \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma \log\left(\frac{k_0}{k}\right) (1 + o_p(1)), \gamma + \rho = 0 \end{cases}$$

其中 $T_n^{(a)} \xrightarrow{d} N(0, 1)$, 若存在实数 λ_1, λ_2 满足

$$\sqrt{k_0} \left(\frac{k_0}{k} \right)^\gamma \rightarrow \lambda_1, \sqrt{k_0} A\left(\frac{n}{k}\right) \rightarrow \lambda_2 \quad (8)$$

则 $\sqrt{k_0} (\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) - \gamma) \rightarrow N(\lambda_1 b_a(\gamma), \gamma^2 V_a)$

证明: 由于 $F \in D(G_\gamma)$, 令 $U = \left(\frac{1}{1-F} \right)^{-\gamma}$ 则 $U \in RV_\gamma$, 设 Y_1, Y_2, \dots, Y_n 是独立同分布于标准 Pareto 分布 $F_Y(y) = 1 - \frac{1}{y}, y \geq 1$ 的随机变量序列, $Y_{1:n} \leq Y_{2:n} \leq \dots Y_{n:n}$ 为其顺序统计量.

$$X_{i:n} \stackrel{d}{=} U(Y_{i:n}), i = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$\{Y_{n-i:n} / Y_{n-k_0:n}\}_{i=1}^{k_0-1} \stackrel{d}{=} \{Y_{k_0-i, k_0}\}_{i=1}^{k_0-1}$$

成立.

若 $\gamma + \rho \neq 0$, 由引理 3 可得:

$$\left(\frac{M_n^{(a+1)}(k_0, k)}{\Gamma(\alpha + 2)}, \left[\frac{\Gamma(4\alpha + 1)}{M_n^{(4a)}(k_0, k)} \right]^{\frac{1}{4}} \right) \stackrel{d}{=} (W_n, Z_n)$$

$$W_n \stackrel{d}{=} \gamma^{\alpha+1} \left[1 + \frac{\sigma_{\alpha+1}}{\sqrt{k_0}} \cdot \frac{P_n^{(\alpha+1)}}{\Gamma(\alpha + 2)} + \frac{(\alpha + 1)u_{\alpha+1}(-\gamma)}{\Gamma(\alpha + 2)} \cdot \left(\frac{k_0}{k} \right)^\gamma + \frac{(\alpha + 1)\rho}{(\gamma + \rho)\Gamma(\alpha + 1)} u_{\alpha+1}(\rho) A\left(\frac{n}{k}\right) \left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho} \cdot (1 + o_p(1)) \right]$$

$$Z_n \stackrel{d}{=} \gamma^{-\alpha} \left[1 - \frac{P_n^{(4a)}}{\sqrt{k_0}} \cdot \frac{\sigma_{4a}}{4\Gamma(4\alpha + 1)} - \frac{u_{4a}(-\gamma)}{4\Gamma(4\alpha)} \left(\frac{k_0}{k} \right)^\gamma - \frac{\rho}{\gamma + \rho} \cdot \frac{u_{4a}(\rho)}{4\Gamma(4\alpha)} A\left(\frac{n}{k}\right) \left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho} (1 + o_p(1)) \right]$$

$$\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) \stackrel{d}{=} W_n Z_n = \gamma \left[1 + \frac{1}{\sqrt{k_0}} \left(\frac{\sigma_{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha + 2)} \cdot P_n^{(\alpha+1)} - \frac{\sigma_{4a}}{4\Gamma(4\alpha + 1)} \cdot P_n^{(4a)} \right) + \left(\frac{u_{\alpha+1}(-\gamma)}{\Gamma(\alpha + 1)} - \frac{u_{4a}(-\gamma)}{4\Gamma(4\alpha)} \right) \left(\frac{k_0}{k} \right)^\gamma + \frac{\rho}{\rho + \gamma} \left(\frac{u_{\alpha+1}(\rho)}{\Gamma(\alpha + 1)} - \frac{u_{4a}(\rho)}{4\Gamma(4\alpha)} \right) A\left(\frac{n}{k}\right) \left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho} (1 + o_p(1)) \right] + o_p\left(\frac{1}{\sqrt{k_0}}\right) + o_p\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma$$

$$\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) \stackrel{d}{=} W_n Z_n =$$

$$\gamma \left[1 + \frac{1}{\sqrt{k_0}} \left(\frac{\sigma_{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha + 2)} \cdot P_n^{(\alpha+1)} - \frac{\sigma_{4a}}{4\Gamma(4\alpha + 1)} \cdot P_n^{(4a)} \right) + \left(\frac{u_{\alpha+1}(-\gamma)}{\Gamma(\alpha + 1)} - \frac{u_{4a}(-\gamma)}{4\Gamma(4\alpha)} \right) \left(\frac{k_0}{k} \right)^\gamma + \frac{\rho}{\rho + \gamma} \left(\frac{u_{\alpha+1}(\rho)}{\Gamma(\alpha + 1)} - \frac{u_{4a}(\rho)}{4\Gamma(4\alpha)} \right) A\left(\frac{n}{k}\right) \left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho} (1 + o_p(1)) \right] + o_p\left(\frac{1}{\sqrt{k_0}}\right) + o_p\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma$$

$$\left(\frac{u_{\alpha+1}(-\gamma)}{\Gamma(\alpha + 1)} - \frac{u_{4a}(-\gamma)}{4\Gamma(4\alpha)} \right) \left(\frac{k_0}{k} \right)^\gamma +$$

$$\frac{\rho}{\rho + \gamma} \left(\frac{u_{\alpha+1}(\rho)}{\Gamma(\alpha + 1)} - \frac{u_{4a}(\rho)}{4\Gamma(4\alpha)} \right) A\left(\frac{n}{k}\right) \left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho} (1 + o_p(1)) \right] +$$

$$o_p\left(\frac{1}{\sqrt{k_0}}\right) + o_p\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma$$

令

$$Q_n^{(a)} = \frac{\sigma_{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha + 2)} P_n^{(\alpha+1)} - \frac{\sigma_{4a}}{4\Gamma(4\alpha + 1)} P_n^{(4a)}$$

$$T_n^{(a)} = \frac{Q_n^{(a)}}{\sqrt{Var(Q_n^{(a)})}}$$

它的特征函数为:

$$f_{k_0}(t) =$$

$$E \exp \left\{ it \frac{\sigma_{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha + 2)} P_n^{(\alpha+1)} - it \frac{\sigma_{4a}}{4\Gamma(4\alpha + 1)} P_n^{(4a)} \right\} =$$

$$E \exp \left\{ \frac{it}{\sqrt{k_0}} \sum_{j=1}^{k_0} \left[\frac{(\ln Y_j)^{\alpha+1} - \Gamma(\alpha+2)}{\Gamma(\alpha+2)} - \frac{(\ln Y_j)^{4\alpha} - \Gamma(4\alpha+1)}{4\Gamma(4\alpha+1)} \right] \right\} =$$

$$\prod_{j=1}^{k_0} E \exp \left\{ \frac{it}{\sqrt{k_0}} \left[\frac{(\ln Y_j)^{\alpha+1} - \Gamma(\alpha+2)}{\Gamma(\alpha+2)} - \frac{(\ln Y_j)^{4\alpha} - \Gamma(4\alpha+1)}{4\Gamma(4\alpha+1)} \right] \right\} =$$

$$\prod_{j=1}^{k_0} \left\{ 1 - \frac{t^2}{2k_0} E \left[\frac{(\ln Y_j)^{\alpha+1} - \Gamma(\alpha+2)}{\Gamma(\alpha+2)} - \frac{(\ln Y_j)^{4\alpha} - \Gamma(4\alpha+1)}{4\Gamma(4\alpha+1)} \right]^2 + o\left(\frac{1}{k_0}\right) \right\}$$

$$V_\alpha = E \left[\frac{(\ln Y_j)^{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha+2)} - \frac{(\ln Y_j)^{4\alpha}}{4\Gamma(4\alpha+1)} - \frac{3}{4} \right]^2 =$$

$$\frac{\Gamma(2\alpha+3)}{\Gamma^2(\alpha+2)} + \frac{\Gamma(8\alpha+1)}{16\Gamma^2(4\alpha+1)} -$$

$$\frac{\Gamma(5\alpha+2)}{2\Gamma(\alpha+2) \cdot \Gamma(4\alpha+1)} - \frac{9}{16}$$

