

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0001-07

酯化木质素在膨胀阻燃改性 PBS 复合材料中的应用与性能研究

岳小鹏, 李 坚, 徐永建*, 何佳琛, 李超凡

(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 中国轻工业纸基功能材料重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:丁酸酐与木质素反应,得到酯化木质素,并结合膨胀阻燃体系(IFR)对聚丁二酸丁二醇酯(PBS)进行阻燃改性,探究了酯化木质素对复合材料力学、阻燃等性能的影响.接触角测试结果表明,经酯化改性后,木质素疏水性明显提高.力学性能测试结果表明,相比未反应木质素,以酯化木质素制备的复合材料拉伸强度提高,拉伸模量和弯曲模量降低.在 IFR 与木质素的添加质量分数分别为 19 wt%和 6 wt%的情况下,与未改性木质素制备的复合材料(75P/19I/6L)相比,以酯化木质素制备的复合材料(75P/19I/6EL)拉伸强度提高了 15.94%,而拉伸模量和弯曲模量分别有 26.46%和 13.00%的下降,复合材料断面微观形貌表明,酯化木质素的加入,改善了 IFR 与 PBS 基体间的界面结合.同时,以酯化木质素制备的复合材料表现出更好的成炭性和阻燃性能.75P/19I/6EL 热分解至 700℃时的残炭量比 75P/19I/6L 提高了 37.38%,炭层形貌更加完整致密,极限氧指数测试可达 31.3%,UL-94 阻燃测试达到 V-0 级别,峰值热释放速率相比纯 PBS 下降了 54.96%.

关键词:聚丁二酸丁二醇酯;木质素;酯化改性;力学性能;膨胀阻燃

中图分类号:TQ327.8 **文献标志码:**A

Study on properties of intumescent flame retardant modified PBS composites prepared by esterified lignin

YUE Xiao-peng, LI Jian, XU Yong-jian*, HE Jia-chen, LI Chao-fan

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

Abstract: Esterified lignin was prepared by reacting butyric anhydride with lignin, which was used to flame retarded modified polybutylene succinate (PBS) based composites with the incorporation of intumescent flame retardant (IFR). The effects of esterified lignin on mechanical performance, flame retardancy and other properties of composites were investigated. The hydrophobicity of lignin was significantly improved after esterification. The tensile strength of composites prepared by esterified lignin increased, and the tensile modulus and flexural modulus decreased in comparison with those of

* 收稿日期:2020-01-04
基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2019-GY-195, 2017ZDXM-GY-045)
作者简介:岳小鹏(1982—),男,山东青岛人,副教授,博士,研究方向:生物质复合材料
通讯作者:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用, xuyongjian@sust.edu.cn

composites prepared by original lignin. When the loading of IFR and lignin were 19 wt% and 6 wt%, respectively, the tensile strength of composites prepared by esterified lignin (75P/19I/6EL) increased by 15.94%, while tensile modulus and flexural modulus decreased by 26.46% and 13.00%, respectively, compared with composites prepared by original lignin (75P/19I/6L). Additionally, the microscopic morphology of the composites section showed that the addition of esterified lignin improves the interface properties between IFR and PBS matrix. Simultaneously, the composites prepared by esterified lignin showed a better char formation and flame retardancy. When the specimens were thermal decomposed to 700 °C, the residual of 75P/19I/6EL increased by 37.38% compared with 75P/19I/6L. The char exhibited a more complete and dense morphology. Meanwhile, 31.3% of LOI value and UL-94 V-0 rate could be achieved. Furthermore, the peak heat release rate of 75P/19I/6EL decreased by 54.96% compared with pure PBS.

Key words: polybutylene succinate; lignin; esterification; mechanical performance; intumescent flame retardant

0 引言

塑料制品在人类生活中得到了广泛应用,普通塑料不可降解的特点引发了白色污染等环境问题。另外,塑料制品易燃烧,极易引发火灾,这些问题限制了塑料制品的应用。因此,开发阻燃可降解的复合材料成为近年研究的热点之一^[1,2]。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种可降解的脂肪族聚酯,PBS拥有热稳定性好,加工性能优异,力学性能接近普通塑料等优点^[3],对PBS进行阻燃改性可以获得具备阻燃性能的可降解复合材料。

膨胀阻燃改性是赋予PBS阻燃性能的一种十分有效的手段,所使用的膨胀阻燃剂(IFR)主要由氮、磷元素组成,不含卤素,在使用过程中阻燃效率高,低烟、低毒,无腐蚀性气体释放^[4]。IFR主要由酸源、气源和炭源组成,当燃烧发生时,酸源释放无机酸与炭源发生酯化反应,使之脱水炭化,同时气源产生不燃性气体辅助形成膨胀的炭层,炭层阻绝热量、氧气、可燃性气体的传播而达到阻燃的目的^[5,6]。Dorez等^[7]使用聚磷酸铵(APP)作为酸气复合源阻燃PBS复合材料,发现随着APP添加量的增加,复合材料的阻燃性能得到增强,但同时复合材料的力学性能遭到破坏。膨胀阻燃剂常用的炭源通常为石油基多元醇,如季戊四醇、乙二醇等,由于含有大量羟基,在放置过程中容易受潮,导致与基体相容性变差,另外加工过程中易分解,会导致材料发泡和黄变^[8]。为避免上述问题,开发新的绿色炭源以取代传统多元醇成为膨胀阻燃剂改性研究的一个方向。

木质素是一种天然多羟基含碳高分子聚合物,因其含有苯环和碳碳键结构而显示出较高的热稳定性,在受热分解时产生的残炭量大^[9],这使得木质素可以作为成炭剂用于膨胀阻燃复合材料。C. Re' ti等^[10]将木质素作为成炭剂与APP形成IFR

体系阻燃聚乳酸复合材料,发现阻燃样品的峰值热释放速率(pHRR)相比纯PLA下降了47%,UL-94测试达到了V-0级。但是,木质素含有大量羟基和羧基,导致木质素具有较高的亲水性,使用过程中与疏水性基体产生极性差异,造成界面结合差等问题^[11]。对木质素进行酯化改性可以在减少羟基含量的同时增加酯基碳链的数量,降低木质素分子极性,增加木质素的疏水性,使其在基体中的分散性得到提高,改善与基体的相容性。

使用酸酐酯化木质素不需要添加溶剂,反应过程简单,相关报道探讨了不同酸酐酯化木质素对其疏水性及所制备复合材料力学性能的影响。Wim等^[12]在无溶剂反应中使用1-甲基咪唑作为催化剂将碱木质素与几种羧酸酐酯化,发现木质素在非极性溶剂中的溶解度随酯基上碳链长度的增加而增加。Luo等^[13]制备了不同酸酐酯化的木质素,并和聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)(PHBV)进行共混制备PHBV/酯化木质素复合材料,发现酯化后木质素的吸水性随着酯基碳链长度的增加而下降,同时所制备的复合材料的拉伸强度更高,杨氏模量更低,断裂伸长率增加。本课题组前期研究将酯化木质素用于PBS-植物纤维复合材料界面改性,发现酯化木质素处理过的纤维与基体之间表现出更好的相容性,力学性能显著提高^[14]。

本文使用丁酸酐与木质素反应,得到含有较长碳链的酯化木质素,结合APP及三聚氰胺(MA)组成膨胀阻燃体系,通过熔融共混制备膨胀阻燃改性的PBS复合材料。对木质素及酯化木质素的结构及性能进行了分析表征,并对复合材料的力学性能、阻燃性能及热稳定性等进行研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

PBS,商品号ECONORM1201,山东淄博汇盈新

材料公司,使用前,在 80 ℃下烘干 8 h 备用;木质素,俄罗斯樟子松碱木质素,湖南骏泰浆纸有限公司(质均相对分子量 9 640,羟基含量 3.9 mmol/g,根据文献[15],以³¹P-NMR 法测得),使用前,在 80 ℃下烘干 8 h 备用;APP,HT-208 型(平均聚合度 1 000,纯度≥99.5%)山东济南泰兴化工有限公司,使用前,在 80 ℃下烘干 8 h 备用;MA(纯度≥99.8%),安徽金禾实业有限公司,使用前,在 80 ℃下烘干 8 h 备用;丁酸酐(纯度≥98%),1-甲基咪唑(1-MIM,纯度≥99%),上海阿拉丁试剂有限公司;乙醇(纯度≥99.7%),天津富宇精细化工有限公司。

1.2 酯化木质素(EL)的制备

将 10 g 木质素溶于 50 mL 丁酸酐中,并与 1 mL 1-甲基咪唑一同置于装有搅拌器、回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中,在连续搅拌下于 120 ℃反应 24 h。反应结束后,在 200 rpm 搅拌下,将上述溶液逐滴加入至冰的乙醇水溶液中($V_{乙醇} : V_{水} = 3 : 1$),以沉淀出酯化木质素,使用冰的乙醇水溶液洗涤过滤上述沉淀至中性,将所得到的酯化木质素在 50 ℃下真空干燥 8 h 备用。

1.3 PBS 复合材料的制备

通过熔融共混制备 PBS 复合材料,复合材料的加工在开放式炼塑机(SK-160,扬州市天发实验机械有限公司)上进行,加工温度 110 ℃,转子转速 25 rpm。将 PBS 加入开炼机中,待 PBS 熔融包辊后,将木质素和 APP 加入熔融的 PBS 中,混炼 15min 后,在温度为 135 ℃的平板硫化机(XLBD3503502,上海齐材液压机械有限公司)上模压 5 min,形成厚度约为 1 mm 和 3 mm 的片材,冷压至室温出模。将片材切割成拉伸测试,弯曲测试及氧指数,垂直燃烧测试等所需的样条。复合材料的配方和命名见表 1 所示。

表 1 复合材料配方及命名

样品	PBS /wt%	APP /wt%	MA /wt%	木质素 /wt%	酯化木质 素/wt%
PBS	100	0	0	0	0
80P/15A/5L	80	15	0	5	0
80P/15A/5EL	80	15	0	0	5
75P/19A/6L	75	19	0	6	0
75P/19A/6EL	75	19	0	0	6
75P/19I/6L	75	15.8	3.2	6	0
75P/19I/6EL	75	15.8	3.2	0	6
70P/23A/7L	70	23	0	7	0
70P/23A/7EL	70	23	0	0	7

1.4 检测与表征

(1)分别按照 GB/T1040.1-2006 和 GB/T9341-2008 标准,使用万能拉力试验机(AI-7000-NGD,台湾高铁检测仪器有限公司)对复合材料的拉伸性能和弯曲性能进行测定(拉伸速度与弯曲速度为:

2 mm/min)。

(2)按照 GB/T2406-93 标准,使用氧指数仪(HC-2C,江苏上元检测仪器有限公司)对复合材料的极限氧指数(LOI)进行测定,试样尺寸为 100×6.5×3 mm³,每组 10 个平行样品。

(3)按照 GB/T2408-2008 标准,使用水平垂直燃烧测定仪(Tech-GBT2408-002,苏州泰斯特检测仪器科技有限公司)进行 UL-94 燃烧等级测试,样品尺寸为 130×13×3 mm³,每组 5 个平行样品。

(4)按照 GB/T 16172-2007 标准,使用锥形量热仪(FTT 0030,英国 Fire Testing Technology 公司)对复合材料进行锥形量热测试。样品尺寸为 100×100×3 mm³,热通量 35 kW/m²。

(5)使用 KBr 压片法,在傅里叶红外变换光谱仪(FT-IR)(VERTEX 70,德国 Bruker 公司)上对木质素和酯化木质素的红外光谱进行表征。

(6)接触角检测,将木质素或酯化木质素粉末在 10 MPa 压片机下加压 1 min 成 1 mm 左右的薄片。在 23 ℃和 53% RH 下,滴加 5 μL 水滴至样品表面,使用光学接触角测量仪(CAM 200,芬兰 KSV 公司)检测样品的接触角。

(7)热失重测试(TG)(STA 449F3-1053-M,德国 Netzsch 公司),样品量为 3~5 mg 左右,从室温升温至 700 ℃,所用的气氛为氮气(气流流速为 30 mL/min),升温速率为 20 ℃/min。

(8)弯曲样条在液氮中淬断,喷金后,采用扫描电镜(SEM)(VEGA3 SBU/SBH,捷克 TSECAN 公司)进行形貌观察,加速电压 10.0 kV。

(9)对氧指数测试后的炭层表面进行喷金,采用 SEM 进行形貌观察,加速电压 10.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 酯化木质素的表征

图 1 为木质素和酯化木质素的 FTIR 光谱。由图 1 可知,未经处理的木质素在 3 400 cm⁻¹处出现了氢键缔合一OH 的强宽吸收峰(伸缩振动吸收峰),酯化改性后,—OH 吸收峰移至 3 674 cm⁻¹处,峰形变窄,表现为游离形式的一OH 吸收峰,证明缔合一OH 转变为游离一OH。产生这一变化的原因可能是酯化改性使木质素的羟基数量减少,同时增加的脂肪族支链增大了木质素分子间的物理距离,使得木质素分子难以形成氢键。酯化改性后,在 2 968 cm⁻¹(CH₃ 的 C—H 振动)和 2 937~2 846 cm⁻¹之间的(CH₂ 的 C—H 振动)吸收峰强

度增加,说明脂肪链数量增加. $1\,761\text{ cm}^{-1}$ 处出现酯键中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰强度增强,证明木质素通过酯化反应生成了酯键,成功与丁酸酐发生酯化反应^[16].

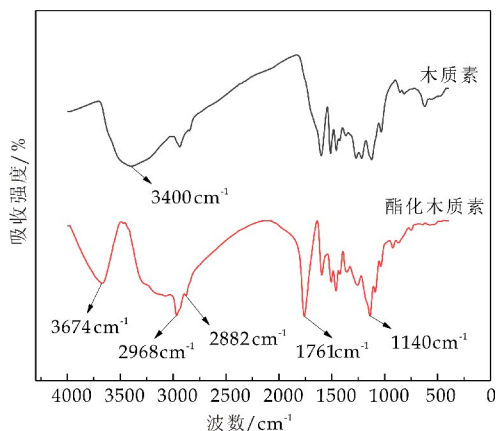


图 1 木质素和酯化木质素的 FTIR 光谱

木质素和酯化木质素的疏水性通过接触角进行表征. 如图 2(a)所示,木质素的接触角平均值为 21.8° , 小于 90° , 表现为部分润湿. 这是由于木质素含有较多的羟基及羧基, 这些亲水基团的存在导致水分子极易在木质素表面铺展开来, 造成木质素表现出较小的接触角.

如图 2(b)所示,酯化木质素的接触角平均值为 52.3° , 虽然接触角仍小于 90° , 但与木质素相比有大幅度提升, 考虑到所制样品的毛细管效应, 理论接触角应大于该数值. 这表明酯化木质素相比木质素具有更高的疏水性, 疏水性的提高归因于酯化木质素更多的脂肪链与更少的亲水性基团含量.

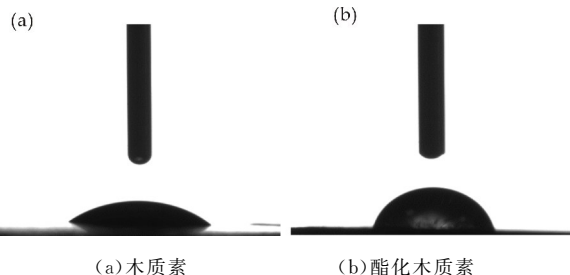


图 2 木质素与酯化木质素的接触角照片

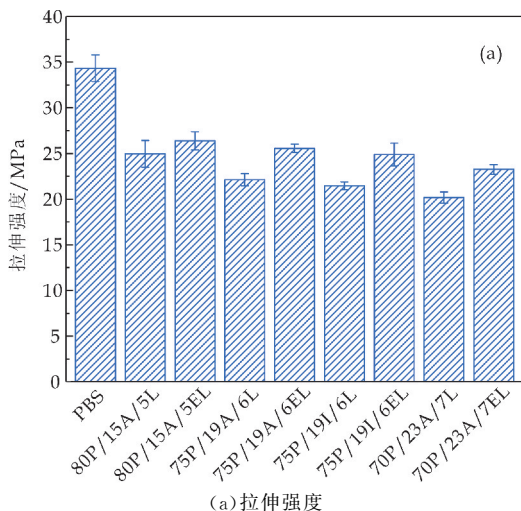
2.2 力学性能分析

图 3 显示了 PBS 及其复合材料的力学性能. 由图 3(a)、(b)可知, 与纯 PBS 相比, 加入阻燃剂的复合材料拉伸强度均出现了不同程度的降低, 这是由于阻燃剂的加入破坏了 PBS 基体的整体结构. 在相同的阻燃剂用量下, 添加酯化木质素的样品拉伸强度比添加木质素的样品高, 其中样品 75P/19I/6EL 的拉伸强度比样品 75P/19I/6L 高出 15.94%, 这可能是由于木质素酯化后脂肪链长度

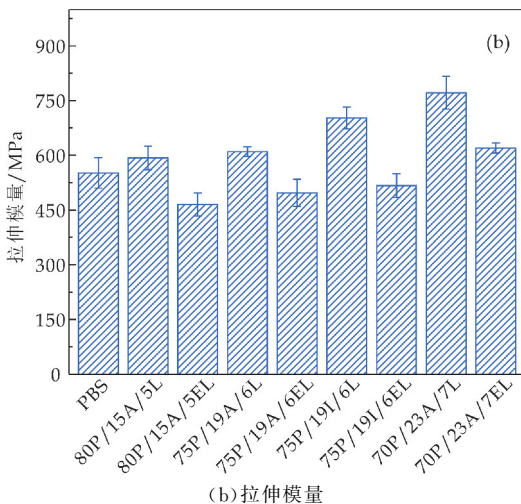
增加, 增加的脂肪链与 PBS 实现更高的缠结度, 这种缠结作用增强了木质素与基体之间的应力传递, 从而产生更高的拉伸强度^[14].

与此同时, 添加酯化木质素的复合材料拉伸模量大幅度下降, 75P/19I/6EL 的拉伸模量相比 75P/19I/6L 下降了 26.46%, 表明酯化木质素的加入增强了材料的塑性. 这可能是由于木质素酯化后与基体相容性提高, 在基体中分散更加均匀, 带有脂肪链的酯化木质素在基体中相当于增塑剂, 削弱了 PBS 分子链间的应力, 增加了 PBS 分子链的移动性^[14].

随着阻燃剂总用量的增加, 复合材料的拉伸强度出现了下降, 表明阻燃剂用量的增加会恶化复合材料的拉伸性能. 当阻燃剂总用量为 25% 时, 添加 IFR 阻燃剂的样品 (75P/19I/6L, 75P/19I/6EL) 拉伸强度较使用 APP 的样品 (75P/19A/6L, 75P/19A/6EL) 有所下降, 模量提高, 分析原因可能是三聚氰胺中的氨基与木质素中的羧基在高温加工时发生缩聚反应生成酰胺键, 使得阻燃剂团聚, 降低了其在基体中的分散性, 从而影响了力学性能.



(a) 拉伸强度



(b) 拉伸模量

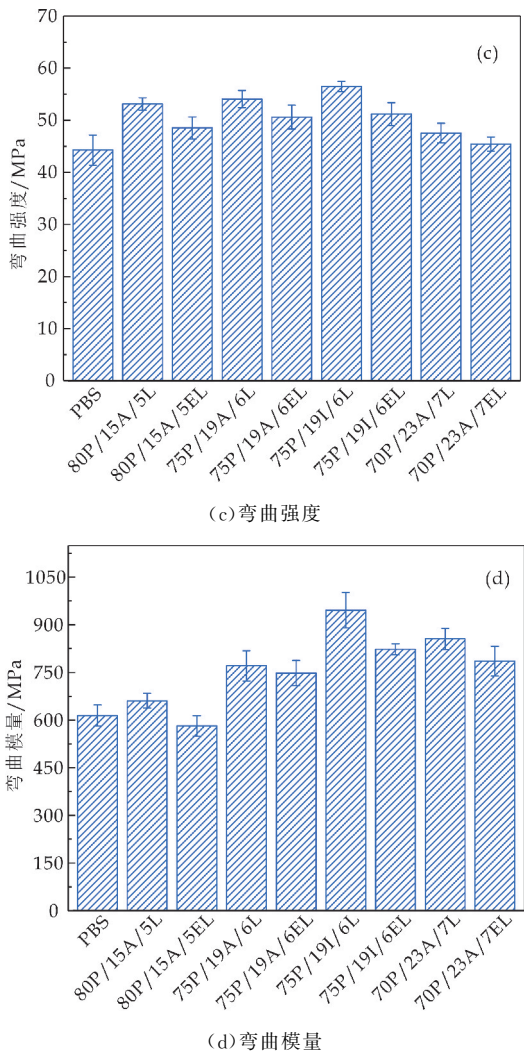


图 3 复合材料的力学性能

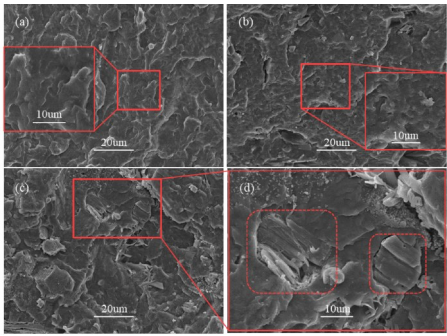
由图 3(c)、(d)可知,相比纯的 PBS,阻燃剂的加入提高了复合材料弯曲模量与弯曲强度,表明材料的刚性增加,抵抗变形的能力提高,其中,75P/19I/6EL 的弯曲强度与弯曲模量较 PBS 分别提升了 15.6% 和 33.88%,这是由于加入的阻燃剂均为高模量的刚性材料,在材料受力时可以承受应力,减弱材料形变.由于酯化后木质素的增塑作用,导致添加酯化木质素的样品弯曲模量降低,弯曲强度下降,其中 75P/19I/6EL 的弯曲强度与弯曲模量较 75P/19I/6L 分别下降了 9.37% 和 13.00%.

随着复合材料中阻燃剂总用量的增加,复合材料的弯曲模量逐渐增大,弯曲强度增加,但当阻燃剂总用量达到 30 wt% 时,弯曲强度出现下降,这可能是由于过多的阻燃剂粒子在 PBS 中发生团聚,产生应力集中,导致材料易被外力破坏.另外,使用 IFR 阻燃剂的样品 (75P/19I/6L, 75P/19I/6EL) 较使用 APP 的样品 (75P/19A/6L, 75P/19A/6EL) 模量增大明显,导致样品弯曲强度的升

高,分析原因可能是由于三聚氰胺的三嗪杂环结构具有较高的刚性,在弯曲时可以承受更大的应力,增强了材料的弯曲性能.

2.3 复合材料断面微观形貌表征

复合材料断面的微观形貌如图 4 所示.从图 4 可以看出,PBS 淬断后断面比较平整,没有孔洞,这与 PBS 良好的力学性能相对应.添加阻燃剂后,复合材料在断面处出现了不规则的裂痕与孔洞.



(a)PBS (b)75P/19I/6EL (c)75P/19I/6L (d)75P/19I/6EL

图 4 复合材料断面微观形貌

添加酯化木质素的样品断面比木质素样品更加平整,在局部放大图中,添加木质素的样品断面出现了聚磷酸铵颗粒,而酯化木质素的样品断裂面则很少有阻燃剂粒子出现,这可能是由于木质素与 PBS 基体的相容性不佳,导致阻燃剂颗粒在基体中发生团聚,淬断时断面出现在阻燃剂较多的团聚区域,而酯化后木质素与 PBS 基体的相容性得到改善,在加工过程中分散更加均匀,因此断面的阻燃剂颗粒较少,力学性能表现更好.

2.4 阻燃性能分析

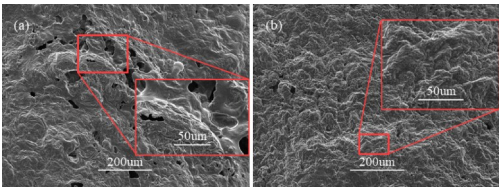
复合材料的阻燃性能由极限氧指数和 UL-94 测试进行表征,其结果如表 2 所示.由于 PBS 的熔融滴落效应,PBS 在 UL-94 阻燃测试中没有通过测试,不具备阻燃等级.当加入阻燃剂后,LOI 值有不同程度的提高,复合材料相应达到了不同的阻燃等级.相同的阻燃剂用量下,添加酯化木质素阻燃剂的样品 LOI 值均大于添加木质素阻燃剂的样品,这证明酯化木质素与 APP 可以实现更好的协同效应,形成高效的膨胀阻燃体系.当仅使用 APP 与木质素/酯化木质素作为阻燃剂时,由于熔融滴落效应,UL-94 测试最高仅达到 V-1 级别.加入 MA 作为补充气源后,熔滴效应得到改善,其中,75P/19I/6EL 的 LOI 值达到了 31.3%,UL-94 测试达到了 V-0 级别,阻燃性能超过了添加 30 wt% 阻燃剂的样品 (70P/23A/7L, 70P/23A/7EL).

表 2 复合材料的极限氧指数和 UL-94 测试结果

样品编号	极限氧指数 (LOI)/%	UL-94 测试	熔滴	是否点燃 棉垫
PBS	24	NR	是	是
80P/15A/5L	25.0	V-2	是	是
80P/15A/5EL	27.2	V-2	是	是
75P/19A/6L	26.8	V-2	是	是
75P/19A/6EL	29.8	V-1	是	否
75P/19I/6L	28.3	V-0	否	否
75P/19I/6EL	31.3	V-0	否	否
70P/23A/7L	28.3	V-1	是	否
70P/23A/7EL	28.9	V-1	是	否

2.5 炭层形貌分析

图 5 为复合材料 75P/19I/6L、75P/19I/6EL 氧指数测试后的炭层表面微观图像。从图 5 可以看到,样品 75P/19I/6L 的炭层表面不平整,且出现了大小不一的孔洞。这可能是因为阻燃剂与 PBS 基体的界面相容性较差,样品受热后,酸源与炭源发生酯化反应时,材料的强度下降,形成炭层时产生裂痕与孔洞。这些裂痕和孔洞在燃烧过程中会透过更多的氧气与可燃性气体,降低阻隔热量和气体传播的效率,降低复合材料的阻燃效率。



(a)75P/19I/6L (b)75P/19I/6EL

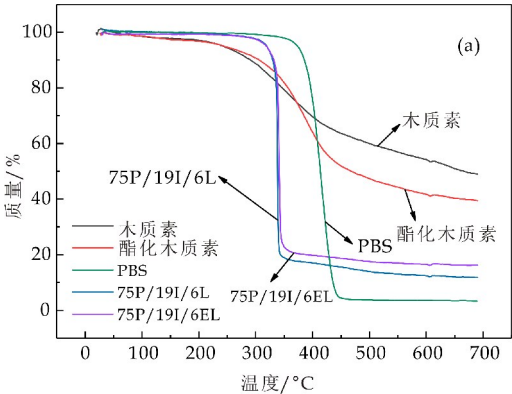
图 5 复合材料炭层微观形貌图像

酸源在膨胀阻燃体系中发挥作用分为两步。第一步是在高温时与多元醇发生酯化反应生成酯键,第二步是对酯进行脱水炭化,形成炭渣和无机物^[17]。添加酯化木质素的样品炭层表面更加平整致密,表面孔洞极少,这可能是因为酯化反应增加了木质素的酯化度,在分解形成炭层时酯化木质素的酯键直接参与上述第二步反应,更易产生致密膨胀的炭层,这一结果也与更高的氧指数测试结果相对应。

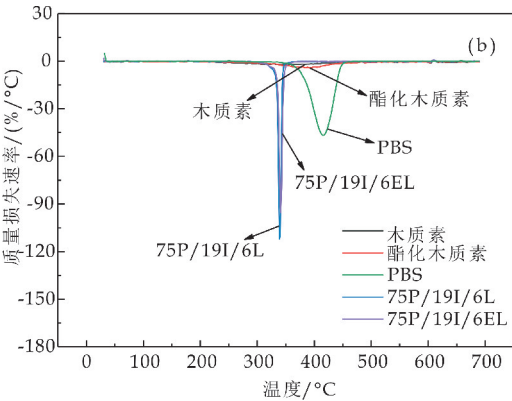
2.6 热稳定性分析

图 6 为木质素、酯化木质素、PBS 及其复合材料的 TG 和 DTG 曲线,相关的数据列在表 3 中。可以看到,木质素经过酯化后初始分解温度有所提高,这可能是因为酯化木质素的疏水性优于木质素,故在实验过程中结合的水分子较少。在接近初始分解温度时,木质素中的结合水脱除,导致初始分解温度较低。酯化木质素由于具有更多的软链段脂肪链,芳香环等硬链段的相对含量因此减少,脂

肪链的热稳定性低于芳香环,更易分解,导致酯化后木质素的 50%分解温度降低,700℃时热分解剩余的残炭量减少^[18]。



(a) TG 曲线图



(b)DTG 曲线图

图 6 复合材料的 TG 和 DTG 曲线图

表 3 复合材料的 TG 与 DTG 分析数据

样品	T-5 %/℃	T-50 %/℃	700℃时 残炭量/%
木质素	242.1	665.7	48.78
酯化木质素	243.1	467.5	39.19
PBS	374.3	415.5	3.3
75P/19I/6L	320.1	339.1	11.69
75P/19I/6EL	321.2	341.9	16.06

PBS 的热稳定性较好,初始分解温度(T-5%)为 374.3℃,50%分解温度(T-50%)为 415.5℃。加入阻燃剂后,复合材料的初始分解温度降低,这可能是由于 IFR 阻燃剂易吸水,在复合材料开始热分解时,水分先蒸发所导致^[19]。另外,阻燃 PBS 复合材料的 50%分解温度由 415.5℃降低至 340℃左右,说明 IFR 的加入催化了 PBS 的热降解,使得 50%分解温度被提前。与样品 75P/19I/6L 相比,75P/19I/6EL 的初始分解温度和 50%分解温度均得到轻微提高,分解至 700℃时残炭量增加了 37.38%,这可能是酯化木质素的酯键直接参与脱水成炭的结果,说明木

质素酯化后成炭能力提高.

2.7 热释放速率和热释放总量分析

图 7 为复合材料的热释放速率(HRR)与热释放总量(THR)曲线图,相关的数据列于表 4. 从图中可以发现,PBS 出现了一个较大的放热峰,这与 PBS 易燃的性质相对应. 加入 25 wt% 阻燃剂之后,峰值热释放速率(pHRR)大幅下降,表明阻燃剂的加入减缓了材料的燃烧降解.

同时,从 HRR 图中还可以发现,阻燃改性的复合材料出现了超过两个放热峰,第一个放热峰是由于在较高温度下,膨胀阻燃剂形成膨胀的炭层,降低了 HRR,后面的峰主要是由于炭层长时间暴露于热辐照下,发生破裂而增大热释放速率^[20]. 得益于添加酯化木质素阻燃剂形成的致密而完整的炭层,75P/19I/6EL 的峰值热释放速率相比 75P/19I/6L 降低了 18. 21%,从图中可以看到 75P/19I/6EL 在第一个放热峰形成后 HRR 大幅下降,证明形成的炭层有效地阻碍了燃烧的进行,降低了燃烧强度.

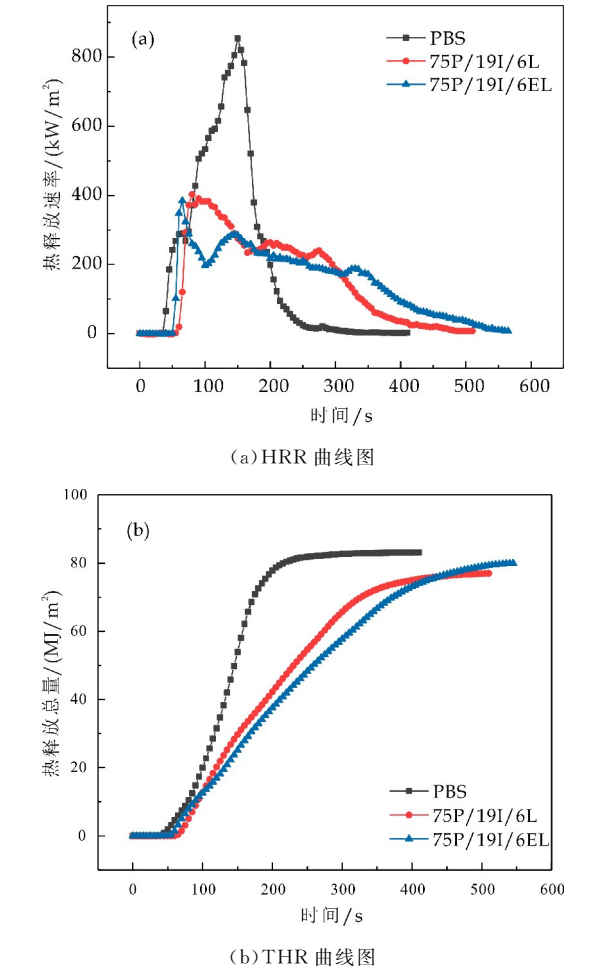


图 7 复合材料的 HRR 和 THR 曲线图

表 4 复合材料的 pHRR 和 THR 数据

样品	pHRR/(kW/m ²)	THR/(MJ/m ²)
PBS	853.90	83.0
75P/19I/6L	402.80	76.9
75P/19I/6EL	384.59	79.9

由样品的 THR 曲线可以发现,PBS 在 200 s 内释放了大部分热量,这说明 PBS 在短时间内就完成了燃烧过程,不具备阻燃性能. 加入阻燃剂后,热释放总量降低,燃烧时间延长,证明阻燃剂的加入延缓了燃烧过程,降低了燃烧的强度. 添加酯化木质素的样品 75P/19I/6EL 的燃烧时间长于 75P/19I/6L,热量释放更加平缓,以上分析表明 75P/19I/6EL 在火灾发生时可以有效降低火灾强度,延缓热量释放,为人员逃离与火灾救援创造更优的条件.

3 结论

(1)木质素与丁酸酐成功发生酯化反应得到酯化木质素,木质素发生酯化反应后接触角明显增大,疏水性提高.

(2)木质素酯化后与 PBS 的界面结合得到改善. 添加酯化木质素的样品与添加木质素的样品相比拉伸强度升高,拉伸模量、弯曲模量下降. 当阻燃剂总用量为 25 wt% 时,添加 19 wt% IFR 与 6 wt% 酯化木质素样品(75P/19I/6EL)的拉伸强度与添加同比例木质素的样品(75P/19I/6L)相比提高了 15. 94%,拉伸模量和弯曲模量分别有 26. 46% 和 13. 00% 的下降.

(3)以酯化木质素制备的复合材料表现出更好的成炭性和阻燃性能. 75P/19I/6EL 热分解至 700℃ 时的残炭量比 75P/19I/6L 提高了 37. 38%,炭层形貌更加完整致密,极限氧指数测试可达 31. 3%,UL-94 阻燃测试达到 V-0 级别,峰值热释放速率相比纯 PBS 下降了 54. 96%.

参考文献

[1] 史 可,张 晶,苏婷婷,等. 生物可降解塑料的改性研究进展[J]. 化工新型材料,2019,47(4):29-33.

[2] 李飞龙,胡永琪,刘润静,等. 中国塑料阻燃剂应用现状和发展趋势[J]. 无机盐工业,2015,47(3):1-3.

[3] 岳小鹏,徐永建,邵佳静. 解键剂用于 PBS-CTMP 复合材料界面改性的研究[J]. 中国造纸,2015,34(6):22-27.

[4] 陈 超,闵 样,秦 维,等. 膨胀阻燃剂与蒙脱土复合阻燃体系对环氧树脂阻燃抑烟性能的影响[J]. 化工新型材料,2019,47(3):157-161.

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0008-07

纸吸管原纸制备工艺研究

徐永建¹, 段叶荣¹, 周家俊², 刘 燕¹, 唐超群¹, 李 伟¹

(1. 陕西科技大学 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室 中国轻工业纸基功能材料重点实验室 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 2. 浙江华丰纸业科技有限公司, 浙江 湖州 313300)

摘 要:以漂白硫酸盐针叶木浆和阔叶木浆为原料,制备出了纸吸管原纸.研究了浆料配比、湿强剂以及施胶剂用量等因素对原纸常规性能指标的影响,确定了原纸的最佳制备工艺;并通过测定温水抽出物含量,衡量了纸吸管原纸的使用安全性.结果表明:里纸、面纸的最佳原料配比分别为 30 : 70 和 40 : 60 (针叶木 : 阔叶木)、湿强剂用量范围分别为 0.50% ~ 0.75% 和 0.75% ~ 1.00%、施胶剂用量范围均为 0.25% ~ 0.30%.在此工艺条件下,原纸获得了较好的湿强度、抗张强度、吸收性等;当 APMP 用量为 30% 时,里纸、面纸的挺度分别提高了 3.51% 和 2.23%;里纸、面纸的温水抽出物含量分别只有 0.218% 和 0.206%,满足了纸吸管原纸的使用安全性.

关键词:纸吸管原纸;湿强度;吸收性;挺度;水抽出物含量

中图分类号:TS767 **文献标志码:**A

Study on preparing technology of paper straw base paper

XU Yong-jian¹, DUAN Ye-rong¹, ZHOU Jia-jun², LIU Yan¹,
TANG Chao-qun¹, LI Wei¹

(1. Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry, National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Zhejiang Huafeng Paper Technology Co., Ltd., Huzhou 313300, China)

Abstract: The paper straw base paper was prepared from bleached softwood pulp and hardwood pulp, and the optimum preparation technology was determined by studying the influence of size ratio, wet strength agent and sizing agent dosage on the general performance index of the base paper. The safety of paper straw base paper was measured by measuring the content of warm water extract. The results showed that the best ratio of raw materials for lining paper and face paper is 30 : 70 and 40 : 60 (softwood : hardwood), the dosage range of wet strength agent for lining paper and face paper is 0.50% ~ 0.75% and 0.75% ~ 1.00% respectively, and the dosage range of sizing agent is 0.25% ~ 0.30%. Under this condition, the base paper has better wet strength, tensile strength, absorption, etc. When the dosage of

* 收稿日期:2019-12-22
基金项目:浙江省湖州市科技局“南太湖精英计划”创新领军人才项目(2018)
作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用

APMP is 30%, the stiffness of lining paper and face paper increased by 3.51% and 2.23%, respectively. The water extraction content of lining paper and face paper is only 0.218% and 0.206% respectively, which satisfied the safety of pipette base paper.

Key words: paper straw base paper; wet strength; absorption; stiffness; water extract content

0 引言

吸管是喝饮品时常用的辅助工具,其中塑料吸用量一直居高不下。但塑料吸管的回收不当和回收困难给生存环境和生态环境都造成了严重危害^[1]。据统计,美国每天丢弃约5亿根塑料吸管,其中部分吸管与塑料瓶、塑料袋等塑料制品一起汇入海洋,对海洋生态环境造成了严重破坏^[2,3],并造成了每年超过约130亿美元的经济损失^[4];一根塑料吸管的使用时间平均只有20分钟左右,不仅没有再次利用的价值,而且对环境的危害巨大;英国一家废弃物处理公司已将塑料吸管列入“难以回收”物品行列,并建议对塑料吸管征税。如果我国每人每天使用1根吸管,全年共消耗约5000亿根吸管,可见吸管的需求量巨大。随着国家对环保的重视,为减少“白色污染”,走循环经济道路,塑料制品逐渐被其他材料制品替代,“以纸代塑”的提倡亦非常重要^[5,6]。

2018年,纸吸管作为一种绿色环保的新型纸制品开始走进人们的视野。在纸吸管之前,玻璃吸管、不锈钢吸管曾被开发使用,但人们的体验效果并不乐观;之后,楼仲平带领“双童”公司研发出PLA可降解吸管,这种吸管材质由玉米淀粉乳化而成,在堆肥条件下45天就可分解为水和二氧化碳,但聚乳酸等可降解材料的原料价格过于昂贵,且这种吸管易破裂。张长伟^[7]发明了一种可自然降解的饮料吸管,它是在纸质基层的内壁和外壁分别覆一层PE膜制成,PE膜透湿性小的特点使吸管具有抗水性,但PE膜对环境非常敏感,耐热老化性差,且制备工艺和回收工艺复杂,不支持市场使用。而塑料吸管因成本低、易加工、方便耐用等优点一直广受欢迎,但它不可再生、容易造成环境污染的问题仍然不可忽视,因此可再生且容易降解的纸质吸管成为有可能取代塑料吸管的新型吸管^[8]。

纯纸质吸管可在加入造纸助剂后具有优异的强度和抗水性能,是一种具有潜力且值得继续探索的环保型吸管,目前纸吸管研究仅限于工艺试验和设备设计,而没有真正考虑到工业化生产的各方面

要素。国内部分纸厂对纸吸管已有小规模生产,但调查显示目前市售纸吸管良莠不齐,仍存在强度低、易软化等问题,因此还需要对纸吸管的性能进行改善,提高其使用率。

纸吸管的使用性能主要取决于纸吸管原纸的物理性能,本研究拟采用漂白针叶木硫酸盐浆和漂白阔叶木硫酸盐浆作为原料研究并确定纸吸管原纸最佳制备工艺,主要研究浆料配比、施胶剂用量以及湿强剂用量对各物理性能的影响,包括吸水值、抗张强度、湿强度和环压强度等;并采用纸吸管原纸温水抽出物含量评价纸吸管原纸的使用安全性。研究结果将为纸吸管研发提供理论依据和技术支撑。

1 实验部分

1.1 实验原料及试剂

漂白硫酸盐针叶木浆,漂白硫酸盐阔叶木浆,APMP,由浙江华丰纸业科技有限公司提供。

烷基烯酮二聚体(AKD),施胶剂,固含量16.8%,购自衢州东升新材料有限公司;聚酰胺聚胺-表氯醇树脂(PAE),湿强剂,固含量15.5%,购自栗田工业(大连)有限公司;胶黏剂,由浙江华丰纸业科技有限公司提供。

1.2 仪器与设备

DCS-041PT型PFI磨浆机;ZBJ-I型纸浆疏解机;TD10-200型纸页成形器;TD11-H型纸页压榨机;DC-HJY03型电脑测控厚度紧度仪;YT-WL300卧式电脑拉力仪;150-B型纸和纸板挺度仪;DC-KY3000A型环压强度测定仪;JX-X型纸张吸水性测定仪。

1.3 实验方法

1.3.1 纸吸管结构

纸吸管由两层里纸和一层面纸卷曲而成,其结构如图1所示。纸吸管原纸制备研究包括里纸和面纸。里纸定量为100~140 g/m²,面纸定量为40~80 g/m²。

1.3.2 浆料准备及原纸制备



图 1 纸吸管结构图

将针叶木浆、阔叶木浆、APMP 三种纸浆浆板浸泡 24 h,采用 PFI 磨浆机对 3 种浆料分别进行磨浆处理,并测其打浆度后备用。

1.4 常规性能指标检测

纸吸管里纸和面纸定量、厚度、抗张强度、湿强度、挺度、环压强度、吸水值等检测方法均参照文献[9]测定。

1.5 层间结合强度检测

在两层里纸与一层面纸之间涂覆一定量胶黏剂,通过测定层间结合强度衡量粘合强度大小,里纸、面纸粘合示意图如图 2 所示,测定时断裂层出现在胶黏剂渗透层,层间结合强度检测方法参照文献[9]测定。

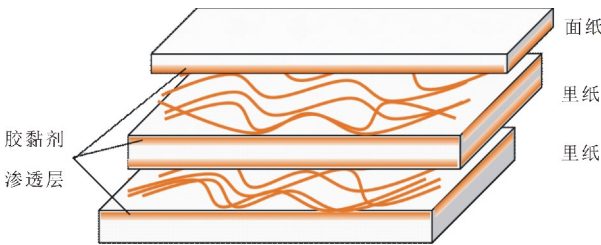


图 2 里纸、面纸粘合示意图

1.6 温水抽出物含量检测

将一定量原纸裁成 3~5 mm² 大小样品后,参照文献对植物纤维原料的检测方法对纸吸管里纸和面纸温水抽出物含量进行测定^[10]。抽提温度 20℃、40℃、60℃,抽提时间 40 min。

2 结果与讨论

2.1 浆料对比对纸吸管原纸常规性能指标的影响

长纤维和短纤维的结合可以赋予原纸更优异的性能,因此里纸、面纸均选用针叶木浆和阔叶木浆分别按照 10 : 90、20 : 80、30 : 70、40 : 60、50 : 50 等比例混合配抄,浆料对比对纸吸管里纸、面纸常规性能指标的影响如表 1 和表 2 所示。

表 1 浆料对比对纸吸管里纸常规性能指标的影响

测试项目	$\omega(\text{针叶木}) + \omega(\text{阔叶木})$				
	10%+90%	20%+80%	30%+70%	40%+60%	50%+50%
定量/(g·m ⁻²)	119.5	119.2	119	119.4	119.1
厚度/mm	0.245	0.229	0.219	0.205	0.200
挺度/(mN·m)	3.65	3.62	3.58	3.54	3.54
环压强度/(kN·m ⁻¹)	0.83	1.13	1.20	1.34	1.42
抗张强度/(kN·m ⁻¹)	5.02	5.34	6.07	6.67	7.23
吸水值/(g·m ⁻²)	244	237	227	222	207

表 2 浆料对比对纸吸管面纸常规性能指标的影响

测试项目	$\omega(\text{针叶木}) + \omega(\text{阔叶木})$				
	10%+90%	20%+80%	30%+70%	40%+60%	50%+50%
定量/(g·m ⁻²)	59.5	59.6	59.6	59.5	59.4
厚度/mm	0.145	0.142	0.133	0.125	0.124
挺度/(mN·m)	2.63	2.63	2.62	2.61	2.61
环压强度/(kN·m ⁻¹)	0.18	0.18	0.19	0.19	0.20
抗张强度/(kN·m ⁻¹)	2.32	2.34	2.58	3.01	3.23
吸水值/(g·m ⁻²)	118	113	111	110	107

由表 1 和表 2 可以看出,提高针叶木浆比例,里纸、面纸厚度均降低,挺度相应小幅度降低;环压强度、抗张强度均增加,吸水值减小。为保证原纸在制管成型后不易被压扁,原纸需具有一定的挺度;又因纸吸管是原纸裁切成一定宽度规格后环形缠绕成管,为保证纸吸管纵向施压后不变形,原纸必须具有较好的环压强度;为保证制管时原纸不被拉断,原纸应具有一定的抗张强度;另外原纸还需具有适当的吸水性,既保证纸吸管具有较好的抗水性,还要保证制管时能够充分粘合。综合考虑,里纸拟采用 30 : 70 的针叶木、阔叶木配比;面纸拟采用 40 : 60 的针叶木、阔叶木配比。针叶木打浆度为 50°SR~60°SR,阔叶木打浆度为 25°SR~35°SR。

2.2 湿强剂用量对纸吸管原纸湿强度的影响及湿强度损失率分析

湿强剂选用食品包装用纸常用的 PAE 湿强剂^[10,11]。合适的湿强度是纸吸管原纸需要具备的重要性能,既要保证纸吸管使用时具有一定的湿强度,又要使其在回收或降解处理时易于水分散或微生物降解。本研究分别加入 0.50%、0.75%、1.00%、1.25%、1.50% 的 PAE 用量控制原纸的湿强度,PAE 用量对纸吸管里纸、面纸湿强度的影响

如图 3 所示.

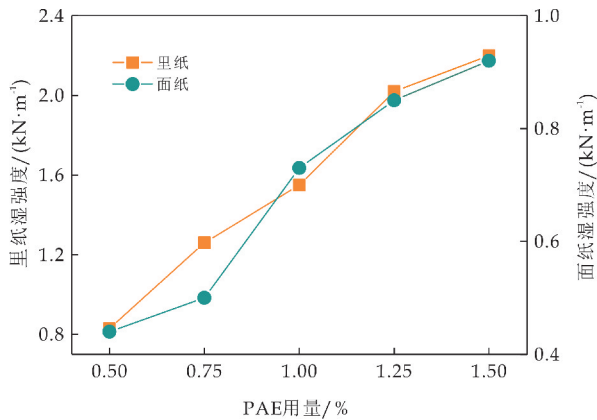
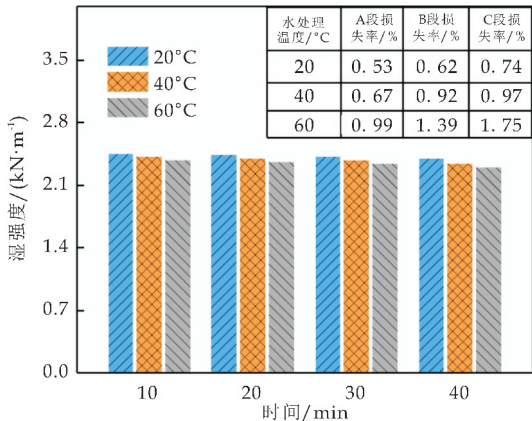


图 3 PAE 用量对纸吸管原纸湿强度的影响

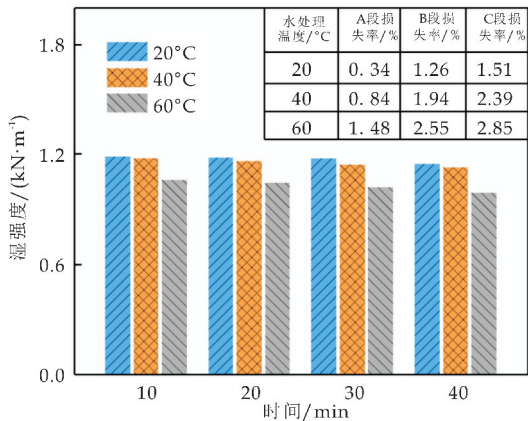
由图 3 可以看出,随着 PAE 用量的增加,里纸、面纸湿强度逐渐增大,当 PAE 用量达到1.50%时,里纸、面纸湿强度分别为 2.20 kN/m 和 0.92 kN/m,相比于初始加入时分别提高了 165%和 109%.