从而

$$f_{k_0}(t) = \left\{ 1 - \frac{t^2}{2k_0} V_\alpha + o\left(\frac{1}{k_0}\right) \right\}^{k_0} \rightarrow \exp\left(-\frac{t^2 V_\alpha}{2}\right)$$

$\frac{\sigma_{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha+2)} P_n^{(\alpha+1)} - \frac{\sigma_{4\alpha}}{4\Gamma(4\alpha+1)} P_n^{(4\alpha)}$ 渐近无偏, 方差为 V_α , $T_n^{(\alpha)}$ 的渐近分布服从标准正态分布.

$$\left[\frac{u_{\alpha+1}(-\gamma)}{\Gamma(\alpha+1)} - \frac{u_{4\alpha}(-\gamma)}{4\Gamma(4\alpha)} \right] \gamma = b_\alpha(\gamma)$$

$$\frac{\gamma\rho}{\rho+\gamma} \left[\frac{u_{\alpha+1}(\rho)}{\Gamma(\alpha+1)} - \frac{u_{4\alpha}(\rho)}{4\Gamma(4\alpha)} \right] = -\frac{\gamma}{\gamma+\rho} b_\alpha(-\rho)$$

同理可证 $\gamma+\rho=0$ 的情形.

推论 1 若存在 λ 使得 $\sqrt{k_0} \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma \rightarrow \lambda$, 则根据

定理 1 可得

$$\sqrt{k_0} (\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) - \gamma) \xrightarrow{d} N(b_\alpha(\gamma)\lambda, \gamma^2 V_\alpha)$$

1.3 k_0 的最优选择

下面参照 Fraga Alves 等^[12] 中的方法考虑序列 k_0 的最优选择, 寻找使均方误差 $MSE_\infty(\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)) = E_\infty[(\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) - \gamma)^2]$ 达到最小的 $k_0 \equiv k_0^{opt}$.

定理 2 设 $A(t) \sim ct^\rho$, 其中 $\rho < 0, c \neq 0$, 若

1.1 节中二阶正规条件公式(1)成立. 记

$$k_0^{(1)} = \left[\frac{\gamma V_\alpha}{2b_\alpha^2(\gamma)} \right]^{\frac{1}{2\gamma+1}} \cdot k^{\frac{2\gamma}{2\gamma+1}}$$

$$k_0^{(2)} = \left[\frac{(\gamma+\rho)^2 V_\alpha}{-2c^2 \rho b_\alpha^2(-\rho)} \right]^{\frac{1}{-2\rho+1}} \cdot n^{\frac{-2\rho}{-2\rho+1}}$$

$$k_0^{(3)} = \left[\frac{c\gamma b_\alpha(-\rho)}{(\gamma+\rho)b_\alpha(\gamma)} \right]^{\frac{1}{\gamma+\rho}} \cdot k^{\frac{\gamma}{\gamma+\rho}} \cdot n^{\frac{\rho}{\gamma+\rho}}$$

则有如下结论:

1. 当 $\gamma \leq -\rho$ 时, $k_0^{opt} \equiv k_0^{(1)}$,

2. 当 $\gamma > -\rho$ 时,

(1) 若 $k \ll n^{\frac{-\rho}{\gamma} \cdot \frac{2\gamma+1}{-2\rho+1}}$, 则 $k_0^{opt} \equiv k_0^{(1)}$,

(2) 若 $k \gg n^{\frac{-\rho}{\gamma} \cdot \frac{2\gamma+1}{-2\rho+1}}$, 则

$$k_0^{opt} = \begin{cases} k_0^{(2)}, & cb_\alpha(-\rho) \cdot b_\alpha(\gamma) < 0 \\ k_0^{(3)}, & cb_\alpha(-\rho) \cdot b_\alpha(\gamma) > 0 \end{cases}$$

(3) 若 $k \sim Dn^{\frac{-\rho}{\gamma} \cdot \frac{2\gamma+1}{-2\rho+1}}$, $D \neq 0$, 则有

$$k_0^{opt} \sim D_1 n^{\frac{-2\rho}{-2\rho+1}}, \text{ 且 } D_1 \equiv D_1(\gamma, \rho, \alpha, c, D)$$

满足 $a_1 D_1^{2\gamma+1} + a_2 D_1^{\gamma-\rho+1} + a_3 D_1^{-2\rho+1} = \gamma^2 V_\alpha$

$$a_1 = 2\gamma b_\alpha^2(\gamma) D^{-2\gamma}, a_2 = \frac{2c\gamma(\rho-\gamma) \cdot b_\alpha(\gamma) \cdot b_\alpha(-\rho)}{(\gamma+\rho) \cdot D^\gamma},$$

$$a_3 = \frac{-2c\alpha^2 \gamma^2 b_\alpha^2(-\rho)}{(\gamma+\rho)^2}$$

证明: 设 $A(t) \sim ct^\rho, c \neq 0$ 分以下情况讨论:

(1) 若 $\gamma < -\rho$ 时, 其渐近展开式为

$$\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) \stackrel{d}{=} \gamma + \frac{\gamma \sqrt{V_\alpha}}{\sqrt{k_0}} T_n^{(\alpha)} + b_\alpha(\gamma) \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma + o_p\left(\frac{1}{\sqrt{k_0}}\right) + o_p\left(\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma\right) \quad (9)$$

且

$$MSE_\infty(\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)) = \frac{\gamma^2 V_\alpha}{k_0} + b_\alpha^2(\gamma) \cdot \left(\frac{k_0}{k}\right)^{2\gamma}$$

要使 MSE 最小, 对 k_0 求偏导, 可得:

$$k_0^{opt} = k_0^{(1)} = \left[\frac{\gamma \cdot V_\alpha}{2b_\alpha^2(\gamma)} \right]^{\frac{1}{2\gamma+1}} \cdot k^{\frac{2\gamma}{2\gamma+1}} \quad (10)$$

(2) 若 $\gamma > -\rho$ 时

$$A\left(\frac{n}{k}\right) \cdot \left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho} \sim c \left(\frac{n}{k}\right)^\rho \left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho} = c \left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho},$$

从而可得

$$\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) \stackrel{d}{=} \gamma + \frac{\gamma \sqrt{V_\alpha}}{\sqrt{k_0}} T_n^{(\alpha)} + b_\alpha(\gamma) \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma + o_p\left(\frac{1}{\sqrt{k_0}}\right) + o_p\left(\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma\right) + \frac{c\gamma b_\alpha(-\rho)}{\gamma+\rho} \left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho} + o_p\left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho} \quad (11)$$

此时, 需要比较 $\frac{1}{\sqrt{k_0}}, \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma$ 及 $\left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho}$ 的权重.

若 $\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma = o\left(\left(\frac{k_0}{k}\right)^{-\rho}\right)$, 则 $k_0 = o(k^{\frac{\gamma}{\gamma+\rho}} \cdot n^{\frac{\rho}{\gamma+\rho}})$,

若 $\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma \leq \left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho}$, 则 $k_0 \leq k^{\frac{\gamma}{\gamma+\rho}} \cdot n^{\frac{\rho}{\gamma+\rho}}$,

若 $\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma \geq \left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho}$, 则 $k_0 \geq k^{\frac{\gamma}{\gamma+\rho}} \cdot n^{\frac{\rho}{\gamma+\rho}}$,

若 $\frac{1}{\sqrt{k_0}} = o\left(\left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma\right)$, 则 $k_0 = o(k^{\frac{2\gamma}{2\gamma+1}})$,

若 $\frac{1}{\sqrt{k_0}} \geq \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma$, 则 $k_0 \leq k^{\frac{2\gamma}{2\gamma+1}}$,

若 $\frac{1}{\sqrt{k_0}} \leq \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma, \left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho} \leq \frac{1}{\sqrt{k_0}}$, 则 $k_0 \geq k^{\frac{2\gamma}{2\gamma+1}}$,

若 $\frac{1}{\sqrt{k_0}} = o\left(\left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho}\right)$, 则 $k_0 = o\left(n^{\frac{-2\rho}{2\rho+1}}\right)$,

若 $\frac{1}{\sqrt{k_0}} \geq \left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho} \geq \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma$, 则 $k_0 \leq n^{\frac{-2\rho}{-2\rho+1}}$,

若 $\frac{1}{\sqrt{k_0}} \leq \left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho}, \left(\frac{k_0}{n}\right)^{-\rho} \geq \left(\frac{k_0}{k}\right)^\gamma$,

则 $n^{\frac{-2\rho}{-2\rho+1}} \leq k_0 \leq k^{\frac{\gamma}{\gamma+\rho}} \cdot n^{\frac{\rho}{\gamma+\rho}}$

上述几种情况,与(10)证明类似,可求出 k_0 的最优解。

推论 2 设定理 2 的条件成立,若 $\gamma \leq -\rho$ 时,序列 k 满足 $k \rightarrow \infty, n \rightarrow \infty, \frac{k}{n} \rightarrow 0$, 当 $\gamma > -\rho$ 时,

k 满足 $k \rightarrow \infty, n \rightarrow \infty, kn^{\frac{\rho}{\gamma} \cdot \frac{2\gamma+1}{-2\rho+1}} \rightarrow 0$, 取 $k_0 \sim k_0^{(1)} =$

$$\left[\frac{\gamma V_a}{2b_a^2(\gamma)}\right]^{\frac{1}{2\gamma+1}} \cdot k^{\frac{2\gamma}{2\gamma+1}}, \text{ 可得}$$

$$\sqrt{k_0^{(1)}} (\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha) - \gamma) \rightarrow N\left(\frac{\sqrt{\gamma V_a}}{2}, \gamma^2 V_a\right)$$

推论 3 在推论 2 的基础上令

$$\tilde{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha) = \hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha) - \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha) V_a}{2k_0^{(1)}}}$$

$$\text{则 } \sqrt{k_0^{(1)}} (\tilde{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha) - \gamma) \xrightarrow{d} N(0, \gamma^2 V_a).$$

2 模拟与比较

对于同一个极值指数,通常采用经验似然,极大似然等模拟方法,通过讨论估计量的相对渐近效、均值和均方误差等实现对其的评价。

2.1 参数 α 的选取

从相对渐近效来讨论参数的选取,估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0, k, \alpha)$ 对 Fraga Alves^[12] 提出的 $\gamma_n^{(H)}(k_0, k)$ 的相对渐近效为:

$$AREFF_{[\hat{\gamma}_n^{(1)}, \hat{\gamma}_n^{(H)}]} = \sqrt{\frac{MSE(\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(1)}, k))}{MSE(\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha))}} = \left| V_a^{-\frac{\gamma}{2\gamma+1}} \left[\frac{\gamma}{(1+\gamma)b_a(\gamma)} \right]^{\frac{1}{2\gamma+1}} \right| \quad (12)$$

要使 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 比 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(1)}, k)$ 有效,由(12)可得,对于给定的 $\gamma > 0$ 总能找到适当的 α 使相对渐近效达到极大(即远大于 1)。

2.2 两类位置不变估计的模拟比较

用以下几种常见分布,在给定的样本下,从样本均值和均方误差的角度比较估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 和 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(1)}, k)$, 图中虚线代表 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(1)}, k)$ 相关

量,实线代表 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 的相关量.通过观察图像可得新的估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 比 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(1)}, k)$ 表现得更好。

(1) Pareto (γ) 分布

$$F(x) = 1 - x^{-\frac{1}{\gamma}}, (x > 0, \gamma > 0)$$

(2) Frechet (γ) 分布

$$F(x) = \exp(-x^{-\frac{1}{\gamma}}), (x > 0, \gamma > 0)$$

(3) Burr (α, β) 分布

$$F(x) = 1 - (1 + x^\alpha)^{-\beta}, (x \geq 0, \alpha, \beta > 0)$$

图 1~4 呈现了估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 和 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(1)}, k)$ 的样本路径.当随机地选取一个样本量为 1 000 的样本时,分别在极值指数为 $\gamma=0.5$ 的 Pareto 分布, $\gamma=1$ 的 Frechet 分布和 $\gamma=2$ 的 Burr 分布下得到估计量的均值和均方误差.结果见图 1~图 3 所示.分析发现:对于三种分布而言,估计量的偏差区别不大,前者稍微比后者小,均方误差都随着样本量的增加而减小,但是 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 的均方误差相对较小.图 4 表明,极值指数 $\gamma=2$ 的 Burr 分布下估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 的模拟均值较为接近真实值,总体看来, $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 的模拟效果要好。

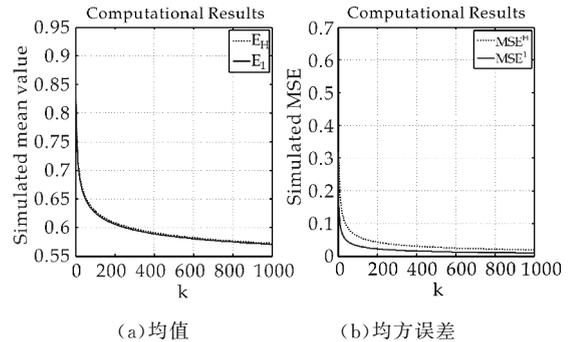


图 1 极值指数 $\gamma=0.5$ 的 Pareto 分布,估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 与 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(1)}, k)$ 的模拟均值(a)和均方误差(b)

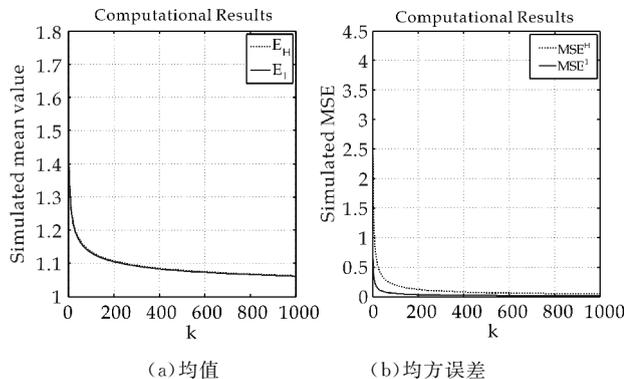


图 2 极值指数 $\gamma=1$ 的 Frechet 分布,估计量 $\hat{\gamma}_n^{(1)}(k_0^{(1)}, k, \alpha)$ 与 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(1)}, k)$ 的模拟均值(a)和均方误差(b)