湿强度损失率可以反映原纸在不同温度水中浸润不同时间之后的强度损失程度.此原纸制管后拟用于 60℃以下饮品,且据大众饮用习惯,一杯饮品饮用时长保持在 40 min 内.因此本研究将里纸和面纸在 20℃、40℃、60℃水中分别浸润 10 min、20 min、30 min、40 min 后对湿强度进行测试,将 10~20 min 时段记为 A 段,20~30 min 时段记为 B 段,30~40 min 时段记为 C 段,每段原纸湿强度损失率结果如图 4 所示.

由图 4(a)、(b)可以看出,里纸、面纸湿强度损失率 C 段>B 段>A 段,且随温度升高,湿强度损失率增大,说明里纸、面纸湿强度随浸润温度的升高和浸润时间的增加而降低,且降低程度越来越大.这说明湿强剂与纤维产生的交联作用强度会在一定程度上受温度和时间的影响,从而减弱湿强剂对纤维的保护作用和增强作用.



(a) 里纸



(b) 面纸

图 4 里纸和面纸在不同温度水中浸润一段时间后的湿强度损失率

为保证纸吸管的正常使用和易于回收,在研究条件范围内,里纸、面纸湿强度只需保持在原抗张强度的 15%以上即可.结合图 3、图 4 湿强度的变化及损失情况,并根据原抗张强度大小,里纸拟采用 0.75%~1.00%的湿强剂用量,面纸拟采用 0.50%~0.75%的湿强剂用量.

2.3 施胶剂用量对纸吸管原纸抗张强度、湿强度、吸水值及层间结合强度的影响

为提高原纸强度和抗水性能,原纸抄造过程加入施胶剂,施胶剂选用食品包装用纸常用的 AKD 施胶剂^[12,13].本研究分别于纸浆中加入 0.20%、0.25%、0.30%、0.35%、0.40%的 AKD,考察 AKD 用量对纸吸管里纸和面纸抗张强度、湿强度及吸水值的影响,结果如图 5 所示.

由图 5(a)、(b)可知,随着 AKD 用量的增加,里纸和面纸湿强度和抗张强度逐渐提高,吸水值均下降. AKD 用量增加至 0.35%时,里纸、面纸湿强度分别为 1.55 kN/m 和 0.98 kN/m,相比于加入之前分别提高了 23.0%和 34.2%;里纸、面纸抗张强度分别为 7.97 kN/m 和 3.81 kN/m,相比于加入之前分别提高了 0.27%和 0.47%;而里纸、面纸吸水值相比于加入之前明显降低,里纸由加入之前的 196 g/m² 降低至 25.9 g/m²,降低了 86.8%,面纸吸水值由加入之前的 98 g/m² 降低至 21.4 g/m²,降低了 78.2%;而当 AKD 用量超过 0.35%,纸张抗张强度和湿强度都有所下降,这可能是由于当 AKD 加入过量,纸张施胶剂留着率下降,纸页施胶度不再增加,为避免在生产中出现糊网和纸页打滑等现象,施胶剂用量应保持在 0.35%以内.

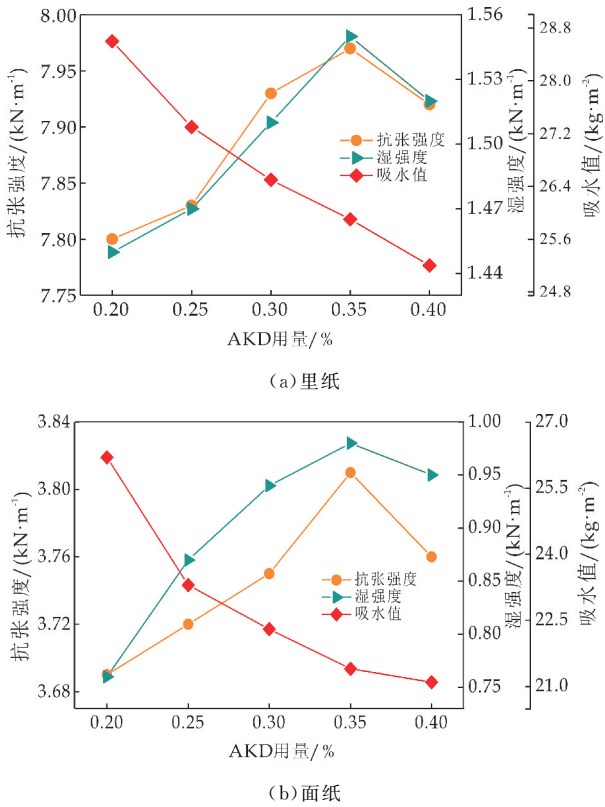


图 5 AKD 用量对纸吸管里纸和面纸强度、抗张强度及吸水值的影响(里纸 PAE 用量 0.75%~1.00%;面纸 PAE 用量 0.50%~0.75%)

纸吸管制管时需涂覆胶黏剂粘合,胶黏剂会部分渗透到纸内而使纸间达到较好的粘合效果,因此原纸应具有合适的吸水值,既要保证纸吸管有较好的抗水性,又要保证原纸对胶黏剂有一定的吸收性.本研究在两层里纸和一层面纸之间涂覆一定量胶黏剂,拟通过测定层间结合强度衡量原纸对胶黏剂的吸收性. AKD 用量对层间结合强度及吸水值的影响如图 6 所示.

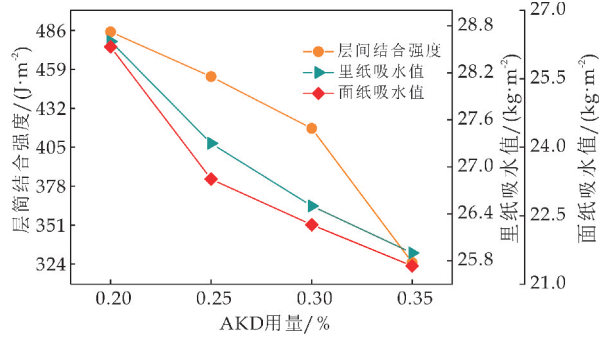


图 6 AKD 用量对原纸层间结合强度及吸水值的影响

由图 6 可知,随着 AKD 用量的增大,原纸层间结合强度降低,说明原纸对胶黏剂的吸收性逐渐

减小.纸吸管、纸杯和液体包装纸板都要求具有抗水性,纸杯原纸与液体包装原纸的吸水值要求一般在 30 g/m² 左右^[14,15],当 AKD 用量为 0.20%~0.35%时,里纸、面纸吸水值均在 30 g/m² 以内,因此原纸具有很好的抗水性,但当 AKD 用量超过 0.30%时,原纸层间结合强度由 418 J/m² 减小至 325 J/m²,出现大幅度降低.结合图 5、图 6 中 AKD 用量对原纸各物理性能的影响,本研究拟采用 0.25%~0.30%的 AKD 用量.

2.4 APMP 用量对纸吸管原纸挺度、环压强度及抗张强度的影响

为降低生产成本,提高纸吸管原纸的挺度,加入高得率浆 APMP,通过提高纸页厚度赋予原纸更好的挺度^[16,17].本研究采用 APMP 部分替代阔叶木浆,分别加入 10%、20%、30%、40% 的 APMP,考察 APMP 用量对纸吸管里纸和面纸挺度的影响,结果如图 7 所示.

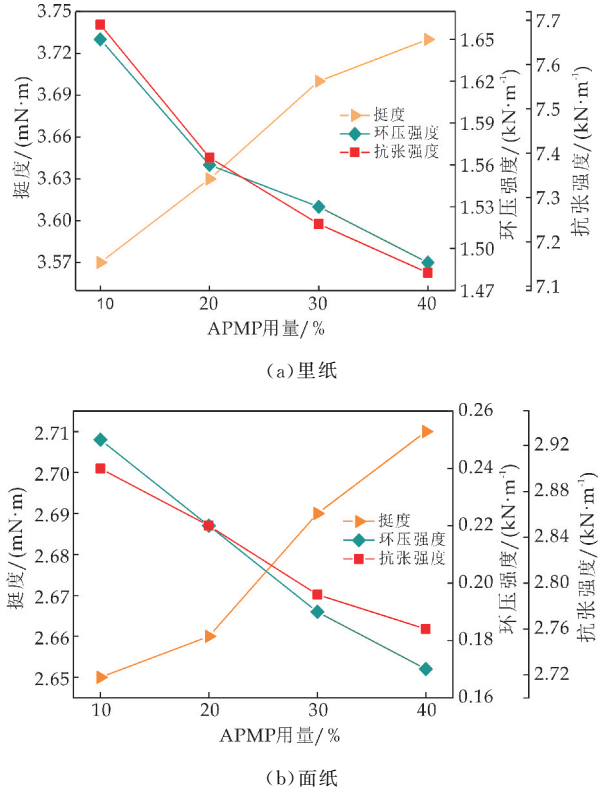


图 7 APMP 用量对纸吸管里纸和面纸挺度、环压强度及抗张强度的影响(里纸 PAE 用量 0.75%~1.00%;面纸 PAE 用量 0.50%~0.75%;里纸、面纸 AKD 用量 0.25%~0.30%)

由图 7(a)、(b)可以看出,随着 APMP 用量增大,纸吸管原纸的挺度提高,抗张强度、环压强度有

一定程度降低;说明 APMP 的加入在提高原纸挺度的同时会对原纸抗张强度、环压强度等性能造成负面影响. 综合考虑,原纸拟采用 30% 的 APMP 加入量,此时,里纸、面纸挺度分别为 3.70 mN·m 和 2.69 mN·m,相比于加入之前分别提高了 3.51% 和 2.23%.

2.5 原纸温水抽出物含量分析

纸吸管用于饮品,使用时水溶出物较多会影响纸吸管的安全使用,因此对原纸温水抽出物含量进行检测是非常有必要的. 本研究分别测试未加入任何助剂时,加入湿强剂、加入施胶剂以及加入 APMP 后的原纸分别在 20℃、40℃、60℃ 水中处理 40 min 后的水抽出物含量,并对实验结果进行分析,结果如图 8 所示.

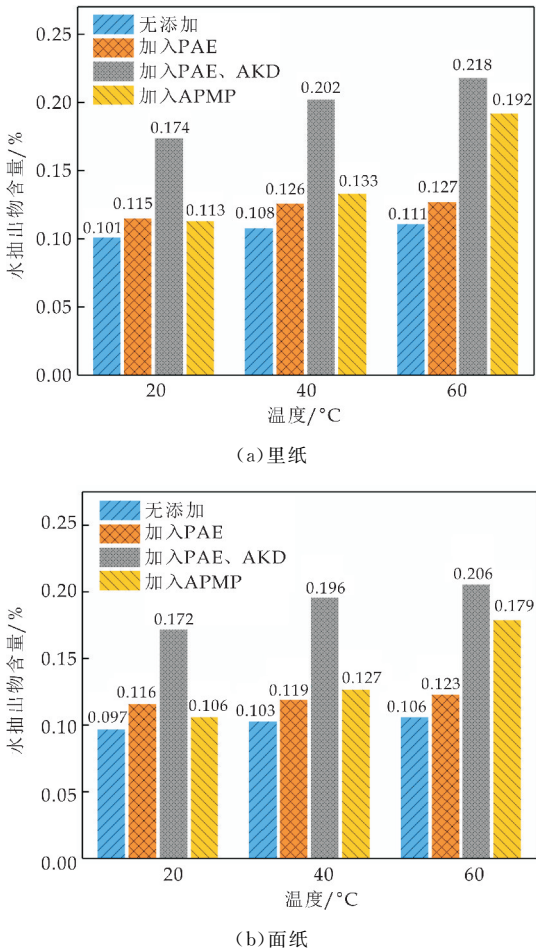


图 8 里纸和面纸在不同温度水中处理后
的水抽出物含量

由图 8(a)、(b)可知,里纸和面纸温水抽出物含量均随水处理温度的升高和湿强剂、施胶剂的加入而增加. 在未加入助剂之前,温水抽出物主要是植物纤维原料中部分能溶于水的无机盐类以及多糖类物质,逐步加入湿强剂和施胶剂后,温水抽出物含量增加可能是由于部分湿强剂、施胶剂分子与纸页纤维未完全结合,导致部分溶解于水中,而水

处理温度对原纸的温水抽出物含量影响不大,温水抽出物含量的微量增加可能只是纤维原料中的多糖类物质随着水处理温度的升高溶解量增大; APMP 加入后的原纸水抽出物含量在不同处理温度下均略低于加入之前的水抽出物含量,说明其熟化过程使施胶剂固化较为完全. 可见纸张是否完全熟化对温水抽出物含量有较大影响,在实际生产中可适当加长熟化时间,将原纸温水抽出物含量降到最低. 里纸、面纸在 60℃ 水中处理 40 min 后的水抽出物含量分别只有 0.218% 和 0.206%,接近于市售纸吸管温水抽出物含量(0.202%~0.223%左右). 且本实验对原纸进行了裁剪,并于恒温水中处理 40 min,在实际纸吸管使用时,水温在 40 min 内会由 60℃ 降至约 35℃,因此实际抽出物含量会低于实验值.

3 结论

(1)里纸、面纸最佳原料配比分别为 30 : 70 和 40 : 60(针叶木 : 阔叶木);里纸、面纸湿强剂用量范围分别为 0.50%~0.75% 和 0.75%~1.00% 的,此时里纸、面纸均获得合适的湿强度;里纸、面纸施胶剂用量范围为 0.25%~0.30%,此时,纸吸管原纸获得较好的抗张强度、湿强度、抗水性和胶黏剂吸收性.

(2)APMP 加入量为 30% 时,里纸、面纸挺度分别为 3.70 mN·m 和 2.69 mN·m,相比于加入之前分别提高了 3.51% 和 2.23%.

(3)在一定处理条件下,里纸、面纸均只有微量温水抽出物,不会影响吸管的安全使用;这也说明此研究中纸吸管原纸抄造工艺条件合理,可为之后纸吸管原纸的工业化生产和进一步优化提供一些理论依据.

参考文献

[1] Gutierrez J N,Royals A W,Jameel H,et al. Evaluation of paper straws versus plastic straws: Development of a methodology for testing and understanding challenges for paper straws[J]. Bioresources,2019,14(4):8 345-8 363.

[2] 本刊综合. 塑料垃圾:地球难以承受之重[J]. 发明与创新(大科技),2017(10):12-15.

[3] 张 原,刘 珊. 塑料垃圾污染:海洋的空难[J]. 生态经济,2015,31(2):2-5.

[4] Avio C G,Gorbi S,Regoli F,et al. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat[J]. Marine Environmental Research,2017,128:2-11.

[5] 赵清清. 以纸代塑——走循环经济之路[J]. 中国包装工业,2012(9):19.

[6] 马晓丽,杨 帆,马志华. 治理白色污染,营造健康生态环境[J]. 中国商界,2010(1):314-315.

[7] 张长伟. 可降解饮料吸管[P]. 中国专利:CN201356396Y, 2009-12-09.

[8] 中华纸业. 纸质吸管替代塑料吸管[J]. 中华纸业, 2019, 40(2):71-72.

[9] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.

[10] 桑益洲, 刘 忠. 造纸工业中湿强剂的研究与进展[J]. 天津造纸, 2007, 29(1):13-16.

[11] 陆玲娟, 刘赵华, 徐李鹏. PAE 湿强剂在食品包装用纸中的应用实例[J]. 中国造纸, 2016, 35(1):77-79.

[12] 王 敏. AKD 在食品包装纸中的应用[J]. 湖南造纸, 1998(1):41.

[13] 毕衍金, 齐根望, 赵淑晶, 等. 食品包装原纸施胶工艺的应用研究[J]. 华东纸业, 2014, 45(3):35-36.

[14] 史海真, 孙先启, 刘 文, 等. 高配比毛竹化机浆制备本色纸杯原纸研究[J]. 中华纸业, 2019, 40(10):45-52.

[15] 王丽娟, 刘洪斌. 液体复合包装原纸板生产工艺的研究进展[J]. 中国造纸, 2016, 35(2):52-55.

[16] 任西茜, 张锦阳. APMP 制浆及其应用[J]. 西南造纸, 2005, 34(4):19-23.

[17] 冯群策. 浅谈纸板的挺度和环压强度的影响因素[J]. 湖北造纸, 2002(3):12-15.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 7 页)

[5] 陈柳丫, 李 星, 罗康碧, 等. 膨胀型阻燃剂的研究进展[J]. 化工新材料, 2013, 41(8):25-26.

[6] Yue Xiaopeng, Li Chaofan, Ni Yonghao, et al. Flame retardant nanocomposites based on 2D layered nanomaterials: A review[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(20):13 070-13 105.

[7] Dorez G, Taguet A, Ferry L, et al. Thermal and fire behavior of natural fibers/PBS biocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013(98):87-95.

[8] 陈 涛, 许肖丽, 汪济奎, 等. 无卤膨胀阻燃剂研究进展[J]. 上海塑料, 2017(4):1-8.

[9] Weimiao Lu, Qian Li, Yan Zhang, et al. Lignosulfonate/APP IFR and its flame retardancy in lignosulfonate-based rigid polyurethane foams[J]. Journal of Wood Science, 2018(64):287-293.

[10] C Re'ti, M Casetta, S Duquesne, et al. Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(6):628-635.

[11] Lu J Z, Wu Q L, McNabb H S. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments[J]. Wood Fiber Science, 2000, 32(1):88-104.

[12] Wim Thielemans, Richard P Wool. Lignin esters for use in unsaturated thermosets: Lignin modification and solubility modeling[J]. Biomacromolecules, 2005(6):1 895-1 905.

[13] Luo Shupin, Cao Jinzhen, Armando G, et al. Esterification of industrial lignin and its effect on the resulting poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) or polypropylene blends[J]. Industrial Crops and Products, 2017(97):281-291.

[14] 岳小鹏, 蔺奕存, 徐永建. 酯化木质素用于 PBS-CTMP 纤维复合材料界面改性的研究[J]. 中国造纸, 2016, 35(8):19-24.

[15] Crestini Claudia, Argyropoulos Dimitris S. Structural analysis of wheat straw lignin by quantitative ³¹P and 2D NMR spectroscopy. The occurrence of ester bonds and α -O-4 substructures[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(4):1 212-1 219.

[16] 潘梦丽, 李清伟, 张 健, 等. 红外光谱法分析乙醇木质素的酯化效果[J]. 纸和造纸, 2016, 35(1):34-36.

[17] 鲍治宇, 董延茂. 膨胀阻燃技术及应用[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.

[18] 王 洁, 冯 钠, 魏立纲, 等. 离子液体中木质素的酯化及其对环氧树脂的改性[J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(5):39-44.

[19] 岳小鹏, 刘鹏杰, 蔺奕存, 等. 阻燃抑烟型聚丁二酸丁二醇酯复合材料的性能研究[J]. 中国塑料, 2017, 31(11):84-89.

[20] Xing Weiyi, Yuan Haixia, Zhang Ping, et al. Functionalized lignin for halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam: Preparation, thermal stability, fire performance and mechanical properties[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(9):234.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0015-05

马来酸酐-丙烯酰胺非硅稳定剂的制备及应用

王 建, 孙健鹏, 刘 敏, 徐耀威

(陕西科技大学 轻工科学与工程学院 轻化工程国家级实验教学示范中心 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:硅酸钠作为过氧化氢(H_2O_2)漂白的稳定剂,已经在造纸工业纤维漂白中得到广泛应用.然而,漂白过程中使用硅酸钠,易在设备上沉积出坚硬的硅垢,从而阻碍生产的连续化.为了解决过氧化氢漂白过程中的硅垢问题,以马来酸酐和丙烯酰胺为单体,制备了一种新型非硅稳定剂,将其用于金属离子螯合.结果表明,当两者配比为 1 : 3、反应温度 80 $^\circ\text{C}$ 、反应时间 2 h、引发剂用量 7% 时,对 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 的螯合值分别为 55 mg/g、96 mg/g 和 270 mg/g.同时,将 Na_2SiO_3 与自制非硅稳定剂分别用于过氧化氢漂白,结果表明,在硅酸钠体系下,漂后浆白度为 62.23%,残余过氧化氢量为 0.23 g/L;在自制非硅稳定剂用量为 0.5% 时,漂后浆白度为 62.62%,残余过氧化氢量为 0.21 g/L.

关键词:非硅稳定剂; 金属离子螯合; 过氧化氢漂白; 硅酸钠

中图分类号:TS727⁺.1 文献标志码: A

Preparation and application of maleic anhydride-acrylamide non-silicon stabilizer

WANG Jian, SUN Jian-peng, LIU Min, XU Yao-wei

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

Abstract: Sodium silicate, as a stabilizer for hydrogen peroxide (H_2O_2) bleaching, has been widely used in fiber bleaching in the paper-making industry. However, the use of sodium silicate in the bleaching process tends to deposit hard silicon scale on the equipment, thereby hindering the continuous production. In order to solve the problem of silicon scale in hydrogen peroxide bleaching process. A novel non-silicon stabilizer, which is used for metal ion chelation is prepared by using maleic anhydride and acrylamide as monomers. When the ratio is 1 : 3, the reaction temperature is 80 $^\circ\text{C}$, the reaction time is 2 h, the initiator dosage is 7%, and the chelating values for Mg^{2+} , Ca^{2+} and Fe^{3+} are 55 mg/g, 96 mg/g and 270 mg/g, respectively. At the same time, Na_2SiO_3 and self-made non-silicon stabilizer is used for hydrogen peroxide bleaching respectively. The results show that under the sodium silicate system,

* 收稿日期:2020-01-18
基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(15JS015)
作者简介:王 建(1975—),男,四川眉山人,教授,博士,研究方向:纤维科学及造纸化学品

the bleaching whiteness is 62.23%, and the residual hydrogen peroxide is 0.23 g/L. When the amount of the stabilizer is 0.5%, the whiteness after bleaching is 62.62%, and the amount of residual hydrogen peroxide is 0.21 g/L.

Key words: non-silicon stabilizer; metal ion chelation; hydrogen peroxide bleaching; sodium silicate

0 引言

随着漂白过程的污染控制要求不断提高,绿色化的 H_2O_2 漂白得到蓬勃发展^[1]. 为了防止高温和重金属离子对 H_2O_2 的无效分解,硅酸钠常常被作为 H_2O_2 漂白过程中的缓冲剂和稳定剂. 实践证明, H_2O_2 漂白过程中,适量的硅酸钠能够显著提高漂白效率,增加漂后浆白度^[2]. 然而,连续化的生产实践显示, H_2O_2 漂白过程中,特别是在高温下 Na_2SiO_3 会与钙、镁等离子生成不溶性的硅酸盐,在设备上沉积出坚硬的硅垢进而导致管道堵塞、设备效率降低等问题^[3,4],显著影响了 H_2O_2 漂白的正常进行.

为了防止 H_2O_2 漂白过程 Na_2SiO_3 的使用所带来的结垢问题,国内外学者在非硅 H_2O_2 稳定剂方面进行了大量的研究. Dasom 等^[5]对 49 种可能的化合物进行筛选试验,旨在寻找合适的化合物来稳定过氧化氢,结果发现 anilino 乙醇对过氧化氢的稳定性起到了至关重要的作用,且在环境上不会造成大面积磷污染,成为首要的研究目标. Alexander 等^[6]研究了芳基烷基酮稳定过氧化氢的稳定机理,并进一步对该稳定剂是否可以量产进行评估. 徐长绘^[7]研究了非硅型纳米双氧水稳定剂以及不同温度下该稳定剂对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 金属离子的吸附效果及其阻垢性,并测定在不同碱用量、过氧化氢用量、温度、时间等条件下漂后棉织物的白度、断裂强度、毛效及失重率等指标,分析漂白效果,确定该稳定剂抑制过氧化氢分解的效果.

国内外研究学者对非硅稳定剂进行的大量研究已经推动了过氧化氢非硅稳定剂的发展. 然而,这些研究大都处于实验室研究,尚未广泛应用,因此研发多功能高效非硅稳定剂一直是过氧化氢相关研究的热点. 为了推动过氧化氢非硅稳定剂的发展,本研究以马来酸酐和丙烯酰胺为单体,合成马来酸酐与丙烯酰胺聚合物,通过对产物分子结构中的羧基与胺基进行有效调控,实现其对过氧化氢的稳定作用,以期以低成本、高性能过氧化氢非硅稳定剂的发展提供方向.

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

(1) 主要原料

未漂化学热磨机械制浆,来自山东华泰纸业有限公司;分析纯丙烯酰胺、马来酸酐和硫酸镁,购自于天津市科密欧化学试剂有限公司;分析纯过硫酸铵、过氧化氢、氢氧化钠和硫酸铁铵,购自于天津市大茂化学试剂厂;分析纯氯化镁、氯化钙、磺基水杨酸和硅酸钠,购自于天津市天力化学试剂有限公司;工业乙醇、分析纯钙指示剂,购自于西安市科洛化玻仪器有限公司.

(2) 主要仪器

精密定时电动搅拌器, JJ1 型,金坛市华峰仪器有限公司; PH 计, FE28 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;循环水式真空泵, SHZ-D111 型,巩义市予华仪器有限公司;电子天平, JM-A6002 型,余姚纪铭称重校验设备有限公司;色度百度计,温州仪器仪表有限公司;傅里叶变换红外光谱仪, VEC-TOR-22 型,成都四洋科技有限公司;电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9053A 型,上海-恒科学仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱, HH-2 型,北京科伟仪器有限公司.

1.2 马来酸酐-丙烯酰胺聚合物的制备

向三口烧瓶中加入一定量的马来酸酐,再加入适量的蒸馏水,常温搅拌使其完全溶解. 然后升温至 80℃ 左右,持续搅拌,在 60 min 内先后缓慢滴加定量的丙烯酰胺和定量的引发剂过硫酸铵水溶液,滴加完后,恒温反应 1~4 h,关闭搅拌器,冷却至室温,加水稀释至固含量为 20%,用氢氧化钠溶液调节 pH 值至 6~7.

1.3 金属离子螯合吸附试验

(1) Mg^{2+} 的螯合吸附试验

称取 2 g 稳定剂并分散于 100 mL 蒸馏水中,接着加入适量 0.1 mol/L 的 MgCl_2 溶液,搅拌 30 min,然后准确移取 10 mL 混合液于锥形瓶中,分别加入 10 mL $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 缓冲液和 10 mL 蒸馏

水,再滴加几滴铬黑 T 指示剂;用 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L)标定.至溶液由紫红色变成纯蓝色.计算如下^[8]:

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{C_{EDTA} \times V_{EDTA}}{V_{Mg^{2+}}} \quad (1)$$

式(1)中: $V_{Mg^{2+}}$ 为消耗镁离子的体积, mL; C_{EDTA} 为标准 EDTA 的浓度, mol/L; V_{EDTA} 为消耗的 EDTA 体积, mL.

(2) Ca^{2+} 的整合吸附试验

称取 2 g 稳定剂并分散于 100 mL 蒸馏水中,加入 0.1 mol/L 的 $CaCl_2$ 溶液,搅拌 30 min,准确移取 10 mL 混合液于锥形瓶中,分别加入 20 mL 蒸馏水和适量的氢氧化钠溶液,调节溶液成碱性,再加入少许钙指示剂,振荡使其溶解,用 EDTA 标准溶液(0.02 mol/L)标定至红色转变成淡蓝色.计算公式如下^[8]:

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{C_{EDTA} \times V_{EDTA}}{V_{Ca^{2+}}} \quad (2)$$

式(2)中: $V_{Ca^{2+}}$ 为消耗钙离子的体积, mL; C_{EDTA} 为标准 EDTA 的浓度, mol/L; V_{EDTA} 为消耗的 EDTA 体积, mL.

(3) Fe^{3+} 的整合吸附实验

移取样品 5 g,加去离子水分散,移至 500 mL 容量瓶中定容.移取 5 mL 混合液于 250 mL 锥形瓶中,移入 10 mL 0.1 mol/L 的硫酸铁铵溶液,加 45 mL 去离子水,再加入 5 滴左右的 2% 的磺基水杨酸,用 0.05 mol/L EDTA 标准溶液进行标定至溶液由紫红色变成黄色为终点,同时做空白实验.根据 EDTA 所消耗的体积,计算 Fe^{3+} 浓度,公式如下^[9]:

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{(V_1 - V) \times C \times 159.6 \times 1\,000}{m} \quad (3)$$

式(3)中: V_1 为空白实验消耗的 EDTA 的体积, mL; V 为样品消耗的 EDTA 体积, mL; C 为 EDTA 的标准浓度, mol/L; m 为样品质量.

1.4 漂白实验

称取未漂绝干浆 10 g 于自封口塑料袋中,按照如下工艺进行漂白实验研究;浆浓 20%, H_2O_2 4%, NaOH 3%,硫酸镁 0.5%,一定量的稳定剂(2.5%硅酸钠,0.5%的自制非硅稳定剂,0.75%的自制非硅稳定剂).完全密封后于 90 °C 水浴锅中进行漂白.漂白结束后,将纸浆抄成片进行纸张白度测试.

1.5 过氧化氢残余量的测定

漂白实验进行 50 min 后,准确移取漂白后残

液 25 mL 于 250 mL 锥形瓶中,分别加入 10 mL 20% 的硫酸溶液和 5 mL 100 g/L 碘化钾溶液,再滴加 3 滴左右的新配制的硫酸铵饱和溶液.用 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$ 标准液滴定至淡黄色后,加入现配的淀粉指示剂,继续用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定至蓝色刚好消失.计算公式如下^[10]:

$$H_2O_2 \text{ 残余浓度(g/L)} = \frac{V \times C \times 0.17}{25} \times 1\,000 \quad (4)$$

式(4)中: V 为滴定所耗用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的体积, mL; C 为 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的浓度, mol/L; 0.017 为与 1 mmol $Na_2S_2O_3$ 相当的过氧化氢的量, g.

1.6 FT-IR 分析

将制备好的液体加入乙醇经过离心机高速分离,随后放入真空干燥箱进行干燥得到固体产物.将所得物采用 KBr 压片法制备试样,扫描参数为:扫描范围 4 000 ~ 4 00 cm^{-1} ,仪器分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次.

2 结果与讨论

2.1 反应物配比对共聚物整合性能的影响

在反应温度 80 °C,反应时间 2 h,引发剂用量为 7% 的条件下,通过改变丙烯酰胺与马来酸酐的摩尔配比,研究其对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 的整合能力,其结果如图 1 所示.

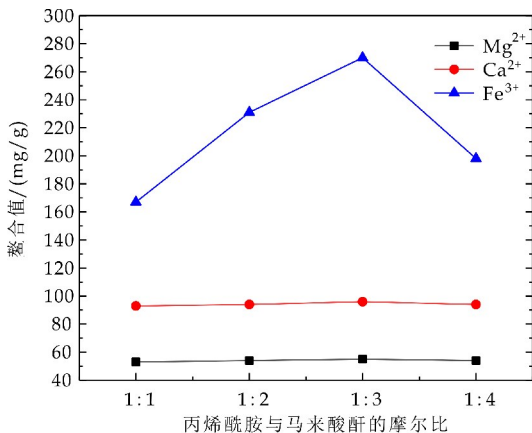


图 1 丙烯酰胺/马来酸酐用量对整合值的影响

作为过氧化氢良好的稳定剂,需要对重金属离子具有良好的整合能力,然而,不同的金属离子对过氧化氢的无效分解具有不同的效率.一般而言,铁离子对过氧化氢的分解具有强烈的催化作用;而钙镁离子,尤其是镁离子却有利于稳定过氧化氢^[11].因此,良好的稳定剂需要对铁离子具有高的整合作用,而对钙镁离子具有较低的整合值.

由图 1 可知,随着丙烯酰胺与马来酸酐配比的增加,聚合物对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 的螯合吸附性能均呈现先增大再减小的趋势,并且在配比为 1 : 3 时,螯合值达到最大. 这是因为当两者摩尔比较小时,随着马来酸酐含量的不断增加,聚合物结构中引入的羧基含量不断增大,增加了它与金属离子的螯合几率,因此提高了聚合物的螯合性能. 然而当配比超过 1 : 3 时,对金属离子的螯合能力却下降,这是由于马来酸酐的聚合活性低于丙烯酰胺的聚合活性,随着马来酸酐的不断加入,活性较高的丙烯酰胺已经完成了聚合反应,使得过量的马来酸酐不能与之聚合,因此导致螯合能力下降^[12].

2.2 反应温度对共聚物螯合性能的影响

丙烯酰胺与马来酸酐的摩尔比为 1 : 3,反应时间 2 h,引发剂用量为 7% 的条件下,通过改变反应温度,研究其对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 的螯合能力,其结果如图 2 所示.

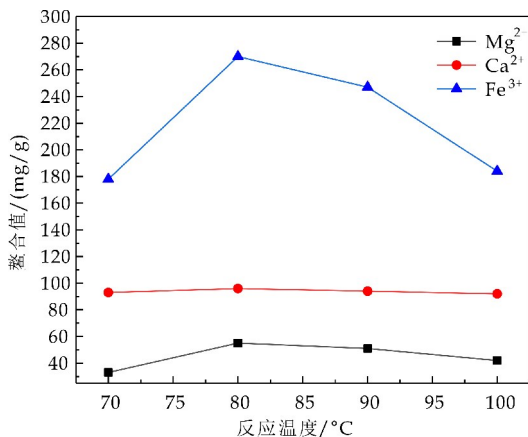


图 2 反应温度对螯合值的影响

由图 2 可知,随着反应温度的提高,所得聚合物对 Fe^{3+} 的螯合能力先增加后降低,但对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的螯合能力影响不大. 这可能是由于随着温度的提高,反应较为剧烈,所合成的聚合物分子量较大,分子内部结构存在空间位阻,使得羧基分布不均匀,呈乱序状态,使得其可以更好的与体积较大的分子结合,增加了螯合几率,但与体积较小的分子结合受到了限制^[13]. 因此对体积较小的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的螯合能力影响较小,而体积相对较大的 Fe^{3+} 的螯合能力却受到较为明显的影响.

2.3 反应时间对共聚物螯合性能的影响

丙烯酰胺与马来酸酐的摩尔比为 1 : 3,反应温度 80 °C,引发剂用量为 7% 的条件下,通过改变反应时间,研究其对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 的螯合能

力,其结果如图 3 所示.

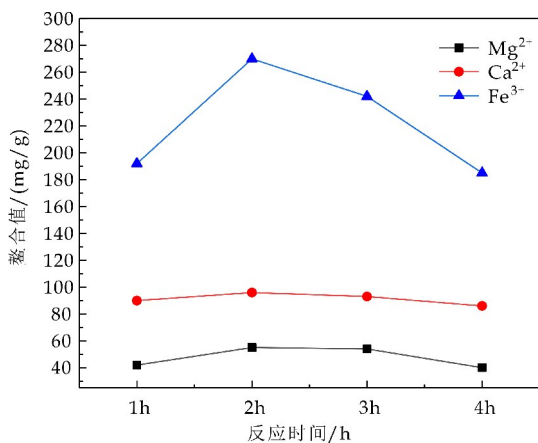


图 3 反应时间对螯合值的影响

由图 3 可知,随着反应时间的延长,聚合物对 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的螯合能力均呈现先增大后减小的趋势,并且对 Fe^{3+} 的螯合能力远远高于其它两种离子. 这是由于随着反应时间的延长,马来酸酐和丙烯酰胺聚合反应程度越高,所合成产物的羧基含量也逐渐增加,从而使得螯合能力上升. 但随着产物分子量的增大,羧基在聚合物分子内部的分布呈乱序状态,使得其可以更好地与体积较大的分子结合,增加了螯合几率,但与体积较小的分子结合受到了限制. 因此体积相对较大的 Fe^{3+} 与聚合物的螯合能力明显增大.

2.4 引发剂用量对共聚物螯合性能的影响

丙烯酰胺与马来酸酐的摩尔比为 1 : 3,反应时间 2 h,反应温度 80 °C 的条件下,通过改变引发剂用量,研究其对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 的螯合能力,其结果如图 4 所示.

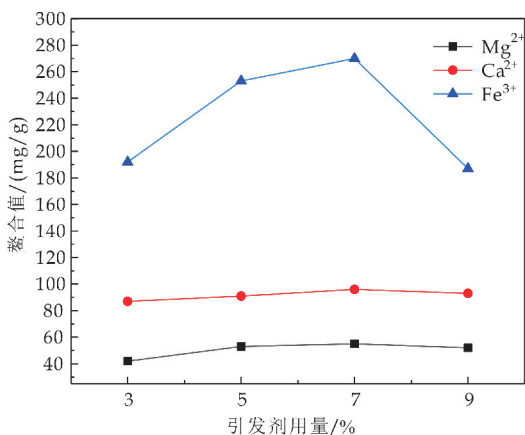


图 4 引发剂用量对螯合值的影响

由图 4 可知,随着引发剂用量的增加,所得聚合物对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 三种金属的螯合吸附性能均呈现先增大再减小的趋势,并且在引发剂用量

为 7% 时, 整合能力达到最大. 这可能是由于聚合反应过程中, 引发剂用量的增加使得反应物活性增大, 促进聚合反应的完成, 而当引发剂浓度过高时, 会使得丙烯酰胺的自聚增大, 从而抑制了反应的正常进行^[14], 所以控制引发剂用量为 7%.

综上所述, 非硅稳定剂较佳制备工艺为丙烯酰胺与马来酸酐的摩尔比为 1 : 3, 反应温度为 80 ℃, 反应时间为 2 h, 引发剂用量为 7% 时, 所制备的非硅稳定剂 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 的螯合性能如表 1 所示.

表 1 两种不同稳定剂对金属离子的螯合值

稳定剂类型	金属离子螯合值		
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{3+}
Na_2SiO_3 稳定剂	50	88	220
自制非硅稳定剂	55	96	270

由表 1 可知, 与硅酸钠稳定剂相比, 自制非硅稳定剂具有更高的金属离子螯合能力, 因此, 其可以更好地稳定过氧化氢, 从而控制其无效分解. 同时, 如同硅酸钠稳定剂一样, 自制非硅稳定剂具有相对较低的钙镁离子螯合值, 可适当保留漂白过程加入的硫酸镁所引入的镁离子, 更好地防止过氧化氢的无效分解.

2.5 FT-IR 分析

图 5 为马来酸酐-丙烯酰胺非硅稳定剂的红外光谱图. 从图 5 可知, 在 $3\,520\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,412\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 NH_2 的对称和反对称的伸缩振动吸收特征峰^[15]; 在 $3\,345\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 OH 的吸收特征峰; 在 $1\,704\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,566\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 COO^- 的对称和反对称伸缩振动吸收特征峰^[16]; $1\,368\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $C-H$ 的弯曲振动特征峰^[17]; 而在 $1\,620\sim 1\,640\text{ cm}^{-1}$ 附近未见 $C=C$ 双键的伸缩振动吸收特征峰, 这证明成功制备了马来酸酐-丙烯酰胺非硅稳定剂.

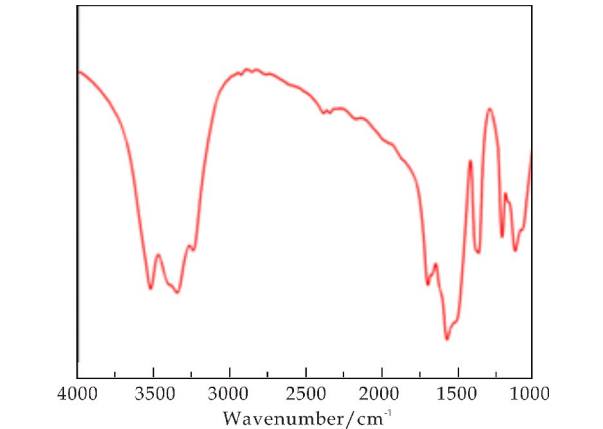


图 5 来酸酐-丙烯酰胺非硅稳定剂红外光谱图

2.6 不同稳定剂漂白效果以及过氧化氢残余

将非硅稳定剂应用于浆料漂白, 测试过氧化氢残留及漂后浆白度, 并与硅酸钠稳定剂进行对比, 结果如表 2 所示.

表 2 不同稳定剂过氧化氢稳定性及漂后浆白度的影响

序号	稳定剂类型及用量	漂白纸浆白度/%	过氧化氢残余/(g/L)
1	硅酸钠 2.5%	62.23	0.23
2	自制非硅稳定剂 0.75%	61.49	0.34
3	自制非硅稳定剂 0.5%	62.62	0.21

从表 2 可以看出, 与硅酸钠稳定剂相比, 自制非硅稳定剂作为稳定剂, 当其用量为 0.75% 时, 漂后过氧化氢的残余量从硅酸钠稳定剂的 0.23 g/L 增加至 0.34 g/L. 说明了自制非硅稳定剂对过氧化氢具有更高的稳定性能. 这是由于自制非硅稳定剂表面电荷的中和特性, 使其易与带正电荷的金属离子形成准离子键, 同时, 多个羧基与多价金属离子的配位离子键形成络合作用, 将固化重金属离子, 防止其对过氧化氢的无效分解.

对造纸工业植物纤维的漂白而言, 漂后浆的白度是一个重要的指标. 然而, 从漂白浆后的白度来看, 当非硅稳定剂用量为 0.75% 时, 漂白浆后的白度略低于硅酸钠作稳定剂漂后浆白度, 实验结果不利于非硅稳定剂的推广应用. 为了探讨这一问题, 研究工作对漂后过氧化氢的残余量与漂后浆白度进行综合分析, 认为, 漂白作用需要过氧化氢发生缓慢分解产生自由基, 当使用自制非硅稳定剂时, 有效抑制了过氧化氢的无效分解(快速分解), 显著提高了过氧化氢的稳定性, 导致漂后的残余过氧化氢含量增加. 然而, 这种稳定性的增加带来了分解过氧化氢的减少, 从而使能够作用于发色基团、具有漂白作用的自由基减少, 因此漂后浆白度略低于硅酸钠作为稳定剂的漂白浆白度.

按照这一思路, 实验降低非硅稳定剂用量至 0.5%, 调控漂白过程中过氧化氢的分解, 结果显示, 漂白后过氧化氢的残余量从 0.34 g/L 降低至 0.21 g/L, 略低于硅酸钠稳定剂漂后过氧化氢的残余量; 但漂白纸浆白度从 61.49% 增加至 62.62%, 略高于硅酸钠稳定剂漂后浆白度, 显示了对硅酸钠良好的替代效果.

3 结论

(1) 马来酸酐与丙烯酰胺的摩尔比为 1 : 3, 反应温度为 80 ℃, 反应时间为 2 h, 引发剂用量为 7%

(下转第 40 页)

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0020-07

端/侧氟烷基共改性水性聚氨酯的合成与性能

许 伟¹, 赵维甲¹, 赵 婷², 王 文¹, 刘红呐³, 郝丽芬³

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 传化智联股份有限公司, 浙江 杭州 311215; 3. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以二乙醇胺(DEOA)和甲基丙烯酸十二氟庚酯(G04)为单体通过迈克尔加成反应合成小分子含氟扩链剂(DEFA).再以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚己二酸丁二醇酯(CMA1044)、1,4-丁二醇(BDO)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)和不同用量的 DEFA 为原料合成侧氟烷基改性聚氨酯预聚体(FPU);然后利用全氟己基乙醇(S104)单侧封端 FPU 制得端/侧氟烷基改性聚氨酯中间体(FPUF);最后利用季戊四醇(PE)交联封端 FPUF,再经中和、乳化制得一系列的端/侧氟烷基共改性水性聚氨酯乳液(HBFPUF1~7).通过红外光谱(IR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)、纳米粒度仪、热重分析仪(TGA)、差式扫描量热法(DSC)、X-射线衍射仪(XRD)、光电子能谱仪(XPS)、透射电镜(TEM)以及静态接触角测量仪等对其结构和性能进行分析研究.结果表明:产物具有预期的结构.随着 DEFA 用量的增加,乳液稳定性降低且平均粒径增大.HBFPUF-7 与 HBFPUF-1 相比,膜热分解 50%时的温度提高 18℃,玻璃化转变温度提高 15.4℃,吸水率由 8.25%降至 2.73%,静态水接触角由 92.8°提升至 105.6°.XPS 检测结果表明含氟链段具有明显的表面迁移行为.XRD 分析表明 HBFPUF 中存在一定程度的结晶行为.

关键词:含氟二元醇扩链剂;水性聚氨酯;疏水性;交联剂
中图分类号:TQ124.3 **文献标志码:**A

Synthesis and characterization of co-modified polyurethane latexes by terminal and pendant fluoroalkyl segments

XU Wei¹, ZHAO Wei-jia¹, ZHAO Ting², WANG Wen¹, LIU Hong-na³, HAO Li-fen³

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Transfar Zhilian Co., Ltd., Hangzhou 311215, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Fluorine-containing chain extender(DEFA) was synthesized by the Michael addition reaction of diethanolamine(DEOA) and dodecafluoroheptyl methacrylate(G04). Next, a series of modified polyurethane prepolymers by the fluoroalkyl side groups(FPU) were synthesized from isoflurone diisocyanate(IPDI), polybutylene adipate(CMA1044), 1,4-butanediol(BDO), 2,2-dihydroxymethylpropionic acid(DMPA) and different content of DEFA. Then, the syner-

gistically modified polyurethane intermediates by terminal and pendant fluoroalkyl segments (FPUF) were unilaterally blocked using perfluorohexyl ethanol(S104). Finally, pentaerythritol(PE) was used to react with FPUF and a series of the latexes were prepared by neutralizing and emulsifying operations. Structure and performance properties of the resultants were characterized by IR, ^1H NMR, TGA, DSC, XRD, XPS, TEM and contact angle measurements, etc. Results confirmed that the product had the due structure. With the increase of DEFA dosage, the latex stability decreased slightly while the average particle size increased gradually. By comparison of HBFPUF-7 and HBFPUF-1, thermal decomposition temperature at 50% weight loss was increased by 18 °C and the glass transition temperature was increased by 15.4 °C. Moreover, water absorption was decreased from 8.25% to 2.73% while static water contact angle was increased from 92.8 ° to 105.6 °. XPS results showed that fluorine-containing segments tended to migrate to the film surface, which will enhance hydrophobicity of HBFPUF films. XRD analysis demonstrated that there were a certain crystalline zones in HBFPUF films.

Key words: fluorine-containing chain extender; waterborne polyurethane; hydrophobicity; crosslinker

0 引言

与溶剂型聚氨酯相比,水性聚氨酯具有无毒环保、绿色安全、机械性能好、易改性等优点,因此被广泛应用于皮革涂饰剂、整理剂、粘合剂、防水堵漏剂以及纺织等行业^[1-4].但是制备过程中引入的亲水性扩链剂会大幅降低胶膜的耐水性.为了解决这一技术难题,众多研究者尝试对水性聚氨酯进行改性,致力于改善其耐水性不佳的缺点^[5-7].

有机氟具有低表面能、强化学和热稳定性,常用于制备疏水材料^[8,9].目前,文献中有关有机氟改性水性聚氨酯已有相关文献报道.具体有如下三种方式:

第一,如 Castellano 等^[10]用全氟聚醚二元醇 PFPE 作为扩链剂,使其与二异氰酸酯、聚酯二元醇、丁二醇等制得氟化改性聚氨酯;Piotr Król 等^[11]以短链含氟二元醇 $\text{HOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为扩链剂参与聚氨酯的制备反应,制得了一种有机氟改性聚氨酯;上述两种方案中的有机氟链段均以嵌入方式存在于聚氨酯主链中.

第二,还有文献以有机合成的方法制备含氟二元醇扩链剂并用于制备有机氟改性聚氨酯.如 Wang 等^[12]先合成了一种侧基氟碳链聚醚二元醇,然后用于聚氨酯的制备反应中,制得了一种侧链有机氟改性聚氨酯;Tan 等^[13]先用 1-巯代丙三醇为链转移剂,偶氮二异丁腈为引发剂,含氟丙烯酸酯为单体制备了一种大分子侧基氟化二元醇扩链剂,然后用于改性聚氨酯,合成了一种侧链有机氟改性聚氨酯;Yu 等^[14]以迈克尔加成反应先制备了一种侧基含氟二元醇,然后用于制备聚氨酯,合成了一种侧链有机

氟改性聚氨酯.由此可见,上述几种方案中的有机氟链段均以侧链形式存在于聚氨酯主链两侧.