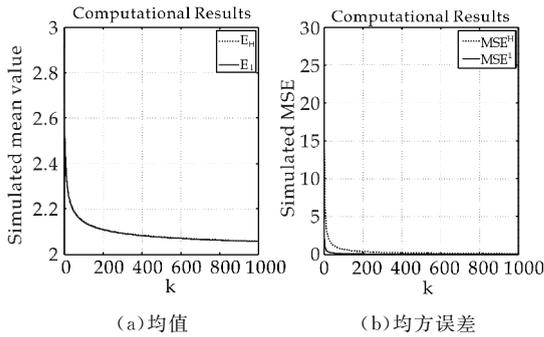


图 3 极值指数 $\gamma=2$ 的 Burr 分布, 估计量 $\hat{\gamma}_n^{(L)}(k_0^{(L)}, k, \alpha)$ 与 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(L)}, k)$ 的模拟均值(a)和均方误差(b)

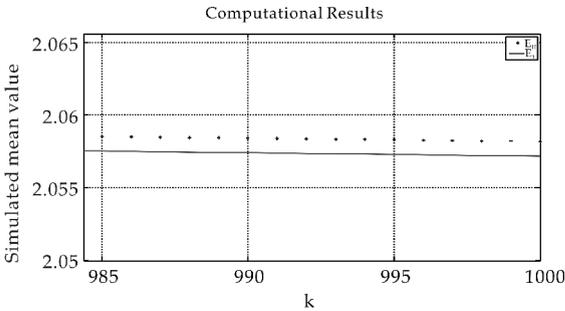


图 4 极值指数 $\gamma=2$ 的 Burr 分布, 估计量 $\hat{\gamma}_n^{(L)}(k_0^{(L)}, k, \alpha)$ 与 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(L)}, k)$ 模拟均值的部分放大截图

3 结论

在前人研究的基础上, 本文基于统计量 $M_n^{(\alpha)}(k_0, k)$ 利用 $(1+x)^n$ 的泰勒展开式得到改进尾部估计的方法, 在相关条件下证明了新估计的渐近正态性, 并从相对渐近效的角度对 α 做出合适的选择, 从而在一定程度上, 确保模拟效果客观精确。

为了更好地阐释新提出的估计与 Fraga Alves 提出的经典 Hill 型位置不变极值指数的估计进行比较, 通过 Monte-Carlo 模拟做它们相应样本路径图, 在合适的 k_0 和 α 下, 无论是均值还是均方误差, 新的估计量 $\hat{\gamma}_n^{(L)}(k_0^{(L)}, k, \alpha)$ 比 $\hat{\gamma}_n^{(H)}(k_0^{(L)}, k)$ 模拟效果好。

参考文献

[1] Hill B M. A simple general approach to inference about the tail of a distribution[J]. Ann Statist, 1975, 3(5): 1 163-1 174.
 [2] 彭亮, 祁永成. 二阶正规变化子模型下 Hill 型估计量渐近正态性[J]. 数学年刊, 1997, 18(5): 539-544.
 [3] Gomes M I, Martins M J. Generalizations of the Hill estimator-asymptotic versus finite sample behaviour[J]. Stat Plan Inference, 2001, 93(1-2): 161-180.

[4] 彭作祥. 一类 Hill 型估计量的收敛性[J]. 西南师范大学学报, 1998, 23(2): 133-137.
 [5] de Haan L, Peng L. Comparison of tail index estimators[J]. Statistics Neerlandica, 1998, 52(1): 60-70.
 [6] Caeiro F, Gomes M I. A class of asymptotically unbiased semi-parametric estimator of the tail index[J]. Sociedad de Estadisticae Investigation Operative Test, 2002, 11(2): 345-364.
 [7] Dekkers A, Einmahl J, de Haan L. A moment estimator for the index of an extreme value distribution[J]. Annals of Statistics, 1989, 17(4): 1 833-1 855.
 [8] Ling C, Peng Z, Nadarajah S. A location invariant moment-type estimator I[J]. Theory of Probability and Mathematical Statistics, 2008, 76: 23-31.
 [9] Ling C, Peng Z, Nadarajah S. A location invariant moment-type estimator II[J]. Theory of Probability and Mathematical Statistics, 2008, 77: 177-189.
 [10] 邹估毅, 凌成秀. 渐进无偏矩估计量[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2006, 31(3): 19-23.
 [11] Pickands J. Statistical inference using extreme order statistics[J]. Annal of Statistics, 1975, 3(1): 119-131.
 [12] Fraga Alves M I. A location invariant Hill-type estimator[J]. Annal of Statistics, 2001, 4(3): 199-217.
 [13] Li J, Peng Z, Nadarajah S. A class of unbiased location invariant Hill-type estimators for heavy tailed distributions[J]. Electronic Journal of Statistics, 2008, 2(3): 829-847.
 [14] Li J, Peng Z, Nadarajah S. Asymptotic normality of location invariant heavy tail index estimators[J]. Extremes, 2010, 13(3): 269-290.
 [15] 刘维奇, 邢红卫. 重尾分布尾指数估计研究进展[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2012, 35(2): 163-173.
 [16] 陶宝. 位置不变的 Hill 型估计量的强相合性[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2006, 23(4): 331-333.
 [17] Ling C, Peng Z, Nadarajah S. Location invariant weiss-Hill estimator[J]. Extremes, 2012, 15(2): 197-230.
 [18] Beirlant J, Dierckx G, Goegebeur Y, et al. Tail index estimation and an exponential regression model[J]. Extremes, 1999, 2(2): 177-200.
 [19] Feuerverger A, Hall P. Estimating a tail exponent by modeling departure from a pareto distribution[J]. Annals of Statistics, 1999, 27(2): 760-781.
 [20] Gaeiro F, Gomes M I, Pestana D. Direct reduction of bias of the classical Hill estimator[J]. Revstat, 2005, 3(2): 113-136.
 [21] Gomes M I, Martins M J, Neves M M. Improving second order reduced-bias tail index estimation[J]. Revstat, 2007, 5(2): 177-207.
 [22] Brahim B, Djamel M, Abdelhakim N, et al. A bias-reduced estimator for the mean of a heavy-tailed distribution with an infinite second moment[J]. Journal of Statistical Planning and Inference, 2013, 143(6): 1 064-1 081.
 [23] 刘维奇, 邢红卫. 重尾指数估计中阈值 k 的简单优化估计[J]. 系统工程理论与实践, 2010, 30(8): 1 465-1 470.
 [24] de Haan L, Ferreira A. Extreme value theory an introduction[M]. New York: Springer Science Usiness Media, 2006.

【责任编辑: 蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2017)03-0186-05

Camassa-Holm 方程的一种 三层守恒有限差分格式

常 红¹, 丁丹平²

(1. 陕西广播电视大学 工程与建筑学院, 陕西 西安 710119; 2. 江苏大学 理学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要:对 Camassa-Holm 方程的初边值问题建立了一种三层的守恒有限差分格式, 验证了该差分方程解的能量守恒性, 对差分解进行了模估计, 并用离散能量方法证明了该差分方程的解在 L_∞ 范数下是无条件收敛且稳定的, 最后说明三层差分格式比两层差分格式更容易求解。

关键词:Camassa-Holm 方程; 有限差分格式; 收敛性; 稳定性

中图分类号:O241.82

文献标志码:A

A three-level conservative finite difference scheme for Camassa-Holm equation

CHANG Hong¹, DING Dan-ping²

(1. College of Engineering and Architecture, Shaanxi Radio & TV University, Xi'an 710119, China; 2. School of Science, Jiangsu University, ZhenJiang 212013, China)

Abstract:A three-level conservative finite difference scheme is established for Camassa-Holm equation with dirichlet boundary value condition in this paper, the energy conservation of the solution of the difference equation is proved, the solution of the scheme is estimated. It is proved that the difference scheme is unconditionally stable and convergent in the L_∞ norm. Finally, it is shown that the three-level difference scheme is easier to solve than the two-level difference scheme.