第三,Shin M 等^[15]利用不饱和双键对聚氨酯两端的异氰酸酯基进行封端,然后中和加水乳化成为大分子乳化剂,再和含氟丙烯酸酯单体进行自由基乳液聚合反应,从而制得有机氟改性聚氨酯乳液.但前述几种方法中的有机氟链段分别以嵌入聚氨酯主链、以侧链形式分布于聚氨酯主链两侧以及以无规方式分布于整个聚合物链中,在应用成膜后上述几种方法不太有利于分子结构中的氟链段向膜表面的迁移,因而疏水改性的效果得不到有效保证.研究表明^[16,17],处于聚合物链末端的氟烷基易于向表面迁移,在疏水作用上更加有效.因此, Li 等^[16]和 Zhang 等^[17]用含氟有机醇对聚氨酯两端的异氰酸酯基进行封端,采用端氟烷基改性的方法制备有机氟改性聚氨酯.但改性聚氨酯乳液成膜后可能由于含氟基团在膜表面的铺展不够致密,对整个聚合物基底的屏蔽保护作用不足,致使材料耐水性、耐污性、耐磨性、耐久性等性能难以达到预期目标.此外,有机氟单体价格昂贵,如果单纯为了增强改性效果而盲目地增加其用量又会造成成本升高,无法实现工业化生产.因此,如何有效地利用有机氟改性聚氨酯乳液,提高其耐水性的同时而又不大幅度增加其成本将具有重要意义.

因此,本文将不同用量的小分子含氟扩链剂(DEFA)引入聚氨酯预聚体,再分别用全氟己基乙醇(S104)和季戊四醇(PE)对聚氨酯预聚体进行单侧封端和交联,制得一系列的端/侧氟烷基共改性水性聚氨酯乳液(HBFPUF1~7).探究 DEFA 用量对粒径大小及分布、胶膜微观结构、表面化学组

成和胶膜各项性能等影响。

1 实验部分

1.1 实验原料及设备仪器

(1) 主要原料

二乙醇胺(DEOA)、无水乙醇、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、1,4-丁二醇(BDO)、三乙胺(TEA)、2,2-二羟甲基丙酸(DMPA)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、季戊四醇(PE)及丙酮均为分析纯。聚己二酸丁二醇酯(CMA1044)、全氟己基乙醇(S104)及甲基丙烯酸十二氟庚酯(G04)均为工业级。

(2) 主要仪器

VECTOR-22 型红外光谱仪、D8 Advance 型 X-射线衍射仪(德国 Bruker 公司)、INOVA-400 型核磁共振仪(Var-ian 公司)、TecnaI G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜(美国 PEI 公司)、Nano-ZS 型纳米粒度仪(英国 Malvern 公司)、DSC-Q2000 型示差扫描量热分析仪、Q500 型热重分析仪(美国 TA 公司)、Axis Ultra 光电子能谱仪(英国 Kratos 公司)和 OCA20 型接触角测量仪(德国 Dataphysics 公司)。

1.2 合成方法

1.2.1 含氟扩链剂(DEFA)的制备

将物质的量比为 1.1 : 1 的 DEOA 与 G04 加入装有温度计、搅拌器和冷凝回流装置的三口烧瓶中,加入适量乙醇作为溶剂,升温至 60 ℃,保温反应 8 h 得到 DEFA 粗产物。将粗产物用去离子水多次萃取除去溶剂和未反应的 DEOA,最后减压蒸馏除去残留的 G04 和去离子水制得黄色黏稠液体。反应机理如图 1 所示。

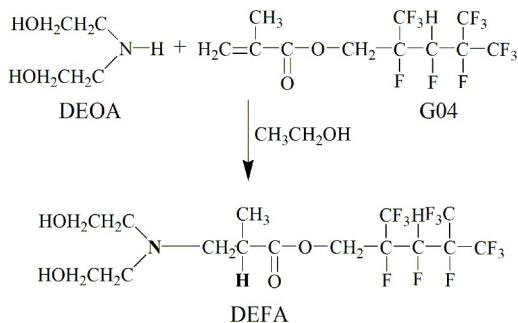


图 1 DEFA 的合成

1.2.2 端/侧氟烷基共改性水性聚氨酯乳液(HBFPUF)的制备

将一定量的 IPDI 和 CMA1044 加入装有温度计、搅拌器和冷凝回流装置的三口烧瓶中,升温至 80 ℃后加入 3 滴 DBTDL 搅拌反应 1 h。然后加入一定量的 DMPA、不同比例用量的 BDO 和 DEFA(DEFA : BDO

=0 : 6,1 : 5,2 : 4,3 : 3,4 : 2,5 : 1,6 : 0)扩链,同时添加适量丙酮控制黏度,反应 2.5 h。再将 S104 与适量丙酮混合后缓慢滴入反应体系,反应 3 h。取一定量的 PE 溶于适量的 NMP,缓慢滴加至反应体系,反应 1 h。最后将反应体系降温至 40 ℃,加 TEA 中和反应 0.5 h,在高速搅拌下缓慢滴加去离子水进行乳化,制得一系列乳液,减压蒸馏去除溶剂,其反应过程方程式如图 2 所示。

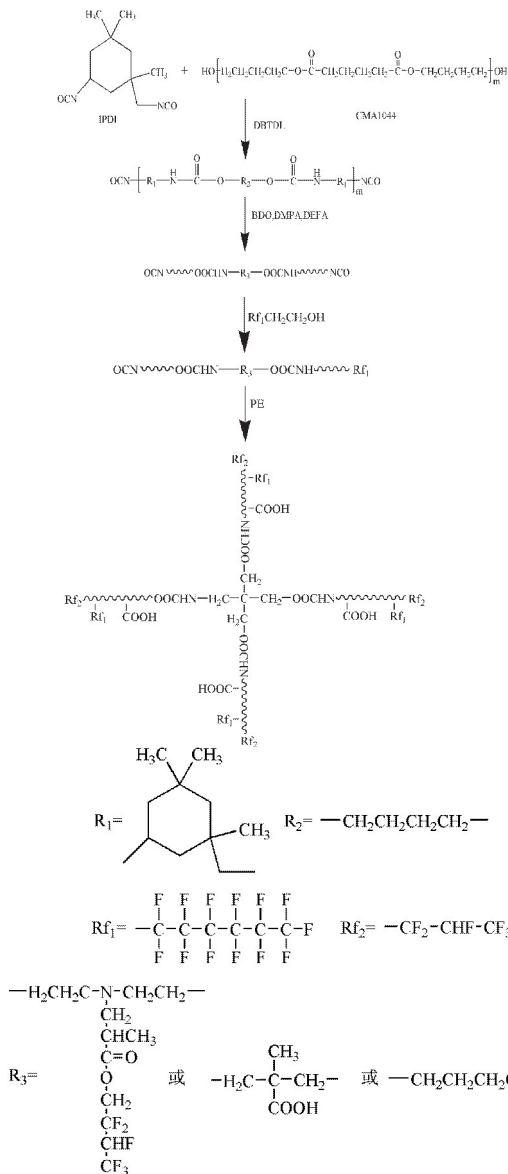


图 2 HBFPUF 的反应过程方程式

1.2.3 HBFPUF 乳胶膜的制备

取 7 个规格为 10 cm × 10 cm 的聚四氟乙烯板分别编号为 1~7,将制得的 7 种乳液根据 DEFA : BDO=0 : 6,1 : 5,2 : 4,3 : 3,4 : 2,5 : 1,6 : 0 的方案编号 HBFPUF-1~7。分别取 20 g 乳液倒入对应编号的聚四氟乙烯板中,在通风橱中室温静置 7 天,然后依次放入 60 ℃、50 ℃、40 ℃的烘箱中分别干燥一天,剥离胶膜并分别用丙酮、无水乙醇和

去离子水充分洗涤除杂,再经真空干燥后得到 7 种 HBFPUF 乳胶膜(HBFPUF-1~7).

1.2.4 结构表征与性能检测

(1)红外光谱(FT-IR)和核磁共振氢谱(^1H -NMR):测定方法参照文献[18]进行.

(2)乳液平均粒径:将乳液用去离子水稀释 100 倍进行测试.

(3)透射电镜(TEM):将乳液用去离子水稀释至固含量 1.5%,再用 2%磷钨酸染液染色后测试.

(4)热重分析(TGA):乳胶膜在升温范围 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下测试.

(5)差式扫描量热(DSC):乳胶膜在升温范围 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下测试.

(6)X-射线衍射(XRD):乳胶膜在衍射角范围 $5^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 、衍射步长为 0.02° 、衍射步时为 0.1 s 的条件下测试.

(7)光电子能谱(XPS):取适量乳胶膜充分干燥后测试.

(8)静态接触角测量:水滴体积为 $5\text{ }\mu\text{L}$,重复 6 次取平均值.

(9)吸水率:将胶膜裁成 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$,称初始质量(W_1),室温下蒸馏水中浸泡 48 h 后再次称重(W_2).吸水率 $Q(\%)=(W_2-W_1)/W_1$.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

G04、DEOA 与 DEFA 的红外光谱图如图 3 所示.DEOA 在 $3\text{ }477\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }641\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 O—H、N—H 的伸缩振动和 N—H 的弯曲振动.DEFA 在 $1\text{ }734\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\text{ }242\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 C=O 和 C—O 的伸缩振动, $2\text{ }940\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则归属于 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的对称与不对称伸缩振动, $1\text{ }169\text{ cm}^{-1}$ 和 695 cm^{-1} 处出现新的吸收峰归属于 C—F 的伸缩振动和弯曲振动.综上所述,制备出的含氟扩链剂具有预期的结构.

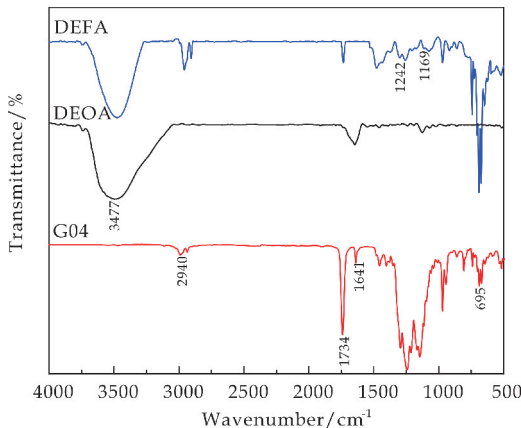


图 3 G04、DEOA 和 DEFA 的红外谱图

由图 4 可知,HBFPUF 在 $3\text{ }311\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\text{ }538\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 $-\text{NHCOO}-$ 中 N—H 的伸缩振动与弯曲振动, $1\text{ }713\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C=O 的伸缩振动峰,结合 $1\text{ }538\text{ cm}^{-1}$ 处的 N—H 弯曲振动和 $1\text{ }404\text{ cm}^{-1}$ 处的 C—N 弯曲振动,证实了酰胺键的存在. $1\text{ }017\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\text{ }171\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于 $-\text{NHCOO}-$ 中 C—O—C 的不对称与对称伸缩振动, $2\text{ }267\text{ cm}^{-1}$ 处未见 NCO 吸收峰表明聚氨酯已被全部封端. $1\text{ }244\text{ cm}^{-1}$ 和 730 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 C—F 的伸缩振动与弯曲振动,随着 DEFA 用量增加,此处出峰强度逐渐增强,说明 DEFA 和有机氟醇已成功接入聚氨酯分子中.

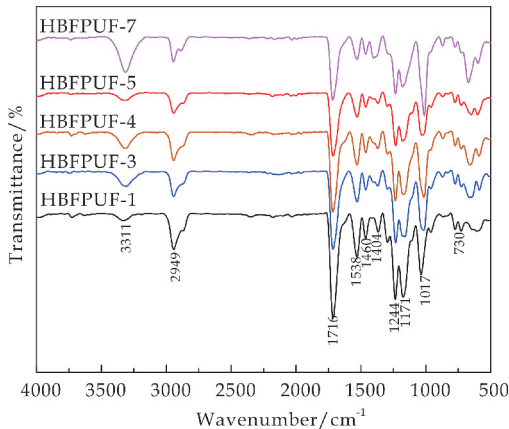


图 4 HBFPUF-1、3、4、5 和 7 的红外谱图

2.2 核磁分析

由图 5 可知,位移值 $\delta=0.94, 1.16, 1.28, 3.73$ 和 2.86 处出峰归属于 IPDI 中的 Ha, Hc, Hd, Hk 和 Hi'; $\delta=1.66, 2.33$ 和 4.08 处出峰归属于聚酯多元醇和 DEFA 中的 Hf, Hh 和 Hm; $\delta=3.40$ 处出峰归属于 PE 中的 Hj; $\delta=1.08$ 和 1.40 处的出峰归属于 DMPA 中的 Hb 和 He; $\delta=2.05$ 和 4.08 处出峰归属于 S104 中的 Hg 和 Hm. $\delta=3.89$ 和 4.26 处出峰归属于 DEFA 中的 Hl 和 Hn. 综上所述,HBFPUF 具有预期的结构.

2.3 粒径及透射电镜分析

由图 6 可知,HBFPUF 乳液粒径大小随 DEFA 用量增多而增大.可能是因为体系中含氟长支链含量增加,分子量增大,分子链段间更多的缠绕、结节导致乳化过程困难,从而使粒径增大,乳液稳定性下降.

由图 7 可知,乳胶粒呈较规则的圆球状,中间亮部可能为电子云密度较小的聚氨酯软段,外围暗部则为聚氨酯硬段.图 7 中测得粒径大小均小于纳米粒度仪测出数值,这是考虑到纳米粒度仪测试结果中包含乳胶粒水化层的贡献.

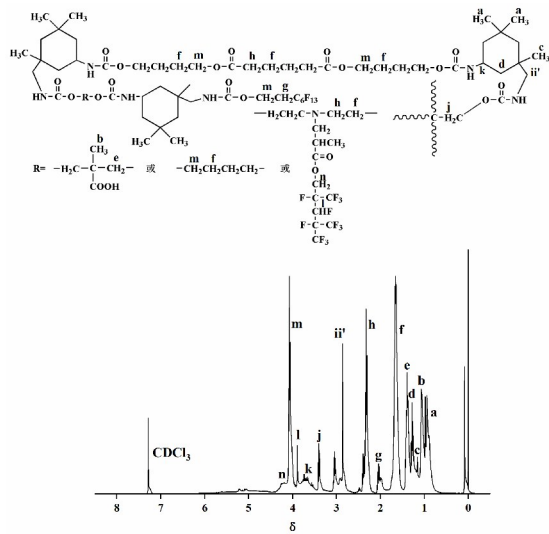


图 5 HBFPUF 分子结构式及¹H-NMR 谱图

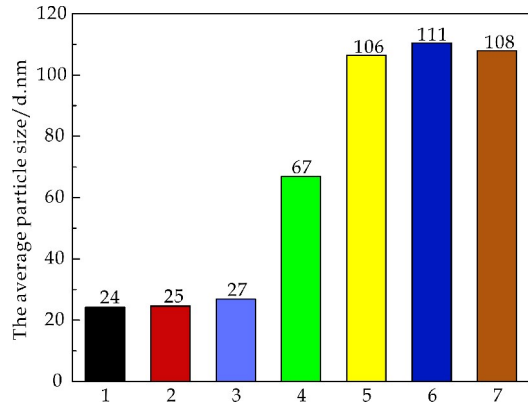


图 6 HBFPUF-1~7 的粒径大小柱状图

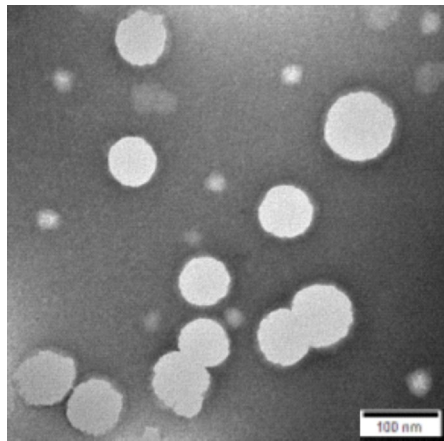


图 7 乳胶粒的 TEM 图

2.4 TGA 分析

由图 8 可知,三种胶膜的初始分解温度均在 175 ℃左右,初始 20%左右的质量损失可能为小分子产物及杂质的分解. HBFPUF-1、HBFPUF-4 和 HBFPUF-7 胶膜热分解 50%时的温度逐渐升高,分别为 291 ℃、307 ℃和 309 ℃,最大提升 18 ℃.对比三种曲线可知,使用侧链和链端氟烷基共同改性聚氨酯时,胶膜的耐热稳定性得到明显提升.胶膜

热分解 50%时的温度随 DEFA 用量增加而升高,归因于 C—F 键含量的增多,对聚合物基底的屏蔽保护作用逐渐加强.

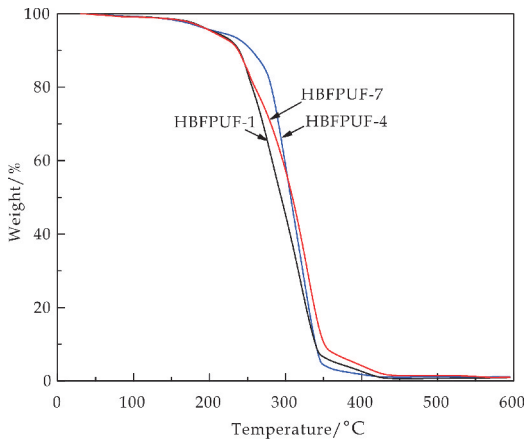


图 8 HBFPUF-1、4 和 7 的热失重曲线

2.5 DSC 分析

由图 9 可知,软段玻璃化转变温度依次为 -49.0 ℃、-41.1 ℃和 -33.6 ℃,最大提升 15.4 ℃.可能是因为随 DEFA 用量的增多,极性强的 C—F 键对分子链的屏蔽保护加强,使得聚合物受热时分子链抵抗热运动的能力逐渐提高,因此,软段玻璃化转变温度逐渐提高.且图 9 中未见硬段结晶熔融峰表明 HBFPUF 结晶性较低.

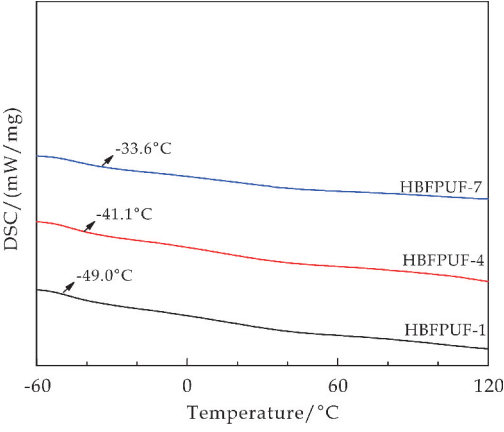


图 9 HBFPUF-1、4 和 7 的 DSC 谱图

2.6 XRD 分析

由图 10 可知,HBFPUF 胶膜在 2θ 为 20°处附近均出现一宽的弥散性衍射峰,相比 CMA1044 在 2θ 为 21°和 24°处出现的为尖峰,表明改性后的 HBFPUF 内部主要为非晶态.可能由于聚氨酯分子硬段与软段间的微相分离较低,晶体规整性较小.

同时,HBFPUF-4 和 HBFPUF-7 在 2θ 为 20°处出现一微弱尖峰,且逐渐变强.可能是因为随着 DEFA 用量增大,由于其低表面能的作用,引起聚合物中的软段与硬段间的微相分离程度增加,出现

了较小的微晶,增加了膜的结晶性.

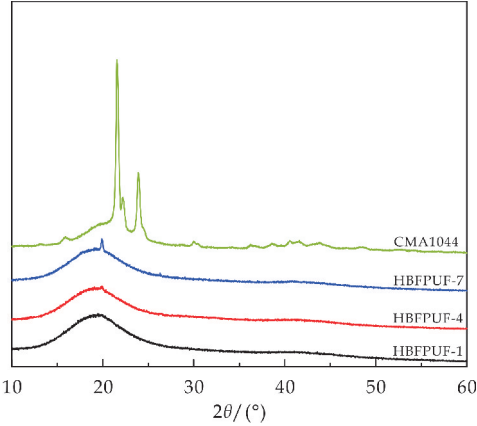


图 10 HBFPUF-1、4、7 和 CMA1044 的 XRD 谱图

2.7 XPS 分析

用 XPS 测试 HBFPUF-1、HBFPUF-4 和 HBFPUF-7 的胶膜表面化学元素组成,三种胶膜的 XPS 宽谱图如图 11 所示. 根据 XPS 测试结果可得到 4 种元素原子的成分浓度(以质量浓度表示),而由实验配方计算可得三种胶膜中元素原子的理论质量浓度,其结果见表 1 所示.

由图 11 及表 1 可知,HBFPUF-1、HBFPUF-4 和 HBFPUF-7 胶膜中均含有 C、N、O 和 F 四种元素. 其中,C 和 F 元素的实测浓度值均大于理论值,这表明氟烷基具有向膜-空气界面迁移的趋势. 因为随着 DEFA 用量增加,侧链氟烷基含量随之增大,成膜时含氟链段在基材表面的铺展密度增大,降低了胶膜的表面能,疏水性增强.

表 1 HBFPUF 膜元素原子组成

元素种类	HBFPUF-1		HBFPUF-4		HBFPUF-7	
	理论	实测	理论	实测	理论	实测
F	7.40	11.14	10.20	13.53	13.00	17.75
O	26.16	17.16	23.97	16.19	21.77	15.08
N	4.22	4.84	4.19	4.88	4.16	5.44
C	62.24	66.86	61.66	65.40	61.07	61.73

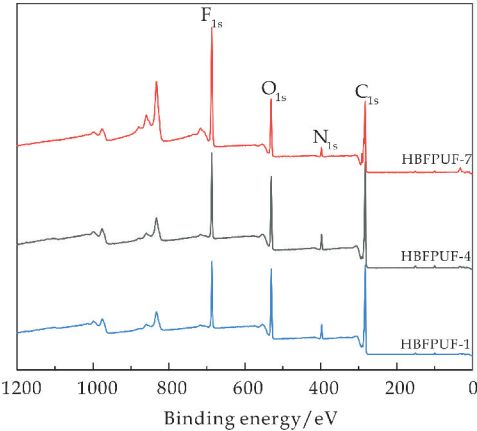


图 11 HBFPUF-1、4 和 7 的 XPS 谱图

2.8 疏水性分析

胶膜静态水接触角和吸水率是研究胶膜疏水性能常用的两种分析方法. 对 HBFPUF-1~7 七种胶膜分别进行静态水接触角分析和吸水率分析.

由图 12 及表 2 可知,七种胶膜表面的水接触角大小分别为 92.8 °、94.1 °、97.6 °、101.8 °、104.6 °、105.5 °和 105.6 °,HBFPUF-7 相比 HBFPUF-1 提高了 12.4 °. 吸水率分别为 8.25%、5.47%、4.24%、3.19%、2.81%、2.75%和 2.73%. HBFPUF-7 相比 HBFPUF-1 降低了 5.52%. 说明胶膜的疏水性随 DEFA 用量增加而增强. 影响胶膜疏水性的主要因素有膜表面含氟基团数量和铺展密度. DEFA 用量增加,聚氨酯分子侧端的氟烷基增多,更有利于其向膜表面的迁移、富集,同时降低了胶膜的表面能,水分子较难渗入,胶膜的疏水性得到提高. 但随着 DEFA 含量的增加,胶膜疏水性能基本保持不变,可能因为胶膜表面可铺展的氟烷基数量趋于饱和,导致接触角大小和吸水率能维持在一定水平. 此结果也与 XPS 分析基本一致.

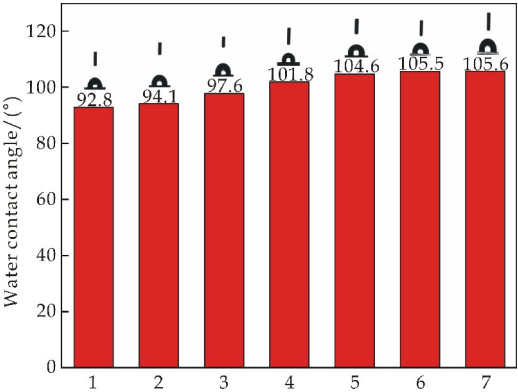


图 12 HBFPUF1~7 的水接触角柱状图

表 2 HBFPUF 胶膜吸水率

HBFPUF	1	2	3	4	5	6	7
吸水率/%	8.25	5.47	4.24	3.19	2.81	2.75	2.73

3 结论

(1)FTIR、¹H-NMR 表明 DEFA 及 HBFPUF 具有预期的结构.

(2)HBFPUF 粒径随 DEFA 用量的增加而增大,乳液稳定性略有降低. TEM 结果显示乳胶粒呈较规则球状.

(3)TGA 及 DSC 分析表明 HBFPUF-7 与 HBFPUF-1 相比,胶膜热分解 50%时的温度提高 18 °C,玻璃化转变温度提高 15.4 °C,胶膜热稳定性增强.

(4)XRD 分析表明,随着 DEFA 用量的增加,

HBFPUF 的结晶行为逐渐变强。

(5)XPS、静态水接触角和吸水率分析表明含氟基团有向膜-空气界面迁移、富集、铺展的行为。对比 HBFPUF-7 与 HBFPUF-1,胶膜水接触角提高 12.4°,吸水率下降 5.52%,疏水性得到了良好提升。

参考文献

- [1] Qin H, Tin Y, Zheng J. Characterization and application of low surface energy fluorinated polymer in leather finishing [J]. Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists, 2010, 94(3): 106-110.
- [2] Botton L, Puguang J M, Latif M, et al. Synthesis and properties of quick-drying UV-curable hyperbranched waterborne polyurethane coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 125: 201-206.
- [3] Jeong J, Han Y, Yang J, et al. Waterborne polyurethane modified with poly(ethylene glycol) macromer for waterproof breathable coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 103: 69-75.
- [4] 许伟,王莎,王学川,等.端氟烷基超支化聚合物无皂乳液的制备及应用[J].陕西科技大学学报(自然科学版), 2016, 34(4): 99-103.
- [5] Wu Z, Wang H, Tian X, et al. The effects of polydimethylsiloxane on transparent and hydrophobic water-borne polyurethane coatings containing polydimethylsiloxane[J]. Physical Chemistry Chemical Physical, 2014, 16(14): 6787-6794.
- [6] Huang H, Kim H. UV-curable low surface energy fluorinated polycarbonate-based polyurethane dispersion [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 362(2): 274-284.
- [7] Fei G, Shen Y, Wang H, et al. Effects of polydimethylsiloxane concentration on properties of polyurethane/polydimethylsiloxane hybrid dispersions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(6): 5538-5544.
- [8] 郝丽芬,裴萌萌,许伟,等.有机氟醇改性超支化水性聚氨酯的合成与性能研究[J].陕西科技大学学报, 2017, 35(4): 84-89.

- [9] 张晓辉,杨建军,吴庆云,等.有机氟改性超支化水性聚氨酯的合成与性能[J].高分子材料科学与工程, 2015, 31(10): 17-21.
- [10] Castellano M, Tonelli C, Turturro A, et al. Fluoro-modified elastomeric polyurethanes: Effects of synthesis procedure on properties and morphology[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(6): 2519-2533.
- [11] Piotr Król, Lechowicz J B, Bożena Król. Modelling the surface free energy parameters of polyurethane coats part1: Solvent-based coats obtained from linear polyurethane elastomers[J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(4): 1031-1047.
- [12] Wang X, Xu J, Li L, et al. Influences of fluorine on microphase separation in fluorinated polyurethanes[J]. Polymer, 2016, 98: 311-319.
- [13] Tan J, Liu W, Wang Z. Preparation and performance of waterborne UV-curable polyurethane containing long fluorinated side chains[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 134(8): 44506.
- [14] Yu Y, Wang J, Zong J, et al. Synthesis of a fluoro-diol and preparation of fluorinated waterborne polyurethanes with high elongation at break[J]. Journal of Macromolecular Science: Part A, 2018, 55: 183-191.
- [15] Shin M, Lee Y, Rahman M, et al. Synthesis and properties of waterborne fluorinated polyurethane-acrylate using a solvent/emulsifier-free method[J]. Polymer, 2013, 54(18): 4873-4882.
- [16] Li Y, Zhu Z, Yu J, et al. Carbon nanotubes enhanced fluorinated polyurethane macroporous membranes for waterproof and breathable application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 13538-13546.
- [17] Zhang L, Li Y, Yu J. Fluorinated polyurethane macroporous membranes with waterproof, breathable and mechanical performance improved by lithium chloride[J]. RSC Adv, 2015, 97(5): 79807-79814.
- [18] Wang X, Fu Y, Guo P, et al. Synthesis, characterization, and properties of PCDL aliphatic hyperbranched polyurethane coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(4): 2671-2679.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0027-07

碱-酶结合法水解铬革屑及响应 曲面法优化研究

丁绍兰¹, 刘艳华¹, 龚贵金²

(1. 陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 江西正合环保集团, 江西 南昌 330000)

摘 要:为解决铬革屑带来的环境问题,对其进行资源化利用.本文采用单因素优化实验、正交试验以及响应曲面优化方法,对碱-酶结合法水解铬革屑的工艺条件进行了研究.单因素优化实验结果表明:碱处理水解铬革屑的最佳参数为 CaO 用量(A)2%、CaO 反应时间(B)3 h、CaO 反应温度(C)80 ℃,酶处理水解铬革屑的最佳参数为酶用量(E)3%、酶反应时间(F)1 h、酶反应温度(G)40 ℃;正交试验和响应曲面优化结果表明:碱-酶结合法处理水解铬革屑的最佳条件为 CaO 用量 2.1%、CaO 反应时间 3.3 h、CaO 反应温度 79.7 ℃、酶投加量 5.6%、酶反应时间 1.2 h、酶反应温度 48.6 ℃.经响应曲面优化后,铬革屑的胶原蛋白提取率和脱铬率分别达到 99.14%和 98.9%,比单因素实验优化结果分别提高了 6.16%和 2.83%.对于胶原蛋白提取率而言,AB、AC、BC 交互作用显著,EF、EG、FG 交互作用不显著.对于脱铬率而言,BC 交互作用显著,AB 和 AC 交互作用不显著,EF、EG、FG 无交互作用.

关键词:铬革屑; 碱-酶结合法; 响应曲面法; 胶原蛋白提取率; 脱铬率

中图分类号:X794 文献标志码: A

Study on analysis and optimization of alkali-enzyme binding method for hydrolysis of chrome shavings and response surface methodology

DING Shao-lan¹, LIU Yan-hua¹, GONG Gui-jin²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Jiangxi Zhenghe Environmental Group, Nanchang 330000, China)

Abstract: In order to solve the environmental problems brought by chrome shavings, it is necessary to make use of chrome shavings. In this paper, single-factor optimization, orthogonal experiments and response surface optimization methods were used to study the conditions of alkali-enzyme binding hydrolysis of chrome shavings. The results of single-factor optimization experiments showed that the best parameters for alkaline hydrolysis of chrome shavings are: the dosage of CaO (A) is 2%, the reaction time of CaO (B) is 3 h, the reaction temperature of CaO (C) is 80 ℃. And the best parameters for enzymatic hydrolysis of chrome shavings are: the dosage of enzyme (E) is 3%, the reaction time of enzyme (F) is 1 h, the reaction temperature of enzyme (G) is 40 ℃. Orthogonal experiments and response surface optimization results showed that the best conditions for alkali-enzyme binding hydrolysis of

* 收稿日期:2020-01-13
基金项目:国家“十三五”科技支撑计划项目(2014BAC04B02)
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

chrome shavings are; The dosage of CaO is 2.1%, the reaction time of CaO is 3.3 h, the reaction temperature of CaO is 79.7 °C, the dosage of enzyme is 5.6%, the reaction time of enzyme is 1.2 h, the reaction temperature of enzyme is 48.6 °C. After optimization by response surface method, the collagen extraction rate and dechromization rate reached 99.14% and 98.9%, respectively, which were 6.16% and 2.83% higher than the single-factor optimization results, respectively. For the collagen extraction rate, the interactions of AB, AC, and BC were significant, while the interactions of EF, EG, and FG were not significant. For the chrome removal rate, BC interaction was significant, AB and AC interaction was not significant, and EF, EG, FG had no interaction.

Key words: chrome shavings; alkali-enzyme binding method; response surface methodology; collagen extraction rate; dechromization rate

0 引言

近年来,中国作为最大的皮革制造国,每年都会产生超过 70 万吨的固体废弃物^[1].制革过程中会产生大量副产品和废物,仅有 20%的原料皮被转化成商业皮革,而剩余的固体废弃物中 90%为胶原蛋白^[2,3].这不仅浪费了蛋白资源,还对环境造成了危害.

环境污染成为全球皮革工业亟待解决的问题^[4].传统的皮革固体废弃物处理方式如焚烧、填埋等不仅无法解决铬离子的污染,而且可能会对环境造成二次污染^[5].因此,在发展制革清洁生产技术的同时,也要进行资源化的利用.常见的铬革屑处理方法有碱法处理、酸法处理、酶法处理、氧化法处理、配合法处理等^[6].不同的处理方法有其各自的优缺点:碱水解需要在较高的温度和/或压力下使用 NaOH 等碱性物质进行水解^[7];酸水解会对设备造成腐蚀而无法进行推广;酶水解具有较高的专一性,反应时间短且反应条件温和,但酶对铬的耐受能力差,且处理费用较高^[8].

原来对铬革屑的研究主要集中在铬回收及铬鞣剂的制备上^[9].近几年,胶原多肽的提取及应用的研究也越来越多^[10],主要表现在加脂剂、涂饰剂、农业肥料上的应用.本课题通过利用一种较好的铬革屑水解工艺提取胶原蛋白,并应用于厌氧发酵产沼气.

本文首先通过单因素实验对氧化钙碱处理以及中性蛋白酶处理步骤中各项参数(投加量、时间、温度)进行优化,确定较佳的参数;再通过正交试验和响应曲面法研究各因素对铬革屑水解率影响的显著性以及各因素之间的相互作用,优化出铬革屑碱-酶结合水解法的最佳方案,为铬革屑资源化提供一定理论基础.

1 实验部分

1.1 实验药品和仪器

1.1.1 实验药品

实验所需药品如表 1 所示.

表 1 实验药品

药品名称	生产厂家
铬革屑	晋江秋夏皮革制造厂
氧化钙	天津市天力化学试剂有限公司
中性蛋白酶	北京奥博星生物技术有限公司
硫酸	西安化学试剂厂
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司
硼酸	天津市天力化学试剂有限公司
硫酸铜	天津市天力化学试剂有限公司
硫酸钾	天津市盛奥化学试剂有限公司
甲基红-亚甲基蓝	天津市天力化学试剂有限公司

1.1.2 实验仪器

THZ-82 恒温水浴振荡箱,国华企业;101-1AB 型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;HC-3018R 高速冷冻离心机,中科中佳科学仪器有限公司;BS 224S 电子天平,赛多利斯科学仪器有限公司;SHB-III 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;ICP-AES,电感耦合等离子发射光谱,美国 THEM 有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 铬革屑的预处理

将从皮革厂取得的蓝湿皮块在 102±2 °C 烘干 2 h,用剪刀剪碎成小块,置于 4 °C 冰箱以备用.

1.2.2 实验测定方法

胶原蛋白提取率采用重量分析法进行计算^[11];用 ICP-AES 法测定水解液中铬含量^[12];根据水解前后铬含量变化计算脱铬率.

1.2.3 碱处理和酶处理水解铬革屑单因素优化实验

(1)碱处理的单因素优化实验

取若干 250 mL 锥形瓶,分别加入 5 g 预处理后的铬革屑和 100 mL 蒸馏水.称取一定量的 CaO

(0%、0.5%、1%、2%、4%、6%、8%),在一定温度下(40℃、60℃、80℃、90℃),反应一定时间后(0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h、5 h),调节 pH 为 7 后加入 3% 中性蛋白酶,在 40℃、150 r/min 下恒温水浴振荡反应 1 h,在 8 000 r/min 离心 15 min. 取上清液计算碱处理水解铬革屑的胶原蛋白提取率和脱铬率,并选出碱水解铬革屑的最佳反应条件.

(2)酶处理的单因素优化实验

取若干 250 mL 锥形瓶,分别加入 5 g 预处理后的铬革屑和 100 mL 蒸馏水. 然后加入 2% CaO,在 80℃、150 r/min 下恒温水浴振荡反应 3 h 后,调节 pH 为 7,称取一定量的中性蛋白酶(0%、0.5%、1%、2%、3%、5%、7%),在一定温度下(30℃、40℃、50℃、60℃),反应一定时间后(0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h、6 h),在 8 000 r/min 离心 15 min. 取上清液计算酶处理水解铬革屑的胶原蛋白提取率和脱铬率,并选出酶水解铬革屑的最佳反应条件.

1.2.4 正交试验和响应曲面法优化碱-酶结合水解铬革屑的工艺条件

以 $L_{16}(3^5)$ 分别对碱处理和酶处理进行正交试验,正交分布如表 2 和表 3 所示. 由正交优化得到最佳正交方案,实施正交方案. 运用 Box-Behnken 模型进行设计试验,并将拟合的结果与优化前的参数进行比较.

表 2 碱处理正交试验因素水平表

水平	因素		
	CaO 投加量(A) /%	CaO 反应时间(B) /h	CaO 反应温度(C) /℃
1	1	1	70
2	2	3	80
3	3	5	90

表 3 酶处理正交试验因素水平表

水平	因素		
	酶投加量(E) /%	酶反应时间(F) /h	酶反应温度(G) /℃
1	1	1	70
2	2	3	80
3	3	5	90

2 结果与讨论

2.1 碱处理和酶处理单因素参数确定

2.1.1 CaO 投加量对铬革屑水解的影响

不同投加量 CaO 水解铬革屑的胶原蛋白提取率和脱铬率如图 1 所示. 从图 1 可以看出,胶原蛋白提取率随着 CaO 投加量增加而增加. 当 CaO 用量为 2% 时,提取率达到了 79.79%,当投加量处于 2%~8% 时,提取率逐渐趋于稳定. 这是由于胶原

蛋白提取率受反应体系中 OH^- 浓度的影响,而 CaO 溶于水电离出的 OH^- 有一定限度. 当 CaO 用量过高时,一部分 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 生成白色沉淀,反应体系中 OH^- 浓度不再增加,因此胶原蛋白提取率逐渐稳定^[13].

从图 1 还可以看出,脱铬率随着 CaO 投加量的增加先增大后趋于稳定. 当 CaO 投加量为 2% 时,脱铬率相对较高,达到 89.32%,当 CaO 投加量为 6%~8% 时,脱铬率基本稳定. 过高 CaO 的投加不仅使系统灰分增加,而且浪费材料,因此确定 2%CaO 为最佳的投加量.

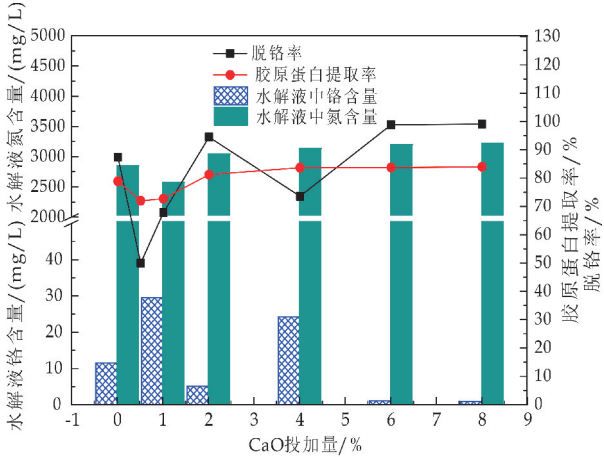


图 1 CaO 投加量对胶原蛋白提取率和脱铬率的影响

此外,如图 1 所示,单独蛋白酶水解的胶原蛋白提取率和脱铬率分别为 74.82% 和 75.36%. 随着 CaO 投加量的增加胶原蛋白提取率也增加,当投加量为 8%,胶原蛋白提取率达到最大 85.32%,比单独酶处理提取率提高了 10.5%. 此时,脱铬率也达到最大,为 89.82%,比单独蛋白酶水解的脱铬率大幅提高了 23.46%,这表明相比于单独的酶处理,碱-酶结合处理法明显提高了铬革屑的水解效率.

2.1.2 CaO 反应时间对铬革屑水解的影响

CaO 反应时间对胶原蛋白提取率和脱铬率的影响如图 2 所示. 从图 2 可以看出,随着反应时间的延长,胶原蛋白提取率先增加后降低. 当反应时间为 4 h 时,提取率达到最大,为 78.11%,但此时水解液中铬含量最高.

由图 2 还可以看出,脱铬率随着反应时间的增加而总体呈下降趋势. 当反应时间为 3 h 时,胶原蛋白提取率为 74.9%,脱铬率达到 96.07%,铬含量最低,为 3.686 mg/L. 这是由于铬的沉淀与 $\text{pH}(\text{OH}^- \text{ 浓度})$ 有很大的关系. 反应初始,体系中 OH^- 浓度较

高,Cr(Ⅲ)与 OH⁻络合生成 Cr(OH)₃ 被沉淀,水解液中铬含量逐渐降低.但随着反应时间的增加,Cr(Ⅲ)与 OH⁻反应趋于平衡,Cr(OH)₃ 部分转化 Cr³⁺ 和 CrO₂⁻ 于水解液中相对稳定^[14]. 反应 3 h 与 4 h 的提取率相比,仅降低了 3.21%,幅度很小.因此确定反应时间 3 h 为 CaO 水解最佳时间.

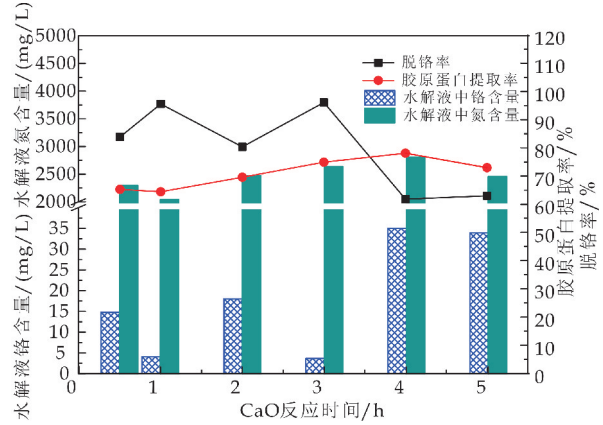


图 2 CaO 反应时间对胶原蛋白提取率和脱铬率的影响

2.1.3 CaO 反应温度对铬革屑水解的影响

不同温度下,CaO 水解铬革屑的胶原蛋白提取率和脱铬率如图 3 所示.从图 3 可以看出,在一定范围内,随着反应体系温度的升高胶原蛋白提取率迅速增加.当反应温度为 80 ℃时,胶原蛋白提取率达到最大,92.98%.反应体系温度大于 80 ℃时,提取率逐渐降低.由图 3 还可以看出,脱铬率随着反应时间的增加而逐渐降低,当反应温度为 40 ℃时,水解液中铬含量最低,但此时胶原蛋白提取率很差,这是由于低温条件下分子运动缓慢,不利于反应进行.当温度超过 60 ℃后,脱铬率趋于稳定并稍有减少,可见反应过高不利于水解反应.因此确定 80 ℃为最佳反应温度.

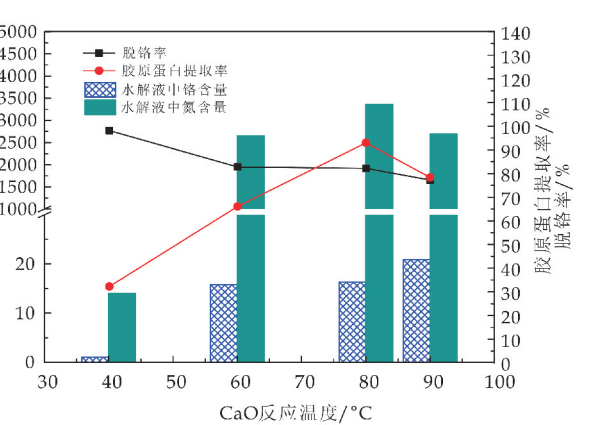


图 3 CaO 反应温度对胶原蛋白提取率和脱铬率的影响

2.1.4 酶投加量对铬革屑水解的影响

蛋白酶投加量水解铬革屑的胶原蛋白提取率和脱铬率如图 4 所示.从图 4 可以看出,随着蛋白酶投加量的增大,胶原蛋白提取率增加后趋于稳定,而脱铬率总体呈减小趋势.当蛋白酶用量 3% 时,胶原蛋白提取率达到 92.98%,脱铬率达到 88.58%,此时水解液中铬含量为 10.47 mg/L,与蛋白酶用量 5% 相比,提取率仅相差 0.112%,但铬含量约为前者的 3 倍.因此确定酶量 3% 是最佳蛋白酶投加量.

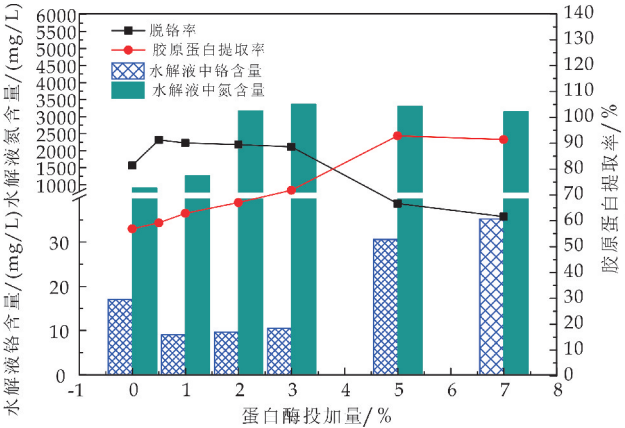


图 4 蛋白酶投加量对胶原蛋白提取率和脱铬率的影响

此外,当蛋白酶用量 0% 时,水解铬革屑的胶原蛋白提取率和脱铬率均较低,分别为 56.9% 和 81.4%,与投加量 3% 的水解结果相比,提取率和脱铬率分别增加了 36.08% 和 7.18%.由于 CaO 单独水解铬革屑时,利用 OH⁻ 与铬离子的配合能力大于胶原羧基离子^[15].但随着蛋白酶的添加,蛋白酶对革屑蛋白质进行高效、专一水解作用,从而使得胶原蛋白提取率大幅度的提高.因此,相比于单独碱处理,碱-酶结合水解法可显著提高铬革屑的水解效果.

2.1.5 酶反应时间对铬革屑水解的影响

蛋白酶反应时间对胶原蛋白提取率和脱铬率的影响如图 5 所示.从图 5 可以看出,随着蛋白酶反应时间增长,胶原蛋白提取率先增加后降低.当反应时间为 1 h 时,胶原蛋白提取率达到最大,水解液中氮含量为 3 493 mg/L.由图 5 还可知,脱铬率随着反应时间的延长变化幅度不大,水解液中铬含量在 9.705~22.755 mg/L 变化,可见酶反应时间对脱铬率影响不明显,因此选择 1 h 作为最佳蛋白酶反应时间.

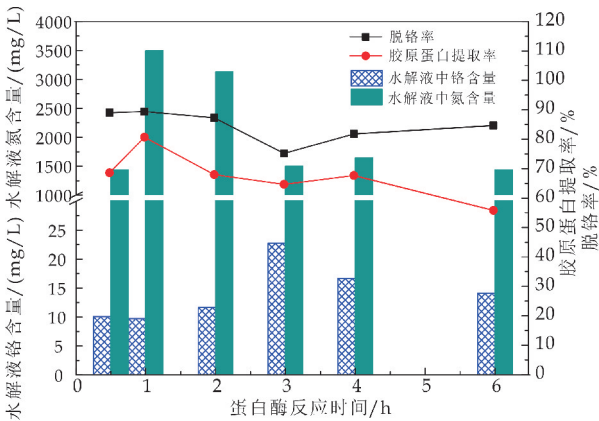


图 5 蛋白酶反应时间对胶原蛋白提取率和脱铬率的影响

2.1.6 酶反应温度对铬革屑水解的影响

蛋白酶反应温度对胶原蛋白提取率和脱铬率的影响如图 6 所示。从图 6 可以看出,随着反应温度的增加,胶原蛋白提取率先增加后减小并趋于平缓。反应温度 40 ℃时,提取率最大,达到 88.39%。温度过低时,酶活性不足,不利于酶水解反应,温度过高时,蛋白酶失活,酶水解作用减慢甚至停止,从

而胶原蛋白提取率逐渐下降。从图 6 还可以看出,脱铬率随着反应温度的增加而基本不变,说明酶水解温度对水解液中铬含量影响不大,在 40 ℃时,铬含量稍低,因此确定 40 ℃为酶水解的最佳温度。

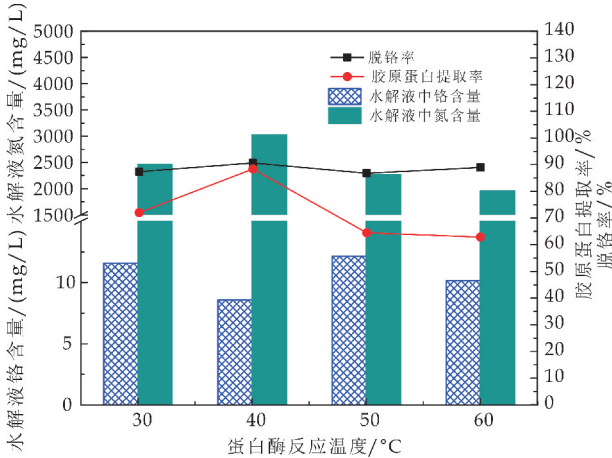


图 6 蛋白酶反应温度对胶原蛋白提取率和脱铬率的影响

2.2 正交试验和响应曲面法分析优化

Box-Behnken 设计及结果如表 4 所示。

表 4 Box-Behnken 设计及试验结果

试验号	碱水解试验结果					酶水解试验结果				
	A	B	C	胶原蛋白提取率/%	脱铬率/%	E	F	G	胶原蛋白提取率/%	脱铬率/%
1	3	1	80	77.84	98.29	5	0.5	40	87.46	99.47
2	2	1	70	86.18	76.60	1	0.5	40	99.62	1
3	2	5	90	92.02	76.06	1	1	50	56.60	99.86
4	1	3	90	90.06	78.97	3	1	40	81.60	99.76
5	2	3	80	99.14	98.62	3	1.5	30	63.14	99.52
6	1	3	70	93.22	88.01	1	1.5	40	58.50	99.86
7	2	3	80	99.14	98.62	3	1.5	50	71.76	99.68
8	1	5	80	90.00	89.19	3	1	40	81.60	99.76
9	2	3	80	99.14	98.62	3	1	40	81.60	99.76
10	2	5	70	97.02	84.87	3	1	40	81.60	99.76
11	3	5	80	93.32	98.15	5	1.5	40	83.44	99.98
12	3	3	70	82.60	94.95	1	1	30	44.26	99.74
13	2	3	80	99.14	98.62	3	1	40	81.60	99.76
14	2	1	90	93.36	99.70	3	0.5	30	61.58	99.00
15	2	3	80	99.14	98.62	5	1	50	99.02	99.19
16	1	1	80	92.28	87.90	5	1	30	92.18	96.06
17	3	3	90	87.98	87.42	3	0.5	50	51.48	99.68
均值										
I	91.39	87.42	89.76			55.32	65.61	65.29		
II	96.03	94.40	94.35			72.88	86.85	77.70		
III	85.44	93.09	80.86			90.53	69.21	69.72		
极差 R										
	10.60	6.98	13.49			35.21	21.24	12.41		

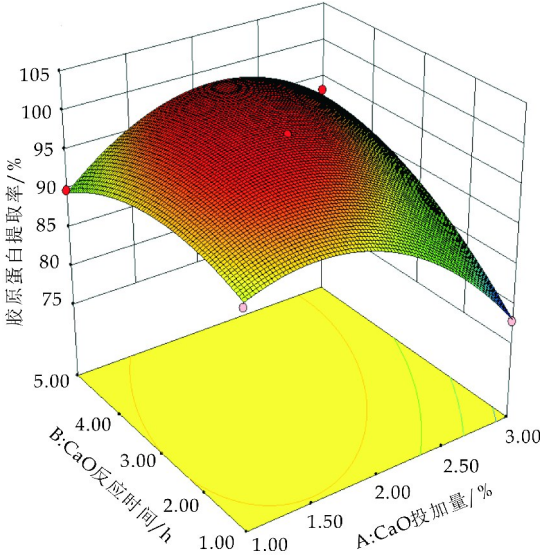
2.2.1 CaO 投加量与 CaO 反应时间交互作用的分析与优化

CaO 投加量、CaO 反应时间及其交互作用对胶原蛋白提取率和脱铬率的响应曲面如图 7 所示。从图 7(a)可以看出,对于胶原蛋白提取率来说,两者(AB)交互作用极显著($P<0.0001$)。在试验水平范

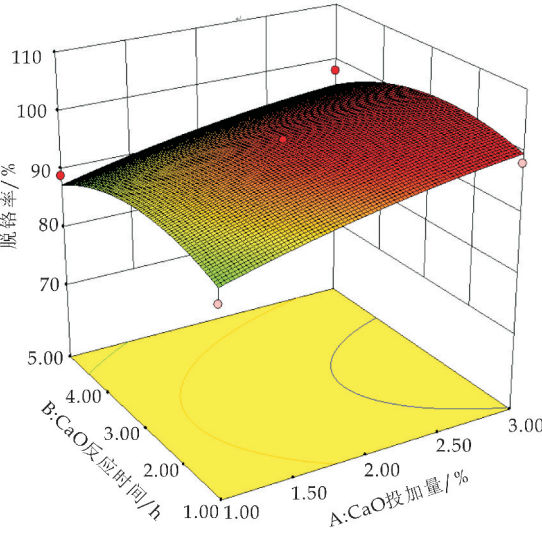
围内,当 CaO 投加量和 CaO 反应时间分别处于 1.5%~2%和 2~4 h 时,对水解效率有较大影响。

从图 7(b)可以看出,对于脱铬率来说,两者(AB)交互作用不显著($P=0.8836$)。在试验水平范围内,CaO 投加量和 CaO 反应时间分别在 2%~2.5%和 2~4 h 时,此时脱铬率在试验中达到最

大值.



(a)CaO 投加量与 CaO 反应时间交互作用
对胶原白提取率的响应曲面



(b)CaO 投加量与 CaO 反应时间交互作用
对脱铬率的响应曲面

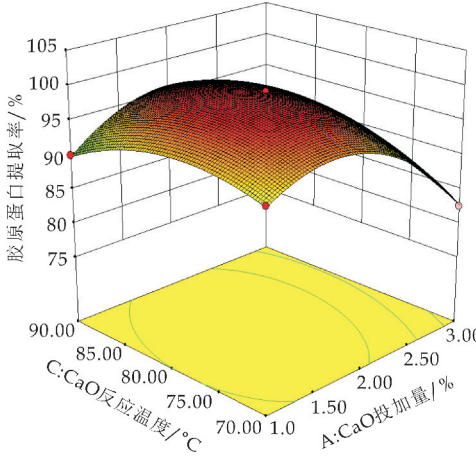
图 7 CaO 投加量与 CaO 反应时间交互作用对
胶原蛋白提取率和脱铬率的响应曲面

2.2.2 CaO 投加量与 CaO 反应温度交互作用的分析与优化

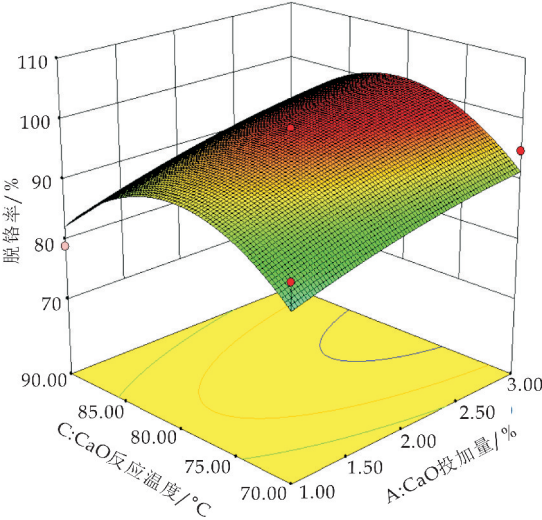
CaO 投加量、CaO 反应温度及其交互作用对水解铬革屑的胶原蛋白提取率和脱铬率的响应曲面如图 8 所示.从图 8(a)可以看出,对于胶原蛋白提取率来说,两者(AC)交互作用极显著($P<0.0001$),在试验水平范围内,当 CaO 投加量和 CaO 反应温度分别处于 1.5%~2.5%和 75℃~85℃时,胶原蛋白提取率在试验水平中达到最大值.

从图 8(b)可以看出,对于脱铬率来说,两者(AC)交互作用不显著($P=0.8771$),当 CaO 反应温度为 80℃时,脱铬率在试验内达到最大值.当温

度处于 70℃~80℃时,脱铬率不断增大,随着温度的继续升高,脱铬率逐渐降低.在试验水平范围内,当 CaO 投加量和 CaO 反应温度分别处于 1.5%~3%和 75℃~85℃时,脱铬率在试验内达到最大值.



(a)CaO 投加量与 CaO 反应温度交互作用
对胶原白提取率的响应曲面



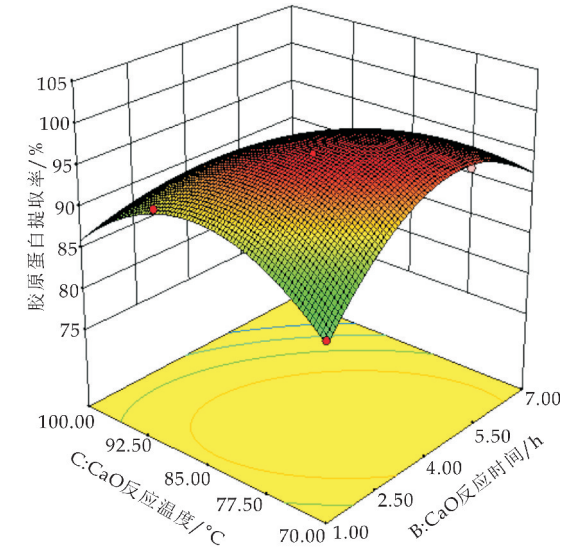
(b)CaO 投加量与 CaO 反应温度交互作用
对脱铬率的响应曲面

图 8 CaO 投加量与 CaO 反应温度交互作用对
胶原蛋白提取率和脱铬率的响应曲面

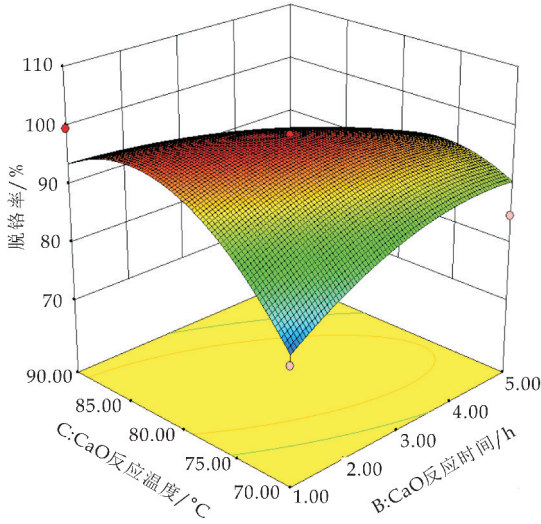
2.2.3 CaO 反应时间与 CaO 反应温度交互作用的分析与优化

CaO 反应时间、CaO 反应温度及其交互作用对胶原蛋白提取率和脱铬率的响应曲面如图 9 所示.由图 9(a)可见,对于胶原蛋白提取率,两者(BC)交互作用极显著($P<0.0001$).在试验水平范围内,当 CaO 反应时间和 CaO 反应温度分别处于 2.5~5.5 h 和 70℃~85℃时,胶原蛋白提取率达到最大值.

由图 9(b)可见,对于脱铬率,两者(BC)交互作用显著($P<0.0116$).当 CaO 反应时间和 CaO 反应温度分别处于 1~4 h 和 80℃~85℃时,脱铬率达到最大值.



(a)CaO 反应时间与 CaO 反应温度交互作用
对胶原蛋白提取率的响应曲面



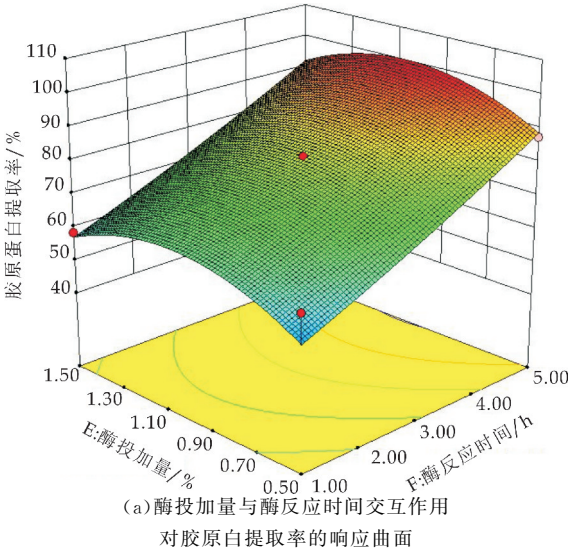
(b)CaO 反应时间与 CaO 反应温度交互作用
对脱铬率的响应曲面

图 9 CaO 反应时间与 CaO 反应温度交互作用
对胶原蛋白提取率和脱铬率的响应曲面

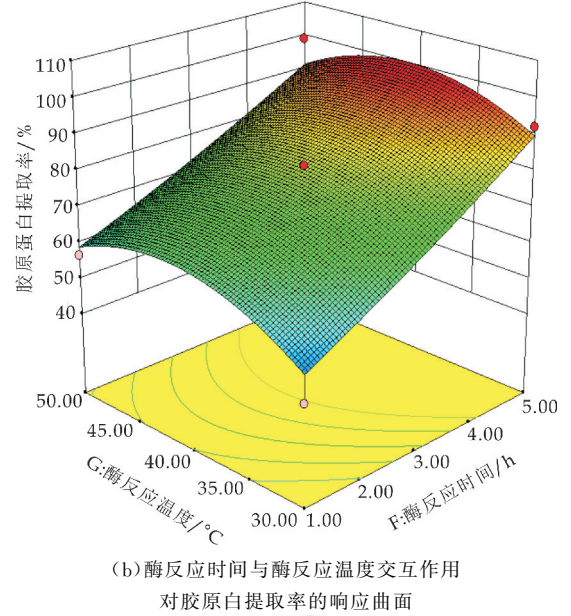
2.2.4 酶投加量、酶反应时间和酶反应温度交互作用的分析与优化

酶投加量、酶反应时间和酶反应温度及其交互作用对胶原蛋白提取率的响应曲面如图 10 所示. 酶投加量和酶反应时间交互作用(图 10(a);EF, $P=0.9678$)、酶反应时间和酶反应温度交互作用(图 10(b);FG, $P=0.7124$)、酶投加量和酶反应温度交互作用(图 10(c);EG, $P=0.2326$),均不显著.

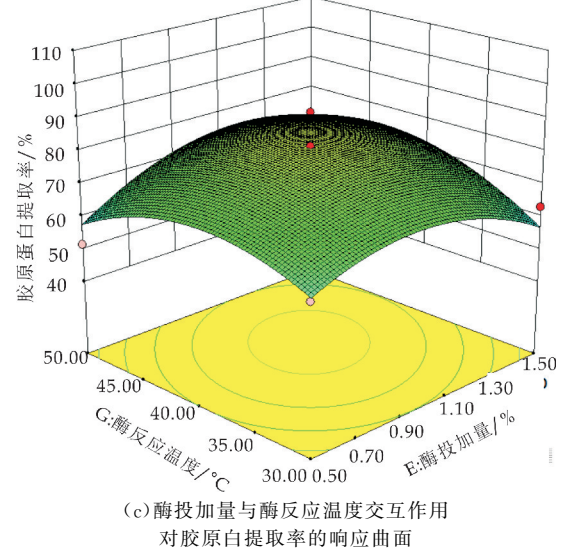
在试验水平范围内,当酶投加量和酶反应时间分别处于 0.9%~1.3%和 4~5 h 时、酶反应时间和酶反应温度分别处于 4~5 h 和 35 °C~45 °C 时、酶投加量和酶反应温度分别处于 0.9%~1.1%和 35 °C~45 °C 时,胶原蛋白提取率达到最大值. 对于脱铬率来说,酶投加量、酶反应时间和酶反应温度之间没有交互作用.



(a)酶投加量与酶反应时间交互作用
对胶原蛋白提取率的响应曲面



(b)酶反应时间与酶反应温度交互作用
对胶原蛋白提取率的响应曲面



(c)酶投加量与酶反应温度交互作用
对胶原蛋白提取率的响应曲面

图 10 酶投加量与酶反应时间、酶反应时间与酶反应温度、酶投加量与酶反应温度交互作用
对胶原蛋白提取率的响应曲面

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0034-07

基于增溶槲皮素的稳定纳米乳的制备

宁远兰, 沈 文*, 敖 芬

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过伪三元相图法筛选出空白纳米乳的组分,制备 O/W 型纳米乳,测定其结构类型、电导率、粘度、稳定性,对其微观形态及分布特征进行了表征,并考察纳米乳对难溶性药物槲皮素的增溶作用. 结果表明,槲皮素纳米乳的组分为:乙酸乙酯/乳化剂 OP-10/无水乙醇/纯净水;所制槲皮素纳米乳为澄清、透明的淡黄色液体,粘度 0.024 Pa·s,电导率 99.0 μs/cm. 通过透射电镜观察,纳米乳呈现球形形态;平均粒径(14.43±0.25)nm,多分散指数(PDI)0.157;Zeta 电位 1.25±0.45 mV,具有纳米级粒径,呈现稳定的正态粒径分布的 O/W 型乳剂特征. 通过负载难溶性药物槲皮素,测得稳定的纳米乳体系中槲皮素的含量为 354.84 μg/mL,相较于槲皮素在水中的溶解度(0.17~7.7 μg/mL),显著提高了槲皮素的水溶性.

关键词:纳米乳;槲皮素;伪三元相图;增溶
中图分类号:O647.1 **文献标志码:**A

Preparation of stable nanoemulsion based on solubilization of quercetin

NING Yuan-lan, SHEN Wen*, AO Fen

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

Abstract:In this paper,the components of blank nanoemulsion were screened by pseudo-ternary phase diagram method to prepare O/W nanoemulsion. The structure,conductivity,viscosity and stability of the nanoemulsion were determined. The micromorphology and distribution characteristics were characterized and investigate the solubilization effect of nanoemulsion on the insoluble drug quercetin. The results show the components of quercetin nanoemulsion was ethyl acetate/emulsifier OP-10/anhydrous ethanol/pure water,the quercetin nanoemulsion prepared was clear and transparent yellowish liquid. Its viscosity was 0.024 Pa·s,conductivity was 99.0 μs/cm. Through observation by transmission electron microscopy,the nanoemulsion exhibited spherical morphology;The prepared nanoemulsion had an average particle diameter of (14.43±0.25)nm and a polydispersity index (PDI) of 0.157; its Zeta potential was measured to be 1.25±0.45 mV. It has nano-sized particle size and exhibits a stable normal particle size distribution of O/W emulsion characteristics. By loading the insoluble drug quercetin,the content of quercetin in the stable nanoemulsion system was 354.84 μg/mL. Compared with the solubility of quercetin in water (0.17~7.7 μg/mL),the

* 收稿日期:2020-03-15
基金项目:陕西省咸阳市科技计划项目(2019k02-58);陕西省西安市未央区科技计划项目(201938);陕西省科技厅重点研发计划项目(2020SF-423);陕西科技大学博士科研启动基金项目(2019BJ-06)
作者简介:宁远兰(1997—),女,陕西商洛人,在读硕士研究生,研究方向:药用高分子材料
通讯作者:沈 文(1982—),男,陕西渭南人,高级实验师,博士,研究方向:药用高分子材料及纳米载药体,shenwensm@sust.edu.cn

water solubility of quercetin was significantly improved.

Key words: nanoemulsion; quercetin; pseudo-ternary phase diagram; solubilization

0 引言

槲皮素(Quercetin, QT), 又称槲皮黄素, 是一种天然黄酮类化合物^[1], 具有祛痰止咳、抗氧化、抗肿瘤、清除自由基等药理作用^[2,3], 研究发现槲皮素在糖尿病的治疗研究中有明显效果^[4]. 但是, 槲皮素的低溶解度($0.17 \sim 7.7 \mu\text{g}/\text{mL}$)限制了其生物膜透过性, 吸收困难, 在医药领域的应用受到了限制^[5], 主要是因其在体循环中以共轭形式存在^[6]. 药代动力学实验表明^[7], 大鼠灌胃给予槲皮素 $50 \text{ mg}/\text{kg}$ 后的最大血浆浓度 C_{max} 为 $(2.033 \pm 0.410) \mu\text{g}/\text{mL}$, 相较同类药物生物利用度较低. 因此需要一种能够提高槲皮素溶解度的高效载体来提高其生物利用度. 通过将载体的尺寸减少到微米至纳米级别, 如制备成纳米颗粒、聚合物胶束、微乳、水凝胶, 能够明显增大这种药物的溶解度^[8-13].

相比于上述纳米载体, 纳米乳(Nanoemulsion)在研究和药物治疗中引起了极大的关注. 纳米乳液呈现透明或半透明状态, 相对其他液体制剂具有显著的优势^[14]: 粒径小且均匀, 提高药物的分散度; 可轻易穿过细胞间隙, 明显提高细胞对药物的摄取率, 从而增强药物的靶向性及高效性. 按其结构类型划分为 O/W 型、W/O 型和双连续相型三种^[15], 作为载体, 生物相容性很好, 可以减少药物对人体的刺激性和毒副作用^[16]. 有研究^[17]制备了粒径为 106 nm 的槲皮素纳米乳, 载药量为 0.05% , 并将其应用于肺癌的治疗, 显示出药物传递的有效性.

因此, 本研究通过滴浊法, 用 Origin8.5 软件绘制伪三元相图, 筛选出合适的油相、表面活性剂和助表面活性剂, 按照一定比例混合均匀, 形成 O/W 型纳米乳. 通过染色法确定了纳米乳结构, 通过电导率、粘度数据说明了其均匀性, 通过加速稳定性试验、Zeta 电位研究了纳米乳的稳定性, 通过激光粒度表征了纳米乳的乳滴粒径及分布, 通过透射电镜表征了其微观形态, 分析了影响纳米乳体系稳定性的因素. 通过 HPLC 标准曲线法, 考察了稳定纳米乳对难溶性药物槲皮素的增溶作用, 载药量为 0.15% , 起到了明显的增溶作用.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

槲皮素对照品(批号 100081-200406), 购自中国药品生物制品检定所; 肉豆蔻酸异丙酯(IPM), 购自上海源叶生物科技有限公司; 二甲基硅油, 购

自天津永晟精细化工有限公司; 聚氧乙烯 40 氢化蓖麻油(RH40), 购自巴斯夫股份公司(中国); 乳化剂 OP-10、丙三醇, 购自天津市富宇精细化工有限公司; 试剂纯度均为分析纯; 高效液相色谱试剂均为色谱纯; 其余试剂均为常规市售试剂.

1.2 仪器与设备

98-II-B 型磁力搅拌电热套(天津市泰斯特仪器有限公司); NDJ-9S 型数显粘度计(上海精密科学仪器有限公司); Zetasizer NANO-ZS90 型纳米粒度分析仪(美国康塔仪器公司); DDSJ-308A 型电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司); Tecna G2 F20 型透射电子显微镜(美国 FEI 公司); Agilent 1260 高效液相色谱仪(安捷伦科技有限公司).

1.3 空白纳米乳组分的筛选

1.3.1 油相的选择

油相应选择对药物溶解度大的无毒无刺激的短链油相, 因此待选油相有 IPM、乙酸乙酯、二甲基硅油、液体石蜡. 根据各油相与表面活性剂、助表面活性剂形成体系外观, 选择合适的油相.

1.3.2 表面活性剂的选择

表面活性剂可根据亲水亲油平衡值(HLB 值)筛选, 一般 HLB 值为 $3 \sim 8$ 的乳化剂可制备 W/O 型纳米乳, HLB 值为 $8 \sim 16$ 的乳化剂可制备 O/W 型纳米乳. 本研究待选表面活性剂有吐温 80 (HLB=15)、聚氧乙烯 40 蓖麻油(RH40) (HLB=14~16) 和乳化剂 OP-10 (HLB=14.5).

将三种表面活性剂与合适的油相, 分别按照 $9:1 \sim 1:9$ (质量比) 混合均匀, 缓慢滴加纯净水, 观察体系的澄清度, 准确记录相变时水的用量. 分别以水相、表面活性剂/助表面活性剂、油相为顶点绘制伪三元相图, 根据相图中成乳区域面积的大小确定表面活性剂的种类.

1.3.3 助表面活性剂的选择

助表面活性剂在纳米乳的形成过程中可以协调降低水相、油相的表面张力, 增加表面活性剂的溶解度, 一般为中链、短链醇. 本研究以丙三醇、1,2-丙二醇、无水乙醇作为助表面活性剂, 将助表面活性剂与表面活性剂混合均匀; 按照不同的质量比, 加入到油相中, 用纯水滴浊, 记录相变时水的体积, 绘制伪三元相图, 根据成乳区域面积的大小确定助表面活性剂.

1.3.4 表面活性剂和助表面活性剂质量比(K_m)的确定

将筛选出的表面活性剂和助表面活性剂与油相以 1 : 9~9 : 1 的比例混合,根据伪三元相图中成乳区域面积的大小、乳化颗粒在乳液中的性质、乳化程度及体系稳定性,来确定最佳 K_m 值。

1.4 槲皮素纳米乳的制备

将筛选出的油相、表面活性剂、助表面活性剂和水按照一定比例混合均匀,制备槲皮素纳米乳。

1.5 槲皮素纳米乳的表征

1.5.1 纳米乳结构类型及电导率、稳定性表征

采用染色法进行结构类型鉴别。所用苏丹红 III 是油溶性染料,在油相中易扩散;亚甲基蓝是水溶性染料,易在水相扩散。根据此性质,如纳米乳中苏丹红 III 染料的扩散速度大于亚甲基蓝染料,则为 W/O 型纳米乳;反之,则为 O/W 型纳米乳。取适量试样,进行电导率、粘度平行组测试,并分别在 $-3\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温冷冻 2 h 与 12 000 r/min 高速离心 30 min 条件下进行稳定性测试。

1.5.2 形态表征

透射电子显微镜观察纳米乳的微观形态。将适量槲皮素纳米乳稀释 10 倍后在磁力搅拌器上混匀,使其分散完全。用移液枪吸取 20 μL 待测样品滴加在覆盖碳膜的铜网上,重复操作三次。将处理完成的铜网放在质量分数为 2.0 % 磷钨酸中负染 10 min 取出,室温烘干,然后用透射电镜观察其形态。

1.5.3 粒径和 Zeta 电位

采用纳米粒度分析仪测定平均粒径及 Zeta 电位;取适量槲皮素纳米乳,稀释 10 倍后,用纳米粒度分析仪测定平均粒径及 Zeta 电位,记录平均粒径、多分散指数(PDI)、Zeta 电位及其分布图。

1.5.4 纳米乳对槲皮素增溶能力的测试

室温条件下,将槲皮素分别溶于纯净水和空白纳米乳中,采用高效液相色谱法(HPLC)测定,以槲皮素对照品溶液浓度为横坐标,色谱峰面积为纵坐标,制作标准曲线,测定含量。

2 结果与讨论

2.1 空白纳米乳组分的筛选

2.1.1 油相的选择

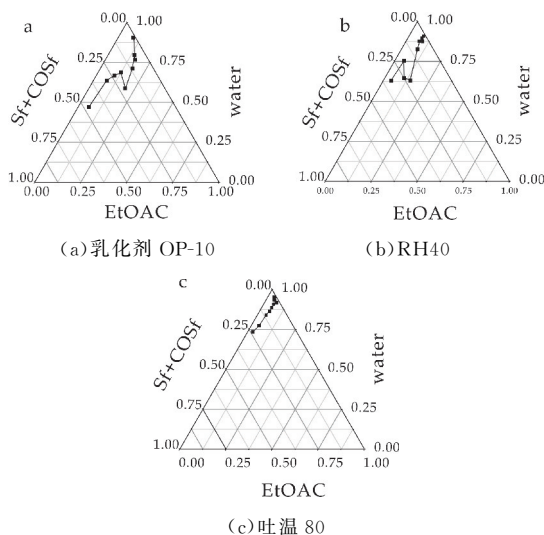
三种油相形成的混合体系外观如图 1 所示。当油相为液体石蜡、二甲基硅油时,整个混合体系十分不稳定,放置 10 min 即出现分层现象。随着水量的增加,体系流动性逐渐增大,颜色为乳白色;油相为 IPM 时,混合体系呈现透明状态,但是有游离油滴存在,放置 1 h 后同样出现分层现象;油相为乙酸乙酯时,混合体系呈完全透明状态,符合纳米乳外观评定标准,本研究方案选用乙酸乙酯作为油相。



a: 乙酸乙酯; b: IPM; c: 液体石蜡; d: 二甲基硅油
图 1 不同油相形成纳米乳的外观

2.1.2 表面活性剂的选择

表面活性剂能够显著降低界面张力形成界面膜保持纳米乳的稳定性,其选择需考虑安全经济等问题^[18],伪三元相图法中成乳区域的面积越大,表明乳化效果越好,形成的纳米乳就越稳定^[19]。由预实验可知乙酸乙酯与吐温 80、RH40 和乳化剂 OP-10 在一定比例范围内均可形成澄清透明的纳米乳。如图 2 所示,在三种表面活性剂绘制的伪三元相图中,乳化剂 OP-10 形成纳米乳区域的面积最大,这是由于乳化剂 OP-10 的加入使得混合体系中油相和水相之间的界面张力得到平衡,表现出良好的稳定性。因此,选用乳化剂 OP-10 作为表面活性剂。



(a) 乳化剂 OP-10 (b) RH40 (c) 吐温 80
图 2 不同表面活性剂对纳米乳成乳区域面积的影响

2.1.3 助表面活性剂的选择

选择丙三醇、1,2-丙二醇、无水乙醇作为助表面活性剂。在室温条件下,将乙酸乙酯、三种助表面活性剂与乳化剂 OP-10 按照不同的质量比混合均匀,滴加纯净水,记录体系相变时所需水量。同法绘制伪三元相图,根据成乳区域面积的大小确定助表面活性剂的种类。由图 3 得知,助表面活性剂为 1,2-丙二醇时,形成的纳米乳区域面积明显小于丙三

醇和无水乙醇,丙三醇和无水乙醇成乳面积大小肉眼观察差别不大,因此利用曲线拟合计算面积,发现丙三醇作为助表面活性剂成乳区域面积大于无水乙醇作为助表面活性剂的面积.但是由于丙三醇的粘度远高于无水乙醇,不易调节纳米乳体系中油相、水相的相互作用力.此外,无水乙醇具有较强的剪切力^[20],使得体系中的油相分子被切割成直径更小的粒子,油相在水中的分散度增加,纳米乳更加稳定.且槲皮素在无水乙醇中的溶解度要远高于丙三醇,因此,选用无水乙醇作为助表面活性剂.

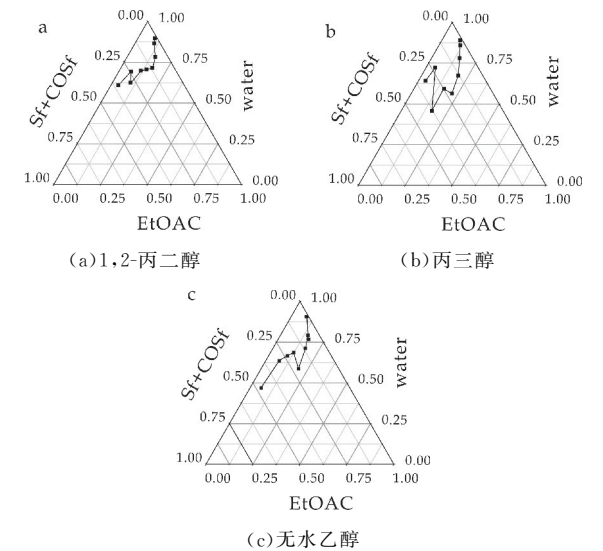


图 3 不同助表面活性剂对纳米乳成乳区域面积的影响

2.1.4 表面活性剂和助表面活性剂质量比(Km)的确定

根据上述筛选实验的结果,选择乙酸乙酯为油相,乳化剂 OP-10 为表面活性剂,无水乙醇为助表面活性剂,设定两者质量比(Km)为 1 : 2、1 : 1、2 : 1、3 : 1、4 : 1,结果如图 4 所示,当 Km 为 1 : 2、1 : 1、3 : 1、4 : 1 时成乳区域面积较小;当乳化剂 OP-10 与无水乙醇的质量为 2 : 1 时,混合乳化剂的 HLB 值与油相最接近,伪三元相图乳化区域面积最大,随着表面活性剂用量的增加,纳米乳更易形成,且粒径更小,体系也更加稳定,因此确定 Km 为 2 : 1.

由 2.1.1~2.1.4 确定空白纳米乳的组成为:乙酸乙酯/乳化剂 OP-10/无水乙醇/纯净水,混合体系中混合表面活性剂与油相质量比为 6 : 4,Km 为 2 : 1.

精密称取 0.6 g 乳化剂 OP-10 与 0.3 g 无水乙醇均匀搅拌,加入 0.6 g 乙酸乙酯和 0.01 g 槲皮素,继续搅拌并滴加纯净水,形成澄清稳定乳液,蒸馏水用量为 5.05 mL. 制备得到槲皮素纳米乳.

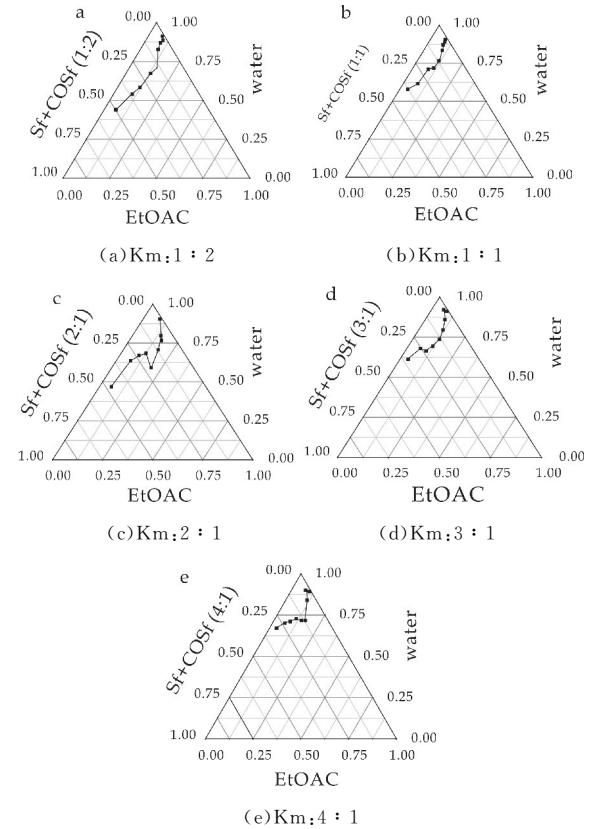


图 4 不同 Km 值对纳米乳成乳区域面积的影响

2.2 槲皮素纳米乳的表征

2.2.1 外观及结构类型鉴定

本研究制备的槲皮素纳米乳呈现浅黄色、均一澄清透明状态,激光照射下出现丁达尔效应. 结构类型鉴别结果显示,纳米乳中亚甲基蓝染料的扩散速度大于苏丹红 III 染料,表明本研究制备的槲皮素纳米乳为 O/W 型.

2.2.2 电导率、粘度及稳定性测定

用电导率仪测定槲皮素纳米乳电导率,在同一样品中平行测量三次. 结果显示平均电导率为 99.0 $\mu\text{s}/\text{cm}$,结果如表 1 所示.

表 1 槲皮素纳米乳的电导率

测量次数	电导率/($\mu\text{s}/\text{cm}$)
1	99.0
2	99.1
3	98.9
平均值	99.0

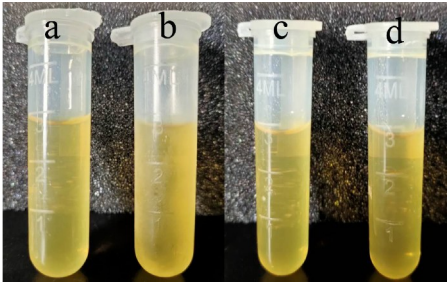
电导率结果显示槲皮素纳米乳具有均一稳定的电化学特征,导电能力强,说明其结构具有等量的内极化能力. 取槲皮素纳米乳适量,用数显粘度计测定其粘度,平行测量三次. 结果显示平均粘度为 0.024 Pa · s,结果如表 2 所示.

表 2 槲皮素纳米乳的粘度

测量次数	粘度/(Pa·s)
1	0.033
2	0.025
3	0.014
平均值	0.024

粘度测试结果表明,所制备的槲皮素纳米乳属于典型的牛顿流体,其流体内部质点符合牛顿运动定律,分子热运动定律.电导率与粘度检测结果说明本研究所制备的槲皮素纳米乳具有均一稳定的特质.

离心稳定性试验和冷冻试验的结果如图 5 所示,均表现出稳定状态,结果表明,本研究制备的槲皮素纳米乳宏观稳定性良好.



a、c 为对照;b 为冷冻后状态;d 为离心后状态

图 5 槲皮素纳米乳稳定性

2.2.3 微观形态

纳米乳的微观形态采用场发射透射电子显微镜进行观察,图 6 为槲皮素纳米乳在透射电镜下的观察结果.表征结果显示,乳滴之间分散较为均匀,外形规则,呈现完整的球形且界面边缘清晰.但是乳滴粒径的均匀度不十分理想,与粒度分析仪结果有出入,针对此现象进行分析,可能是因为在表征过程中透射电镜发出的加速电子束照射在纳米乳滴表面,造成部分乳滴破乳,从而使其融合聚集使得粒径增大.

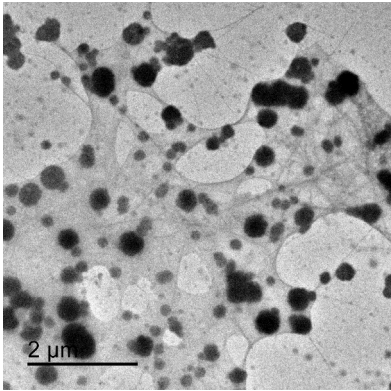


图 6 槲皮素纳米乳透射电镜图

2.2.4 粒径分布及 Zeta 电位测定

粒径能够判别纳米乳是否成形,同时也是评价

纳米乳稳定的重要性质.经纳米粒度分析仪测定的槲皮素纳米乳粒径分布如图 7 所示,平均粒径为 14.43 ± 0.25 nm,多分散指数(PDI)为 0.157,集中分布在 6 ~ 29 nm 之间.在混合体系中,粒子的分布数量为一条左右较对称的圆滑曲线,显示了正偏态分布特征,说明槲皮素纳米乳的粒径分布范围集中,粒径大小较均匀,符合纳米乳的基本要求.

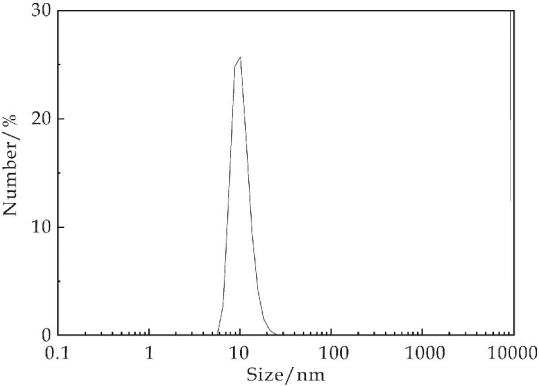


图 7 槲皮素纳米乳粒径分布图

Zeta 电位是用来衡量粒子间相互排斥或吸引作用强度的,Zeta 电位的绝对值越大,粒子的抗凝聚作用越强,整个系统就越稳定.反之,Zeta 电位的绝对值越小,粒子的凝聚作用越强,稳定性就会越弱.如图 8 所示,室温条件下,测得 Zeta 电位为 1.25 ± 0.45 mV,具有较好的界面滑动能力,乳化体系的稳定性较强.

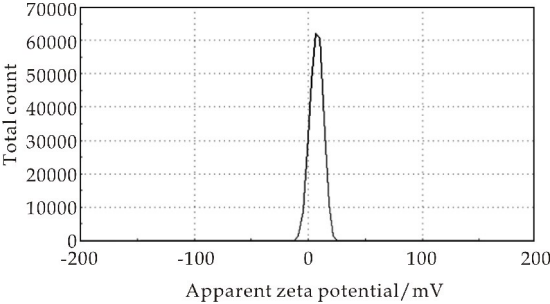


图 8 槲皮素纳米乳 Zeta 电位分布图

2.2.5 纳米乳对槲皮素增溶程度的表征

(1)色谱条件的确定

色谱柱: C_{18} (10 μ m, 250 \times 4.6 mm);流动相:甲醇-0.4 %磷酸水溶液(50 : 50, V/V);检测波长:360 nm;体积流量:1 mL/min;柱温:30 $^{\circ}$ C;进样量:10 μ L.

(2)标准曲线的建立

精密称取干燥至恒重的槲皮素对照品 20 mg,置 25 mL 棕色容量瓶中,加甲醇溶解并定容,即得 800 μ g/mL 对照品母液,避光放置.精密吸取 0.01 mL、0.03 mL、0.05 mL、0.1 mL、0.5 mL、1 mL、

1.5 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL 对照品溶液置 5 mL 容量瓶中,加甲醇定容并摇匀. 分别取各浓度对照品溶液 10 μ L,按上述色谱条件进行测定. 以槲皮素对照品溶液浓度为横坐标,色谱峰面积为纵坐标,进行线性回归^[21],得到标准曲线的方程为: $y=45.579x-10.043,R^2=0.998\ 4$,线性关系良好.

测得槲皮素纳米乳中槲皮素的含量为 354.84 μ g/mL,相较于槲皮素在水中的溶解度(0.17 ~ 7.7 μ g/mL),将槲皮素制成纳米乳显著提高了溶解度,如表 3 所示. 也表明将难溶性药物制备成纳米乳是提高其水溶性十分有效的方法.

表 3 不同分散介质槲皮素的溶解度	
分散介质	槲皮素含量/(μ g/mL)
纯水	0.17~7.7
纳米乳	354.84

(3)槲皮素纳米乳在人工胃液、人工肠液中槲皮素的含量测定

人工胃液:取稀盐酸(取盐酸 234 mL,加水稀释至 1 000 mL,即得)16.4 mL,加水稀释成 1 000 mL 即得^[22].

人工肠液:取磷酸二氢钾 6.8 g,加水 500 mL 使溶解,用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调 pH 至 6.8 得磷酸二氢钾溶液,加水稀释至 1 000 mL 即得^[22].

取上述两种介质各 200 mL 于烧杯中,各滴加 3 mL 槲皮素纳米乳,在转速为 150 r/min 的磁力搅拌器上搅拌 2 h. 按“2.2.5”节中色谱条件测量槲皮素纳米乳在两种介质中的含量. 结果如表 4 所示,研究制备的槲皮素纳米乳在人工胃液和人工肠液中的溶解度远高于原料药槲皮素在两者中的溶解度,分别为 323.27 μ g/mL 和 352.64 μ g/mL,表明本研究制备的纳米乳能很好地释放药物槲皮素.

表 4 不同介质槲皮素的含量		
介质	槲皮素纳米乳/(μ g/mL)	槲皮素 ^[23] /(μ g/mL)
人工胃液	323.27	5.5
人工肠液	352.64	28.9

3 结论

本研究以乙酸乙酯为油相,选用乳化剂 OP-10 作为表面活性剂,无水乙醇作为助表面活性剂,采用水滴定法制备了槲皮素纳米乳,并通过多种方法对纳米乳进行表征. 制备的槲皮素纳米乳外观为浅黄色、澄清透明、流动性良好,属于 O/W 型纳米乳;平均粒径在 14 nm 左右,多分散指数(PDI)为 0.157,表明粒径分布均匀. 稳定性试验显示纳米乳具有良好的稳定性,且制备工艺简单,容易操作. 为

验证纳米乳对槲皮素增溶效应,采用 HPLC 测定槲皮素的含量,结果显示,与槲皮素在水中的溶解度(0.17~7.7 μ g/mL)相比,槲皮素在纳米乳中的溶解度(354.84 μ g/mL)显著增加,表明纳米乳作为药物载体能够很好的增加难溶性药物的溶解度,从而增大生物利用度,可为槲皮素纳米制剂提供一定的理论与数据支持.

参考文献

[1] 康淑荷. 中国天然植物中槲皮素提取工艺综述[J]. 化学世界,2017,58(10):624-630.

[2] Gabriele D'Andrea. Quercetin: A flavonol with multifaceted therapeutic applications? [J]. Fitoterapia, 2015, 106: 256-271.

[3] Yi Yang, Xiaokang Liu, Ting Wu, et al. Quercetin attenuates AZT-induced neuroinflammation in the CNS[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 6 194.

[4] Mukhopadhyay P. Quercetin in anti-diabetic research and strategies for improved quercetin bioavailability using polymer-based carriers a review[J]. RSC Advances, 2015, 5 (118): 97 547-97 562.

[5] Yan Gao, Yuqiang Wang, Yukun Ma, et al. Formulation optimization and in situ absorption in rat intestinal tract of quercetin-loaded microemulsion[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, 2(71): 306-314.

[6] 张伟伟. 槲皮素修饰金属纳米粒子的制备及抑菌活性研究[D]. 安徽: 安徽农业大学, 2016.

[7] 朱红岗, 凌明. 大鼠体内槲皮素的血药浓度测定及其药代动力学研究[J]. 中国药业, 2013, 22(2): 14-15.

[8] Marcus E Brewster, Roger Vandecruys, Jef Peeters, et al. Comparative interaction of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin and sulfobutylether- β -cyclodextrin with itraconazole: Phase-solubility behavior and stabilization of supersaturated drug solutions[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2008, 34(2-3): 94-103.

[9] M Kakran, N G Sahoo, L Li. Dissolution enhancement of quercetin through nanofabrication complexation and solid dispersion[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 88(1): 121-130.

[10] Brianna Cote, Lisa Janssen Carlson, Deepa A Rao, et al. Combinatorial resveratrol and quercetin polymeric micelles mitigate doxorubicin induced cardiotoxicity in vitro and in vivo[J]. Journal of Controlled Release, 2015, 213: 128-133.

[11] Vikas Verma, Pankaj Sharma, Jaya Sharma, et al. Development, characterization and solubility study of solid dispersion of quercetin by solvent evaporation method[J]. Materials Today: Proceedings, 2017, 4 (9): 10 128-10 133.

[12] Kang Liu, Xue Qiang Zha, Wen Di Shen, et al. The hydrogel of whey protein isolate coated by lotus root amyl-

- pectin enhance the stability and bioavailability of quercetin[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 236: 116 009.
- [13] Alexandre P, Rogerio, Cristiana L, et al. Anti-inflammatory effect of quercetin-loaded microemulsion in the airways allergic inflammatory model in mice[J]. Pharmacological Research, 2010, 61(4): 288-297.
- [14] 杨雪峰, 赵 坤, 姜金庆. 纳米乳给药系统的应用[J]. 广东农业科学, 2011, 38(7): 125-127.
- [15] 吴硕文. 伊曲康唑纳米乳的制备及其皮肤安全性试验[D]. 青岛: 青岛农业大学, 2017.
- [16] 于 力, 张钧寿, 周建平. 纳米乳的研究及其在制剂学领域的应用[J]. 药学进展, 2006, 30(11): 491-497.
- [17] N H Arbain, M Basri, N Salim, et al. Development and characterization of aerosol nanoemulsion system encapsulating low water soluble quercetin for lung cancer treatment[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5: 137-142.
- [18] 夏鹏飞, 马 肖, 吴国泰. 龙胆苦苷纳米乳处方优化及其质量评价[J]. 中国中医药信息杂志, 2018, 25(7): 62-66.
- [19] 董志浩. 聚合物/表面活性剂混合体系对水包油乳液形成和稳定性的影响[D]. 济南: 山东大学, 2017.
- [20] 王小媛, 王爽爽, 纵 伟. 杜仲籽油纳米乳的制备及稳定性评价[J]. 食品工业, 2019, 40(6): 122-127.
- [21] 陈礼民, 管玉民. HPLC 法测定老鹳草中槲皮素的含量[J]. 药学研究, 2001, 20(6): 21-22.
- [22] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(四部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015.
- [23] Ayse Karadag, Beraat Ozcelik, Qingrong Huang. Quercetin nanosuspensions produced by high-pressure homogenization[J]. Agric. Food Chem, 2014, 62: 1 852-1 859.

【责任编辑: 陈 佳】

(上接第 19 页)

时, 可以制备对过氧化氢具有良好稳定作用的非硅稳定剂. 其对铁离子、钙离子和镁离子的螯合值分别为 270 mg/g、96 mg/g 和 55 mg/g.

(2) 非硅稳定剂在过氧化氢的漂白中具有良好的应用性能. 当其作为过氧化氢稳定剂用于过氧化氢漂白时, 0.5% 的非硅稳定剂可达到 2.5% 的硅酸钠稳定剂应用性能.