Key words:Camassa-Holm equation; difference scheme; stability; convergence

0 引言

最近几年来,人们对 Camassa-Holm 方程解的问题已经做了大量的研究工作. Camassa-Holm 方程含有重力影响下在自由表面水波无向运动的不可压缩 Euler 方程的小振幅展开中的高阶项,如果去掉这些项就可以导出正则长波(RLW)方程和 Korteweg-de Vries(KDV)方程. 有很多学者用有

限差分方法对 RLW 方程和 KDV 方程以及它们的派生方程做了大量的工作^[1-9]. 但很少有人用有限差分方法来研究其数值解. 在此背景下,本文就 Camassa-Holm 方程的初边值问题建立了一种三层守恒的有限差分格式,并用离散能量方法证明了该差分方程的解在 L_∞ 范数下是无条件收敛且稳定的.

* 收稿日期:2017-03-05

基金项目:国家自然科学基金项目(11371175); 陕西广播电视大学校级科研课题(15D-07-B02)

作者简介:常 红(1985—),女,陕西宝鸡人,讲师,硕士,研究方向:非线性发展方程

本文研究如下的初边值问题:

$$u_t - u_{xxx} + 3uu_x = 2u_x u_{xx} + uu_{xxx} \quad (1)$$

$$u(0, x) = u_0(x), (x \geq 0) \quad (2)$$

$$u(t, 0) = u(t, L) = 0, (t \geq 0) \quad (3)$$

它满足如下的能量守恒律:

$$E(t) = \|u\|_{L^2}^2 + \|u_x\|_{L^2}^2 = const \quad (4)$$

1 记号和引理

对平面有界区域 $\Omega = \{(x, t) \mid 0 \leq x \leq L, 0 \leq t \leq T\}$ 做网格剖分^[10], 设 $\tau = T/N (\geq 0)$ 为时间步长, $h = L/J (\geq 0)$ 为空间步长, 得到网域:

$(x_j, t_n), x_j = jh (0 \leq j \leq J), t_n = n\tau (0 \leq n \leq N), u_j^n \approx (x_j, t_n), Z_h^0 = \{u = u_j \mid u_0 = u_J = 0, j = 0, 1, 2, \dots, J\}$.

C 表示一般常数(即在不同的地方表示不同的值).

引入下面的记号:

$$u_x^n = (u_{j+1}^n - u_j^n)/h, u_x^n = (u_j^n - u_{j-1}^n)/h$$

$$u_x^n = (u_{j+1}^n - u_{j-1}^n)/2h, u_t^n = (u_j^{n+1} - u_j^n)/\tau$$

$$u_t^n = (u_j^n - u_j^{n-1})/\tau, u_t^n = (u_j^{n+1} - u_j^{n-1})/2\tau$$

$$\bar{u} = (u_j^{n+1} + u_j^{n-1})/2, u^n = u_j^n$$

引入如下内积与范数:

$$(u^n, v^n)_h = h \sum_{j=0}^J u_j^n v_j^n$$

$$(u^n, v^n) = \|u^n\|^2$$

$$\|u^n\|_\infty = \max_{0 \leq j \leq J} (u_j^n)$$

引理 1 (离散的 Sobolev 不等式^[11]) 存在常数 c_1, c_2 使得 $\|u^n\|_\infty \leq c_1 \|u^n\| + c_2 \|u_x^n\|$.

引理 2 (离散 Gronwall 不等式^[12]) 假设 $\omega(k), \rho(k)$ 是非负函数, 并且 $\rho(k)$ 是非递减的, 则如果 $c > 0$ 且 $\forall k$, 有 $\omega(k) \leq \rho(k) + c\tau \sum_{l=0}^{k-1} \omega(l)$, 则 $\omega(k) \leq \rho(k)c^{ck}$.

2 差分格式的建立和守恒律

建立如下差分格式:

$$u_t^n - u_{xxx}^n + (u\bar{u})_x + (\bar{u}u)_x = \bar{u}_x u_{xx} + (\bar{u}u_{xx})_x \quad (5)$$

$$u_0^n = u_0(x), (0 \leq x \leq L) \quad (6)$$

$$u_0^n = u_j^n, (0 \leq n \leq N) \quad (7)$$

引理 3 对任意的 $u, v \in Z_h^0$, 有

$$(1) (u_x^n, v^n) = -(u^n, v_x^n);$$

$$(2) (u_{xx}^n, v^n) = -(u_x^n, v_x^n);$$

$$(3) \|u_{xx}^n\|^2 \leq \frac{4}{h^2} \|u_x^n\|^2;$$

$$(4) \|u_x^n\| \leq \frac{2}{h} \|u^n\|;$$

$$(5) \|u_x^n\| \leq \|u_x^n\|;$$

$$(6) \|u_{xx}^n\|^2 \leq \frac{4}{h^2} \|u_x^n\|^2.$$

证明:

$$(u_x^n, v_j^n) = h \sum_{j=0}^J u_x^n v_j^n = \sum_{j=0}^J (u_{j+1}^n - u_j^n) v_j^n =$$

$$\sum_{j=0}^J (u_{j+1}^n v_j^n - u_j^n v_j^n) - (u_j^n, v_x^n) =$$

$$-h \sum_{j=0}^J u_j^n v_x^n = -\sum_{j=0}^J (v_j^n - v_{j-1}^n) u_j^n =$$

$$-\sum_{j=0}^J (v_j^n u_j^n - v_{j-1}^n u_j^n) =$$

$$\sum_{j=0}^J (v_{j-1}^n u_j^n - v_j^n u_j^n)$$

所以 $(u_x^n, v^n) = -(u^n, v_x^n)$.

同理 $(u_{xx}^n, v^n) = -(u_x^n, v_x^n)$.

$$\|u_x^n\|^2 = (u_x^n, u_x^n) = h \sum_{j=0}^J (u_x^n)^2 =$$

$$\frac{1}{h} \sum_{j=0}^J (u_j^n - u_{j-1}^n)^2 = \frac{1}{h} \sum_{j=0}^J ((u_j^n)^2 - 2u_j^n u_{j-1}^n +$$

$$(u_{j-1}^n)^2) \leq \frac{2}{h} \sum_{j=0}^J ((u_j^n)^2 + (u_{j-1}^n)^2) \leq$$

$$\frac{4}{h^2} \|u_j^n\|^2$$

$$\text{得 } \|u_x^n\|^2 \leq \frac{4}{h^2} \|u_j^n\|^2.$$

$$\text{同理 } \|u_{xx}^n\|^2 \leq \frac{4}{h^2} \|u_x^n\|^2.$$

$$\|u_x^n\| = \sqrt{(u_x^n, u_x^n)} = \sqrt{h \sum_{j=0}^J (u_x^n)^2} =$$

$$\sqrt{\frac{1}{h} \sum_{j=0}^J (u_{j+1}^n - u_j^n)^2} \leq$$

$$\sqrt{\frac{2}{h} \sum_{j=0}^J ((u_{j+1}^n)^2 + (u_j^n)^2)} \leq \frac{2}{h} \|u^n\|$$

$$\|u_x^n\|^2 = (u_x^n, u_x^n) = h \sum_{j=0}^J (u_x^n)^2 =$$

$$\frac{1}{2h} \sum_{j=0}^J (u_{j+1}^n - u_{j-1}^n)^2 =$$

$$\frac{1}{4h} \sum_{j=0}^J (u_{j+1}^n - u_j^n + u_j^n - u_{j-1}^n)^2 \leq$$

$$\frac{1}{2h} \sum_{j=0}^J (u_{j+1}^n - u_j^n)^2 + \frac{1}{2h} \sum_{j=0}^J (u_j^n - u_{j-1}^n)^2 =$$

$$\|u_x^n\|^2$$

故 $\|u_x^n\| \leq \|u_x^n\|$

(6)式即由(4)式得证.