参考文献

- [1] 李国栋, 张立丽. 纸浆清洁漂白技术的新进展[J]. 天津造纸, 2012, 34(2): 33-39.
- [2] 夏安军, 韩 卿. 硅酸钠在造纸工业中的应用潜力分析[J]. 黑龙江造纸, 2008(1): 23-26.
- [3] Latour Isabel, Miranda Ruben, Blanco Angeles. Silica removal with sparingly soluble magnesium compounds: Part II[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 149: 331-338.
- [4] 全春玥, 杨 晶, 刘 钢, 等. 三元复合驱硅垢沉积影响因素研究[J]. 当代化工, 2019, 48(3): 515-518.
- [5] Dasom Oh, Zhou Lei, Daniel Chang, et al. A novel hydrogen peroxide stabilizer in descaling process of metal surface[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334(2): 1 169-1 175.
- [6] Alexander O, Terent Ev, Zhanna Yu, et al. Promising hydrogen peroxide stabilizers for large-scale application: unprecedented effect of aryl alkyl ketones[J]. Mendeleev Communications, 2016, 26(4): 329-331.
- [7] 徐长绘. 纳米双氧水稳定剂用于棉织物漂白效果的研究[J]. 棉纺织技术, 2014, 42(9): 31-33.
- [8] 蒯黎明. 马来酸酐-丙烯酸酰胺二元共聚物双氧水稳定剂的制备与应用[D]. 镇江: 江苏大学, 2015.
- [9] 沈淑英, 魏 艳, 赵 梅, 等. 螯合铁离子能力测定方法比较[J]. 印染助剂, 2009, 26(7): 50-52.
- [10] 郭文亮. 非硅过氧化氢漂白稳定剂的开发与应用研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2015.
- [11] 刘艳兰, 陈克复, 李 军, 等. 非硅过氧化氢稳定剂的研究[J]. 中华纸业, 2009, 30(18): 52-55.
- [12] 张敬华, 李瑞玲, 潘 婷, 等. 马来酸酐-甲基丙烯酸酰胺共聚物的合成及其阻垢性能[J]. 广东化工, 2015, 42(24): 31-32.
- [13] 于 梦. 改性聚天冬氨酸减水剂的制备及其性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [14] 叶天旭, 刘延卫, 李 孟, 等. 新型马来酸酐-丙烯酸酰胺-丙烯酸甲酯共聚物的阻垢特性研究[J]. 应用化工, 2011, 40(12): 2 067-2 070.
- [15] Abdolmohammad Zadeh H, Ayazi Z, Naghdi Z, et al. Oxide/chitosan nano-composite as a magnetic adsorbent for preconcentration of Zn(II) ions[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2019, 19(2): 7 993-8 003.
- [16] Wang J, Liu M, Duan C, et al. Preparation and characterization of cellulose-based adsorbent and its application in heavy metal ions removal[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 206: 837-847.
- [17] Ostovan A, Ghaedi M, Arabi M. Fabrication of water-compatible superparamagnetic molecularly imprinted biopolymer for clean separation of baclofen from bio-fluid samples: A mild and green approach[J]. Talanta, 2018, 179: 760-768.

【责任编辑: 陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0041-06

体外模拟胃肠消化对西瓜和苹果 抗氧化活性的影响

王 静, 韩 莹, 孙玉利, 王梦璐

(陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:通过体外模拟胃肠消化试验,本研究对西瓜和苹果果汁体外胃肠模拟消化前后抗氧化活性的变化进行了分析与比较.结果显示,在同等消化条件下,西瓜模拟胃肠消化的过程中,在 0.5~1 h 内自由基清除率逐渐升高,约在 1 h 达到峰值,随后清除率逐渐下降并呈现稳定趋势;西瓜肠消化后铁离子还原能力以及 DPPH 自由基清除率均低于胃消化;西瓜胃消化后亚硝酸根清除率与肠消化后无明显差异;西瓜胃消化后羟自由基消除率低于肠消化.而苹果肠消化后, DPPH 自由基清除率和亚硝酸根均大于胃消化;但羟基清除率以及铁离子还原能力却小于胃消化.研究表明,西瓜和苹果外模拟胃肠消化后,抗氧化活性均有所升高.这为西瓜和苹果的体内代谢研究及其资源进一步开发利用提供了相应的科学依据.

关键词:西瓜;苹果;胃肠消化;抗氧化
中图分类号:TS201 **文献标志码:**A

The effect of simulated digestion in vitro on antioxidant activity of watermelon and apple

WANG Jing, HAN Ying, SUN Yu-li, WANG Meng-lu

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

Abstract: The juice of watermelon and apple were treated by simulating gastrointestinal digestion in vitro and the changes of antioxidant activity were compared and analyzed. The results showed that under the same digestive conditions, the free radical scavenging rate increased within 0.5~1 h of digestion, reached the maximum value after digestion for about 1 h, and then decreased gradually while the tend is to be stable. The DPPH free radical scavenging rate and the reduction capacity of iron ions were lower than those of gastrointestinal digestion. The scavenging rate of nitrite in watermelon have no difference between gastrointestinal digestion and intestinal digestion, while the scavenging rate of hydroxyl radical in watermelon intestine was lower than that of gastrointestinal digestion. The DPPH free radical scavenging rate and nitrite scavenging rate were higher than those of gastrointestinal digestion, but the reduction ability of iron ions and hydroxyl scavenging rate were lower than

those of gastrointestinal digestion. Studies have shown that the antioxidant activity of watermelon and apple increased after simulated gastrointestinal digestion. The results will provide scientific basis for the research on the metabolism of watermelon and apple and the further development and utilization of their resources.

Key words: watermelon; apple; gastrointestinal digestion; antioxidant

0 引言

西瓜和苹果均含有丰富的矿物质和多种维生素,且富含多种生物活性成分,如多酚、黄酮、有机酸,这些活性成分均具有良好的保健功能^[1,2].因体外模拟胃肠道环境消化法可以较真实地模拟食物在人体内胃肠道消化过程中的 pH 和酶环境,能够更真实地模拟人体内环境,比传统的体外化学方法更为科学.同时,这种方法还具有周期短、重现性好、节约资源、易于控制等特点.所以在近年来,体外模拟消化已经成为众多研究者们所亲睐的研究方法之一.无疑,对西瓜和苹果进行体外模拟抗氧化活性以及变化规律的深入研究,有利于对它们进一步的开发利用.

自由基具有强氧化性的特点,如机体中存在过量的自由基,会对机体的组织和细胞造成损害,给人体健康带来危害^[3].目前最合理的解决方法是补充外源性抗氧化剂,因为在人们日常生活中食用的很多食物中都含有天然抗氧化剂,如葡萄、西瓜、苹果等水果.因此,日常食品中的抗氧化成分的探究一直是研究热点.

另外,由于消化是人体摄取营养物质的关键步骤,而消化系统有其复杂性,传统的有机溶液提取法对食物在人体的转换、降解、不完全释放等变化过程无法完全掌控^[4],在反映活性物质的真实代谢以及变化规律上有一定的局限性.但众多研究表明,体外消化在模拟人体环境方面表现得更加突出,能够更加贴近实际地模拟出食物在人体内胃肠道消化过程中的 pH 和酶环境.除此之外,使用体外消化还可以节省大量的试验材料,能够更好地对操作过程进行控制^[5],重现性好.因此,使用体外模拟消化模型来模拟人体的胃肠道消化,能够对食品的抗氧化价值做出更准确、便捷的评价.

目前,围绕西瓜苹果等果蔬的功能及活性成分开展的研究很多^[6-10],但基于体外模拟胃肠消化评价其抗氧化活性的研究较少.因此,本研究以西瓜及苹果为试验材料,利用体外胃肠模拟消化体系,分别检测了西瓜和苹果消化前后对各类自由基清

除能力的影响,同时对胃肠消化后抗氧化活性的变化规律进行了分析,为西瓜及苹果的体内代谢研究及其资源的开发利用提供依据.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

材料:西瓜(品种:京欣);苹果(品种:富士).

试剂:DPPH(Sigma-Aldrich);胃蛋白酶(广州市左克生物科技发展有限公司);胰蛋白酶(广州市左克生物科技发展有限公司);猪胆盐(北京华迈科生物技术有限责任公司);其它试剂,如亚硝酸钠、无水乙醇、硫酸亚铁、双氧水、水杨酸、浓盐酸、氢氧化钠、碳酸氢钠等,均为分析纯.

1.2 仪器与设备

水浴恒温振荡器(SHZ·82A,上海博珍仪器设备制造厂);台式冷冻离心机(GT15RT,上海浦东天本离心机械有限公司);榨汁机(MJ-BL25B2,美的);pH 计(ST3100,奥豪斯仪器有限公司)、移液枪(艾本德中国有限公司);水浴锅(SHZ.82A,上海博珍仪器设备制造厂);全波长扫描式多功能酶标仪(varioskan flash,赛默飞世尔科技有限公司).

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

将苹果及西瓜切为小块后用榨汁机榨汁打碎,6000 r/min,4℃,4 min,取上清液 50 mL^[8].

1.3.2 人工胃液和肠液的配制

(1)人工胃液:取稀盐酸(取盐酸 234 mL,加水稀释到 1 000 mL)16.4 mL,加水约 800 mL 与胃蛋白酶 10 g,摇匀后,调节 pH 至 1.3,加水稀释成 1000 mL,即得^[11].

(2)人工肠液:取磷酸二氢钾 6.8 g,加水 500 mL 使溶解,用 0.1 mol/L 氢氧化钠,溶液调节 pH 值至 6.8,另取胰酶 10 g,25 g 猪胆盐加水适量使溶解,将两液混合后,加水稀释至 1 000 mL,即得^[12].

1.3.3 体外模拟胃肠消化

模拟胃液、肠液空白对照组:取果汁上清液 25 mL,加水 1 mL,而后与模拟胃消化试验组共同消化取样;取模拟胃消化 1 h 的空白对照组,加入 1.5 mL 水,而后继续消化取样^[13]。

模拟胃液消化组:取果汁上清液 25 mL 于锥形瓶,水浴 37 ℃ 后,1 mol/L HCl 调节 pH=1.3,再加入 1 mL 模拟胃液,用锡箔纸将锥形瓶包好避光,于 37 ℃、转速 100 r/min 的恒温水浴摇床消化,于消化的 0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h 取样,每次取样 2.5 mL,并将所取样品迅速置于 70 ℃ 水浴 5 min 灭活,随后放至冰箱冷却,经 10 000 r/min 离心 6 min 后,取上清液分别测定 DPPH 自由基、羟基清除能力、亚硝酸根清除能力和还原力^[14]。

模拟肠液消化组:基于模拟胃消化样品的分析结果,模拟胃消化 1 h 后,作为肠消化的 0 h,取稀释过的苹果及西瓜上清液 20 g 于锥形瓶,水浴 37 ℃ 后,经过模拟胃消化 1 h 后,1mol/L NaHCO₃ 调节 pH 至 6.8,加入 1.5 mL 肠液,用锡箔纸将锥形瓶包好避光,继续置于 37 ℃、转速 100 r/min 的恒温水浴摇床中,持续消化 4 h,于模拟肠消化 0.5 h、1 h、2 h、3 h、4 h 取样,每次取样 2.5 g,将所取样品迅速置于 70 ℃ 热水浴 5 min,随后放至冰箱冷却,经 10 000 r/min 离心 6 min 后,取上清液分别测定。

1.3.4 抗氧化活性

(1)DPPH 自由基清除率

DPPH 自由基是一个稳定的自由基,其乙醇溶液呈深紫色,在可见光区波长 517 nm 处有一强吸收。当自由基清除剂加入 DPPH 溶液中时,由于自由基清除剂提供 1 个电子使单电子配对,从而使其吸收逐渐消失,褪色程度与接受电子数呈化学计量关系。因此通过吸光度的变化来检测样品清除自由基的能力,可以评价样品的抗氧化能力。200 μmol/L 的 DPPH 乙醇溶液的配制:称取 DPPH 15.0 mg 加无水乙醇定容至 200 mL。

样品的测定:试验组分别往小试管中加入 2 mL 样品梯度液,继续加入 2 mL DPPH 乙醇溶液,充分混合,避光静置 30 min,在波长为 517 nm 处测定其吸光度。空白组用水代替样品,用乙醇代替 DPPH 乙醇溶液作为对照组,避光静置 30 min,漩涡震荡,517 nm 测定其吸光度,各组平行测 3 次^[15]。按式(1)计算 DPPH 自由基清除率:

$$C=\left(1-\frac{A_1-A_2}{A_0}\times 100\%\right) \tag{1}$$

式(1)中:C 为自由基清除率,A₁ 为试验组(加

样品和试剂)吸光度值,A₂ 为对照组(未加试剂)吸光度值,A₀ 为空白组(未加样品)吸光度值。

(2)FRAP 还原力的测定

抗氧化物质将 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,Fe²⁺ 与 2,4,6-三(2-吡啶基)三嗪(TPTZ)结合生成蓝色络合物,在波长 593 nm 处有最大光吸收。吸光度越大,表明抗氧化剂的还原能力越强,因而具有越高的抗氧化活性。

FRAP 试剂:将 300 mmol/L 的醋酸缓冲液(pH=3.6),10 mmol/L 的 TPTZ 溶液,20 mmol/L 的 FeCl₃·6H₂O 以 10:1:1 混合(现配现用)。

样品测定:分别取 20 μL 样液于不同试管,然后各试管加 1.8 mL FRAP 试剂,混匀,37 ℃ 水浴 10 min,在波长 595 nm 处测其吸光值。

(3)NO₂⁻清除率的测定

在 25 mL 具塞试管中,加入一定浓度的样品溶液 2 mL 和 1 mL NaNO₂ 标准溶液(5 μg/mL),并在 37 ℃ 恒温水浴锅中反应 30 min。取出后立即向其中加入 1 mL 0.4% 的对氨基苯磺酸混匀,稳定静置 5 min 后加入 0.5 mL 0.2% 盐酸萘乙二胺溶液,加水至 10 mL,摇匀后,稳定 15 min,以样品溶液为空白测定吸光值,波长为 538 nm。通过 NaNO₂ 量,标准曲线得出残留的 NaNO₂ 量,并按式(2)计算 NO₂⁻清除率:

$$\rho=\frac{n_1-n_2}{n_1}\times 100\% \tag{2}$$

式(2)中:ρ 为 NO₂⁻清除率,n₁ 为 NaNO₂ 量,n₂ 为残留的 NaNO₂ 量。

(4)羟自由基清除率的测定

H₂O₂ 和 Fe²⁺ 混合发生 Fenton 反应,水杨酸可以有效捕获活性高的羟基自由基,最终生成有色物质;如果存在清除作用的物质,那么它就会与水杨酸竞争,致使有色产物的生成量减少。

依次向试管中加入待测样品 2 mL(空白组除外)、6 mmol/L FeSO₄ 溶液 2 mL(对照组除外)、2.5 mmol/L H₂O₂ 溶液 2 mL(对照组除外),摇匀,静置 10 min,再加入 6 mmol/L 水杨酸乙醇溶液(对照组除外)2 mL,加水定容至 10 mL,摇匀,37 ℃ 水浴 30 min,3 000 r/min 离心 10 min,取上清液测定在 510 nm 波长下测定值,羟自由基清除率的计算方法参照 DPPH 自由基清除率公式(1)计算。

1.3.5 数据处理方法

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 消化时间与 DPPH 自由基清除率的关系

西瓜和苹果果汁分别通过胃、肠阶段进行不同时间的消化后,DPPH 自由基清除率的变化情况如图 1、图 2 所示.

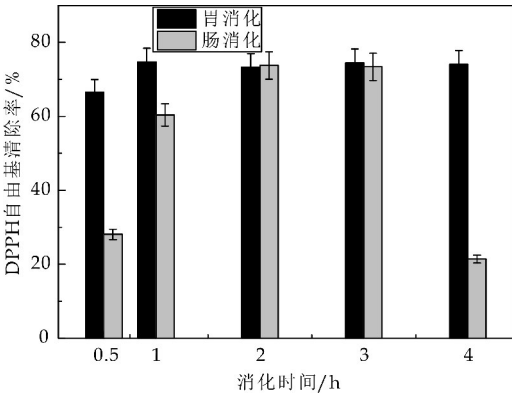


图 1 西瓜模拟胃肠消化产物的 DPPH 自由基清除率

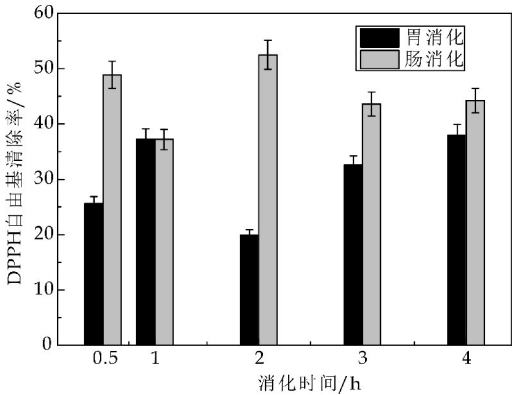


图 2 苹果模拟胃肠消化产物的 DPPH 自由基清除率

由图可知,在经过胃、肠消化后,同等消化条件下,西瓜胃消化 DPPH 自由基清除率大于肠消化 DPPH 自由基清除率;苹果肠消化 DPPH 自由基清除率大于胃消化. 模拟胃消化过程中,西瓜果汁中 DPPH 自由基清除率在消化 1 h 内升高并达到最大值,然后略微下降并趋于稳定;苹果果汁中 DPPH 自由基清除率在消化 1 h 内显著升高,随后又下降,在 4 h 达到最大值. 模拟肠消化过程中,西瓜果汁中 DPPH 自由基清除率在消化 1 h 内显著升高并在消化 2 h 时达到最大值,随后即开始下降,且在 3~4 h 时下降幅度较大;苹果果汁中 DPPH 自由基清除率先降低后升高并在消化 2 h 时达到最大值,然后下降并趋于稳定.

西瓜在经过肠消化后 DPPH 自由基清除率小于胃消化组,这可能是因为西瓜中含有其他抗氧化活性成分,如天然色素^[2]、有机酸^[16]等,由于天然色素和有机酸的抗氧化作用都十分强烈,并且这两者均只能在偏中性的肠液中保留少部分,因而对于 DPPH 自由基的清除能力略弱.

苹果在经过肠消化后 DPPH 自由基清除率大于胃消化组,这是因为苹果经肠消化后可以促进多酚释放,因此肠消化组的 DPPH 自由基清除率大于胃消化组.

2.2 FRAP 还原力的测定

西瓜和苹果果汁分别通过胃、肠阶段进行不同时间的消化后,测定了 FRAP 的还原力情况,如图 3、图 4 所示.

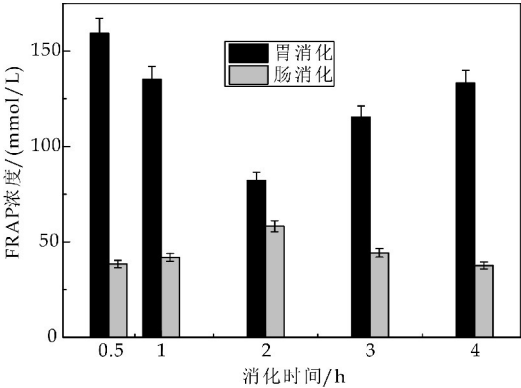


图 3 西瓜模拟肠胃消化产物的 FRAP 浓度

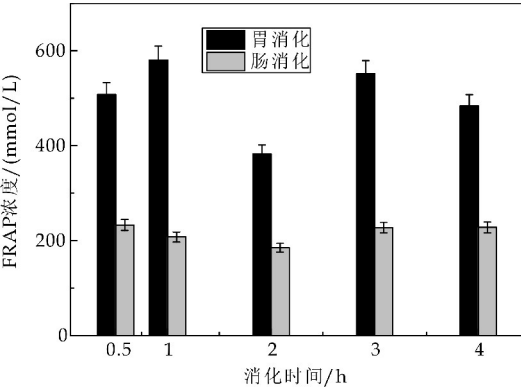


图 4 苹果模拟肠胃消化产物的 FRAP 浓度

由图可知,在模拟胃消化过程中,西瓜的铁离子还原能力先降低后升高,在 0.5 h 达到最高值 159.2 mmol/L,2 h 达到最低值;苹果的铁离子还原能力在胃消化 1 h 达到最大值(580.7 mmol/L),而后下降,3 h 时再次升高,随后再次下降. 在模拟肠消化过程中,消化 2 h 的样品其铁离子还原能力最高 58.2 mmol/L,随后趋于稳定;苹果的铁离子还原能力基本维持不变(185.1~232.9 mmol/L). 对比发现,西

瓜及苹果模拟消化后铁离子的还原能力均为胃消化大于肠消化。

由于铁离子还原能力反映出的是样品所有的还原能力,而非仅针对于某一自由基的清除活性。因此,由于有机酸的大量存在,所以肠消化液组的铁离子还原能力小于胃消化液组^[17,18]。

2.3 NO₂⁻ 的清除

西瓜和苹果果汁分别通过胃、肠阶段进行不同时间的消化后,测定了对 NO₂⁻ 的清除率的变化情况,如图 5、图 6 所示。

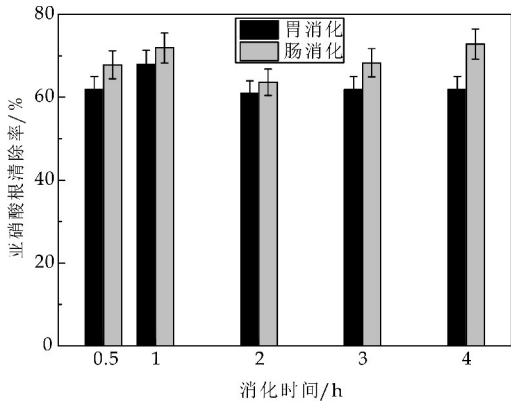


图 5 西瓜模拟肠胃消化产物的亚硝酸根清除率

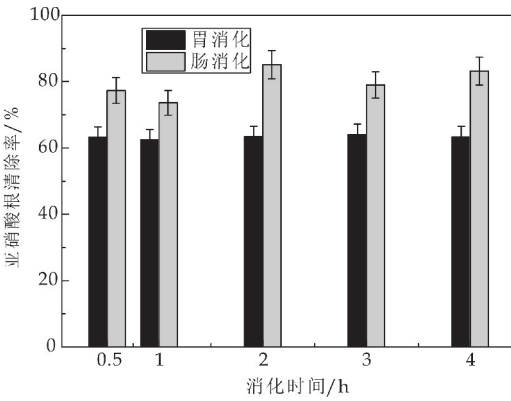


图 6 苹果模拟肠胃消化产物的亚硝酸根清除率

由图可知,在模拟胃消化过程中,西瓜的亚硝酸根清除率在消化 1 h 达到最高值 67.9%;苹果的亚硝酸根清除率,消化 3 h 达到最高值 64.0%。模拟肠消化过程中,西瓜果汁消化 4 h 后的亚硝酸根清除率升高至 72.8%,随后趋于稳定;苹果果汁消化 2 h 后的亚硝酸根清除率升高至 85.1%,随后趋于稳定。经对比发现,西瓜及苹果在模拟消化后亚硝酸根清除率均为肠消化大于胃消化。

2.4 消化时间与羟自由基清除率的关系

西瓜和苹果果汁分别通过胃、肠阶段进行不同

时间的消化后,测定了对羟自由基清除率的变化情况,如图 7、图 8 所示。

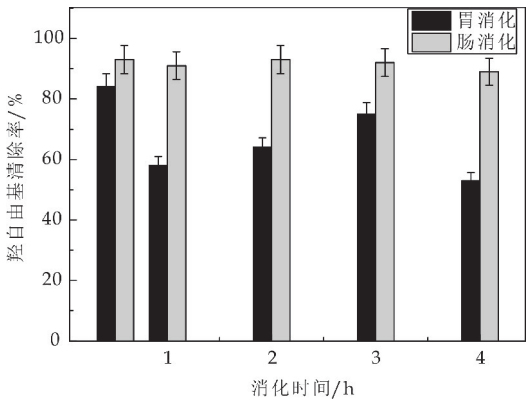


图 7 西瓜模拟肠胃消化产物的羟基清除率

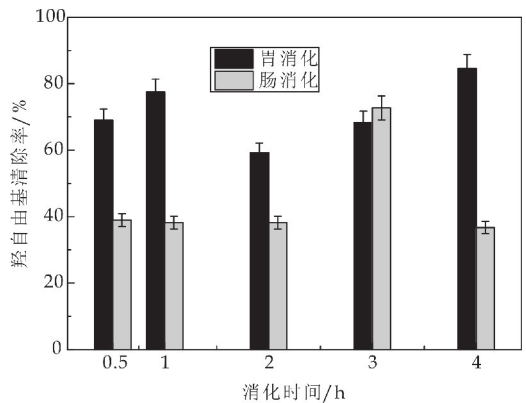


图 8 苹果模拟肠胃消化产物的羟基清除率

由图可知,在模拟胃消化过程中,在 0.5 h 时西瓜的羟自由基清除率达到最大值为 84.1 %,在 4 h 时其羟自由基清除率下降到最小值;在 4 h 时苹果消化产物的羟自由基清除率上升至最高为 84.6 %,在 2 h 时苹果消化产物的羟自由基清除率为最小值。经肠消化之后,西瓜消化产物的自由基清除率基本未变,在 0.5 h 时即上升至最大值,随后保持稳定;苹果消化产物在 4 h 时上升到最大值。经过分析对比之后可以发现,西瓜在模拟消化后,由羟基清除表现出的还原能力:肠消化大于胃消化;而苹果则为胃消化大于肠消化。

羟自由基($\cdot\text{OH}$)是在生命活动代谢中源源不断地产生的,活性氧自由基可占人体内自由基总量的 95% 以上,而且在所有的活性氧自由基中 $\cdot\text{OH}$ 的氧化力最强,反应速度最快,很容易将糖类、氨基酸、蛋白质、核酸和脂类等物质氧化,对机体氧化还原稳态产生不良影响,同时也对细胞的正常功能有一定的损害^[19,20]。

通过模拟胃液的强酸环境,对氢键的稳定性造成破坏,进而使酚类得到释放,所以胃消化组的清除羟自由基的能力是大于肠消化组的。

虽体外消化模型依据的是人体胃肠道而进行构建的,但在准确真实地反映体内消化状况这一方面还存在局限性,同时西瓜及苹果的组分复杂,存在多种有机物。因此,借助体内消化系统来研究这两者在人体胃肠道消化环境中抗氧化活性等是如何变化的是十分必要的。此外,对抗氧化活性进行评价的方法很多不一而足,但结合本次研究结论以及相关文献报道,发现对同一组分用不同的评价方法得出的结论并不完全一致,所以在研究抗氧化能力时选取不同方法进行综合评价是不可或缺的。

3 结论

本文研究了在体外模拟胃肠消化过程中西瓜及苹果抗氧化活性的变化规律,结果表明,模拟胃消化可提高西瓜和苹果的抗氧化活性,且在模拟胃肠消化中,抗氧化活性在消化 0.5~1 h 内升高,约在消化 1 h 或 2 h 后达到最大值,然后逐渐下降,抗氧化活性在肠胃消化后升高。目前,关于活性成分的研究,传统的体外化学法主要是采用化学溶剂提取活性成分,对其进行测量,虽然研究结果具有一定的科学价值,但是由于机体的复杂环境,人体内的复杂反应并不是简单的化学模拟,因此,体外消化模型仍需不断改进提高,以期望更加真实的反映人体的消化系统。本次研究结果将为西瓜及苹果的深度开发和增值加工提供新的理论依据。

参考文献

- [1] 郭玉宝,裴爱泳,王永辉.从西瓜中提取番茄红素的溶剂选择研究[J].食品研究与开发,2006,27(7):36-38.
- [2] 蒋萍,黄业传,王艳蓉,等.不同处理对苹果抗氧化活性的影响[J].食品研究与开发,2018,39(4):47-52.
- [3] 郝春燕,苏海翔,姚侃.蛋白质氧化性损伤与疾病研究进展[J].国外医学(临床生物化学与检验学分册),2004,25(5):468-470.
- [4] 杨瑞丽,陆俊丰,高歌,等.不同方法测定 40 种常见果蔬抗氧化活性的比较研究[J].广东农业科学,2011(8):72-74.
- [5] Valko M, Leibfritz D, Moncol J, et al. Free radicals and an-

tioxidants in normal physiological functions and human disease[J]. International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 2007, 39(1):44-84.

- [6] 马丽苹,焦昆鹏,罗磊,等.改性苹果果胶性质及抗氧化活性[J].食品科学,2017,38(23):121-128.
- [7] 叶盼,吴慧,王德纯,等.发酵苹果汁的抗氧化性能变化[J].食品与发酵工业,2016,42(4):114-119.
- [8] 徐清萍,钟桂芳,孟君.抗氧化剂抗氧化方法研究进展[J].食品工程,2007(2):23-25.
- [9] 陈文超.苹果渣低聚糖的提取纯化及抗氧化性的研究[D].太原:山西大学,2017.
- [10] 黄锁义,黎海妮,唐玉莲.芥菜中总黄酮的提取及对羟自由基的清除作用研究[J].时珍国医国药,2007,18(10):2 479-2 480.
- [11] Pavan V, Sancho R A S, Pastore G M. The effect of in vitro digestion on the antioxidant activity of fruit extracts [J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 59(2):1 247-1 251.
- [12] Tagliazucchi D, Verzelloni E, Bertolini D, et al. In vitro bio-accessibility and antioxidant activity of grape polyphenols[J]. Food Chemistry, 2010, 120:599-606.
- [13] 张昊,任发政.羟基和超氧自由基的检测研究进展[J].光谱学与光谱分析,2009,29(4):1 093-1 097.
- [14] 熊皓平,杨伟丽,张友胜,等.天然植物抗氧化剂的研究进展[J].天然产物研究与开发,2001,13(5):75-79.
- [15] 王静,侯令,张华,等.地肤子乙醇提取物对自由基清除能力的对比研究[J].陕西科技大学学报,2017,35(3):148-152,165.
- [16] 封易成,牟德华.体外模拟胃肠消化过程中山楂的活性成分及抗氧化性规律[J].食品科学,2018,39(7):139-145.
- [17] Kumari K M, Padmaja V. Evaluation of the total antioxidant capacity of the selected plant extracts using ferric reducing antioxidant power (FRAP) assay[J]. International Journal of Pharmacological Research, 2012, 201(1):81-86.
- [18] 谢国芳,王玉波,孔德银,等.金刺梨果实发育期间营养成分及抗氧化能力变化[J].食品与机械,2018,34(9):73-76.
- [19] Rajan Murugan, Rahul Chandran, Thangaraj Parimelazhagan. Effect of in vitro simulated gastrointestinal digestion of Phoenix loureirii on polyphenolics, antioxidant and acetylcholinesterase inhibitory activities[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 74:363-370.
- [20] Turrens J F. Mitochondrial formation of reactive oxygen species[J]. Journal of Physiology, 2003, 552(2):335-344.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0047-07

聚丁二酸己二酸丁二醇酯对 青菜生长发育的影响

钟 斐, 李成涛, 张 敏

(陕西科技大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:近年来,可生物降解地膜聚丁二酸己二酸丁二醇酯(PBSA)得到了广泛应用,然而材料的使用对植物的影响却甚少报道.本文以青菜为植物材料,采用种子发芽实验和植物生长实验,研究了质量分数为 2.2% 的 PBSA 在降解过程中对青菜根长、株高、发芽率、蛋白质含量、叶绿素含量、丙二醛及过氧化物酶的影响.结果表明,在种子发芽实验中,PBSA 的添加使发芽率、根长、株高分别上升了 1.8%、26.1%、13.0%;在生长周期实验中,PBSA 的添加使根长、株高分别上升了 5.3%、5.8%,并且能够缓解叶片中可溶性蛋白质的降解、增加叶片中的叶绿素含量、提高过氧化物酶的活性、增强植物抗逆性.因此,PBSA 对青菜生长发育能够起到一定的促进作用.

关键词:聚丁二酸己二酸丁二醇酯;可生物降解性;丙二醛;过氧化物酶
中图分类号:X71 **文献标志码:**A

Effect of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) on growth and development of Brassica chinensis L.

ZHONG Fei, LI Cheng-tao, ZHANG Min

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

Abstract:In recent years, the poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA) mulch films has been widely used. However,the effect of PBSA mulch films on the growth and development of plant has been rarely reported. The seed germination experiment and plant growth experiment were used to analyze the root length,plant height,germination rate,protein content,chlorophyll content,malondialdehyde and peroxidase of Brassica chinensis L. during the degradation of PBSA with a mass fraction of 2.2%. The results of the seed germination experiment showed that the germination rate,the root length,the plant height were respectively increased by 1.8%,26.1% and 13.0% due to adding PBSA. Next,the plant growth experiment showed that the root length and the plant height were respectively increased by 5.3% and 5.8%. The degradation of soluble protein in the leaves was alleviated. The chlorophyll content in the leaves was increased,the activity of peroxidase and the stress

* 收稿日期:2019-12-11
基金项目:中国轻工业绿色塑料成型技术与质量评价重点实验室开放研究课题重点项目(BS201703)
作者简介:钟 斐(1994—),男,甘肃兰州人,在读硕士研究生,研究方向:环境功能材料

resistance were increased owing to adding PBSA. Therefore, PBSA could promote the growth and development of *Brassica chinensis* L.

Key words: PBSA; biodegradability; malondialdehyde; peroxidase

0 引言

随着我国栽培技术的成熟,农用地膜的使用量逐年攀升^[1],地膜难降解、回收难等问题日益凸显,因此可生物降解地膜得到了广泛研究关注.可生物降解地膜在田间铺设的过程中,随着植物的生长发育,地膜开始发生降解过程.一方面,自然环境中的水分可以使地膜进行水解过程,另一方面由于土壤中存在多种多样的微生物,而微生物产生的蛋白酶使地膜可以进行酶解过程^[2].但是降解产物在土壤环境中积累到一定程度后,容易被植物根系吸收,进而被运输到植物的地上部分,直接影响植物的养分和水分吸收能力,甚至影响植物的生长发育^[3].

脂肪族聚酯类的地膜如聚己二酸丁二醇酯(PBS)、聚乳酸(PLA)等由于其热塑性良好、生物降解性优异等特点而备受青睐^[4].张敏等^[5]通过PBS对植物生理特性的研究发现,低质量分数的PBS对青菜、生菜的生长发育具有促进作用.张敏等^[6]又通过PBS/PLA共聚物对青菜生长发育的研究发现,PBS/PLA共聚物能够提高植物的过氧化物酶活性增强其抗逆性.

聚丁二酸己二酸丁二醇酯(PBSA)是一种生产成本低、力学性能好、加工性能优异,在土壤环境中可以进行自然降解以及微生物降解过程^[7],且降解产物对环境无污染的绿色材料^[8].Motoo等^[9]通过研究从大麦叶片分离得到的B47-9型菌株在土壤环境中对PBSA膜的降解发现,6天内降解率可达91.2%.Katerina等^[10]通过研究含有不同浓度PBSA的水体对虹鳟的毒性实验发现,PBSA能够进入虹鳟体内并对其细胞色素、血液指标及酶活性产生影响.Wang等^[11]通过研究PBSA膜在棉花种植过程中的变化发现,PBSA膜能够在作物种植过程中有效降解,缓解残留地膜对土壤环境的危害.

但是,国内有关其作为可生物降解地膜时对植物生长发育的影响少有报道.因此,本研究通过PBSA的降解产物分析以及植物盆栽实验,探究了PBSA在其降解过程中对青菜种子发芽及生长周期生理生化指标的影响,综合评价了PBSA作为地膜成分时对青菜的生态学效应,并为PBSA作为地膜材料的安全推广及应用提供了理论依据.

1 材料与方法

1.1 材料及培养

实验中所用到的PBSA均由实验室合成.植物种子选用矮抗青,购自上海市闵行区种子公司,实验前用10%次氯酸钠进行消毒,并用去离子水进行冲洗.种子发芽实验取样时间为7 d,生长周期实验取样时间为0 d、11 d、27 d、35 d.

1.2 实验方法

1.2.1 PSA膜的制备及其降解实验

(1)PBSA共聚物的合成

在100 mL的三口烧瓶中加入一定量的1,4-丁二酸、1,4-丁二醇和己二酸单体(其中1,4-丁二酸、1,4-丁二醇的摩尔比为1:1.05,己二酸单体的量占总醇量的20%),并加入一定量的钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 作为催化剂;在氮气环境下油浴加热使反应体系迅速升温至180℃,反应至脱水恒定后,逐步升温至220℃,开始抽真空2 h左右至体系变粘稠,反应结束;趁热将产物从烧瓶内刮下,冷却后将其溶解于一定量的氯仿中,搅拌至充分溶解,将聚酯的氯仿溶液缓慢倒入无水乙醇中,聚酯以白色絮状物析出,即为PBSA,在40℃下真空干燥24 h^[12].

(2)薄膜制备及降解实验

采用开炼机制备共聚物薄膜:称取一定量的PBSA干燥待用.先将开炼机空车预热一段时间,同时进行空车加油润滑,将辊子升温至或接近温度设定值时,将制得的PBS基共聚物粉末添加到开炼机上制成平均厚度约为0.20 mm厚的光滑薄膜,然后裁成1.5 cm×2.5 cm大小的试样,用蒸馏水清洗,40℃真空干燥至恒备用^[13].

1.2.2 共聚物的酶催化降解

首先配制pH为7.0±0.01,浓度为0.05 mol/L的 KH_2PO_4 - K_2HPO_4 缓冲溶液,备用.将干燥好的1.5 cm×2.5 cm薄膜试样放入50 mL的离心管中,然后加入12 mL脂肪酶活力为6 000 U/L的 KH_2PO_4 - K_2HPO_4 缓冲溶液,密封后置于恒温水浴振荡器中进行酶催化降解实验,设定转速为120 r/min,温度为50℃.并且每组降解实验设置三

组平行实验,以不加脂肪酶的实验为空白对照组.定时取样,后用蒸馏水洗干净,并在 40 ℃ 的温度下真空干燥至恒重,待测.

1.2.3 质量损失率计算

PBSA 薄膜降解前后的质量变化代表 PBSA 的质量损失率,质量损失率(Mass%)按式(1)进行计算.

$$\text{Mass}\% = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: m_0 —降解前薄膜的原始质量(g); m_t —降解后薄膜的剩余质量(g).

1.2.4 相对分子质量及分布测试

采用凝胶渗透色谱(GPC)(三氯甲烷为流动相,样品浓度约为 3 mg/mL,流速 1.0 mL/min,柱温 40 ℃,示差折光检测器,进样量为 20 μ L,聚苯乙烯为标样)进行相对分子质量测试.

1.2.5 降解产物成分分析

PBSA 的降解产物成分采用飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)进行测试.采用美国 Bruker Daltonics 公司的 BIFLEX III,氮分子激光,波长 355 nm,基质为 α -氰基-4-羟基肉桂酸(α -CHCA,分子量为 189.17).

1.2.6 青菜种子发芽实验方法

选择颗粒饱满的青菜种子;取陕西科技大学花园土装于营养钵中,每钵 100 g 土,把 PBSA 粉末以质量分数 2.2%的比例与土壤混匀配制,每种处理样重复 3 组,并设置空白对照.每盆播种青菜种子 20 粒,在光照培养箱内培养,培养条件为恒温 25 ℃、相对湿度 75%,12 h 光照/12 h 黑暗周期培养.每日记录发芽数,培养 7 d 后,测定每株的根长、苗长.

1.2.7 青菜生长周期实验方法

将青菜种子播种在营养钵中进行培养,待长出 3~4 片真叶时记为第一天.取陕西科技大学花园土装于营养钵中,每钵 100 g 土,把 PBSA 粉末以质量分数 2.2%的比例与土壤混匀配制,每种处理样重复 3 组,并设置空白对照.于不同生长期(定植后 0 d、11 d、27 d、35 d)取样后,采用考马斯亮蓝法测定叶片中可溶性蛋白质的含量^[5]、丙酮法测定叶绿素含量^[14]、硫代巴比妥酸法测定丙二醛(MDA)的含量^[14]、愈创木酚法测定过氧化物酶(POD)含量^[14].

2 结果与讨论

2.1 PBSA 的质量损失率

从图 1 可以看出,己二酸和己二醇含量为 20% 时,降解 5 d 后薄膜的降解速率已接近 100%,且聚酯的降解呈先快后慢的趋势,这是由于降解到后期脂肪酶活性降低,降解速率变慢.改性后的聚酯降解性提高,是由于第三组分的加入,打破了 PBSA 分子链的有序结构,使聚合物主链结构更加松散,酶可以更容易进攻,从而提高其降解性.整体比较而言,水相体系中,在 PC 脂肪酶的催化作用下,PBSA 的质量损失率较快.相比实验组,几组空白实验的降解率基本为零,表明降解过程中基本不存在水解,PBSA 的降解都是由脂肪酶对酯键的识别、进攻以及分解所致.

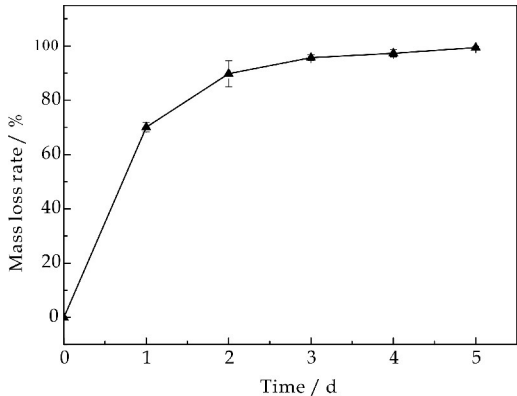


图 1 共聚物质量损失率随降解时间变化图

2.2 PBSA 降解前后相对分子质量随降解时间的变化

图 2 为水相体系中,在 PC 脂肪酶的作用下 PBSA 的相对分子质量随降解时间的变化图.由图 2 可以看出,随着降解时间的延长,聚合物的相对分子质量下降较为明显,可以说明 PBSA 发生了较为明显的降解,且有低聚物和小分子物质生成.

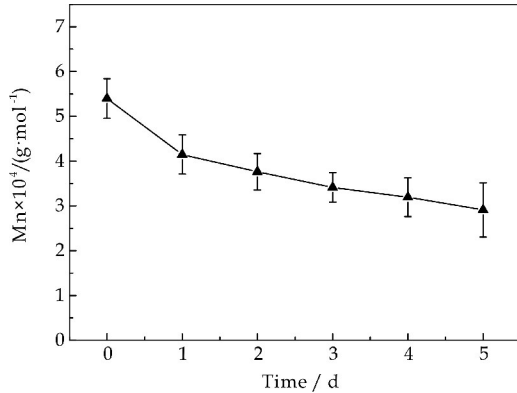


图 2 共聚物 PBSA 降解过程中 Mn 的变化图

2.3 共聚物的降解产物分析

在降解过程中,共聚物 PBSA 的酯键发生断

裂,长链的高分子逐渐变为短链的低分子或单体,故降解产物中可能存在多种成分.为进一步分析共聚物 PBSA 的降解产物成分,对降解产物进行了 MALDI-TOF-MS 测试,如图 3 所示,为 PBSA 酶催化降解产物的 MALDI-TOF-MS 谱图.

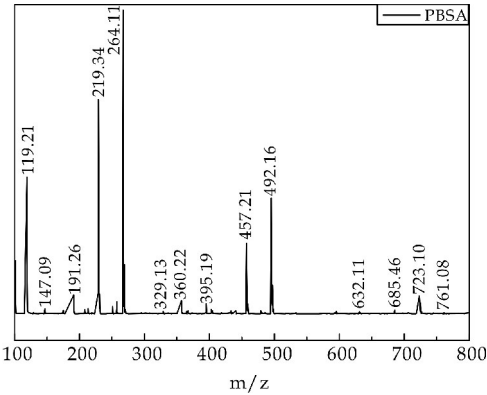


图 3 PBSA 降解物的 MALDI-TOF-MS 谱图

图 3 中相对丰度较高的一系列离子峰为降解产物中低聚物与 H^+ 加合而形成的离子峰;共聚物在水相体系中酶催化降解 5 d 后,均可产生低聚物,但 PBSA 降解产生的离子峰明显较多,说明己二酸的引入更利于共聚物的酶催化降解.

降解产物成分的分析结果如表 1 所示.共聚物降解后既产生了含 BS 单元的小分子物质,亦产生了含 BA 或 HS 的低聚物,同时还产生了游离态的单体,说明 PC 脂肪酶可以有效的识别 BS 型、BA 型及 HS 型酯键,从而对其发起攻击使其断裂.值得注意的是,降解产物中不仅产生了诸如 $L * (SH)_2S(BS) \cdot H^+$ 和 $L * ABSBS \cdot H^+$ 的线型小分子物质,还产生了聚合度为 1 的环状低聚物.

表 1 降解产物成分分析结果

共聚物	$[R+M+]/m/z$	降解产物
PBSA	119.21	$L * S \cdot H^+$
	147.09	$L * A \cdot H^+$
	191.26	$L * BS \cdot H^+$
	219.34	$L * BA \cdot H^+$
	264.11	$L * BSB \cdot H^+$
	329.13	$L * A(BA) \cdot H^+$
	360.22	$L * B(SB)S \cdot H^+$
	395.19	$L * BABS \cdot H^+$
	457.21	$L * (AB)S(BS) \cdot H^+$
	492.16	$L * ABSBS \cdot H^+$
	632.11	$L * (BA)B(SB)_2 \cdot H^+$
	685.46	$L * (AB)_2A(BS) \cdot H^+$
	723.10	$L * A(BA)_2BS \cdot H^+$
	761.08	$L * (BS)_2BABA \cdot H^+$

注:L=线性产物

2.4 种子发芽实验中对幼苗的影响

由表 2 可以看出,与对照组相比,PBSA 处理

组对青菜种子的发芽势、发芽率、根长、株高、活力指数、干重等指标的促进作用均高于空白对照组,可以说明土壤中加入 PBSA 有利于青菜种子发芽,并且对幼苗的生长起到了一定的促进作用.杨林等^[15]研究发现覆盖可生物降解地膜对茶菊的生长起到了一定的促进作用,因此可以说明,PBSA 的加入有利于青菜种子的发芽,并且能够促进幼苗的生长.

表 2 PBSA 处理对青菜种子发芽的影响

不同处理	发芽势	发芽率 /%	发芽指数	活力指数	株高 /cm	根长 /cm	干重 /mg
CK	0.87	93.33	25.08	120.38	3.01	1.80	2.30
PBSA	0.95	95.00	27.93	158.36	3.40	2.27	2.38

2.5 生长周期实验中对青菜生长状况的影响

由表 3 可知,11 d 时,与对照组相比,PBSA 处理组对叶片数无明显影响,根长、株高表现出显著的差异性,分别增加 83.6%、14.5%;27 d 时,PBSA 处理组对青菜的影响与 11 d 一致,根长及株高分别增加 3.5%、9.2%;35 d 时,PBSA 处理组对青菜叶片数、根长的影响与对照组无显著性差异,株高增加 0.87%.随着青菜生长期的延长,PBSA 的降解产物对青菜叶片数没有明显影响,而对主根长和株高的促进作用明显.Gómez 等^[16]通过研究 1-萘乙酸对根部的影响,发现根重的增加与 1-萘乙酸的添加量成正比,而 PBSA 在降解过程中产生的低分子量有机酸与 1-萘乙酸化学性质相似,这可以说明 PBSA 在降解过程中所产生的降解产物能够对根长和株高出现应激性的促进作用.

表 3 PBSA 对青菜生长的影响

时间 /d	不同处理	叶片数 /片	主根长 /cm	株高 /cm
0	CK	4	5.5	8.3
		6	10.1	9.5
11	PBSA	6	10.5	10.2
		10	14.8	20.7
27	PBSA	10	15.3	22.6
		12	16.3	22.9
35	PBSA	12	16.1	23.1

2.6 生长周期实验中对青菜鲜重、干重的影响

由表 4 可以看出,与对照组相比,PBSA 处理组对青菜地上、地下鲜重及地上干重的影响在整个生长周期内均表现出显著的差异性,呈现促进作用,随着青菜生长期的延长,PBSA 处理组对青菜鲜重、干重的影响与对照组呈现出显著性差异,在 27 d 时,促进作用最明显,范仲卿等^[17]通过研究腐植酸对油菜生长发育的影响,发现腐植酸的加入能够显著提高油菜的鲜重、干重.腐植酸是一种显弱

酸性的高分子化合物,而 PBSA 在降解过程中也会产生低分子量有机酸,两者化学性质相似. 因此,可

以说明 PBSA 的加入对青菜地上、地下部分的干、鲜重质量具有促进作用.

表 4 PBSA 对青菜鲜重、干重的影响

时间/d	不同处理	地上鲜重 /(mg·株 ⁻¹)	增减/%	地下鲜重 /(mg·株 ⁻¹)	增减/%	地上干重 /(mg·株 ⁻¹)	增减/%	地下干重 /(mg·株 ⁻¹)	增减/%
0		890.01		30.07		135.37		5.92	
11	CK	3 862.70	0.00	460.25	0.00	393.92	0.00	65.94	0.00
	PBSA	4 140.43	7.19	467.15	1.50	416.07	5.62	64.74	-1.82
27	CK	39 660.01	0.00	1 249.95	0.00	2 579.07	0.00	170.40	0.00
	PBSA	42 733.02	7.75	1 316.67	5.34	2 750.70	6.65	172.23	1.07
35	CK	100 050.23	0.00	2 016.46	0.00	5 842.94	0.00	245.91	0.00
	PBSA	102 890.21	2.83	2 030.56	0.70	5 882.98	0.69	250.89	2.03

2.7 生长周期实验中对叶片中可溶性蛋白质含量的影响

从图 4 可以看出,与对照组相比,PBSA 处理组的蛋白质含量在青菜生长前期低于对照组含量,随着生长周期的延长,差异性逐渐减小. 在 11 d 时 PBSA 处理组对青菜叶片中可溶性蛋白质含量表现为抑制作用,在 27 d 时 PBSA 处理组对青菜叶片中可溶性蛋白质含量的抑制作用减小,而在 35 d 时 PBSA 处理组对青菜叶片中的可溶性蛋白含量的抑制作用消失. 陈明霞等^[18]通过研究多效唑 PP333 对怀地黄叶片中可溶性蛋白质含量的影响,发现 PP333 对叶片中可溶性蛋白质含量具有促进作用,PP333 是一种醇类物质,而 PBSA 在降解过程中会产生含有一OH 的低聚物,与 PP333 具有相似的化学性质. 这说明 PBSA 在降解过程中,其降解产物能够参与蛋白质的合成和某些酶的活性调节,使得前期形成抑制作用逐渐降低,缓解蛋白质的降解.

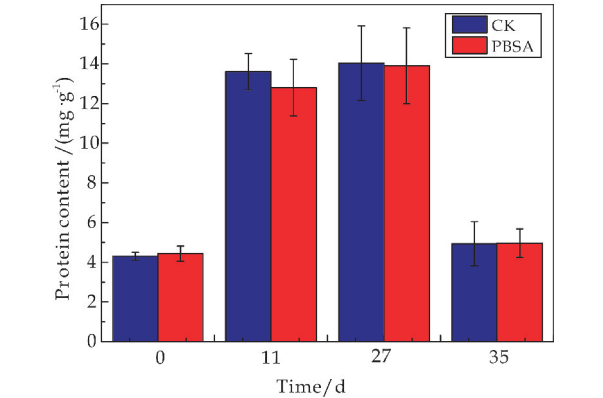


图 4 PBSA 对叶片中可溶性蛋白质含量的影响

2.8 生长周期实验中对叶片中叶绿素含量的影响

从图 5 可以看出,与对照组相比,PBSA 处理组的叶绿素含量表现出显著的差异性. 在 11 d 时 PBSA 处理组对青菜叶片中叶绿素质量浓度的影响不明显,随着青菜生长周期的延长,在 27 到 35 d

时,PBSA 处理组对青菜叶片中叶绿素质量浓度促进作用逐渐增加. 李佳琪等^[19]通过研究褐藻寡糖对黄瓜叶片中叶绿素的影响,发现褐藻寡糖能够显著提高叶绿素含量,褐藻寡糖是由褐藻胶经降解后得到的具有一COOH 的低聚物,而 PBSA 在降解过程中也会产生不同类型的酸性低聚物. 这说明,在青菜生长周期过程中,随着 PBSA 的降解,其降解产物对叶绿素质量浓度产生了一定的促进作用,且随着青菜生长周期的延长,促进作用逐渐明显.

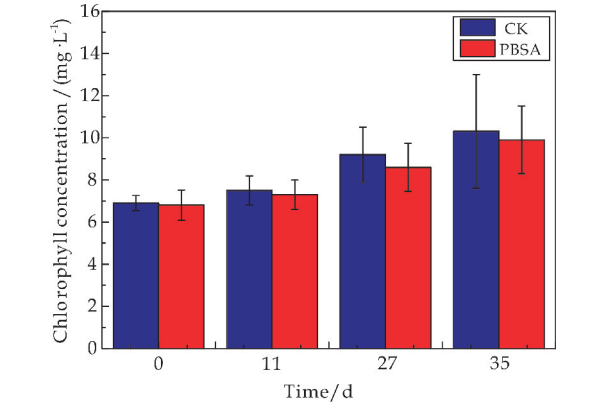


图 5 PBSA 对叶片中叶绿素含量的影响

2.9 生长周期实验中对叶片中丙二醛(MDA)含量的影响

由图 6 可以看出,与对照组相比,在 11 d 时 PBSA 处理组低于对照组的 MDA 含量,在 27 d 时 PBSA 处理组高于对照组的 MDA 含量,在 35 d 时 PBSA 处理组低于对照组的 MDA 含量,可以看出在青菜生长周期内,随着生长周期的延长,PBSA 处理组对 MDA 含量的影响呈现先增加、再降低并趋于稳定的趋势. 郭小境等^[20]通过研究发现酸性环境能够启动植物体过氧化物酶及其同工酶的工作. 这可能因为在 27 d 前,PBSA 的降解产物被植物根部快速吸收,并被运输到植物地上部分,使得植物体内的活性氧自由基(ROS·)含量上升,在此之后 PBSA 的降解产物形成的酸性环境使得植物体内过氧化物酶及其同工酶启动,使得植物体内

的 ROS·含量逐渐减少.

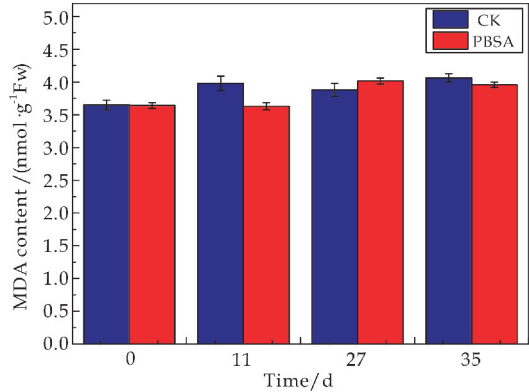


图 6 PBSA 对叶片中 MDA 含量的影响

2.10 生长周期实验中对叶片中过氧化物酶的活性的影响活性的影响

从图 7 可以看出,与对照组相比,前期时 PBSA 处理组的 POD 活性低于对照组,随着生长周期的延长,POD 活性与对照组的差距逐渐减小,最终达到一个稳定的状态. Mekawi 等^[21]通过研究发现水杨酸能够有效提高辣椒果实的抗氧化性,而 PBSA 的降解产物多为有机酸,与水杨酸化学性质相似. 这说明,在青菜生长前期,PBSA 的加入对 POD 活性的影响不大;而在生长后期,由于 PBSA 的降解产物提高了 POD 活性,使得植物体内的 ROS·含量逐渐减少,降低了 ROS·对青菜的氧化伤害,提高了青菜的抗逆性.

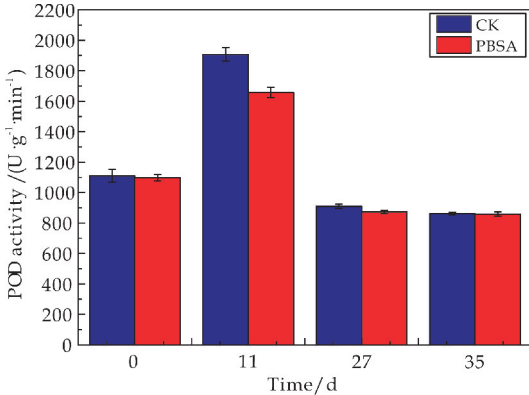


图 7 PBSA 对叶片中 POD 活性的影响

3 结论

- (1)PBSA 的添加有利于青菜种子的发芽.
- (2)在生长周期过程中,PBSA 的添加能够促进植物根部的发育、加速植株的生长以及提高叶绿素浓度,并对叶片中可溶性蛋白质的降解过程有效缓解;虽然 PBSA 在前期会对青菜造成过氧化伤害,但是 POD 活性相应的提升能够提高植物的抗逆性、抵御过氧化伤害.

参考文献

[1] Sintim H Y,Bandopadhyay S,English M E,et al. Impacts of biodegradable plastic mulches on soil health[J]. Agriculture,Ecosystems and Environment,2019,273(8):36-49.

[2] Ma Y,Yao M D,Li B Z,et al. Enhanced poly(ethylene terephthalate) hydrolase activity by protein engineering [J]. Engineering,2018,4(6):888-893.

[3] 胥生荣,张恩和,马瑞丽,等. 不同覆盖措施对枸杞根系生长和土壤环境的影响[J]. 中国生态农业学报,2018,26(12):1802-1810.

[4] Bai Z H,Shi K,Su T T,et al. Correlation between the chemical structure and enzymatic hydrolysis of poly(butylene succinate),poly(butylene adipate),and poly(butylene suberate) [J]. Polymer Degradation and Stability,2018,158(6):111-118.

[5] 张敏,董珍珍,李成涛,等. PBS 降解过程对植物发芽和生理特性的影响研究[J]. 生态环境学报,2012,21(3):531-535.

[6] 张敏,吕欣媛,李成涛. PBS/PLA 共聚物的合成及其对青菜生理指标的影响[J]. 生态环境学报,2016,25(11):1800-1805.

[7] Lin H Y,Tsai S Y,Yu H T,et al. Degradation of polylactic acid by irradiation[J]. Journal of Polymers and the Environment,2018,26(1):122-131.

[8] 高兆营,胡雪岩,苏婷婷,等. 聚丁二酸丁二酯基脂肪族聚酯合成、改性及降解的技术进展[J]. 化工新型材料,2018,46(1):20-24.

[9] Motoo K,Masako T N,Yuka S A,et al. Degradation of biodegradable plastic mulch films in soil environment by phylloplane fungi isolated from gramineous plants[J]. AMB Express,2012,2(1):40.

[10] Katerina G,Ganna F,Viktoriia B,et al. Presence of UV filters in surface water and the effects of phenylbenzimidazole sulfonic acid on rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) following a chronic toxicity test[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety,2013,96:41-47.

[11] Wang Z H,Wu Q,Fan B H,et al. Testing biodegradable films as alternatives to plastic films in enhancing cotton (Gossypium hirsutum L.) yield under mulched drip irrigation[J]. Soil and Tillage Research,2019,192:196-205.

[12] Wei J,Yang H Y,Cao H,et al. Using polyaspartic acid hydro-gel as water retaining agent and its effect on plants under drought stress[J]. Saudi Journal of Biological Sciences,2016,23(5):654-659.

[13] Liu W,Wang F,Tan T,et al. Lipase-catalyzed synthesis and characterization of polymers by cyclodextrin as support architecture [J]. Carbohydrate Polymers,2013,92(1):633-640.

[14] 刘新. 植物生理学实验指导[M]. 北京:中国农业大学出版社,2015.

[15] 杨 林,朱 莉,李 琳,等.覆盖可生物降解地膜对茶藨抑草效果及生长的影响[J]. 山西农业科学,2018,46(4): 623-626.

[16] Gómez D A, Carpena R O. Effect of 1-naphthaleneacetic acid on organic acid exudation by the roots of white lupin plants grown under phosphorus-deficient conditions[J]. Journal of Plant Physiology, 2014, 171(15): 1 354-1 361.

[17] 范仲卿,苏秀荣,郭新送,等.不同活化方式腐植酸对油菜生长特性的影响[J]. 腐植酸,2019(1):32-36.

[18] 陈明霞,张晓丽,李明军,等.多效唑和膨大素组合对怀地黄叶片生理特性的影响[J]. 北方园艺,2015,19(9):147-151.

[19] 李佳琪,杨 洁,李明月,等.不同分子量的褐藻寡糖对黄

瓜幼苗光合作用及生长的影响[J]. 中国农业大学学报, 2018,23(9):53-59.

[20] 郭小境,王锦莹,任潇茜,等.水稻根系抗氧化酶及其同工酶对酸雨胁迫的响应[J]. 环境化学,2019,38(2):147-154.

[21] Mekawi E M, Khafagi E Y, Abdel Rahman F A. Effect of pre-harvest application with some organic acids and plant oils on antioxidant properties and resistance to Botrytis cinerea in pepper fruits[J]. Scientia Horticulturae, 2019, 257(2):1-5.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 33 页)

通过响应曲面分析,确定碱-酶结合法水解铬革屑最佳工艺条件,即为:CaO 投加量 2.1%、CaO 反应时间 3.3 h、CaO 反应温度 79.7℃、酶投加量 5.6%、酶反应时间 1.2 h、酶反应温度 48.6℃.优化后胶原蛋白提取率和脱铬率分别达到 99.14%和 98.9%.

3 结论

(1)通过单因素实验探究碱水解铬革屑和酶处理铬革屑的最佳工艺参数:碱水解铬革屑最佳条件为 CaO 用量 2%、CaO 反应时间 3 h、CaO 反应温度 80℃,酶水解铬革屑最佳参数为酶用量 3%、酶反应时间 1 h、酶反应温度 40℃.水解液中铬含量最低达到 3.686 mg/L.

(2)通过响应曲面优化试验确定铬革屑水解的最佳工艺条件,即为:CaO 投加量 2.1%、CaO 反应时间 3.3 h、CaO 反应温度 79.7℃、酶投加量 5.6%、酶反应时间 1.2 h、酶反应温度 48.6℃.优化后胶原蛋白提取率和脱铬率分别达到 99.14%和 98.9%,比优化前分别增加了 6.16%和 2.83%.

(3)过响应曲面优化试验确定各因素之间的相互作用结果,结果表明:AB、AC、BC 的交互作用对于胶原蛋白提取率有着显著的影响,而 EF、EG、FG 的交互作用对水解效果影响不显著,影响效果依次为 $FG > EG > EF$. AB 和 AC 之间的交互作用对水解脱铬影响不明显,但 BC 的交互作用对脱铬效果有一定影响,酶水解对脱铬效果没有交互作用的影响

参考文献

[1] Mu C, Lin W, Zhang M, et al. Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis[J]. Waste Management, 2003, 23(9): 835-843.

[2] 张东方,刘晓文,刘 彦.碱-酶两步法水解铬革屑工艺条件优化[J]. 皮革科学与工程,2018,28(5):36-41.

[3] Priebe G P S, Kipper E, Gusmão A L, et al. Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 4(8): 410-416.

[4] 张文斌,王全杰,韩 静,等.含铬革屑的再生资源化进展[J]. 皮革科学与工程,2016,26(2):39-42.

[5] 杜山山,朱晓磊,杜斌斌,等.铬革屑酶解工艺条件的研究[J]. 西部皮革,2013,35(24):29-32.

[6] 丁 伟,周建飞,廖学品,等.含铬废皮渣脱铬方法的研究进展[J]. 中国皮革,2012,41(1):48-52.

[7] 王小卓,温会涛,梁永贤,等.含铬革屑碱酶结合法提取水解胶原蛋白[J]. 西部皮革,2018,40(1):56-60.

[8] 刘晓文,宋勇峰,张东方,等.碱-酶法与酸-酶法水解处理铬革屑的比较研究[J]. 中国皮革,2018,47(10):41-47.

[9] 王 帅,杨 茂,单志华.铬革屑中胶原蛋白降解物的提取与纯化[J]. 中国皮革,2017,46(5):11-14.

[10] 栾 俊,袁 艳,葛淑华,等.含铬革屑碱-酸水解制备氨基酸液工艺探究[J]. 皮革与化工,2019,36(3):11-16.

[11] 俞从正,丁绍兰,孙根行.皮革分析检验技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:246-248.

[12] GB 33/T 647-2007,农产品中钠、镁、钾、钙、铬、锰、铁、镍、铜、锌、砷、镉、钡、铅含量的测定电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-OES)法[S].

[13] 栾 俊,沈意茂,仇同济,等.铬革屑水解滤渣二次利用研究[J]. 皮革与化工,2019,36(1):20-24.

[14] 罗艳华,陈沛海,李 静,等.含铬革屑碱水解的前期平衡研究[J]. 皮革科学与工程,2017,27(1):25-29.

[15] 杨晓峰,李曼尼.铬革屑水解及应用[J]. 内蒙古科技与经济,2003(4):97-98.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0054-06

液相色谱-高分辨质谱法同时测定 羊肉中 12 种兽药残留

贾 玮¹, 徐 曦¹, 石 琳¹, 许秀丽², 张 峰²

(1. 陕西科技大学 食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123)

摘 要:建立了基于磁性复合纳米材料的固相萃取前处理方法结合超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱质谱快速筛查羊肉中 12 种兽药残留分析方法. 样品经柠檬酸缓冲液与甲酸-乙腈溶液提取, 加入磁性碳纳米管净化, 目标物经 0.1% 甲酸-甲醇洗脱后进行定性定量分析. 通过优化磁固相萃取条件及方法学参数验证, 12 种兽药在各自的线性范围内线性关系良好, 相关系数(r^2)均大于 0.99, 检出限为 0.09~5.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 71.37%~94.65%, 相对标准偏差为 0.35%~6.37%. 结果表明, 磁性碳纳米管对羊肉基质净化效果较好, 对 12 种兽药选择吸附性强, 适用于复杂样品中兽药多残留的快速检测.

关键词:羊肉; 兽药残留; 磁性碳纳米管; 磁固相萃取; 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱质谱

中图分类号:O652.6 文献标志码: A

Simultaneous determination of 12 veterinary drug residues in mutton by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry

JIA Wei¹, XU Xi¹, SHI Lin¹, XU Xiu-li², ZHANG Feng²

(1. School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China)

Abstract: Based on magnetic nanomaterials magnetic solid phase extraction pretreatment method, combined with ultra-high performance liquid chromatography-hybrid quadrupole-Orbitrap mass spectrometry(UHPLC-Q-Orbitrap MS) rapid screening for lamb in 12 kinds of trace concentrations of veterinary drug residues analysis method. The samples were extracted with citrate buffer and formic-acetonitrile solution, and then the target was purified and enriched with magnetic nanomaterials. The target was eluted by 0.1% formic-methanol for qualitative and quantitative analysis. Under optimal conditions, 12 veterinary drugs had a

* 收稿日期:2020-01-15
基金项目:国家自然科学基金项目(31801643); 陕西省科技厅重点研发计划项目(2019NY-117)
作者简介:贾 玮(1986—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:食品安全

good linear relationship, and the correlation coefficient(r^2) were greater than 0.99. The limits of detection for lamb products were 0.09~5.29 $\mu\text{g/kg}$, respectively. Under the three added levels, the average recoveries were 71.37%~94.65%, with relative standard deviations (RSDs) of 0.35%~6.37%. The results show that the synthetic material has good purification effect on complex matrix and a good selective adsorbability to 12 veterinary drugs, which was suitable for the rapid detection of veterinary drug residues in lamb.

Key words: mutton; veterinary drug residues; magnetic carbon nanotubes; magnetic solid phase extraction; UHPLC-Q-Orbitrap MS

0 引言

磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类兽药在养殖业中广泛应用^[1]. 2019 年,国家市场监督管理总局通告了多起兽药违规使用导致的肉类食品中兽药残留超标问题,国家食品安全“十三五”规划对兽药残留的综合治理工作提出了要求,并引起社会的关注^[2]. 肉类基质复杂,开发针对羊肉等基质复杂体系中兽药提取、净化与富集的前处理方法是药物残留分析的关键点^[3]. 碳纳米管(MWCNTs)是一种以碳为基础的纳米材料,具有非极性,经磁化后,表面含有的多个 π 电子增强其疏水性在溶液中均匀分散,以结合羟基、羧基等基团改变自身表面活性,通过 π - π 作用力、疏水作用及共轭结构对痕量分析物产生强烈吸附作用,通过施加外部磁场力实现吸附剂与样品溶液的迅速分离. 磁性 MWCNTs 的固相萃取常用于反相净化体系,适用于复杂样品的分离及测定^[4,5].

本研究将乙二醇还原法结合水热法制备磁性修饰碳纳米管磁性复合纳米材料(Fe_3O_4 @O-MWCNTs)用于净化羊肉基质,利用静电场轨道阱技术的液质联用系统,建立了一种同时检测多种兽药残留的方法,为兽药残留的靶向筛查、结构鉴定提供了技术支持.

本研究将乙二醇还原法结合水热法制备磁性修饰碳纳米管磁性复合纳米材料(Fe_3O_4 @O-MWCNTs)用于净化羊肉基质,利用静电场轨道阱技术的液质联用系统,建立了一种同时检测多种兽药残留的方法,为兽药残留的靶向筛查、结构鉴定提供了技术支持.

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甲醇、乙腈、甲酸,购自德国 Merck 公司;浓硫酸、浓硝酸、六水合三氯化铁、乙二醇、聚乙二醇、无水乙酸钠,购自新泰化玻试剂公司;磺胺嘧啶、磺胺噻唑、磺胺二甲氧吡嗪、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲氧吡嗪、诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、泰乐霉素、红霉素、罗红霉素、林可霉素标准品,购自德国 Dr. Er-

nstofer 公司;MWCNTs,纯度>97%,直径 10~30 nm,长度 5~15 μm ,购自阿拉丁生化科技有限公司;羊肉,购自西安市本地超市.

1.2 仪器与设备

UltiMate3000-Q-Exactive 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱质谱;AL204-IC 型分析天平;Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司);Vortex Genie2T 型旋涡混合器(美国 Scientific Industries 公司);真空干燥箱(上海一恒仪器公司);TGL-16C 型高速离心机(湘仪离心机仪器有限公司).

1.3 标准溶液的配制

分别称取适量标准物质置于 10 mL 容量瓶中,用甲醇配制成质量浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液,移取适量标准储备液,用甲醇稀释并定容至 10 mL 棕色容量瓶,配制相应浓度的混合标准工作液于-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存;以空白样品提取液逐级稀释混合标准工作溶液,制备基质匹配标准溶液.

1.4 色谱质谱条件

色谱柱: Hypersil Gold aQ C_{18} (100 mm \times 2.1 mm,1.9 μm);柱温:35 $^{\circ}\text{C}$;流动相:A 为 0.1%(体积分数,下同)甲酸-4 mmol/L 甲酸铵溶液,B 为 0.1%甲酸-4 mmol/L 甲酸铵-甲醇溶液;流速:0.3 mL/min;梯度洗脱程序:0~1 min,100% A,1~7 min,100%~0% A,7~12 min,0% A,12~13 min,0%~100% A,13~15 min,100% A;进样量:5 μL ;质谱条件:电喷雾离子源(ESI+);毛细管电压:3 500 V;碰撞气: N_2 ;干燥气流量:13 L/min;离子源温度:350 $^{\circ}\text{C}$;鞘气流量:12 L/min;辅助气流量:3 L/min. 12 种兽药质谱信息见表 1.

表 1 12 种兽药的色谱-质谱参数

化合物名称	分子式	电离模式	保留时间/min	分子离子理论值 /(m/z)	分子离子实际值 /(m/z)	碎裂离子	质量偏差/ 10^{-6}
磺胺嘧啶	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	[M+H] ⁺	4.0	251.059 71	251.059 75	158.004 64	0.12
磺胺噻唑	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S ₂	[M+H] ⁺	4.2	256.020 89	256.020 97	156.011 52	0.31
磺胺二甲氧嘧啶	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S	[M+H] ⁺	5.6	311.080 85	311.080 87	279.054 64	0.06
磺胺二甲氧嘧啶	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	[M+H] ⁺	4.7	279.091 09	279.091 02	186.033 05	0.25
磺胺甲氧嘧啶	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	[M+H] ⁺	4.8	281.070 29	281.070 28	263.035 91	0.04
诺氟沙星	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	[M+H] ⁺	5.0	320.140 50	320.140 59	302.130 10	0.28
环丙沙星	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	[M+H] ⁺	5.2	332.140 50	332.140 47	342.161 71	0.09
恩诺沙星	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	[M+H] ⁺	5.2	360.171 74	360.171 78	314.129 79	0.06
泰乐霉素	C ₅₀ H ₈₃ NO ₂₃	[M+H] ⁺	6.7	916.526 43	916.526 86	772.501 13	0.47
红霉素	C ₃₇ H ₆₇ NO ₁₃	[M+H] ⁺	6.8	734.468 52	734.468 93	576.374 94	0.56
罗红霉素	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	[M+H] ⁺	6.9	837.531 81	837.531 85	158.102 12	0.05
林可霉素	C ₁₈ H ₃₇ ClN ₂ O ₇ S	[M+H] ⁺	7.3	371.221 03	371.219 36	386.186 99	0.08

1.5 材料的制备

磁性碳纳米管(Fe₃O₄@O-MWCNTs)的制备由以下两步完成。

(1)氧化碳纳米管(O-MWCNTs)的制备

在含有 10 mL 浓硝酸、30 mL 浓硫酸的 250 mL 烧杯中加入 5 g MWCNTs,磁力搅拌下反应 4 h 后,采用离心法从酸液中分离,用超纯水冲洗至中性后过滤,在 60 ℃真空干燥箱中烘干 10 h,制得 O-MWCNTs,固体研磨呈粉末备用。

(2)磁性碳纳米管(Fe₃O₄@O-MWCNTs)的制备

Fe₃O₄@O-MWCNTs 采用乙二醇水热还原法进行制备^[6]。称取 1.5 g 六水合三氯化铁与 2 g O-MWCNTs 悬浮在 75 mL 的乙二醇溶液中,再分别加入 3.6 g 无水乙酸钠、1.8 g 聚乙二醇溶解,涡旋 3 min、超声 10 min 后,继续搅拌至混合均匀,将上述混合溶液转至 100 mL 高压反应釜的聚氟乙烯内衬中,将反应釜在 200 ℃下反应 12 h 左右,将其冷却至室温后采用磁铁分离,用超纯水多次冲洗至中性,于真空干燥箱 70 ℃下烘干,研磨后备用。

1.6 样品前处理方法

(1)提取

称取绞碎均匀的羊肉样品 2 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中,分别加 5 mL0.1 mol/L Na₂EDTA-McIlvaine(柠檬酸缓冲液)、1%甲酸-乙腈溶液振荡提取 2 min,5 000 r/min 离心 5 min,收集上清液;残渣中再分别加入 5 mL 提取液,于 20 ℃超声水浴超声 20 min 后,离心 5 min,合并两次提取液过 0.22 μm 滤膜后用于净化。

(2)净化

取一定量提取液,加入 50 mg Fe₃O₄@O-MWCNTs 涡旋混匀后,采用 HCL 或 NaOH 调 pH 至 5,萃

取 10 min,用磁铁分离出萃取剂,采用 1.5 mL 0.1% 甲酸-甲醇洗脱后收集洗脱液,经0.22 μm 滤膜过滤,上机测定。净化流程如图 1 所示。

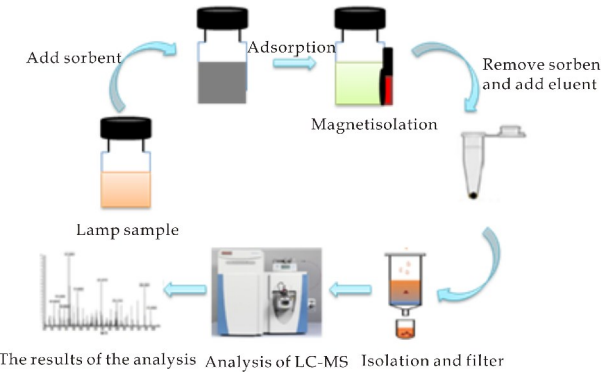


图 1 样品净化流程图

2 结果与讨论

2.1 合成材料的表征

通过扫描电子显微镜(SEM)对材料表面形态进行表征。从图 2、图 3 可清晰地观察到,MWCNTs 和经 Fe₃O₄ 修饰后材料的表面形态、结构与孔径分布,对比可见,原始 MWCNTs 呈光滑的中空管束状,磁化修饰后生成的 Fe₃O₄ 尺寸大小基本一致的球状颗粒较好的吸附在 MWCNTs 的表面并无团聚现象。

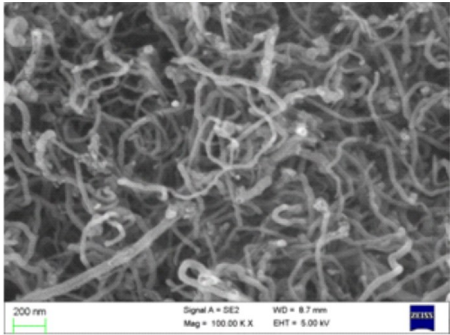


图 2 MWCNTs 的 SEM 图谱

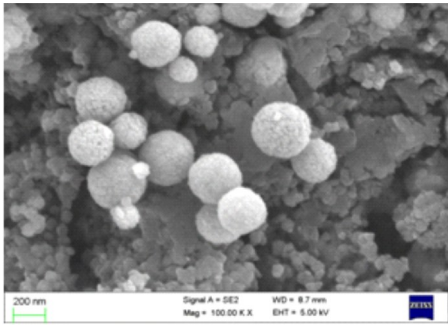


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{O-MWCNTs}$ 的 SEM 图谱

图 4 为磁化后 MWCNTs 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 图中出现 Fe_3O_4 相近的 6 个特征衍射峰, 2θ 分别为 12.88、17.61、30.02、35.95、57.96、64.98, 同时保留了 MWCNTs 特征峰 25.54、44.85, 表明 Fe_3O_4 成功地积聚在 MWCNTs 的表面并未破坏 MWCNTs 的结构.

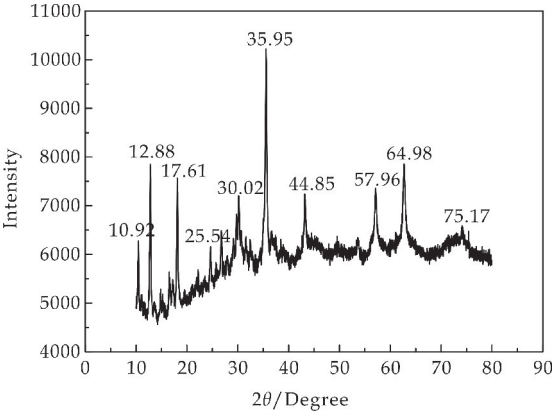


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{O-MWCNTs}$ 的 XRD 图谱

将磁性材料在室温下用磁力计进行磁滞回线 (VSM) 测试, 图 5 中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{O-MWCNTs}$ 的磁滞回线图显示出几乎为零的矫顽力和剩磁, 最大饱和磁化强度为 $88.4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明材料具有超磁导率和高饱和磁化强度, 使其在外部磁场的作用下高效的从样品介质中分离出来从而实现磁固相分离^[7].

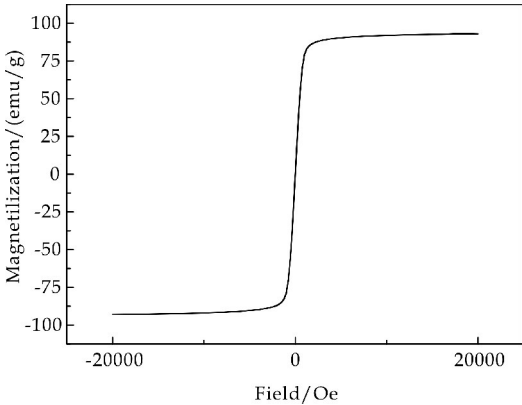


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{O-MWCNTs}$ 的 VSM 图谱

2.2 磁固相萃取条件 (MSPE) 的优化

MSPE 通过涡旋或振荡使磁性吸附剂在样品溶液中分散, 在磁力作用下实现分析物的快速转移, 吸附和洗脱过程是影响磁固相萃取效果的关键, 主要影响因素有洗脱条件、吸附剂的量、溶液 pH、吸附时间, 评价方法为 MSPE 后洗脱溶剂中目标分析物的总量与 MSPE 前标准溶液中目标分析物总量之比, 实验中对以上参数进行了考察^[8].

2.2.1 洗脱条件的优化

洗脱溶剂的种类及用量是影响萃取率的重要因素之一^[9]. 磺胺类、喹诺酮类、大环内酯类药物均含有碱性氨基, 易溶于极性有机溶剂, 在酸性条件下易获得质子. 依据相似相溶原理, 分别考察了单相极性溶剂 (甲醇、乙腈)、弱酸水溶剂 (0.1% 甲酸-水) 及弱酸缓冲液 (0.1% 甲酸-甲醇、0.1% 甲酸-乙腈) 5 种洗脱溶剂对 12 种药物的洗脱效果, 结果如图 6 所示. 由图 6 可知, 0.1% 甲酸-甲醇萃取率最高, 因此选择 0.1% 甲酸-甲醇作为洗脱溶剂^[10-12].

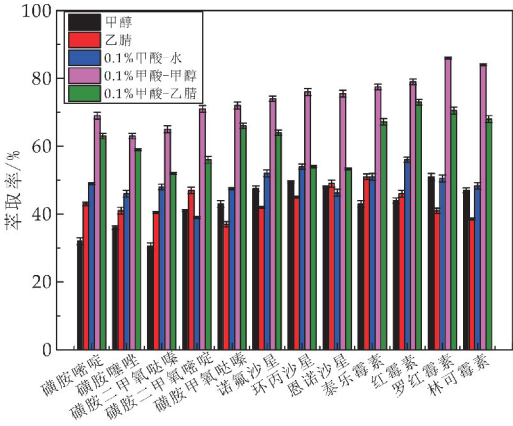


图 6 洗脱溶剂的类型对萃取的影响

实验进一步考察 0.5~3.5 mL 不同体积 0.1% 甲酸-甲醇的萃取效果, 由图 7 可见, 洗脱溶剂体积的增加, 萃取率显著提高, 当体积达到 1.5 mL 时, 萃取率最高, 再继续增大洗脱剂体积, 萃取率逐渐降低. 因此, 综合考虑选择最佳洗脱溶剂体积为 1.5 mL.

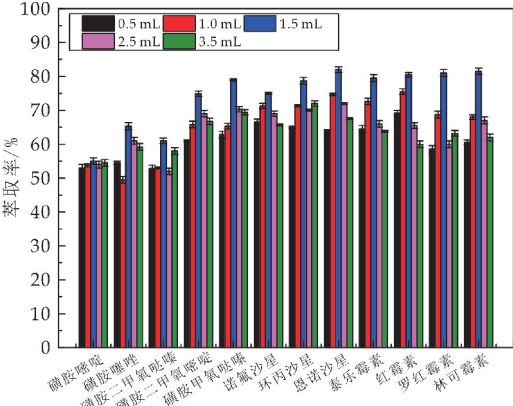


图 7 不同体积 0.1% 甲酸-甲醇对萃取率的影响

2.2.2 吸附剂量的优化

为实现多组分分析物快速有效的富集,对吸附剂的用量进行优化.图 8 显示,当 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@O-MWCNTs}$ 的量从 10 mg 增加至 50 mg,12 种兽药萃取率显著增加,当吸附剂的量增至 60 mg 时萃取率减小,为提供更多吸附位点保证吸附完全,实验选择 50 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@O-MWCNTs}$ 作为 MSPE 过程吸附剂的量.

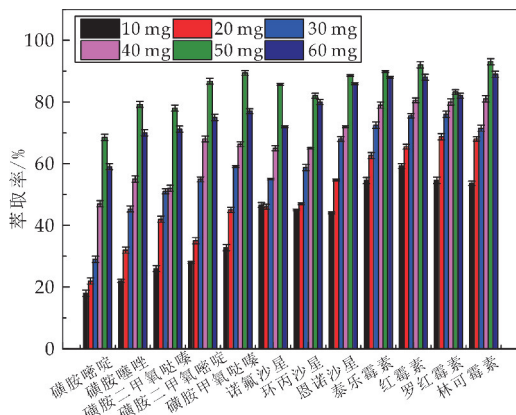


图 8 吸附剂量对萃取率的影响

2.2.3 pH 的优化

溶液的 pH 影响目标分析物的化学性质、吸附剂表面电荷的密度与类型,实验研究了 pH2~8 范围内吸附剂对萃取率的影响.因强酸性 pH 环境下,12 种兽药主要以非离子化形式存在,在碱性环境下主要以去质子化形式存在,MWCNTs 表面负载的部分磁性纳米颗粒会发生溶解,图 9 所示,pH 由酸性至弱酸性(2~5),12 种化合物萃取率显著增加;pH 由弱酸性至碱性(5~8),萃取率逐渐减低.因此,pH 为 6 作为最佳条件.

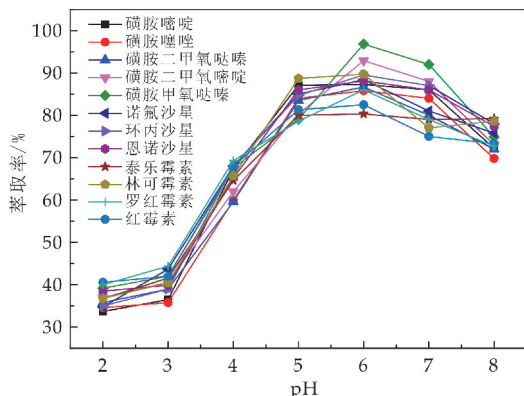


图 9 pH 对萃取率的影响

2.2.4 吸附时间的优化

吸附时间是 MSPE 的重要参数之一,常以延长吸附时间以达到萃取平衡提高萃取率^[13].通过涡旋辅助,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@O-MWCNTs}$ 用量为 50 mg,洗脱溶剂为 0.1% 甲酸-甲醇,洗脱体积 1.5 mL,pH 为 5 的吸附条件下,研究了不同时间(1~13 min)萃取率随时间变化的影响.由图 10 可知,

当吸附时间为 10 min 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@O-MWCNTs}$ 对 12 种药物的萃取率达到最高值.因此,萃取时间选择为 10 min.

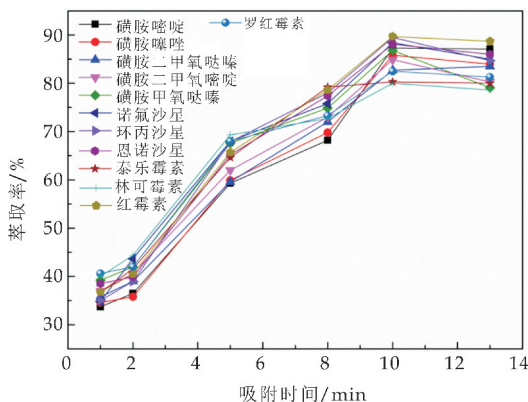


图 10 吸附时间对萃取率的影响

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@O-MWCNTs}$ 循环性实验

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@O-MWCNTs}$ 具有反复吸附-脱附的性能,实验研究其吸附 12 种兽药循环使用次数.吸附完成后,使用乙腈和水依次洗涤 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@O-MWCNTs}$ 3 次后于烘箱 70 °C 下烘干,按“1.6”步骤进行实验.结果显示,材料可重复使用至少 10 次,回收率偏差小于 12%,说明此材料具有较好的循环性.

2.4 基质效应

通过比较空白基质匹配标准溶液和纯溶剂标准溶液的响应值差异评价基质效应.在空白羊肉基质提取液中添加混合标准溶液,以基质效应(ME) = (1 - 基质匹配标准曲线的斜率/溶剂标准曲线的斜率) × 100% 计算目标物的基质效应^[14].结果表明,12 种兽药 ME 的绝对值在 20%~50% 之间,表明存在中等强度的基质效应.因此,实验通过基质匹配法进行定量分析,减弱基质效应.

2.5 方法学考察

2.5.1 线性范围及检出限

分别添加 1 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、200 μg/L 的目标化合物混合标准物质于空白基质中,以各物质的响应峰面积对应的质量浓度绘制工作曲线.结果表明,12 种化合物在 1~200 μg/L 呈良好的线性关系,相关系数(r^2)均大于 0.99.在空白液中添加系列浓度的 12 种兽药混标溶液,分别以 3 倍信噪比确定检出限,以 10 倍信噪比确定定量限,结果见表 2,12 种化合物的检出限为 0.09~5.29 μg/kg.

2.5.2 回收率与精密度

分别在阴性羊肉样品中添加低、中、高 3 个水平的 12 种目标化合物混合标准溶液,按照“1.6”处理后检测分析,每个水平进行 6 次试验.结果表明,

12 种化合物的平均回收率为 71.37%~94.65%，相对标准偏差为 0.35%~6.37% (见表 2)。其准确度与精密度能满足残留检测的要求，表明该方法可靠、准确，适合此类物质的定量分析。

2.6 实际样品测定

应用本研究建立的方法对市售 23 批次羊肉进行筛查，采用精确质量数与保留时间对样品中 12 种兽药定性筛查，结合二级特征碎片离子进行确证，检出一份阳性样品含有磺胺二甲氧嘧啶，含量为 1.3 μg/kg。

表 2 羊肉中 12 种兽药的线性关系、检出限、回收率及相对标准偏差

化合物	相关系数(R^2)	检出限 /(μg/kg)	添加浓度 /(μg/kg)	回收率 /%	相对标准偏差 /%
磺胺嘧啶	0.9954	3.24	5,100,300	82.31,85.26,94.65	2.35,3.25,2.55
磺胺噻唑	0.9941	1.35	5,100,300	75.46,82.52,86.35	2.36,2.12,2.32
磺胺二甲氧嘧啶	0.9835	2.57	5,100,300	79.97,83.52,86.18	2.14,1.27,2.16
磺胺二甲嘧啶	0.9937	0.09	5,100,300	80.56,84.63,87.65	1.86,2.38,3.48
磺胺甲氧嘧啶	0.9945	2.35	5,100,300	82.65,82.31,82.31	2.58,1.61,4.35
诺氟沙星	0.9924	1.20	10,150,300	81.21,78.85,88.76	1.15,3.14,2.26
环丙沙星	0.9922	5.29	10,150,300	85.60,82.45,82.57	3.53,2.64,6.37
恩诺沙星	0.9967	2.36	10,150,300	86.38,80.42,86.51	4.23,3.22,4.15
泰乐霉素	0.9865	1.67	20,200,300	87.25,71.37,82.58	3.18,0.35,4.38
红霉素	0.9946	3.25	20,200,300	82.54,78.55,80.49	2.43,4.56,3.59
罗红霉素	0.9925	3.45	20,200,300	84.62,85.23,86.46	4.12,3.41,2.45
林可霉素	0.9929	4.23	20,200,300	80.41,82.65,86.85	3.25,2.36,3.15

3 结论

本研究将 Fe₃O₄@O-MWCNTs 作为吸附剂用于富集羊肉中 12 种兽药，通过优化磁固相萃取方法，结合超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱质谱(UHPLC-Q-Orbitrap MS)，极大地提高了萃取率与检测方法的灵敏度，实现了对复杂基质多种药物残留的快速筛查与定量。

参考文献

[1] Jia W, Shi L, Chu X. Untargeted screening of sulfonamides and their metabolites in salmon using liquid chromatography coupled to quadrupole Orbitrap mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2018, 239: 427-433.

[2] 覃 玲, 董亚蕾, 王钢力, 等. 分散固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定常见动物源性食品中 42 种兽药残留[J]. 色谱, 2018, 36(9): 880-888.

[3] 郝 杰, 姜 洁, 余建龙, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物源性食品中多种兽药残留[J]. 食品科学, 2017, 38(12): 266-272.

[4] Jia W, Shi L, Chu X. Dissociation mechanisms-based UHPLC-Q-Orbitrap strategy for screening of cephalosporins and metabolites in shrimp[J]. Food Chemistry, 2018, 250: 30-36.

[5] 曹 慧, 朱 岩, 李祖光, 等. 磁性碳纳米管净化技术快速

测定甘蓝中 10 种农药残留[J]. 分析试验室, 2015, 34(12): 1480-1484.

[6] 徐潇颖, 罗金文, 陈万勤, 等. 磁性碳纳米管固相萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中多组分兽药残留[J]. 分析测试学报, 2017, 36(1): 61-66.

[7] 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. 化学学报, 2015, 72(2): 185-200.

[8] 贾 玮, 张 荣, 陈雪峰, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-四级杆-静电场轨道离子阱质谱测定巴氏杀菌乳中农药残留[J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(3): 64-69.

[9] 朱万燕, 徐文远, 张 伟. 超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法同时快速检测水产品中 37 种兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(2): 614-619.

[10] 赵海香, 刘海萍, 闫早婴, 等. 碳纳米管固相萃取净化-高效液相色谱法测定猪肉和鸡肉中的磺胺多残留[J]. 色谱, 2014, 32(3): 294-298.

[11] 贾 玮, 徐 曦, 石 琳, 等. 基于质谱裂解机理的深加工羊肉制品中兽药残留非定向筛查技术研究[J]. 分析测试学报, 2019, 38(10): 1179-1186.

[12] 高 强, 冯钰祺. 磁性纳米材料的功能化及其在食物样品前处理中的应用进展[J]. 色谱, 2014, 32(10): 1043-1051.

[13] 曹 慧, 陈小珍, 朱 岩, 等. 碳纳米管净化技术同时测定蜂蜜中多类兽药残留[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(12): 2710-2715.

[14] 吴剑平, 张 婧, 李丹妮, 等. 分散固相萃取法结合液相色谱串联质谱法检测鸡可食性组织中泰万菌素及 3-乙酰泰乐菌素残留量[J]. 中国兽药杂志, 2017, 51(8): 30-39.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0060-05

耐温抗盐型水分散相纳米调驱剂的制备及其性能

张 雷¹, 马 波², 郑力军², 李欣儒¹, 马建中^{3*},
吕 斌³, 朱家杰², 张跃宏³

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油天然气股份有限公司长庆油田分公司 油气工艺研究院, 陕西 西安 710018; 3. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)为主要原料,通过细乳液聚合法制备出一种以水为分散相的水包油型(O/W)聚合物微球纳米调驱剂.采用透射电镜(TEM)、动态激光光散射测试仪(DLS)等手段对纳米调驱剂的微观形貌、粒径以及耐温抗盐性能进行表征,并运用填砂管实验评价了聚合物微球纳米调驱剂的注入性、封堵性以及运移性.结果表明,纳米调驱剂具有规则的球形结构,微球粒径约为 250 nm,其经过 90 ℃ 高温以及 100 000 mg/L 矿化水处理后,球形结构未受破坏,未出现破乳絮凝的现象.填砂管实验表明纳米调驱剂具有优异的注入性、封堵性以及运移性能.

关键词:水分散相; 纳米调驱剂; 耐温抗盐; 调驱性能
中图分类号:O633.14 **文献标志码:**A

Preparation and performance of temperature and salt resistant water dispersed phase nano-profile control agent

ZHANG Lei¹, MA Bo², ZHENG Li-jun², LI Xin-ru¹,
MA Jian-zhong^{3*}, LYU Bin³, ZHU Jia-jie², ZHANG Yue-hong³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Research Institute of Oil and Gas Technology, Changqing Oilfield Branch Company of PetroChina, Xi'an 710018, China; 3. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:An oil-in-water polymer microsphere nano-profile control agent with water as the dispersed phase was prepared by miniemulsion polymerization using styrene (St) and butyl acrylate (BA). The morphology, particle size and temperature and salt resistance of the nano-profile control agent were characterized by means of transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scatterometer (DLS). In addition, the injectability, plugging and migration properties of the prepared nano-profile control agent were evaluated by sand filling tube experiment. The results showed that the prepared nano-profile control agent had a regu-

* 收稿日期:2019-12-20
基金项目:国家自然科学基金项目(21838007); 中国石油天然气股份有限公司重大专项项目“长庆油田 5000 万吨持续高效稳产关键技术研究与应”(1602-1-2)
作者简介:张 雷(1989—),男,陕西西安人,在读博士研究生,研究方向:水性高分子的制备及产业化应用
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:有机/无机纳米复合材料关键技术、水性分子的设计合成及产业化, majz@sust.edu.cn

lar spherical structure, and the particle size of the microspheres was about 250 nm. After treating the prepared nano-profile control agent at high temperature of 90 °C and within the mineral water of 100 000 mg/L, the spherical structure was not destroyed, and no demulsification and flocculation phenomenon were observed. The sand filling tube experiment showed that the nano-profile control agent exhibited excellent injectability, plugging and migration property.