引理 4 差分格式(5)满足如下的离散守恒律^[13]:

$$E^n = \|u^{n+1}\|^2 + \|u_x^{n+1}\|^2 + \|u^n\|^2 + \|u_x^n\|^2 = \dots = E^0 \tag{8}$$

证明:将差分格式(5)中的每项与 $2\bar{u}$ 做内积,由引理 3 得

$$(u_i, 2\bar{u}) = h \sum_{j=0}^J u_i (u_j^{n+1} + u_j^{n-1}) = \frac{h}{2\tau} \sum_{j=0}^J (u_j^{n+1} - u_j^{n-1})(u_j^{n+1} + u_j^{n-1}) = \frac{1}{2\tau} (\|u^{n+1}\|^2 - \|u^{n-1}\|^2)$$

$$(u_{ixx}, 2\bar{u}) = -\frac{h}{2\tau} \sum_{j=0}^J (u_j^{n+1} - u_j^{n-1})_x (u_j^{n+1} + u_j^{n-1})_x = -\frac{1}{2\tau} (\|u_x^{n+1}\|^2 - \|u_x^{n-1}\|^2)$$

令 $I = u\bar{u}_x + (\bar{u}u)_x$

$$(I, 2\bar{u}) = 2h \sum_{j=0}^J [u_j^n \bar{u}_x + (\bar{u}u)_x] \bar{u} = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^J [u_j^n (u_{j+1}^n - u_{j-1}^n) + u_{j-1}^n (u_j^n - u_{j-2}^n)] (u_j^{n+1} + u_j^{n-1}) + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^J [u_{j+1}^n (u_{j+1}^n + u_{j-1}^n) - u_{j-1}^n (u_{j+1}^n + u_{j-1}^n)] (u_j^{n+1} + u_j^{n-1}) = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^J [u_j^n (u_{j+1}^n + u_{j-1}^n) + u_{j+1}^n (u_{j+1}^n + u_{j-1}^n)] (u_j^{n+1} + u_j^{n-1}) - \frac{1}{2} \sum_{j=0}^J [u_{j+1}^n (u_j^{n+1} + u_j^{n-1}) + u_j^n (u_j^{n+1} + u_j^{n-1})] (u_{j+1}^n + u_{j-1}^n) = 0$$

令 $\Pi = \bar{u}_x u_{xx} + (\bar{u}u_{xx})_x$

$$(\Pi, 2\bar{u}) = \frac{1}{4h^2} \sum_{j=0}^J (u_j^{n+1} + u_j^{n-1})(u_{j+1}^n + u_{j-1}^n)(u_{j+2}^n - u_{j+1}^n - u_j^n + u_{j-1}^n) - \frac{1}{4h^2} \sum_{j=0}^J (u_{j+1}^n + u_{j-1}^n)(u_j^{n+1} + u_j^{n-1})(u_{j+1}^n - u_j^n - u_{j-1}^n + u_{j-2}^n) = \sum_{j=0}^J [\bar{u}_x u_{xx} + (\bar{u}u_{xx})_x] \bar{u} = \frac{1}{2h^2} \sum_{j=0}^J [(u_{j+1}^n + u_{j-1}^n - u_j^{n+1} - u_j^{n-1})(u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n)] \bar{u}$$

故可得差分格式(5)与 $2\bar{u}$ 做内积的结果:

$$(u_i - u_{ixx} + (\bar{u}u_x)_x + ((\bar{u})^2)_x) - \bar{u}_x \bar{u}_{xx} - (\bar{u}u_{xx})_x = 0, 2\bar{u}) = \frac{1}{2\tau} (\|u^{n+1}\|^2 - \|u^{n-1}\|^2) + \frac{1}{2\tau} (\|u_x^{n+1}\|^2 - \|u_x^{n-1}\|^2) = 0$$

故有

$$E^n = \|u^{n+1}\|^2 + \|u_x^{n+1}\|^2 + \|u^n\|^2 + \|u_x^n\|^2 = \dots = E^0.$$

3 差分格式的收敛性与稳定性的检验

定理 1 对差分格式(5)的解有如下估计^[14]:

$$\|u^n\| \leq c, \|u_x^n\| \leq c, \|u^n\|_\infty \leq c \tag{9}$$

证明:由引理 4 可得 $\|u^n\| \leq c, \|u_x^n\| \leq c$.

此外,由引理 1 可得 $\|u^n\|_\infty \leq c$.

定理 2 设 $u(x, t)$ 足够光滑,则差分格式(5)的截断误差为 $R_j^n = O(\tau^2 + h^2)$.

证明:对差分格式(5)在点 (x_j, t_n) 处进行泰勒展开得

$$u_j^{n+1} = u_j^n + \tau \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_j^n + \frac{\tau^2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right)_j^n + \frac{\tau^3}{6} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial t^3}\right)_j^{n+} + \dots$$

$$u_j^{n-1} = u_j^n - \tau \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_j^n + \frac{\tau^2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right)_j^n - \frac{\tau^3}{6} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial t^3}\right)_j^{n+} + \dots$$

$$u_{j+k}^{n+1} = u_j^{n+1} + kh \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_j^{n+1} + \frac{(kh)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_j^{n+1} + \frac{(kh)^3}{6} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x^3}\right)_j^{n+1} + \dots$$

$$= u_j^n + \tau \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_j^n + \frac{\tau^2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right)_j^n + \frac{\tau^3}{6} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial t^3}\right)_j^n + \dots$$

$$+ kh \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_j^n + kh\tau \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t}\right)_j^n + \frac{kh\tau^2}{2} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x \partial t^2}\right)_j^n + \frac{kh\tau^3}{6} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x \partial t^3}\right)_j^n + \dots$$

$$+ \frac{(kh)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_j^n + \frac{(kh)^2\tau}{2} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \partial t}\right)_j^n + \frac{(kh\tau)^2}{4} \left(\frac{\partial^4 u}{\partial x^2 \partial t^2}\right)_j^n + \frac{(kh)^2\tau^3}{12} \left(\frac{\partial^5 u}{\partial x^2 \partial t^3}\right)_j^n + \dots$$

$$u_{j-k}^{n+1} = u_j^{n+1} - kh \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_j^{n+1} + \frac{(kh)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_j^{n+1} - \frac{(kh)^3}{6} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x^3}\right)_j^{n+1} + \dots$$

$$= u_j^n + \tau \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_j^n + \frac{\tau^2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\right)_j^n + \frac{\tau^3}{6} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial t^3}\right)_j^n + \dots$$

$$- kh \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_j^n + kh\tau \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t}\right)_j^n - \frac{kh\tau^2}{2} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x \partial t^2}\right)_j^n + \frac{kh\tau^3}{6} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x \partial t^3}\right)_j^n + \dots$$

$$+ \frac{(kh)^2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_j^n - \frac{(kh)^2\tau}{2} \left(\frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \partial t}\right)_j^n + \frac{(kh\tau)^2}{4} \left(\frac{\partial^4 u}{\partial x^2 \partial t^2}\right)_j^n - \frac{(kh)^2\tau^3}{12} \left(\frac{\partial^5 u}{\partial x^2 \partial t^3}\right)_j^n + \dots$$

整理得到线性部分在点 (x_j, t_n) 处满足

$$u_i - u_{ixx} = \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial^3 u}{\partial t \partial x^2} \Big|_{(x_j, t_n)} + O(\tau^2 + h^2)$$

非线性部分在点 (x_j, t_n) 处满足

$$u\bar{u}_x + (\bar{u}u)_x = 3u \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{(x_j, t_n)} + O(\tau^2 + h^2)$$

$$\bar{u}_x u_{xx} + (\bar{u}u_{xx})_x =$$

$$2 \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + u \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} \Big|_{(x_j, t_n)} + O(\tau^2 + h^2)$$

故可得截断误差 $R_j^n = O(\tau^2 + h^2)$.