Key words: water-dispersed phase; nano-profile control agent; temperature and salt resistance; profile control property

0 引言

目前,我国低渗、特低渗油藏逐步成为水驱开发的重点。低渗、特低渗油藏储层非均质性强,孔渗性差,弹性能量低,注水是该类储层有效开采的主要手段^[1-3]。在水驱过程中,储层含有大量发育的天然裂缝和大规模的人工压裂裂缝很容易形成暴性水窜通道,导致注入水沿大裂缝进行窜流,加速了油井含水量的上升,影响了油田的产能。因此,必须改善油田的水驱开发效果,实现“控水稳油”的目的^[4,5]。

纳米微球调驱剂是近几年发展起来的一种新型调驱剂,对于油田水驱开发过程中的“控水稳油”具有优异的使用效果^[6-8]。纳米微球调驱剂是粒径处于纳米级别的聚合物颗粒,可运移至油藏深部,对水窜通道进行封堵,从而有效改善水驱开发效果^[9-11]。目前市场上的纳米微球调驱剂主要为通过反相微乳液聚合法制备的以白油为分散相的油包水型(W/O)聚丙烯酰胺微球^[12-14]。聚丙烯酰胺微球在水驱开发应用过程中,部分出现分散性较差的问题,并且大量白油的使用,导致其生产成本提高,使用环保性变差,致使大规模实施调驱施工,综合成本增加^[15]。

基于此,本研究通过细乳液聚合法制备出一种以水为分散相的水包油型(O/W)聚合物微球纳米调驱剂,该聚合物微球纳米调驱剂以水作为分散相,显著降低了生产成本,提高了产品的环保性能。同时,其还具有水分散性好,耐温抗盐性能优异等性能优势。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)主要试剂

十二烷基硫酸钠(K12)、十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、正丁醇、苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、过硫酸铵(APS),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制。

(2)主要仪器

KS-900 型超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;TecnaiG2F20S-TWIN 型透射电子显微镜,美国 FEI 公司;Nano-ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪,英国马尔文公司;采油化学剂评价实验装置,山东中石大石仪科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 耐温抗盐型水分散相纳米调驱剂的制备

将 0.15 g 的十二烷基磺酸钠完全溶解于 32 g 的去离子水中,得到透明均一的混合水相。将 15.0 g 的苯乙烯和 11.0 g 的丙烯酸丁酯,混合均匀,得到混合油相。将混合油相加入混合水相中,超声乳化 10 min,超声乳化的功率为 300 W,超声工作 2 s,间歇 5 s,制得水分散相纳米调驱剂预乳化液。

将 0.15 g 的过硫酸铵加入 14.0 g 的去离子水中,得到引发剂水溶液 A;将 0.50 g 的过硫酸铵加入 23.0 g 的去离子水中,得到引发剂水溶液 B。将引发剂水溶液 A 加入 78 °C 的 100 mL 三口烧瓶中,机械搅拌 10 min;然后通过恒压滴液漏斗向 100 mL 三口烧瓶中同时滴加水分散相纳米调驱剂预乳化液和引发剂水溶液 B,滴加 2.0 h,滴加完毕后,在 78 °C 下保温反应 2.0 h,降至室温,过滤出料,制得耐温抗盐型水分散相纳米调驱剂乳液。

1.2.2 耐温抗盐型水分散相纳米调驱剂的检测

(1)固含量的测定

将称量瓶放入烘箱中,在 105 °C 下恒重,称量其质量为 m_0 g。向恒重的称量瓶中称取(1~2 g)调驱剂,记其质量为 m_1 g,再放入烘箱中,在 105 °C 下烘干至恒重。放入干燥器中冷却,称其质量为 m_2 g。调驱剂的固含量 s 为:

$$s = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

(2)单体转化率的测定

将称量瓶放入烘箱中,在 105 °C 下恒重,称量其质量为 m_0 g。向恒重的称量瓶中称取(1~2 g)调驱剂,记其质量为 m_1 g,再加入 1~2 滴质量分数为 2% 的对苯二酚水溶液,摇匀,放入烘箱中,在 105 °C 下烘干,恒重。放入干燥器中冷却,称其质量

为 m_2 g. 调驱剂的单体转化率 C 为:

$$C = \frac{m_2 - m_0}{m_1 \times s} \times 100\%$$
 (2)

(3)凝胶率的测定

将搅拌棒、三口烧瓶瓶壁及纱布上的凝胶收集,使用去离子水冲洗凝胶至洗液为无色,在 105℃下恒重后,称量其质量,计算恒重物占单体总质量的百分比,即为凝胶率.

(4)耐温性能检测

使用 100 000 mg/L 的矿化水,将调驱剂乳液配制成浓度为 0.5% 的水分散液,放入 90℃的烘箱中,放置 24 h,考察调驱剂的耐温性能.

(5)抗盐性能检测

分别配置矿化度为 50 000 mg/L、80 000 mg/L 以及 100 000 mg/L 的矿化水,水型为 NaCl、CaCl₂、MgCl₂、KCl 型,然后使用三种矿化水,将调驱剂乳液配制成浓度为 0.5% 的水分散液,放置 12 h,观察调驱剂乳液是否出现破乳絮凝现象.

(6)动态激光光散射(DLS)测试

采用英国马尔文公司 Nano-ZS90 型纳米粒度分析仪对样品的粒径进行检测.使用去离子水对调驱剂样品进行稀释,稀释至浓度为 0.05%,将稀释后的样品放入动态激光光散射粒度仪的样品池中,测试调驱剂微球的粒径.

(7)透射电子显微镜(TEM)测试

使用去离子水将调驱剂样品稀释至浓度为 0.05%,取 1~2 滴稀释后调驱剂滴在铜网上,再使用 1% 磷钨酸对样品进行染色,干燥后,使用美国 FEI 公司的 TecnaiG2F20S-TWIN 型透射电子显微镜观察调驱剂的微观形貌.

(8)调驱性能评价

选择 40/70 目的石英砂,25.4 mm×300 mm 尺寸的填砂管.使用 20 000 mg/L 的矿化水将粒径为 250 nm 的水分散相纳米调驱剂稀释为 0.2 wt% 的水分散液,设置驱替流速为恒速 0.5 mL/min,实验温度为 25℃,并且无围压,出口常压.

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂种类对调驱剂乳液性能的影响

表 1 为表面活性剂种类对调驱剂乳液固含量、转化率、凝胶率及抗盐性能的影响.由表 1 可知,分别以十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠以及十二烷基苯磺酸钠为乳化剂制得的调驱剂乳液,固含量和转化率相差不大,说明表面活性剂种类对调驱剂乳液固含量和转化率影响较小.以十二烷基硫酸钠为乳化剂制得的调驱剂乳液,凝胶率最低,以十二烷

基磺酸钠为乳化剂制得的调驱剂乳液次之,以十二烷基苯磺酸钠为乳化剂制得的调驱剂乳液凝胶率最高,说明表面活性剂种类对调驱剂乳液凝胶率具有明显的影响.

在抗盐性方面,以十二烷基硫酸钠为乳化剂制得的调驱剂乳液经 20 000 mg/L 矿化水处理后,出现了明显的破乳絮凝现象,以十二烷基磺酸钠和十二烷基苯磺酸钠为乳化剂制得的调驱剂乳液经 20 000 mg/L 矿化水处理后,仍保持稳定,说明磺酸基的引入,可赋予调驱剂乳液一定的抗盐性能.综合考虑表面活性剂种类对调驱剂乳液固含量、转化率、凝胶率以及抗盐性的影响结果,优选出十二烷基磺酸钠作为水分散相纳米调驱剂合成过程中的乳化剂.

表 1 表面活性剂种类对调驱剂乳液性能的影响

种类	十二烷基硫酸钠	十二烷基磺酸钠	十二烷基苯磺酸钠
用量/wt%	1.0	1.0	1.0
固含量/wt%	27.3	28.8	27.1
转化率/wt%	98.2	98.8	98.6
凝胶率/wt%	5.0	8.0	18.0
抗盐性/(mg/L)	<20 000	20 000	20 000

2.2 表面活性剂用量对调驱剂微球粒径的影响

优选出以十二烷基磺酸钠(SDS)作为水分散相纳米调驱剂合成过程中的乳化剂的基础上,研究了 SDS 用量对调驱剂微球粒径的影响,结果如图 1 所示.由图 1 可知,当 SDS 用量为主单体用量的 0.40 wt% 时,调驱剂的粒径约为 364 nm;当 SDS 用量从 0.40 wt% 依次增加至 0.80 wt%、1.20 wt%、1.60 wt% 及 3.20 wt% 时,调驱剂的粒径从 364 nm 依次降低至 332 nm、312 nm、261 nm 以及 192 nm.这表明通过调节表面活性剂 SDS 的用量,可对调驱剂微球的粒径在 200~400 nm 范围内进行调节,从而提高调驱剂对不同储层环境的适应性.此外,调驱剂的粒径分布均为单峰分布,这表明所制备的调驱剂呈现单分散性.

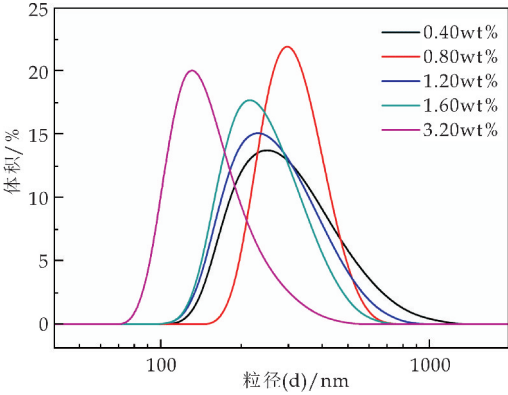


图 1 十二烷基磺酸钠用量对调驱剂粒径的影响

2.3 透射电子显微镜(TEM)表征

对十二烷基磺酸钠用量为 1.60 wt% 制备的调驱剂微球进行 TEM 表征,结果如图 2 所示. 由图 2 可知,调驱剂微球的粒径约为 250 nm,粒径均一,球形结构规整,分散性好,无明显的团聚现象.

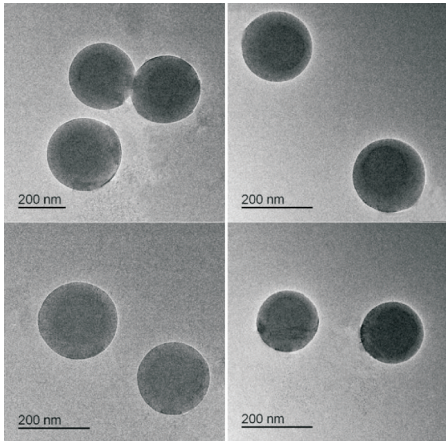
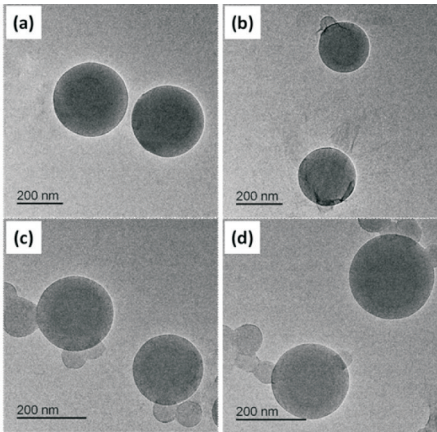


图 2 调驱剂微球的 TEM 照片

2.4 调驱剂的耐温性能检测

图 3 为十二烷基磺酸钠用量为 1.60 wt% 制备的调驱剂微球经 90 ℃ 高温处理 24 h 的耐温性能测试结果. 由图 3(a)、(b)可知,调驱剂微球经 90 ℃ 高温处理 24 h 前,其粒径约为 250 nm,具有良好的分散性;由图 3(c)、(d)可知,调驱剂微球经 90 ℃ 高温处理 24 h 后,其球形结构未被破坏,仍然呈现出规则的球形结构,其分散性也未受明显的影响,仍然呈现出良好的分散性,未见明显的团聚现象.



(a)、(b)经 90 ℃ 处理 24 h 前 (c)、(d)经 90 ℃ 处理 24 h 后

图 3 调驱剂微球经过高温处理前后的 TEM 照片

2.5 调驱剂的抗盐性能检测

图 4 为十二烷基磺酸钠用量为 1.60 wt% 制

备的调驱剂微球经不同浓度矿化水处理后的抗盐性能测试结果. 由图 4 可知,以相同用量的十二烷基磺酸钠为乳化剂制备的调驱剂微球经过 50 000 mg/L 矿化水的处理,其出现了明显的破乳絮凝现象;以十二烷基磺酸钠为乳化剂制备的调驱剂微球经过 50 000 mg/L、80 000 mg/L 以及 100 000 mg/L 矿化水处理后,仍然保持稳定分散,未出现破乳絮凝的现象. 这说明将含磺酸基的功能组分引入调驱剂体系中,可显著提高调驱剂的抗盐性能.



图 4 调驱剂的抗盐性能测试结果照片

2.6 调驱剂的调驱性能检测

水分散相纳米调驱剂的调驱性能检测结果如表 2 和图 5 所示. 由表 2 可知,在注入性方面,注入调驱剂微球后,注入压力从 16.2 kPa 上升至 21.1 kPa,压力上升幅度为 30.2%;每注入 1 个 PV,压力上升约 10%;在封堵性方面,对比注入调驱剂微球前后填砂管的水驱渗透率可知,注入水分散相纳米调驱剂微球对填砂管的封堵率达到 68.6%. 以上实验结果说明,水分散相纳米调驱剂具有较为优异的封堵性能和注入性能.

由图 5 可知,观察不同位置测压点的压力变化可知,注入调驱剂微球后其压力均有所上升,这说明调驱剂微球运移到了测压点的相应位置,引起了测压点压力的变化. 从调驱剂微球注入压力的压力变化可知,调驱剂微球在注入过程中,注入压力呈现 4 次明显的下降再上升现象(图 5 中紫色圆圈标注所示),这表明调驱剂微球在填砂管内经历了封堵-突破-运移-再封堵的过程. 此外,通过后续水驱过程中压力变化可知,水驱压力波动明显,这说明注入水将调驱剂微球继续向填砂管内部顶替,使得调驱剂微球运移至填砂管内部.

表 2 调驱剂水分散液调驱实验结果

孔隙体积 / %	水驱渗透率 / mD	注入调驱剂 倍数/ PV	后续水驱 渗透率/ mD	封堵率 / %
35.5	3 093	3.2	970	68.6

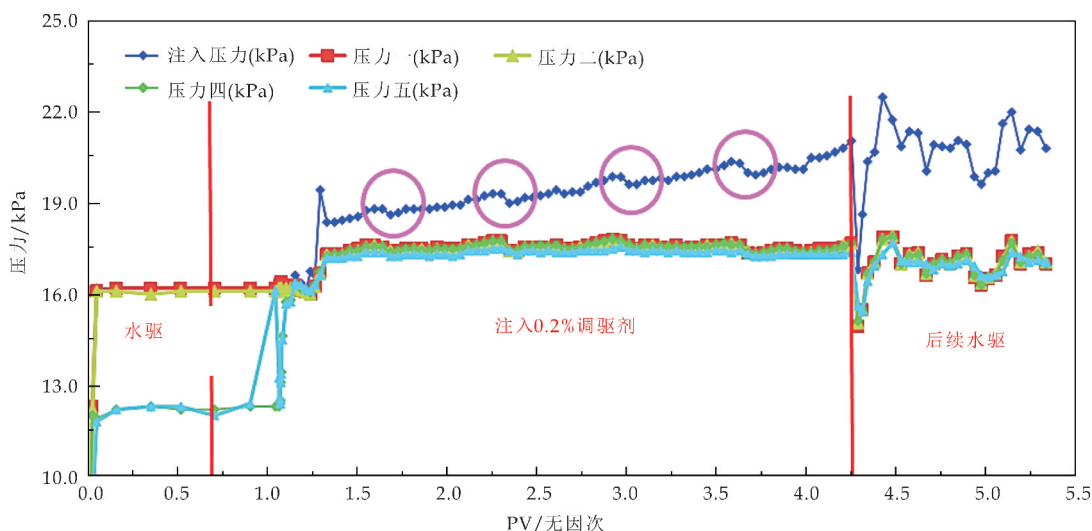


图 5 填砂管不同测压点压力与注入量变化曲线

3 结论

(1)采用细乳液聚合法制备出以水为分散相的水分散相纳米调驱剂,调驱剂的粒径可通过在 0.40 wt%至 3.20 wt%范围内改变十二烷基磺酸钠的用量,在 200~400 nm 范围内进行调节.调驱剂的耐温性能达到 90 ℃,抗盐性能达到 100 000 mg/L.

(2)调驱实验表明,水分散相纳米调驱剂具有较为优异的封堵性能、注入性能和运移性能;调驱剂微球在填砂管内部经历封堵-突破-运移-再封堵的过程,在注入水的顶替作用下,运移至填砂管内部.

参考文献

- [1] 常广涛.长庆特低渗油藏典型区块水驱波及规律研究[D].北京:中国石油大学,2017.
- [2] 郭超.低渗油藏水驱开发效果评价[J].石化技术,2016,(12):164.
- [3] 吉子翔,路存存,胡芳芳.超低渗透油藏改善水驱效果技术研究[J].石油化工应用,2018,37(9):65-69.
- [4] 张丽娜.延长 M 油田非均质低渗油藏水驱开发效果实验研究[J].石油地质与工程,2018,32(3):77-79.
- [5] 阳晓燕.非均质油藏水驱开发效果研究[J].特种油气藏,2018,26(2):153-156.

- [6] 吴天江,郑明科,周志平.低渗透油藏纳米微球调驱剂封堵性评价新方法[J].断块油气田,2018,148(4):94-97.
- [7] 赵应方.耐温耐盐深部调驱剂的制备及注入参数优化研究[J].石油化工高等学校学报,2017,30(4):45-49.
- [8] Ji J,Ke Y, Ji D, et al. Investigation on preparation of poly (AM/SSS/AMPS) microspheres by dispersion polymerization system[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. Bristol: IOP Publishing, 2018: 022 087.
- [9] 夏燕敏.聚丙烯酰胺微球的制备方法及其在油田调剖封堵中应用的研究进展[J].石油化工,2014,43(6):729-734.
- [10] Yang D, Sun Y, Ghadir M, et al. Effect of hydrolyzed polyacrylamide used in polymer flooding on droplet-interface electro-coalescence: Variation of critical electric field strength of partial coalescence[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227(23):1-11.
- [11] 王磊.提高采收率用聚丙烯酰胺微球的制备与评价[D].东营:中国石油大学,2010.
- [12] 郭超.聚丙烯酰胺凝胶微球调剖剂的制备与性能评价[D].北京:北京化工大学,2018.
- [13] 胡俊燕.高强度耐高温聚合物纳米微球调驱剂的研究[D].成都:成都理工大学,2014.
- [14] 谭雪梅.聚合物智能纳米微球调驱剂的研究[D].成都:成都理工大学,2014.
- [15] 刘博峰.新型调驱剂的制备及溶胀性能的室内研究——聚丙烯酰胺交联微球[J].石油化工应用,2010,29(2):27-30.

【责任编辑:陈佳】



* 文章编号:2096-398X(2020)03-0065-05

羧酸型微乳液的制备及其封堵性能研究

王 晨, 王江涛, 李培枝, 王洪飞

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

摘 要:为提升调剖堵水性能,以苯乙烯、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸为单体,聚乙烯醇作为分散剂,采用无皂乳液聚合法,通过自由基共聚制备了羧酸型聚合物微乳液.使用红外光谱、透射电子显微镜和扫描电镜等分析手段对其进行表征,并通过岩心封堵评价实验考察聚合物微乳液在岩石多孔介质中封堵性能.实验结果发现:堵水率最高可达 95.49%,最低达 93.03%,堵水率均在 90%以上;堵油率最高可达 4.96%,最低达 3.59%,堵油率均小于 5%.羧酸型聚合物微乳液对多孔岩石介质有着良好的封堵性能.

关键词:羧酸型;微乳液;岩石;封堵性能

中图分类号:TE65

文献标志码:A

Study on the preparation and sealing properties of carboxylic acid-type microemulsion

WANG Chen, WANG Jiang-tao, LI Pei-zhi, WANG Hong-fei

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

Abstract: In order to improve the ability of profile control and water shutoff, carboxylic acid polymer microemulsion was prepared by free radical polymerization with the styrene, butyl acrylate, acrylamide, methacrylic acid as monomers and the polyvinyl alcohol as dispersing agent. The polymer microemulsion was characterized by infrared spectroscopy, transmission electron microscope and scanning electron microscope. The sealing performance of polymer microemulsion in porous rock media was investigated by core sealing evaluation experiment. The results show that the highest water blocking rate is 95.49%, the lowest is 93.03%. The water blocking rates are all above 90%. Moreover, the highest oil blocking rate is 4.96% and the lowest is 3.59%. The oil blocking rates are all less than 5%. The results show that the carboxylic acid polymer microemulsion have good sealing performances for porous rock media.

Key words: carboxylic acid type; microemulsion; rock; sealing properties

* 收稿日期:2019-11-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51603117);陕西省高校科协青年人才托举计划项目(20190604);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(18JS013)

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

我国大部分油田生产已经进入了水驱开发的后期^[1-4],由于长时间以来地层受到注入水的冲刷和自身的非均质性,会导致地层结构产生较大的裂缝和空隙等形成高渗透层^[5,6],与此同时带来的问题是油井含水率越来越高,产量也越来越低,但这部分油田的可开采储量依然巨大,如何开采这部分剩余储量已经成为整个石油行业关注的焦点问题^[4,7,8],调剖堵水对于处理这个问题有着独特的优势^[9,10].

调剖堵水是指对注水井进行封堵高渗透层时,可调整注水段的吸水剖面或从采油井进行封堵高渗透层时,可实现扩大波及面积、减小油井的产水率以及提高石油开采效率的目的^[1,11].在调剖堵水技术中,化学堵水调剖技术是堵水调剖中发展最活跃、最引人关注的技术^[12-15].

我国存在一些储层地质条件苛刻的油藏,一般都具有局部高温、高矿化度的特点.常规的调剖剂在高温高盐条件下难以保持长期稳定性.随着油田堵水问题越来越复杂,油田堵水控水的技术和稳定油田化学调堵产品质量技术的要求越来越高^[16],因此需要开发出新的调剂体系,进一步提高调剖剂耐温耐盐性能^[17],以推广其使用范围.本试验制备一种含羧基的聚合物微乳液,链段中同时引入亲水和亲油链段,利用地层水中的金属离子,将多个大分子线团连接成一个更大的无规线团,产物进入地层后在降低大孔道渗流能力的同时,能尽量保留亲油物质的通过能力,提升调剖堵水能力.

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

(1)主要试剂

聚乙烯醇(PVA),分子量 1 700,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;苯乙烯(St),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;丙烯酸正丁酯(BA),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;丙烯酰胺(AM),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;甲基丙烯酸(MAA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠,分析纯,天津市光复精细化工有限公司.

(2)主要仪器

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;JJ-1 精密增力电动搅拌机,常州国华电器有限公司;TZ-2 岩心钻取机,

QM-I 岩心端面切磨机,LDY-5 岩心流动驱体装置,海安石油科研仪器有限公司;800-B 台式离心机,上海安亭科学仪器厂.

1.2 羧酸型微乳液制备方法

配制好质量分数为 10% 的 PVA 溶液,在装有冷凝回流和搅拌装置的 500 mL 三口烧瓶中,先加入一定量甲基丙烯酸(MAA)和氢氧化钠,中和 20 min 后按一定比例加入苯乙烯(St)、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酰胺(AM)和聚乙烯醇(PVA)溶液,并添加一定量过硫酸铵(APS),升温至 85℃ 进行恒温水浴加热,回流搅拌反应 1.5 h;之后再向三口烧瓶中加入定量过硫酸铵进行回流搅拌和恒温水浴反应 1.5 h;之后再向三口烧瓶中加入定量过硫酸铵进行回流搅拌和恒温水浴反应 1~2 h;实验结束后,冷却至室温倒出乳液,即制得乳白色泛蓝光乳液.其反应机理如图 1 所示.

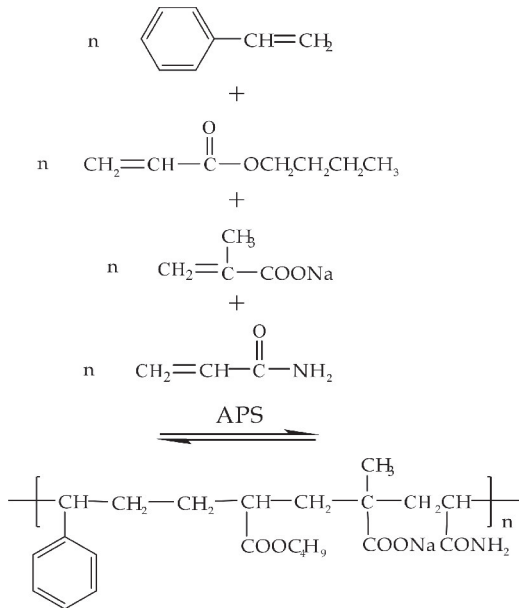


图 1 羧酸型微乳液机理图

本文采用无皂乳液聚合的方法进行聚合物乳液的合成,无皂乳液聚合是指反应过程中不加入乳化剂,利用硫酸盐的水溶性引发剂,将极性或能电离的集团链接在聚合物上,从而使聚合物本身具有表面活性的乳液聚合过程.本文以聚乙烯醇(PVA)为分散剂,加入苯乙烯(St)、丙烯酸正丁酯(BA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酰胺(AM)作为合成共聚单体,以过硫酸铵(APS)为引发剂进行无皂乳液聚合反应,合成羧酸型聚合乳液.其中加入苯乙烯(St)含有苯环,丙烯酸正丁酯(BA)含有烷基,这些都是疏水集团,在低含水地层中能在原油中保持亲和作用,使聚合物稳定存在,从而进行驱替作用;加入甲基丙烯酸(MAA)和丙烯酰胺(AM)水溶性共聚单

体,会使聚合物乳胶粒子的外表面形成水化层,能够起到类似于乳化剂的稳定作用,加入的甲基丙烯酸(MAA)能够引入羧酸集团,在高含水地层中含有羧酸根离子的聚合物遇到地层中金属离子生产沉淀,形成封堵作用。

1.3 性能测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱测试

使用 VECTOR-22 型傅立叶红外光谱仪测定,取少量乳液样品,用毛细管进行取样,使用 KBr 压片法室温下测定。

1.3.2 乳液颗粒粒径分布的测试

将制的乳液倒入 100 mL 烧杯中,加入去离子水稀释至质量分数为 1%,使用磁力搅拌器充分搅拌使其均匀分散,然后使用纳米粒度仪对乳液进行测定。

1.3.3 乳液微观形态的测试

将制的乳液稀释至质量分数为 1%,放在载玻片上,然后进行染色,待乳液充分染色 1 h 后,使用透射电子显微镜(TEM)观察乳液颗粒形态,并取 10 个乳液颗粒粒径的算术平均值为乳液颗粒粒径的值。

1.3.4 聚合物乳液的扫描电镜测试

使用扫描电镜(捷克 TESCAN 公司)测定,将合成得到的聚合物乳液倒入 25×25 的称量瓶不超过 2/3 处,经液氮冷冻,抽真空进行干燥后,室温下取样进行电镜扫描。

1.3.5 聚合物乳液在岩石中作用的扫描电镜测试

使用岩心钻取机钻取天然岩石,钻取 3 个圆柱形岩心,进行依次编号 1#、2#。然后使用岩心端面切磨机将 1# 岩心切磨成粉末,干燥后,使用电镜扫描其形貌,观察岩石孔隙;将合成聚合物乳液质量浓度稀释至 1%,取 50 mL 倒入 100 mL 烧杯中,将 2# 岩心浸没在烧杯中,浸泡 15 d 后取出,干燥后切磨成粉末,使用扫描电镜观察聚合物乳液在岩石孔隙中进行封堵的形貌。

1.3.6 岩石封堵性能测试

调剖体系在岩石多孔介质中封堵性能的评价方法有多种,而堵剂的封堵性能的好坏直接影响调剖堵水的效果,堵剂的性能主要通过阻力系数、残余阻力系数、封堵率等参数进行表征。

$$\text{阻力系数: } R_f = \frac{\Delta P_G}{\Delta P_w} \quad (1)$$

式(1)中: ΔP_G —一定流速下堵剂流入过程的驱替压差, ΔP_w —一定流速下清水流入过程的流动压差。

$$\text{残余阻力系数: } R_{fo} = \frac{K_{\alpha}}{K_{ob}} \quad (2)$$

式(2)中: K_{α} —表示封堵前岩心的油相渗透率, K_{ob} —表示封堵后岩心的油相渗透率。

$$R_{fw} = \frac{K_{wa}}{K_{wb}} \quad (3)$$

式(3)中: K_{wa} —封堵剂进行封堵前的水相渗透率, K_{wb} —封堵剂进行封堵后的水相渗透率。

$$\text{封堵率: } E = \frac{K_{wa} - K_{wb}}{K_{wa}} \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 聚合物结构表征

图 2 为羧酸型聚合物的 FT-IR 图。由图 2 可知, 3 359 cm^{-1} 、3 175 cm^{-1} 处为—N—H 基团的伸缩振动吸收峰,证明聚合物中有酰胺的存在。2 960 cm^{-1} 、2 864 cm^{-1} 处为—CH₃ 的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1 719 cm^{-1} 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰。1 583 cm^{-1} 和 14 57 cm^{-1} 两处为苯环骨架振动吸收峰,772 cm^{-1} 为苯环中 C—H 的面外弯曲振动吸收峰,证明聚合物中有苯环的存在。羧酸型微乳液聚合物在 1 640 cm^{-1} 处的碳碳双键伸缩振动吸收峰以及在 910 cm^{-1} 处的 =CH₂ 的摇摆振动吸收峰相比聚合物单体的吸收峰的消失说明,聚合单体已经在聚合反应中完全反应,红外分析谱表明,四种单体已经接在聚合物的分子链上,并且聚合物中没有碳碳双键,表明所得羧酸型聚合物符合实验预期。

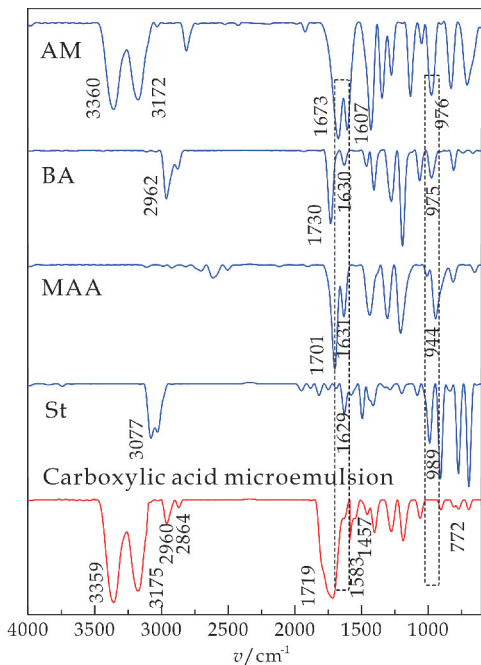


图 2 羧酸型微乳液的红外谱图

2.2 乳液颗粒形态及粒径分布分析

如图 3 乳液颗粒粒径分布图所示:纵坐标 $G(d)$ 为粒径区间分布,又称为微分布或频率分布,它

表示一系列粒径区间中颗粒的百分含量;纵坐标 C(d)称为累计分布或积分分布,它表示小于某粒径颗粒的百分含量.由图 3 可知乳液颗粒的粒径主要分布在 70~100 nm 之间,呈现正态分布,分布范围比较窄,平均粒径 81.34 nm,粒径较小,说明聚合物乳液体系分散性较好.

由图 3 分析可知,聚合物乳液颗粒呈现圆球状,乳液颗粒之间无团聚现象发生,乳液颗粒大小不均一.采用的是无皂乳液聚合的方式,没有加入乳化剂,故合成的聚合物乳液颗粒大小不均一.由于地层岩石孔隙本就不均一,聚合物乳液颗粒不均一的特性适合封堵岩石孔隙.在透射电镜图片上,随机选取 10 个乳液颗粒,将颗粒粒径的算术平均值作为乳液颗粒的粒径值,结果为 82.67 nm,结果和乳液粒径分布图大小基本一致.

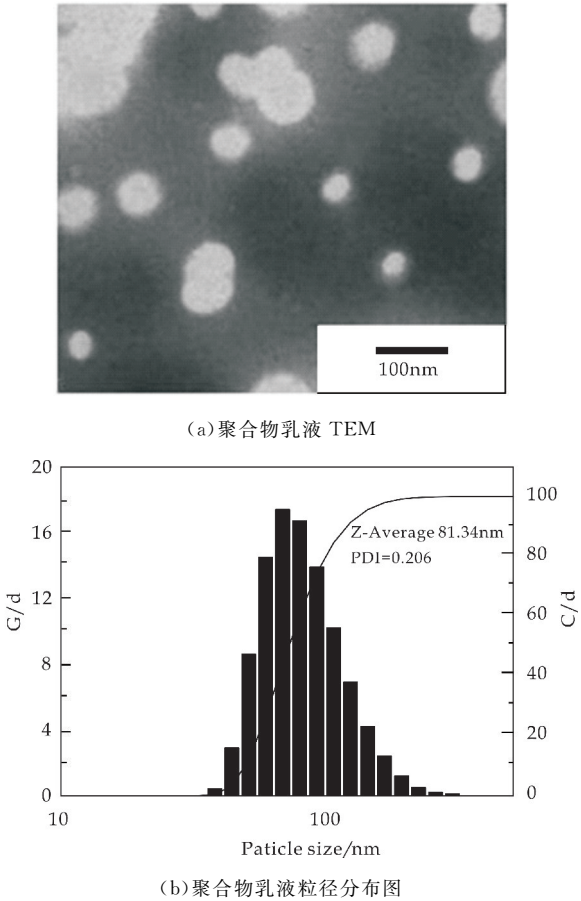


图 3 羧酸型乳液粒径分布图

2.3 羧酸型聚合物乳液的扫描电镜分析

图 4 为羧酸型聚合物微乳液分别在 300X, 1.5kX, 3kX, 7kX 下的扫描电镜图片.羧酸型聚合物微乳液经冷冻干燥后进行 SEM 测试,电镜扫描照片显示乳液呈现片层状,未出现圆球状或者棒状结构.这是因为合成的羧酸型聚合物微乳液虽然具有类似于表面活性剂的两亲结构,但由于聚合物微

乳液的相对分子质量巨大,在质量浓度较高时,聚合物分子表面疏水部分相互吸引,缔合在一起,形成片层状缔合体,而亲水部分露在外部,与水分子发生作用,对疏水基团形成保护作用.

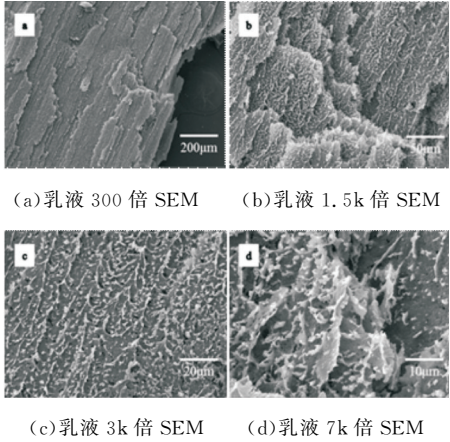


图 4 羧酸型聚合物乳液的扫描电镜

2.4 聚合物乳液在岩石中作用的扫描电镜分析

由图 5(a)可以看出,地层岩石孔隙清晰可见,孔隙大小不均一.聚合物乳液稀释至质量浓度为 1%在地层中岩石孔隙进行封堵作用的电镜照片,如图 5(b)所示.由图 5(b)分析可知,聚合物乳液与地层中金属离子发生化学反应生成沉淀,可以看到岩石空隙已经被有效的缩小,这对地层岩石孔隙进行了有效的封堵.

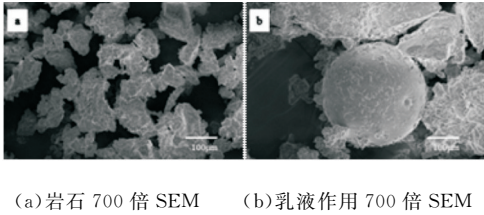


图 5 聚合物乳液在岩石中作用的扫描电镜

2.5 岩石封堵性能评价

2.5.1 堵水率测定

向饱和自配地层水的填砂管中反向注入羧酸型聚合物微乳液,使自配地层水进行正向驱替,驱替速度 2 mL/min,实验结果如表 1 所示.

由表 1 所示结果分析可知,使用填砂管进行 5 次模拟地层岩石封堵实验,羧酸型聚合物微乳液对填砂管进行封堵后,填砂管的水相渗透率大幅度下降,对岩石均有较好的封堵效果,封堵率均在 93.03%以上.当羧酸型聚合物微乳液注入填砂管中,由于聚合物属于大分子物质,会形成网状聚合物滞留在裂缝中,聚合物遇到地层水中的金属离子生成沉淀,填充在裂缝中,增大了水的渗流阻力,水相渗透率大幅度下降,达到了较好封水层的目的.

表 1 岩心水驱实验结果

填砂管	填砂管体积/mL	孔隙体积/mL	孔隙度/%	突破压力/MPa	水相渗透率/(10 ⁻³ μm ²)		封堵率/%
					封堵前	封堵后	
1	508.68	136.56	26.85	2.10	86.20	5.26	93.89
2	470.05	125.39	26.68	1.56	78.88	3.56	95.49
3	487.19	123.32	25.31	2.35	82.10	5.72	93.03
4	510.17	132.56	25.98	3.56	85.56	4.60	94.62
5	479.57	119.68	24.96	2.05	80.00	3.87	95.16

2.5.2 堵油率测定 使用原油进行正向驱替,驱替速度 2 mL/min. 实验结果如表 2 所示。

表 2 岩心油驱实验结果

填砂管	填砂管体积/mL	孔隙体积/mL	孔隙度/%	突破压力/MPa	水相渗透率/(10 ⁻³ μm ²)		封堵率/%
					封堵前	封堵后	
1	500.26	126.52	25.29	11.23	3.85	3.69	4.16
2	479.36	131.23	27.38	9.85	4.02	3.86	3.98
3	503.11	117.27	23.31	10.09	2.98	2.86	4.03
4	510.17	129.63	25.41	12.18	3.06	2.95	3.59
5	487.19	117.00	24.02	10.76	3.63	3.45	4.96

由表 2 所示结果分析可知,使用填砂管进行 5 次模拟地层岩石封堵实验,羧酸型聚合物微乳液对填砂管进行封堵后,填砂管的油相渗透率下降幅度较小,堵油率均小于 4.96%,调剖体系可以达到对油层基本不封堵的目的,因此该羧酸型聚合物微乳液可以达到对油层不封堵的效果.当羧酸型聚合物微乳液注入填砂管中,由于羧酸型聚合物表面含有大量的亲水基团,浸泡在原油中时,聚合物会发生蜷缩现象,原油会占据聚合物留下的大量空间,注入原油中时,聚合物更容易被原油驱替,因此注入油相渗透率下降幅度较小,堵油率较低.

3 结论

- (1) 聚合物乳液平均粒径 81.34 nm,粒径较小,聚合物乳液体系分散性较好;
- (2)合成的羧酸型聚合物微乳液对多孔岩石介质有着良好的封堵性能,能够降低油井含水率,提高石油开采效率.

参考文献

[1] 高岩松,李永平.调剖堵水技术在高含水油井中的应用[J].中国石油石化,2017(8):94-95.

[2] 赵艳武,杜殿发,王冠群,等.水驱油田特高含水期含水率预测模型[J].特种油气藏,2016,23(5):110-113.

[3] 吕 彪.调剖堵水技术在高含水油井中的应用[J].化学工程与装备,2018(2):150-151.

[4] 余爱平.注水井调剖堵水室内实验研究[J].内蒙古石油化工,2015(13):121-122.

[5] 魏宝忠.膨润土与丙烯酸酰胺接枝共聚物的研制与评价[J].中国石油和化工标准与质量,2014(11):26.

[6] Yifei Liu,Caili Dai,Kai Wang,et al. Investigation on prep-

aration and profile control mechanisms of the dispersed particle gels (DPG) formed from phenol-formaldehyde cross-linked polymer gel [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2016,55(22):6 284-6 292.

[7] Chuanjin Yao,Dan Wang,Jing Wang,et al. Effect of Ionic strength on the transport and retention of polyacrylamide microspheres in reservoir water shutoff treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56 (28):8 158-8 168.

[8] Tianhong Zhao,Jiyue Xing,Wanfen Pu,et al. Synthesis and property evaluation of a novel polyacry-lamide-montmorillonite composite for water shutoff and profile control in high salinity reservoirs[J]. Polymer Composites,2016, 39(2):368-376.

[9] Chenglin Gu,Yahui Lv,Xiqun Fan,et al. Study on rheology and microstructure of phenolic resin crosslinked nonionic polyacrylamide (NPAM) gel for profile control and water shutoff treatments[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2018,169:546-552.

[10] Guang Yang,Jian Zhang,Xinsheng Xue,et al. Development and evaluation of salt-resisting polymer gel profile control agent[J]. Advanced Materials Research,2013, 781-784:426-430.

[11] 陈 恒,刘平礼,王德芬.冻胶泡沫体系堵水效果分析 [J].大庆石油地质与开发,2009,28(6):209-213.

[12] 李补鱼,于 芳,邹 枫,等.中原油田化学堵水调剖技术的发展历程与发展方向探讨[J].油田化学,2003,20(4): 383-386.

[13] 柯耀斌.论油田化学中堵水调剖的开发及应用[J].中国石油和化工标准与质量,2017,37(3):62-63.

[14] Zhisheng Yu,Yingcheng Li,Ou Sha,et al. Synthesis and properties of amphiprotic polyacrylamide microspheres as water shutoff and profile control[J]. Journal of Applied Polymer Science,2016,133(17):1-9.

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0070-06

阳离子单体对两性水煤浆分散剂性能的影响

张光华¹, 杨冬冬¹, 张万斌², 杜 伦¹, 罗 杰¹, 倪美乐¹, 刘 晶¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021)

摘 要:以烯丙基磺酸钠(SAS)和烯丙基醇聚氧乙烯醚 500(APEG500)为主链,分别以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为侧链,合成了两种类型两性离子分散剂(分别标记为 FSJ-1, FSJ-2).采用红外光谱、热重表征了分散剂结构和热稳定性,并分别讨论了阳离子单体用量、分散剂用量对新疆煤成浆性能的影响.研究表明,带有 DMDAAC 阳离子单体的两性分散剂(FSJ-1)效果更优,当 DMDAAC 单体用量为 10%(质量分数)时,分散剂用量为 0.5%(质量分数)时,可使新疆煤的最大成浆浓度达到 59.6%,Zeta 电位达到-40.4 mV,比萘磺酸盐润湿性能更好,浆体的稳定性显著提高.

关键词:两性离子分散剂;阳离子单体;水煤浆;表观黏度;稳定性

中图分类号:TQ536.9 **文献标志码:**A

Effect of cationic monomer on properties of amphoteric coal water slurry dispersant

ZHANG Guang-hua¹, YANG Dong-dong¹, ZHANG Wan-bin², DU Lun¹,
LUO Jie¹, NI Mei-le¹, LIU Jing¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Sodium allyl sulfonate (SAS) and allyl alcohol polyoxyethylene ether 500 (APEG500) as the main chain, with dimethyl diallyl ammonium chloride (DMDAAC) and methacryloyloxyethyl three Methyl ammonium chloride (DMC) is a side chain and two types of zwitterionic dispersants (labeled FSJ-1, FSJ-2, respectively) were synthesized. The structure and thermal stability of the dispersant were characterized by infrared spectroscopy and thermogravimetry. The effects of the amount of cationic monomer and the amount of dispersant on the performance of coal water slurry were discussed. Studies shown that the amphoteric dispersant (FSJ-1) with DMDAAC cationic monomer is more effective. When the amount of DMDAAC monomer is 10% (mass fraction) and the amount of dispersant is 0.5% (mass fraction), the maximum slurry concentration of Xinjiang coal reached 59.6%, and the

* 收稿日期:2019-12-29
基金项目:国家自然科学基金项目(21176148,31670596);陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS019)
作者简介:张光华(1962—),男,陕西咸阳人,教授,博士生导师,研究方向:水煤浆分散剂、低阶煤表面疏水改性和成浆性能

Zeta potential reached -40.4 mV , which is better than the naphthalene sulfonate, and the static stability of the slurry is obviously enhanced.

Key words: zwitterionic dispersant; cationic monomer; coal water slurry; apparent viscosity; stability

0 引言

水煤浆是一种新型、清洁的燃料,可作为代油燃料和煤气化原料,是由约 60%~70%煤粒、30%~40%的水及 1%左右添加剂(包括分散剂)通过物理加工方法而制成^[1]. 水煤浆分散剂是制备高质量水煤浆的关键^[2]. 传统的水煤浆分散剂有萘系、木质素系、腐殖酸系、聚羧酸系等^[3,4]. 其中,聚羧酸盐分散剂具有高效、灵活、可以根据工业需求改变其分子结构与分子量、适用范围广等优点^[5,6]. 水煤浆分散剂类型主要包括非离子型和阴离子型两种^[7],然而都存在许多缺点. 而两性离子分散剂是指大分子链上同时带有阴、阳离子基团的聚合物^[8-10],可以弥补传统水煤浆分散剂的不足,对高浓度水煤浆具有良好的分散降黏效果,具有广阔的发展前景.

本文尝试以烯丙基磺酸钠(SAS)、烯丙基醇聚氧乙烯醚 500(APEG500)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)等为原料,合成两种类型两性离子分散剂. 通过改变阳离子单体类型,研究两性分散剂对新疆煤成浆性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

烯丙基磺酸钠(SAS)、烯丙基醇聚氧乙烯醚 500(APEG500)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)、亚硫酸氢钠、过硫酸铵、氢氧化钠、丙酮等均为分析纯;新疆伊犁煤;聚萘磺酸盐分散剂,工业级.

XM-4 型行星球磨机; VECTOR-22 傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司; TGA-Q500 热重分析仪,美国 TA 公司;水煤浆黏度仪(NXS-4C);静态接触角测量仪(DCAT21),德国 Oriental Delphi 公司; Zeta 电位测定仪(NANO-ZS90 型),英国 Malvern 公司;稳定性分析仪(Turbiscan Lab 型),法国 Formulacion 公司.

1.2 两性离子水煤浆分散剂的制备

合成方案:固定 APEG500 和 SAS 的量,改变

DMDAAC/DMC 的用量,使其用量分别为 APEG500 和 SAS 总质量的 0%、5%、10%、15%、20%.

合成方法:在带有搅拌装置、两只滴液漏斗的三口烧瓶中加入适量 SAS、DMDAAC/DMC、亚硫酸氢钠和一定量的去离子水,搅拌溶解,加热到适当温度. 滴加过硫酸铵水溶液和 APEG500,控制在 1.5 h 内滴完. 滴加完毕后,保温反应 1 h 至终点. 冷却产物至室温,用氢氧化钠溶液调节 PH 值至 7~9,得到的橙黄色液体即为两性离子分散剂. 其合成路线如图 1 所示.

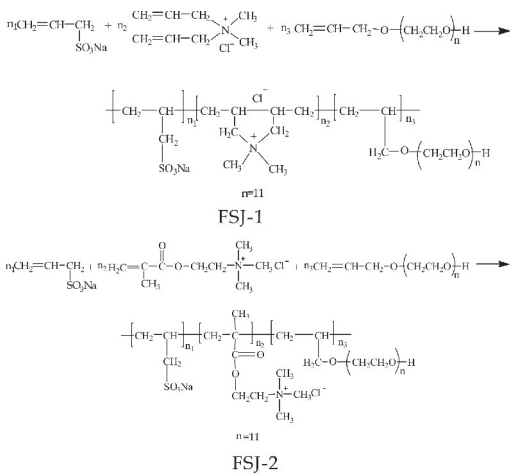


图 1 两性离子水煤浆分散剂的合成

1.3 分散剂结构的鉴定

使用酸性溴酚蓝法^[11]和碱性亚甲基蓝法^[11]分别检验分散剂中的阳离子和阴离子结构.

1.4 水煤浆的制备

将小于 200 目和小于 50 目的煤粉按 3:1 的比例称取 80 g 后均匀混合,分别加入一定量水和 0.1%~0.6%分散剂(绝干煤质量分数),配制不同系列的水煤浆.

1.5 Zeta 电位测定

称取 0.2 g 混合煤样和 50 mL 去离子水于多个 150 mL 锥形瓶中,分别加入 0%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%的分散剂(绝干煤质量分数). 在恒温(25 ℃)摇床震荡 5 h,静置,离心,取上清液,测定 Zeta 电位.