定理 3 差分格式(5)的解依 L_∞ 范数^[15]收敛到初边值问题(1)~(3)的解,收敛阶为 $O(\tau^2 + h^2)$.

证明:设 u_j^n 为差分格式(5)的解, U_j^n 为初边值问题(1)~(3)的解

$$e_j^n = U_j^n - u_j^n$$

$$R_j^n = U_i - U_{ixx} + (U\bar{U})_x + (U\bar{U})_x - \bar{U}_x U_{xx} (\bar{U}U_{xx})_x \tag{10}$$

式(10)~式(5)得

$$R_j^n = e_i - e_{ixx} + (U\bar{U})_x + (U\bar{U})_x -$$

$$\begin{aligned} & \bar{U}_x U_{xx} (\bar{U} U_{xx})_x - (\bar{u} \bar{u}_x + (\bar{u} \bar{u})_x) - \\ & \bar{u}_x u_{xx} (\bar{u} u_{xx})_x \end{aligned} \quad (11)$$

令

$$F = (U \bar{U}_x + (\bar{U} \bar{U})_x) - \bar{U}_x U_{xx} - (\bar{U} U_{xx})_x - (\bar{u} \bar{u}_x + (\bar{u} \bar{u})_x) - \bar{u}_x u_{xx} (\bar{u} u_{xx})_x$$

将式(11)与 $2\bar{e}$ 做内积得

$$(R_j^n, 2\bar{e}) = \frac{1}{2\tau} (\|e^{n+1}\|^2 - \|e^{n-1}\|^2) + \frac{1}{2\tau} (\|e_x^{n+1}\|^2 - \|e_x^{n-1}\|^2) + (F, 2\bar{e}) \quad (12)$$

$$\|e^{n+1}\|^2 - \|e^{n-1}\|^2 + \|e_x^{n+1}\|^2 - \|e_x^{n-1}\|^2 = 2\tau(R_j^n, 2\bar{e}) - 2\tau(F, 2\bar{e}) \quad (13)$$

$$(R_j^n, 2\bar{e}) \leq \|R_j^n\|^2 + 2(\|e^{n+1}\|^2 + \|e^{n-1}\|^2) \quad (14)$$

其中 F 中的各项与 $2\bar{e}$ 做内积, 由引理 3 得:

$$((U \bar{U}_x + (\bar{U} \bar{U})_x) - (\bar{u} \bar{u}_x + (\bar{u} \bar{u})_x), 2\bar{e}) =$$

$$2h \sum_{j=0}^J ((u+e)(\bar{u}+e)_x + (u+e)(\bar{u}+e)_x) e -$$

$$2h \sum_{j=0}^J [\bar{u} \bar{u}_x + (\bar{u} \bar{u})_x] \bar{e} =$$

$$2h \sum_{j=0}^J [(u \bar{e}_x + e \bar{u}_x) + (u \bar{e} + e \bar{u})_x] \bar{e} =$$

$$2h \sum_{j=0}^J [\bar{u} \bar{e}_x \bar{e} + e \bar{u}_x \bar{e} + (u \bar{e})_x \bar{e} + (e \bar{u})_x \bar{e}]$$

由定理 1 和柯西-施瓦兹不等式可得上式

$$\leq 2Ch \sum_{j=0}^J (|\bar{e}|^2 + |\bar{e}_x|^2) \leq C(\|\bar{e}\|^2 + \|\bar{e}_x\|^2) \leq C(\|e^{n+1}\|^2 + \|e^{n-1}\|^2 + \|e_x^{n+1}\|^2 + \|e_x^{n-1}\|^2) \quad (15)$$

$$(-\bar{U}_x U_{xx} (\bar{U} U_{xx})_x + \bar{u}_x u_{xx} (\bar{u} u_{xx})_x, 2\bar{e}) =$$

$$2h \sum_{j=0}^J [\bar{u}_x u_{xx} (\bar{u} u_{xx})_x] \bar{e} - 2h \sum_{j=0}^J [\bar{U}_x U_{xx} (\bar{U} U_{xx})_x] \bar{e} =$$

$$2h \sum_{j=0}^J \bar{u}_x u_{xx} + (\bar{u} u_{xx})_x \bar{e} -$$

$$2h \sum_{j=0}^J [(\bar{u} + \bar{e})_x (u+e)_{xx} + ((\bar{u} + \bar{e})(u+e)_{xx})_x] \bar{e} =$$

$$-2h \sum_{j=0}^J [\bar{u}_x e_{xx} \bar{e} + \bar{e}_x u_{xx} \bar{e} + (\bar{u} e_x)_x \bar{e} + (\bar{e} u_x)_x \bar{e}]$$

由引理 3, 定理 1 和柯西-施瓦茨不等式可得上式

$$\begin{aligned} & \leq Ch \sum_{j=0}^J (e_{xx} \bar{e} + e_{xx} \bar{e} + e_{xx} \bar{e} + e_{xx} \bar{e} + e_x \bar{e}) \leq \\ & Ch \sum_{j=0}^J (|e_{xx}| |\bar{e}| + |e_{xx}| |\bar{e}| + |e_{xx}| |\bar{e}| + |e_x| |\bar{e}| + |e_x| |\bar{e}|) \leq \\ & C(\|\bar{e}\|^2 + \|\bar{e}_x\|^2 + \|e\|^2 + \|e_x\|^2) \leq \\ & C(\|e^{n+1}\|^2 + \|e^{n-1}\|^2 + \|e_x^{n+1}\|^2 + \|e_x^{n-1}\|^2 + \|e^n\|^2 + \|e_x^n\|^2) \end{aligned} \quad (16)$$

故由(14)、(15)、(16)式即可得到如下估计式:

$$(F, 2\bar{e}) \leq C(\|e_x^{n+1}\|^2 + \|e^{n+1}\|^2 + \|e_x^{n-1}\|^2 + \|e^{n-1}\|^2 + \|e^n\|^2 + \|e_x^n\|^2) \quad (17)$$

再由(14)、(17)式可将(13)式做如下估计:

$$\|e^{n+1}\|^2 - \|e^{n-1}\|^2 + \|e_x^{n+1}\|^2 - \|e_x^{n-1}\|^2 \leq C\tau \|R_j^n\|^2 + 2C\tau(\|e^{n+1}\|^2 + \|e^{n-1}\|^2) + C\tau \leq$$

$$\begin{aligned} & C\tau(\|e_x^{n+1}\|^2 + \|e^{n+1}\|^2 + \|e_x^{n-1}\|^2 + \\ & \|e^{n-1}\|^2 + \|e^n\|^2 + \|e_x^n\|^2) + \\ & C\tau \|R^n\|^2 \end{aligned} \quad (18)$$

则有

$$\begin{aligned} & \|e^{n+1}\|^2 + \|e_x^{n+1}\|^2 + \|e^n\|^2 + \|e_x^n\|^2 - \\ & \|e^{n-1}\|^2 - \|e_x^{n-1}\|^2 - \|e^{n-1}\|^2 - \|e_x^{n-1}\|^2 \leq \\ & C\tau \|R_j^n\|^2 + C\tau(\|e_x^{n+1}\|^2 + \|e^{n+1}\|^2 + \\ & \|e_x^{n-1}\|^2 + \|e^{n-1}\|^2 + \|e^n\|^2 + \|e_x^n\|^2) \end{aligned} \quad (19)$$

令 $\phi_n = \|e^{n+1}\|^2 + \|e_x^{n+1}\|^2 + \|e^n\|^2 + \|e_x^n\|^2$

故(19)式可表示为:

$$\phi_n - \phi_{n-1} \leq C\tau(\phi_n + \phi_{n-1}) + C\tau \|R^n\|^2$$

将上式从 0 到 $n-1$ 求和得

$$\phi_n \leq \phi_0 + c\tau \sum_{l=0}^{n-1} \phi_l + c\tau \sum_{l=0}^{n-1} \|R_j^l\|^2$$

此外

$$\tau \sum_{l=0}^{n-1} \|R_j^l\|^2 \leq n\tau \max_{0 \leq l \leq n-1} \|R_j^l\|^2 \leq TO(\tau^2 + h^2)^2, \quad e^0 = 0$$

故有

$$\phi_n \leq O(\tau^2 + h^2)^2 + c\tau \sum_{j=0}^{n-1} \phi_l$$

又由引理 2 可得

$$\phi_n \leq O(\tau^2 + h^2)^2$$

于是有

$$\|e^n\| \leq O(\tau^2 + h^2), \quad \|e_x^n\| \leq O(\tau^2 + h^2)$$

故由定理 2 得

$$\|e^n\|_\infty \leq O(\tau^2 + h^2)$$

证毕.

定理 4 差分格式(5)的解依 L_∞ 范数稳定.

证明: 设 u_j^n 为差分格式(5)的解, U_j^n 为初边值问题(1)的解

$$e_j^n = U_j^n - u_j^n$$

类似定理 3 的证明, 同时考虑上初边值条件, 可得

$$\|e^n\|^2 \leq C \|U_0 - u_0\|^2$$

由此稳定性即证.

4 结论

本文建立了一个求解 Camassa-Holm 方程初边值问题的三层守恒的有限差分格式, 证明了该差分方程的解在 L_∞ 范数下是无条件收敛且稳定的.

本文建立的三层守恒的有限差分格式可以写成一个三对角线性方程组, 如果给定初值, 在求解时只需要解一个三对角方程组, 和两层的差分格

式^[16]相比较求解更容易,可以避免解复杂的非线性方程组。

参考文献

- [1] Huan Wang, Shuguang Li, Jue Wang. A conservative weighted finite difference scheme for the generalized Rosenau-RLW equation[J]. Computational & Applied Mathematics, 2015, 71(4): 1-16.
- [2] Jun Zhou, Maobo Zheng, Ren Xiu Jiang. The conservative scheme of the generalized Rosenau-KdV equation[J]. Journal of Thermal Science, 2016, 20(3): 903-910.
- [3] 郭 瑞, 王周峰, 王振华. Kdv 浅水波方程的 Crank-Nicolson 差分格式[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2012, 33(2): 71-74.
- [4] 胡劲松, 徐友才, 胡 兵. 耗散对称正则长波方程的平均隐式差分格式[J]. 高等学校计算数学学报, 2012, 34(4): 300-307.
- [5] 陈利娅, 胡劲松. Rosenau-KdV 方程的一个非线性守恒加权差分逼近[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2016, 52(5): 18-23.
- [6] 陈 涛, 卓 茹, 胡劲松. 广义 Rosenau-Kawahara 方程的一个非线性守恒差分逼近[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2016, 53(2): 265-269.
- [7] 王婷婷, 胡劲松. Rosenau-KdV 方程的一个线性守恒加权差分逼近[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2016, 33(4): 94-99.
- [8] Tao Nie. A decoupled and conservative difference scheme with fourth-order accuracy for the symmetric regularized long wave equations[J]. Applied Mathematics and Computation, 2013, 219(17): 9 461-9 468.
- [9] Maobo Zheng, Jun Zhou, Anjan Biswas. An average linear scheme for the generalized rosenau-KdV equation[J]. Journal of Applied Mathematics, 2014, 2014(2): 1-9.
- [10] 孙志忠. 偏微分方程数值解法[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [11] R Camassa, D D Holm. An integrable shallow water equation with peaked solitons[J]. Phys Rev Lett, 1993, 71(11): 1 161-1 164.
- [12] A Constantin. The cauchy problem for the periodic Camassa-Holm equation[J]. Differential Equations, 1997, 141(2): 218-235.
- [13] Allen Flavell, Michael Machen, Robert Eisenberg, et al. A conservative finite difference scheme for poisson-nerst-planck equations[J]. Journal of Computational Electronics, 2014, 201(1): 35-43.
- [14] 崔 进, 吴宏伟. 一类波动方程初边值问题的高阶差分格式[J]. 应用数学, 2014, 27(1): 166-174.
- [15] 刘建康, 李晓旺. 具边界反馈波动方程的有限差分格式[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2016, 39(1): 1-11.
- [16] 常 红. Camassa-Holm 方程的守恒有限差分格式[J]. 高等学校计算数学学报, 2012, 34(1): 78-86.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 179 页)

- [7] 朱春波, 于春来, 毛银花, 等. 磁共振无线能量传输系统损耗分析[J]. 电工技术学报, 2012, 27(4): 13-17.
- [8] 李 阳, 杨庆新, 闫 卓, 等. 无线电能有效传输距离及其影响因素分析[J]. 电工技术学报, 2013, 28(1): 106-112.
- [9] 马海虹. 航天器间微波无线能量传输技术研究[J]. 空间电子技术, 2013(3): 57-60.
- [10] 杨雪霞. 微波输能技术概述与整流天线研究新进展[J]. 电波科学学报, 2009, 24(4): 770-779.
- [11] X Chen, X Wang, X Chen. Energy-efficient optimization for wireless information and power transfer in large-scale MIMO systems employing energy beamforming [J]. IEEE Wireless Communications Letters, 2013, 6(2): 667-670.
- [12] Ozel O, Tutuncuoglu K, Yang J, et al. Transmission with energy harvesting nodes in fading wireless channels: Optimal policies[J]. IEEE Journal on Selected Areas in Communications, 2011, 29(8): 1 732-1 743.
- [13] Chalise B K, Zhang Y D, Amin M G. Energy harvesting in an OSTBC based amplify-and-forward MIMO relay system [C]//IEEE International Conference on Acoustics Speech and Signal Processing (ICASSP). Kyoto: IEEE Press, 2012: 3 201-3 204.
- [14] Ng D W, Lo E S, Schober R. Wireless information and power transfer: Energy efficiency optimization in OFDMA systems[J]. IEEE Transactions on Wireless Communications, 2013, 12(12): 6 352-6 370.
- [15] I S Gradshteyn, I M Ryzhik. Table of integrals, series, and products, 7th ed[M]. New York: Academic Press, 2007.

【责任编辑: 蒋亚儒】