1.6 成浆性能测定

在 25 ℃ 时,由水煤浆黏度仪测定浆体的表观黏度(剪切速率 100 s⁻¹ 时)和流变性。

1.7 稳定性测试

将完成黏度测试的浆体倒入 50 mL 的量筒中,浆体的初始体积为 V_0 ,并用保鲜膜密封,静置 7 d 后,上层析出水量为 V_1 ,按照式(1)计算析水率。析水率越小,静态稳定性越好^[12]。同时采用稳定性分析仪测定浆体不稳定性系数^[13]。

$$\text{析水率} = \frac{V_1}{V_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 两性分散剂表征

2.1.1 红外光谱

产品经丙酮沉析后,过滤,干燥,采用溴化钾压片,两性离子分散剂的红外光谱见图 2 所示。对图 2 中 FSJ-1 的红外谱图进行分析,3 455.44 cm⁻¹ 是 -OH 伸缩吸收峰;2 936 cm⁻¹ 和 2 871 cm⁻¹ 是 C-H 的吸收峰;1 662 cm⁻¹ 出现 C=C 双键伸缩振动吸收峰,但与其单体相对双键吸收峰已大大减弱^[14];1 193 cm⁻¹ 有较宽的聚氧乙烯醚吸收峰;1 468 cm⁻¹ 和 1 046.1 cm⁻¹ 为 -SO₃ 的特征吸收峰;618 cm⁻¹ 为 C-S 键特征吸收峰。

对图 2 中 FSJ-2 的红外谱图进行分析,3 455.44 cm⁻¹ 是 -OH 伸缩吸收峰;2 930 cm⁻¹ 和 2 869 cm⁻¹ 是 C-H 的伸缩振动吸收峰;1 640 cm⁻¹ 是酰氧基中羰基伸缩振动吸收峰;1 352 cm⁻¹ 和 943 cm⁻¹ 是酰氧基中 C-O-C 的吸收振动峰;1 460 cm⁻¹ 和 1 186 cm⁻¹ 为 -SO₃ 的特征吸收峰;1 083 cm⁻¹ 是聚氧乙烯醚吸收峰。从以上特征结构,可以判断目标产物已合成。

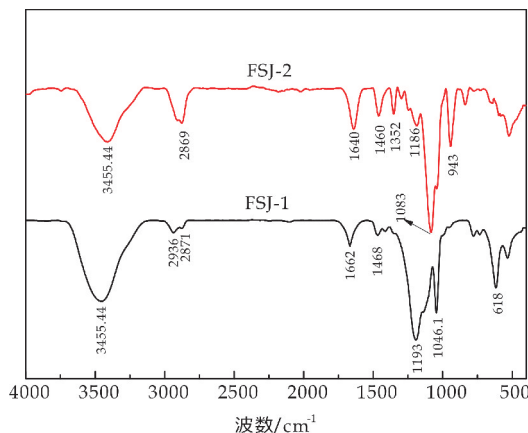


图 2 两性离子分散剂的红外光谱图

2.1.2 热性能分析

如图 3 所示,在高温加热的情况下,分散剂 FSJ-2 失重 10% 时的分解温度较低,约为 230 ℃,可能是由于聚合物中的有机溶剂未完全挥发或者含有微量结晶水,而 FSJ-1 失重 10% 时的分解温度为 349 ℃,说明 FSJ-1 分散剂比 FSJ-2 分散剂的适用温度范围更宽,热稳定性更好。

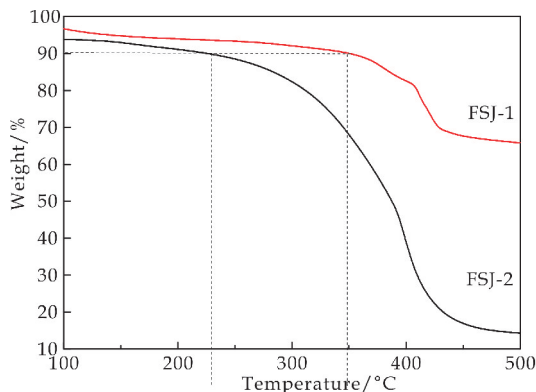


图 3 两性离子分散剂的热重图

2.1.3 化学法鉴定产物结构

酸性溴酚蓝试验中溶液呈蓝色,说明该分散剂中含有阳离子基团;亚甲基蓝试验中氯仿层呈蓝紫色,说明该化合物中也含有阴离子结构,验证了所合成的分散剂为两性分子。

2.2 阳离子最佳添加量

固定保持水煤浆的浓度为 58%,分别改变两种分散剂中阳离子的质量分数,在剪切速率为 100 s⁻¹ 条件下,测定其浆体表观黏度。DMC/DM-DAAC 质量分数对水煤浆黏度的影响如图 4 所示。

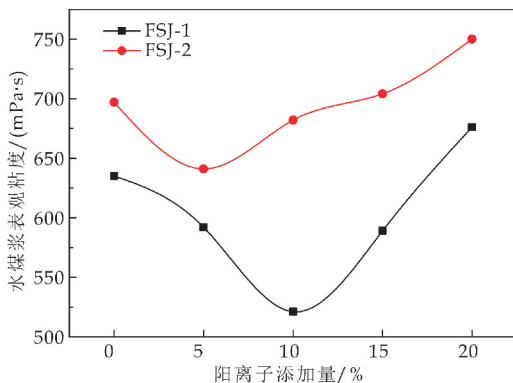


图 4 阳离子添加量对浆体黏度的影响

由图 4 可看出,引入阳离子后的的两性分散剂分散降黏效果优于普通阴离子分散剂。这主要是由于两性分散剂是在阴离子型聚合物的基础上,引入了季铵盐官能团,在原来阴离子分散剂与煤颗粒表

面的氢键吸附作用的基础上又增加了静电吸附作用。

由图 4 可知,随着阳离子添加量的增加,水煤浆表观黏度总体呈现先减小后增大的变化趋势。对于 FSJ-1,当阳离子 DMDAAC 质量分数为 10% 时,浆体黏度最低;而 FSJ-2 两性分散剂中,阳离子 DMC 的质量分数为 5% 时,浆体表观黏度最低。这是因为煤粒表面整体带负电,随着阳离子加入量的增加,煤粒间静电斥力减小,煤颗粒间距变大,容易发生团聚,水煤浆表观黏度增大。

故确定 FSJ-1 两性分散剂阳离子单体的最佳添加量为 10% (质量分数),FSJ-2 两性分散剂阳离子单体的最佳添加量为 5% (质量分数)。

2.3 分散剂最佳用量

分别确定两种类型的两性分散剂阳离子单体最佳添加量(10%和 5%)后,固定水煤浆质量浓度为 60%,改变分散剂用量,在同一条件下,分别测试了水煤浆的表观黏度值,如图 5 所示。

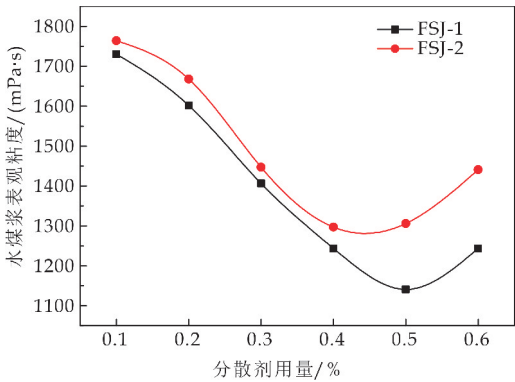


图 5 分散剂用量对水煤浆黏度的影响

由图 5 可以看出,随着分散剂用量的逐渐增加,水煤浆的表观黏度呈现逐渐降低后又增大的趋势,在 FSJ-1 添加量为 0.5% 时,水煤浆的表观黏度最低,而 FSJ-2 添加量为 0.4% 时,浆体的表观黏度最低。但过量的分散剂会增强煤粒表面的亲水性,形成过厚的水化膜,不利于水与煤粒间的流动,浆体表观黏度增加^[15]。故该实验合成的两类聚羧酸盐系列分散剂在用量分别为 0.5% 和 0.4% 时,效果最好。

2.4 两性离子分散剂对新疆煤的最大成浆浓度

确定两性离子分散剂最佳用量(FSJ-1 两性离子分散剂添加量为 0.5%,FSJ-2 两性离子分散剂添加量为 0.4%)后,在 25℃、剪切速率为 100 s⁻¹ 的条件下,以 1 000 mPa·s 为标准,观察使用两性离子分散剂新疆煤表观黏度随浓度的变化。由图 6 可知,随着浆体浓度的增加,表观黏度逐渐增加,原

煤使用萘系分散剂最大成浆浓度为 57.8%,使用两种类型的两性离子分散剂制得的浆体最大成浆浓度分别为 59.2% 和 59.6%。可以看出引入 DM-DAAC 的两性离子分散剂其分散降黏效果更好,这是由于 FSJ-1 中的阳离子基团距主链较近,更容易和煤粒表面的负电荷相结合,且阳离子与主链形成的五元环结构更稳定,吸附作用更强,故使用 FSJ-1 制备的水煤浆具有更低的黏度。

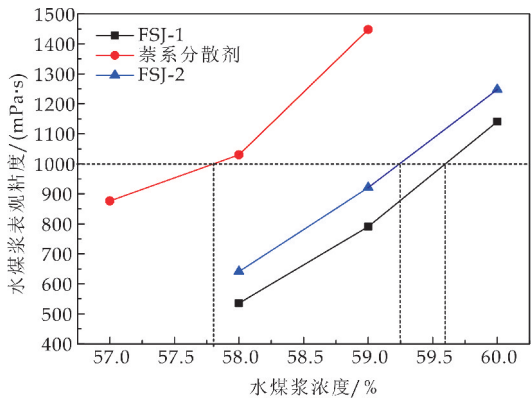


图 6 水煤浆黏度随浓度的变化

2.5 水煤浆的流变性

水煤浆的流变特性是影响浆体贮存、管道输送和之后的雾化燃烧过程的重要因素^[16]。从图 7 可以看出,使用两性分散剂的浆体黏度随着剪切速率的增大逐渐减小,浆体表现出“剪切变稀”的特性,而使用萘磺酸盐的浆体呈现出“剪切变稠”的特性。这是由于新疆煤属于低阶煤,其内水含量丰富,含氧官能团较多,煤粒表面亲水性强,分散剂难以在煤表面形成强的吸附作用,在强的剪切力作用下分散剂分子容易脱落,浆体黏度增大^[17]。

水煤浆流体属于非牛顿流体,采用 Herschel-Bulkley(公式(2))和 Power-law(公式(3))两种流变模型对剪切应力和剪切速率进行拟合,其浆体表观黏度值来自剪切速率为 100 s⁻¹ 时所记录的 10 个结果的平均值。

$$\tau = \tau_0 + k\gamma^n \tag{2}$$

$$\tau = k\gamma^n \tag{3}$$

拟合结果见表 1、图 8 所示。其中,τ 为剪切应力,τ₀ 为屈服应力,γ 为剪切速率,k 为稠度系数,流动特性指数。(当 n>1 时,浆体为胀塑性流体。当 n<1 时,浆体为假塑性流体)。由拟合结果相关性系数可知,使用两种分散剂制得的浆体更符合 Herschel-Bulkley 流动模型。使用萘磺酸盐分散剂煤属于胀塑性流体,而使用两性分散剂制备的浆体变为假塑性流体特性,更有利于贮存与运输。

表 1 水煤浆流变模型参数拟合值

分散剂	浓度 / %	黏度 / (mPa · s)	Herschel-Bulkley				Power-Law		
			τ_0 / Pa	k / (Pa · s ⁿ)	n	R^2	k / (Pa · s ⁿ)	n	R^2
萘磺酸盐	58	1 030	0.476	0.216	1.33	0.999 5	0.23	1.32	0.999 5
FSJ-2	60	1 248	33.95	3.46	0.69	0.996 1	16.97	0.41	0.991 3
FSJ-1	60	1 141	39.52	5.71	0.54	0.994 5	27.47	0.30	0.989 9

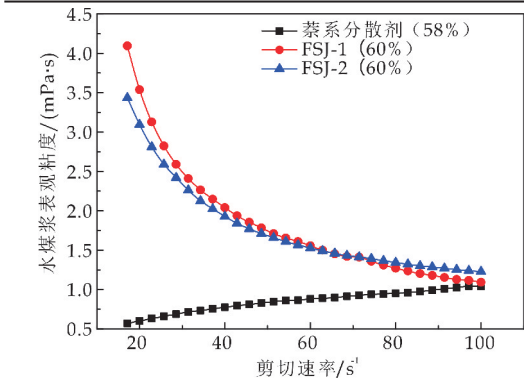


图 7 水煤浆的流变特性

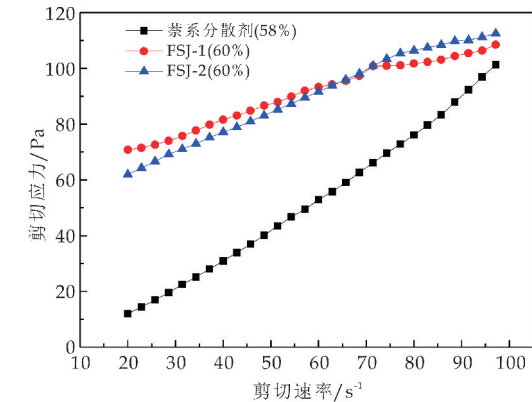


图 8 水煤浆的流变特性拟合图

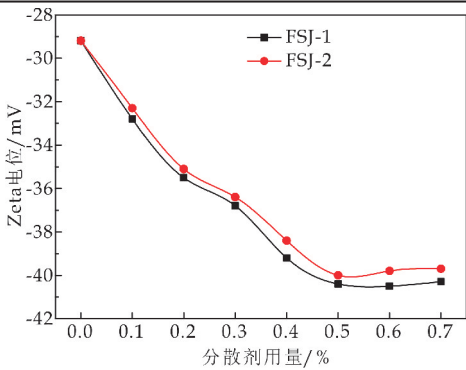


图 9 分散剂用量对煤粒 Zeta 电位的影响

有更好的润湿性. 煤粒表面非常复杂, 具有负电荷区和正电荷区. 当两性分散剂与煤粒在水中分散时, 分散剂分子中不仅具有带负电荷的 SO_3^- , 而且具有带正电荷的季铵阳离子, 使分散剂与煤粒表面除氢键作用外还增加了阳离子与煤的静电吸附作用, 且这种作用非常强, 以至于分散剂能够强烈地吸附在煤颗粒的表面上, 煤表面自由能被降低, 同时聚醚大单体、侧链上的磺酸基的亲水作用, 使得煤粒表面的润湿性得到提高.

2.6 Zeta 电位的测定

由图 9 可知, 未使用分散剂时, 煤粒的 Zeta 电位值是一 29 mV, 说明煤粒表面带负电. 随着两性分散剂添加量的增大, 煤粒在分散过程中 Zeta 电位的绝对值变大. 由于分散剂分子整体带负电, 且分子中的阳离子与煤粒表面部分负电荷通过静电作用相结合, 随着分散剂用量增大, 分散剂分子与煤粒表面的吸附位点增加, 吸附作用增强, 从而增大了煤粒表面的负电性.

当两性离子分散剂的用量达到 0.5% 时, Zeta 电位绝对值随着用量增大略有下降, 这是因为分散剂与煤粒之间吸附已达到饱和值, 分散剂分子向着相反的方向排列, 改变原有的吸附结构, 因此, Zeta 电位开始减小.

2.7 两性离子分散剂在新疆煤表面的接触角

由图 10 可知, 烘干原煤与水的接触角是 64.68°, 添加萘系分散剂后煤水接触角降至 50.5°, 而加入两性离子分散剂后, 接触角分别减小为 43.3° 和 40.5°, 说明两性分散剂比萘系分散剂具

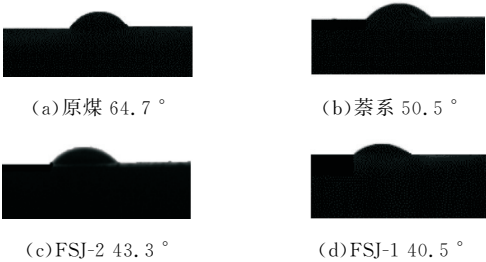


图 10 不同分散剂在新疆煤表面的接触角

2.8 浆体稳定性

测定不同阳离子质量分数合成的两性离子分散剂制得浆体的析水率, 其结果见图 11 所示. 由图 11 可知, 使用所合成的 FSJ-1、FSJ-2 两种分散剂的水煤浆的析水率分别为 4.0%、4.95%, 均小于萘系分散剂 (58% 时萘系分散剂析水率为 10.5%), 稳定性得到提高.

由图 12 可知, 静置 5 h 内, 使用 FSJ-1 两性分散剂的不稳定系数为 0.10, FSJ-2 两性分散剂的不稳定系数为 0.14, 均小于原煤的不稳定系数 0.61. 这是由于分散剂中主链疏水段与煤表面非极性部分吸附, 侧链的 SO_3^- 伸向水端, 阳离子基团与负电荷区相结合, 吸附作用增强. 且分子链内部含有

聚醚,在煤颗粒表面形成稳定的吸附层,当聚合物链溶解并在水中适当地展开时,它们的空间位阻可使煤颗粒分散更稳定^[18].对比发现,FSJ-1 分散剂结构中的阳离子能够更容易的与煤表面负电荷相结合,因此制备的浆体稳定性更好.

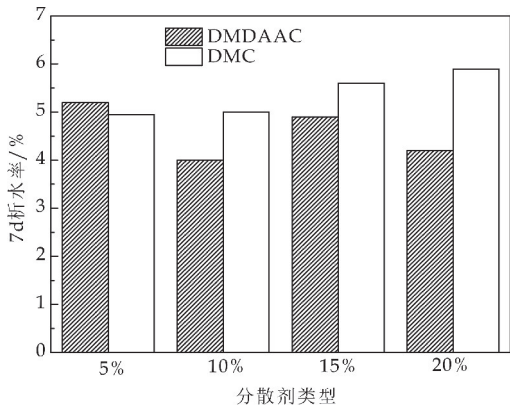


图 11 不同阳离子添加量制备的两性分散剂对浆体稳定性的影响

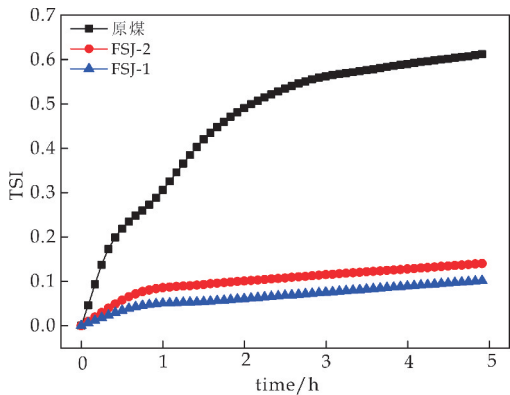


图 12 两性分散剂对水煤浆不稳定性系数的影响

3 结论

(1)确定了不同阳离子单体的最佳用量,合成了两种类型的两性离子分散剂,并将其用于新疆煤制浆,对比两种类型分散剂,FSJ-1 两性离子分散剂比 FSJ-2 两性分散剂具有更为优良的分散降黏效果.

(2)当 FSJ-1 两性分散剂其添加量为 0.5% (质量分数) 时,可使新疆煤最大成浆浓度达 59.6%.使煤粒表面 Zeta 电位由 -29.0 mV 变化到 -40.4 mV.同时两种两性分散剂均使煤粒表面与水接触角减小,浆体的静态稳定性显著提高.

参考文献

[1] 唐 君,程 龙.水煤浆燃料技术及其进展[J].安徽科技,2006(1):41-43.

[2] 朱军峰,王 佩,王卓妮,等.聚酰胺梳形高分子水煤浆分散剂的制备与性能研究[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2017,35(2):92-97.

[3] 朱姐.淀粉基水煤浆分散剂的制备、性能及作用机理研究[D].西安:陕西科技大学,2018.

[4] 周明松,邱学青,王卫星.水煤浆分散剂研究进展[J].煤炭转化,2004,27(3):12-16.

[5] Zhu J,Zhang G,Miao Z,et al.Synthesis and performance of a comblike amphoteric polycarboxylate dispersant for coal-water slurry[J].Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2012,412:101-107.

[6] 朱雪丹,张光华,来智超,等.两性聚羧酸系水煤浆分散剂的合成及性能研究[J].选煤技术,2010(1):20-24.

[7] 张光华,齐晶晶,朱雪丹.水煤浆两性离子分散剂的合成及制浆性能[J].煤炭转化,2008,31(4):69-71.

[8] 齐从丽,马喜平,吴建军.新型两性离子聚合物在油田的应用现状[J].化工时刊,2004,18(6):20-24.

[9] 魏秀珍,孔 新,王松雪,等.两性离子在膜改性及提高膜抗污染性中的研究进展[J].功能材料,2014,45(2):2 007-2 013.

[10] 齐晶晶,张光华.两性离子分散剂的制备及用于水煤浆制浆性能的研究[J].化工技术与开发,2016,45(3):22-25.

[11] 王 晨,季永新.两性可聚合型丙烯酸酯单体的合成及应用[J].化学与黏合,2012,34(5):25-29.

[12] 朱军峰,拓 欢,王 佩,等.聚醚聚羧酸盐在煤粒表面的吸附与分散作用研究[J].陕西科技大学学报,2018,36(5):82-87.

[13] 孙美洁,徐志强,涂亚楠,等.基于多重光散射原理的水煤浆稳定性分析研究[J].煤炭学报,2015,40(3):659-664.

[14] 张秀娟,贾 旭,张跃军,等.聚甲基丙基二烯丙基氯化铵的合成及表征[J].精细化工,2019,36(3):429-436.

[15] 张光华,张 倩,杜 伦,等.Gemini 两性表面活性剂的合成及其在水煤浆中的应用研究[J].应用化工,2018,47(10):2 115-2 119.

[16] Mishra S K,Senapati P K,Panda D.Rheological behavior of coal-water slurry[J].Energy Sources,2002,24(2):159-167.

[17] 但 盼,邱学青,周明松.温度及剪切时间对水煤浆表观黏度及流变性影响[J].煤炭科学技术,2008,36(6):103-106.

[18] 朱军峰.梳型聚羧酸盐分散剂化学结构与水煤浆流变相关性及其与煤作用机理研究[D].西安:陕西科技大学,2012.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0076-05

羟丙基胍胶在海水中的溶解及流变性能研究

杨晓武, 李志刚, 王 晨

(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:以海水为溶剂,观察了羟丙基胍胶在海水中的溶解过程,并对羟丙基胍胶的流变性能进行了研究.结果表明:海水中的无机盐离子对羟丙基胍胶分子链伸展程度有一定的影响,羟丙基胍胶溶胀阶段先显示丝状结构,然后逐渐转变成片层结构;羟丙基胍胶海水溶液粘度随温度、剪切速率的增加逐渐降低,而后逐渐趋于稳定;羟丙基胍胶海水溶液在碱性条件下粘度高于中性条件下,在酸性条件下的粘度低于中性条件下.其中,0.5%羟丙基胍胶海水溶液粘度为0.5%羟丙基胍胶水溶液的47.6%,0.5%羟丙基胍胶海水溶液剪切速率在50 s⁻¹后,粘度稳定在37.2 mPa·s,0.5%羟丙基胍胶海水溶液在温度高于80 ℃,粘度保持在42.8 mPa·s,在pH=12时粘度增加明显.

关键词:羟丙基胍胶;压裂液;海水基
中图分类号:TE65 **文献标志码:**A

Study on the dissolution process and rheological properties of hydroxypropyl guar gum in seawater

YANG Xiao-wu, LI Zhi-gang, WANG Chen

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

Abstract:This paper mainly studied the dissolution process of hydroxypropyl guar gum in seawater with seawater as the solvent,and studied the rheological properties of hydroxypropyl guar gum. The results show that inorganic salt ions in seawater have a certain effect on the extension of molecular chain of hydroxypropyl guar gum. In the swelling stage of hydroxypropyl guar gum,the filamentous structure is first stage,and then transformed to the layed structure. The viscosity of hydroxypropyl guar gum solution decreased with the increase of temperature and shear rate,and then became stable. The viscosity of hydroxypropyl guar gum solution in alkaline condition is higher than that in neutral condition,and in acidic condition is lower than that in neutral condition. Among them,the viscosity of 0.5% hydroxypropyl guar gum in the seawater solution is 47.6% higher than that in the aqueous solution. The viscosity is stable at 37.2 mPa·s after 50 s⁻¹ shearing rate,and remains at 42.8 mPa·s when the temperature increases to 80 ℃. Viscosity increases significantly when the pH is 12.

Key words:hydroxypropyl guar gum; fracturing fluid; seawater-based

0 引言

我国海上油气资源储量丰富,近年来,随着海上油气资源的开采,海洋成为油气资源开发的重要走向之一^[1].海上压裂施工方式主要采用在陆地上利用淡水配制好压裂液,再运输到压裂施工平台,因此成本较高,时间较长,容易受到自然环境等外部因素的限制^[2-4].考虑施工工艺及施工成本等问题,对海水进行简单的预处理或直接采用海水配制压裂液,是目前海水基压裂液主要的研究方向.海上油田用海水配制压裂液具有节约淡水资源及运输成本,海水储量丰富不受施工条件限制^[5,6],而且海水的高矿化度可以抑制储层中黏土膨胀等优点^[7].压裂液的性能直接决定压裂施工的效果,稠化剂是压裂液体系的主要添加剂^[8].

胍胶衍生物是目前压裂施工中最常用的稠化剂^[9-11],羟丙基胍胶(Hydroxypropyl Guar Gum, HPG)是一种长链天然高分子聚合物,平均分子量为 100~200 万道尔顿,主链由甘露糖单元构成,其侧链是半乳糖单元^[12-15].由于其分子链上富含羟基等亲水基团,可以与水分子发生氢键键合,因此羟丙基胍胶水溶性良好^[16].然而在海水中,羟丙基胍胶的溶解性和流变性会受金属阳离子的影响,海水矿化度高,造成稠化剂溶胀困难、溶液结构不稳定^[17].综合考虑各种因素及课题研究方向,本文主要研究利用人工海水模拟海水环境,对羟丙基胍胶溶解过程进行分析,并对其流变性能进行研究.

1 实验部分

1.1 实验原料

羟丙基胍胶(任丘市达源化工有限公司);氯化钠、氯化镁、硫酸镁(天津市天力化学试剂有限公司);碳酸氢钠、氯化钙、氯化钾、硼酸(天津市河东区红岩试剂厂);溴化钠(天津市致远化学试剂有限公司);硅酸钠(湖北兴银河化工有限公司);磷酸(山东振华工业股份有限公司);氢氧化钠(天津市天力化学试剂有限公司);盐酸(济南坤丰化工有限公司).

1.2 实验仪器

分析天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司);粉末粒度仪(malvern)、磁力搅拌器(常州国华电器有限公司);变频高速搅拌机(青岛百瑞达石油机械制造有限公司);真空冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司);数字式粘度计(上海尼润智能

科技有限公司);扫描电子显微镜(捷克 TESCAN).

1.3 实验方法

1.3.1 人工海水的配制

本实验中采用 Mocledon 海水配方(如表 1 所示)模拟配制人工海水,称取一定质量的实验药品,溶解在 1 L 蒸馏水中,在室温条件下用电磁搅拌机搅拌至各成分完全溶解.溶解完成后所获得的无色透明水溶液即为模拟海水.

1.3.2 水/海水基羟丙基胍胶溶液的配制

量取已配制好的人工海水和一定质量的蒸馏水,配制一定质量分数的羟丙基胍胶溶液.在高速搅拌机下剪切 3 min 后,静置 3 h 待其完全溶胀,即得到羟丙基胍胶溶液,调节溶液 pH 值.

2 结果与讨论

2.1 羟丙基胍胶在海水中的流变特性分析

由图 1 可以看出,相同浓度下羟丙基胍胶在水中的表观粘度要大于在海水中的.其 0.5% HPG 海水溶液粘度大致为 0.5% HPG 水溶液粘度的 47.6%,保持效果较好.这是由于在高矿化度的海水中,影响了分子的溶解性,分子链在海水中呈现蜷缩状态,导致粘度的降低.

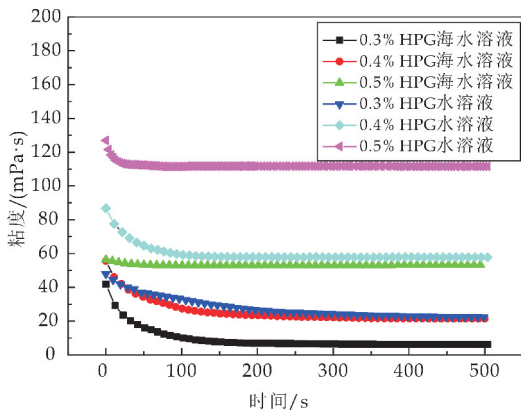


图 1 HPG 在水/海水中溶解的粘度曲线

由图 2 可知,当剪切速率低于 50 s^{-1} 下,各溶液的粘度均呈现下降趋势,当剪切速率高于 50 s^{-1} 时,粘度基本稳定,符合高分子材料剪切变稀的流变性质.其中 0.5% HPG 海水溶液剪切速率达到 50 s^{-1} 后,粘度稳定在 $37.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$,效果较好.可以认为在外力的作用下,原有分子链的构象发生改变,分子链沿流动方向取向.并且剪切速率越大,分子链受到的剪切力越强,对相对分子质量的破坏程度越严重,导致表观黏度下降.当剪切速率高于 50 s^{-1} 时,分子处于同向取向,粘度趋于稳定.

表 1 Mocledon 海水配方 (单位:克/升蒸馏水)

原料	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaCl ₂	NaHCO ₃	KCl	NaBr	H ₃ BO ₃	Na ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄
含量	26.726	2.260	3.248	1.153	0.198	0.721	0.058	0.058	0.002 4	0.002

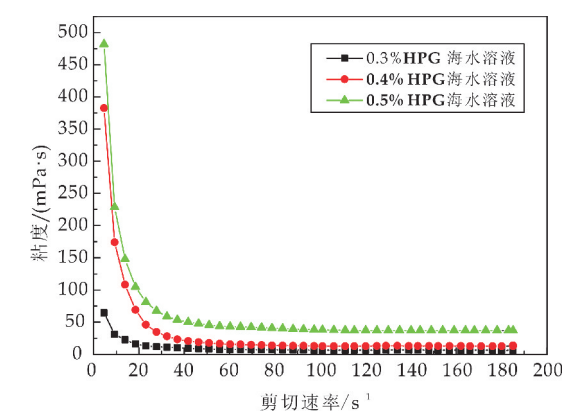
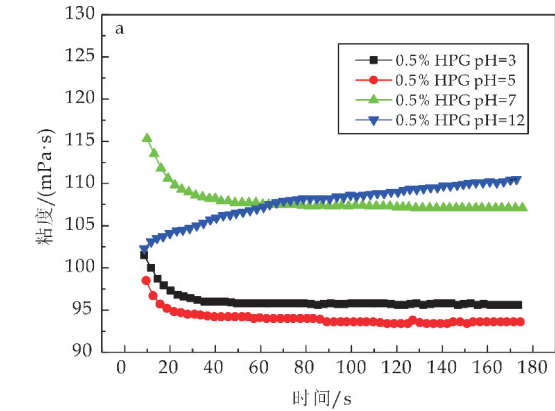


图 2 剪切速率对 HPG 海水溶液粘度的影响

图 3(a)是浓度为 0.5% 羟丙基胍胶海水溶液不同 pH 值下的表观粘度曲线. 随着剪切时间的增长, 粘度在某一时刻趋于稳定, 对比稳定后的数据, 在酸性条件下粘度明显低于中性条件下的粘度, 碱性条件下粘度高于中性条件下. 由于海水中含有硼酸, 在碱性条件下硼酸水解反应正向进行, 水解会产生硼酸根离子与 HPG 分子中的邻位顺式羟基结合, 促使硼酸根离子与 HPG 分子交联, 从而导致粘度增加^[18].

图 3(b)是 pH=12 时的羟丙基胍胶海水溶液的宏观实物图片, 可以看出粘度明显增加, 呈现冻胶状. 由于海水中含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 会与 SO_4^{2-} 、 OH^- 反应生成硫酸钙(微溶物)、氢氧化镁沉淀, 会影响稠化剂在海水中的溶胀^[19,20].

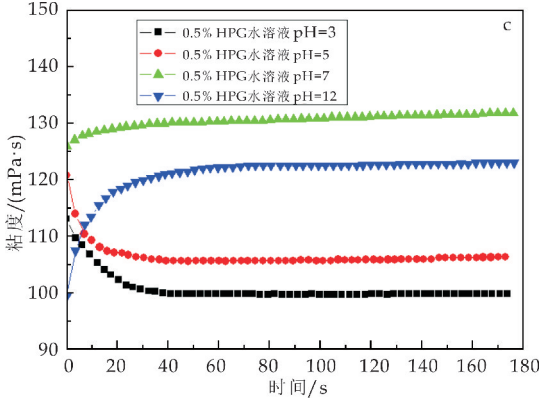
图 3(c)是 0.5% HPG 水溶液在不同 pH 值下的粘度时间曲线. 其中酸性或碱性条件下的粘度都低于中性条件下的粘度, 通过对比图 3(a)和图 3(c)可以得出, 当剪切一定时间后, 粘度都基本保持稳定, 通过对比稳定后的粘度数据, 同等 pH 值条件下水溶液中的粘度都高于海水溶液的粘度, 证明无机盐离子确实对 HPG 分子链的伸展有影响, 才导致海水溶液中的粘度低于水溶液中的粘度.



(a)不同 pH 值下 HPG 海水溶液的表现粘度曲线



(b) pH=12 时 HPG 海水溶液的宏观实物照片



(c)不同 pH 值下 HPG 水溶液的表现粘度曲线

图 3 不同 pH 值下 HPG 水/海水溶液的表现粘度曲线及宏观实物照片

图 4 是不同浓度下 HPG 海水溶液的粘度随温度的变化曲线, 在较低温度下粘度随温度的升高而下降, 当温度升高到一定程度时, 粘度基本稳定. 其中 0.5% HPG 海水溶液耐温性较好, 在 80 ℃ 之后粘度稳定在 42.8 mPa·s. 这是由于羟丙基胍胶溶液受热后分子流动速度加快, 分子间的距离增加, 分子链无法交织成稳定的网状结构, 所以粘度降低. 当温度继续升高时, 分子之间的无序缠绕程度因分子无规则运动的加剧而变强, 解缠绕与分子运动影响黏度的变化处于动态平衡过程, 因此温度升高到一定程度时, 黏度变化不大.

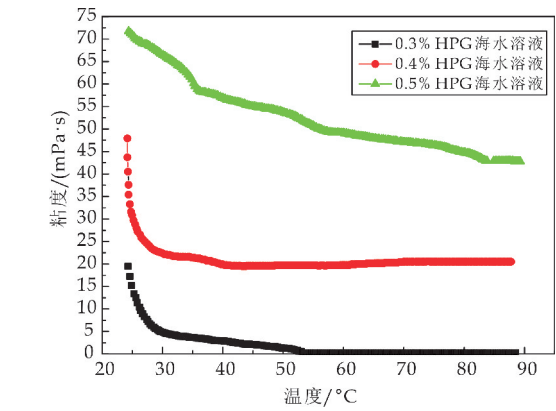


图 4 HPG 海水溶液粘度随温度变化曲线

2.2 溶解过程的 SEM 形貌及机理分析

从图 5 可以看出,羟丙基胍胶粉末没有固定的形态,大部分是不规则的椭球形或棒状,平均粒径大概在 74.4 μm 左右,羟丙基胍胶粉末具有层状结构,这是粉末在海水中分散行为的原因。

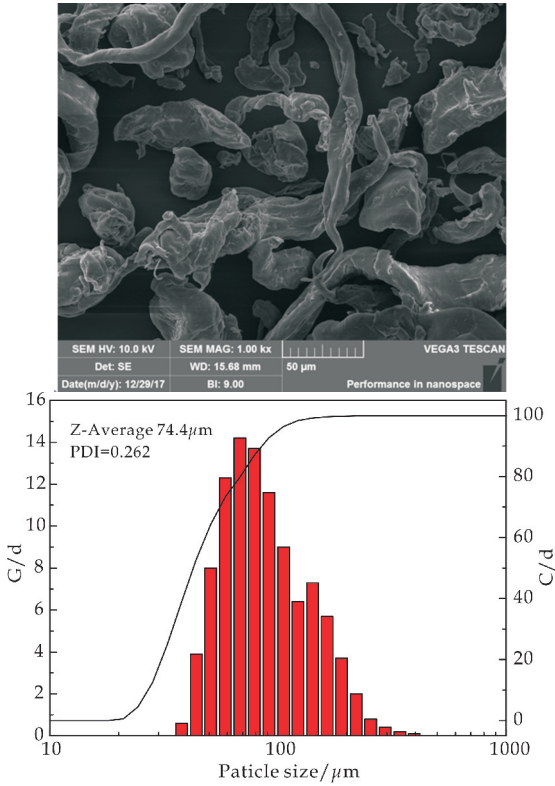


图 5 HPG 粉末的 SEM 照片及其粒径分布

图 6(a)、(b)、(c)、展示羟丙基胍胶在水中不同溶解时间的微观形貌. 溶解初期呈现丝状结构,随着时间的增长,丝状结构逐渐转变成片层结构. 图 6(d)、(e)、(f)为羟丙基胍胶在海水不同溶解时间的微观图片. 与在水中溶解过程相同,只是溶解时间比在水中时间长. 片层结构表面附着大量无机盐颗粒,不利于分子链的伸展. 由于羟丙基胍胶

为非离子型瓜尔胶,其分子链间作用包括氢键作用与羟丙基间的疏水效应. 其中海水渗透压较高,溶剂由水变为海水渗透压增大,势必会降低分子链在海水中的伸展程度. 另一原因是海水的极性较强,疏水基团逃离作用增大,同时疏水基团的水化膜也变薄,使分子链间的缔合作用增大.

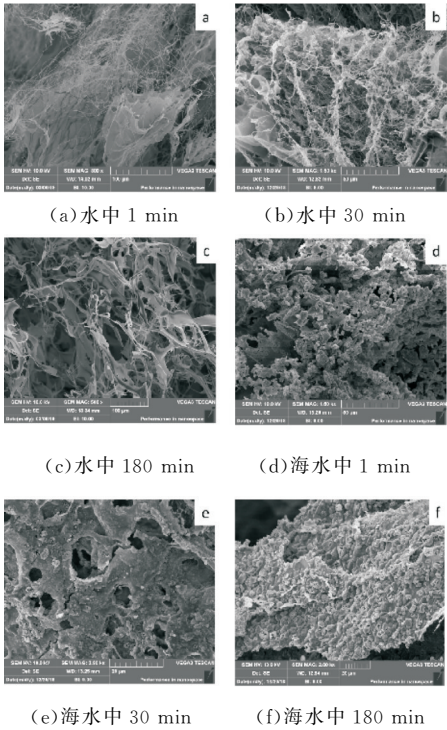


图 6 HPG 在水/海水不同溶解时间微观形貌分析

HPG 分子属于高分子聚合物,聚合物溶解过程通常经历先溶胀后溶解过程. 聚合物的分子链都较长,不能单一取向,因此以无规线团的方式存在. 结合图 6 及图 7 分析得到,HPG 分子溶胀阶段呈现无规线团状(丝状结构),随着溶剂分子的进一步渗入,丝状结构逐渐伸展卷曲成片层状结构,并看到片层结构表面有大量无机盐沉积.

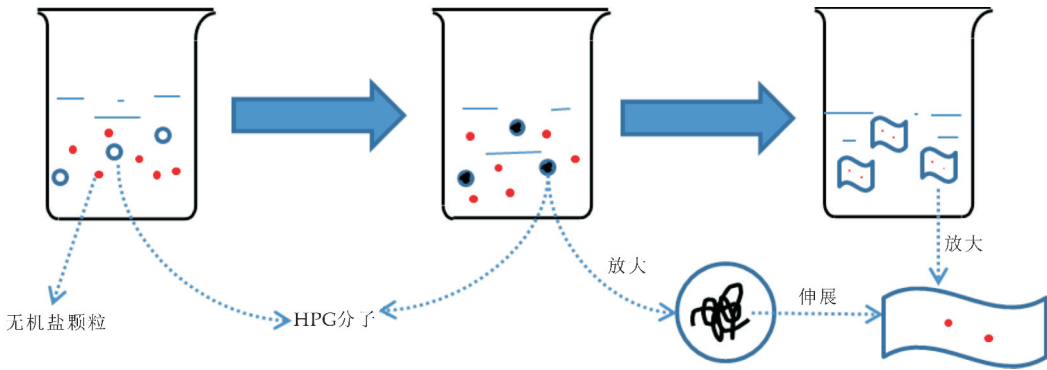


图 7 HPG 分子溶解过程机理

3 结论

以海水为溶剂,配制的羟丙基胍胶溶液粘度随剪切速率、温度的升高而降低,并逐渐趋于稳定、相同浓度、相同 pH 条件下的水基羟丙基胍胶溶液的粘度高于海水基羟丙基胍胶溶液.羟丙基胍胶溶解过程由丝状结构逐渐转变为片层状结构,海水中的无机盐离子抑制羟丙基胍胶分子链的伸展,导致羟丙基胍胶在海水中的分散性较差.

其中,0.5% HPG 海水溶液粘度为 0.5% HPG 水溶液粘度的 47.6%;0.5% HPG 海水溶液的剪切速率在 50 s^{-1} 后,其粘度稳定在 $37.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$;0.5% HPG 海水溶液在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之后,粘度保持在 $42.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$;羟丙基胍胶海水溶液粘度在碱性条件下高于中性条件下,而在 $\text{pH}=12$ 时粘度增加明显,而在酸性条件下则低于中性条件下.

参考文献

- [1] 于毅.渤海 SZ36-1 油田低伤害海水基压裂液体系研究[D].成都:西南石油大学,2016.
- [2] 郭布民,李小凡,王杏尊,等.高温海水基压裂液研究与开发进展[J].中国石油和化工标准与质量,2018,18(24):114-118.
- [3] 张胜传,陈紫薇,程运甫,等.海水基压裂液研制[J].石油学报,2016,37(2):131-136.
- [4] Bo Xiao, Shicheng Zhang, Tiankui Guo, et al. Experimental investigation and performance evaluation of a novel high temperature tolerant seawater-based fracturing fluid[J]. Water Resources Management, 2014, 28(10): 2 767-2 779.
- [5] 孙立田,罗彤彤,陈雁南,等.一种耐高温海水基速溶压裂液体系研究[J].石油化工应用,2018,37(6):37-41.
- [6] Shibin Wang, Le He, Jianchun Guo, et al. Intrinsic viscosity and rheological properties of natural and substituted guar gums in seawater[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 76(23): 262-268.
- [7] 王所良,李勇,吴增智.高温油藏用海水基压裂液研究进展[J].石油化工应用,2016,35(10):5-9.
- [8] Haiming Fan, Zheng Gong, Zhiyi Wei, et al. Understanding the temperature-resistance performance of a borate crosslinked hydroxypropyl guar gum fracturing fluid

based on a facile evaluation method[J]. RSC Advances, 2017, 7(84): 53 290-53 300.

- [9] Shibin Wang, Hongbiao Tang, Jianchun Guo, et al. Effect of pH on the rheological properties of borate crosslinked hydroxypropyl guar gum hydrogel and hydroxypropyl guar gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 147: 455-463.
- [10] Liewei Qiu, Yiding Shen, Chen Wang, et al. Scanning electron microscopy analysis of guar gum in the dissolution, gelation and gel-breaking process[J]. Polymer Testing, 2018, 68: 95-99.
- [11] Zhaoyang Zhang, Gregory S Smith, Jincheng Mao, et al. Experimental evaluation of a novel modification of anionic guar gum with maleic anhydride for fracturing fluid[J]. Rheologica Acta, 2019, 58(3-4): 173-181.
- [12] 田萌.改性黄原胶和羟丙基交联胍胶过程流变和减阻性能研究[D].上海:华东理工大学,2015.
- [13] Liewei Qiu, Yiding Shen, Tao Wang, et al. Rheological and fracturing characteristics of a novel sulfonated hydroxypropyl guar gum[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 117: 974-982.
- [14] Chiara Berlangieri, Giovanna Poggi, Sergio Murgia, et al. Structural, rheological and dynamics insights of hydroxypropyl guar gellike systems[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 168: 178-186.
- [15] Daniel Szopinski, Werner Michael Kulicke, Gerrit A Lunstra. Structure-property relationships of carboxymethyl hydroxypropyl guar gum in water and a hyperentanglement parameter[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 119: 159-166.
- [16] Honghong Gong, Mingzhu Liu, Jiucun 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.
- [17] 何乐.海水基压裂液溶胀行为与应用性能研究[D].成都:西南石油大学,2014.
- [18] 党民芳,高桂玲,唐艳玲.体系酸碱度对羟丙基瓜胶压裂液的影响[J].钻采工艺,2012,35(2):84-86.
- [19] 鲍文辉,王杏尊,郭布民,等.高温海水基压裂液研究及应用[J].断块油气田,2017,24(3):434-436.
- [20] 王所良,陈迎花,许伟星.耐高温海水基植物胶压裂液性能研究[J].长江大学学报(自然科学版),2018,15(11): 56-59.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0081-06

粒径分布和体积分数对三种煤成浆性能的影响

朱军峰¹, 高薇春¹, 朱 婷¹, 王卓妮², 贾虎旺¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油天然气股份有限公司 兰州化工研究中心, 甘肃 兰州 730060)

摘 要:选取煤的粒径分布、体积分数和煤种作为制浆条件的影响因素,在添加自制聚羧酸型分散剂情况下,用水煤浆粘度仪对内蒙的霍林河煤、陕西的神华煤及彬长煤制水煤浆的流变性进行表征,并用激光粒度分布仪对三种煤的粒径分布和体积分数进行了研究,讨论了煤粒径分布和体积分数对其水煤浆流变性的影响. 结果发现,不同体积百分比组成的煤样的中位径(D50)决定煤样的体积分数从而影响煤浆的流变. 研究得出,三种煤用多峰级配比双峰级配可使水煤浆的粘度降低,并使成浆浓度提高 2 个百分点,且浆体稳定性更好. 另外,通过增加煤浆的体积分数值可以降低煤浆的平均表观粘度.

关键词:粒径分布; 体积分数; 煤种; 制浆浓度; 表观粘度

中图分类号:TQ536.9 **文献标志码:**A

The influence of particle size distribution and volume fraction on the slurry properties of three coals

ZHU Jun-feng¹, GAO Wei-chun¹, ZHU Ting¹, WANG Zhuo-ni², JIA Hu-wang¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Lanzhou Petro Chemical Research Center, China National Petroleum Corporation, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The particle size distribution, volume fraction and coal type of coal were selected as the influencing factors of pulping conditions. Under the condition of adding self-made polycarboxylic acid dispersant, Huolinhe coal in Inner Mongolia, Shenhua coal and Binchang coal in Shaanxi province were made into coal-water slurries. The rheology of slurries was characterized by a coal-water slurry viscometer. The particle size distribution and volume fraction of the three coals were studied by laser particle size distribution analyzer. The influence of particle size distribution and volume fraction on the rheological property of coal water slurry is discussed. It was found that the median diameter (D50) of coal samples with different volume percentages determines the volume fraction of coal samples and thus it affects the rheology of coal slurry. The results show that the ratio of multiple peaks to double peaks for three types of coal can reduce the viscosity of CWS, increase the slurry concentration by 2 percent, and improve the slurry stability. Furthermore, the average apparent viscosity of coal slurry

* 收稿日期:2019-12-29

基金项目:国家自然科学基金项目(21303098); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(18JS014); 陕西省西安市科技创新引导计划项目(201805023YD1CG7(3))

作者简介:朱军峰(1978—),男,陕西韩城人,副教授,博士,研究方向:功能高分子材料与能源化工

can be reduced by increasing the volume fraction of coal slurry.

Key words: particle size distribution; volume fraction; coal type; pulping concentration; apparent viscosity

0 引言

煤炭清洁高效利用未来仍将受到更高重视^[1]. 水煤浆以其高效、节能、环保等优势,近年来在国内得到了快速发展^[2]. 随着国内雾霾天数的日益增多以及大型煤化工项目的建设,水煤浆产业化规模将不断扩大^[3]. 因此,发展水煤浆工业及技术对我国能源和环保仍具有重要意义. 水煤浆的流变特性对于煤浆的工业应用非常重要^[4,5].

水煤浆的流变特性受煤粉的粒度分布、体积分数及所使用的添加剂等诸多因素的影响^[6]. 粒径分布是减小煤粒间隙,增加煤浆浓度的重要参数,研究粒度分布与堆积效率之间关系的级配技术是水煤浆制备技术的基础之一,通过控制煤的粒径和粒度分布不仅能降低水煤浆的粘度,还能增强其稳定性,故粒度级配是制备水煤浆的关键技术之一^[7].

双峰级配工艺通过选择性粗磨机和高效超细磨机的组合,比第一代制浆工艺技术在一定程度上提高了水煤浆浓度,但提升幅度有限. 多峰或三峰级配工艺通过分级研磨、粒径控制和三峰级配等措施,比第一代制浆工艺提高煤浆浓度 4~6 个百分点,大幅改善煤浆流动性、稳定性和雾化性能,降低气化能耗^[1].

选择适宜的体积分数也十分重要,当颗粒含量增加时,颗粒堆积紧密,间距减小,颗粒的自由移动变得很难,颗粒间的相互作用力增大,当颗粒含量接近最大体积分数时,粘度将陡然增大. 对不同煤阶的煤种选择适宜的体积分数对提高水煤浆的流变性有至关重要的影响^[8].

化学添加剂的主要作用在于改变煤粒的表面性质,促使颗粒在水中分散,使浆体具有良好的流变性和稳定性,是改善水煤浆性质的重要因素^[9-11].

目前,对粒径分布和体积分数影响内蒙煤、神华煤和彬长煤等三种低阶煤制浆的系统研究未见报道. 本文加入新型聚羧酸盐分散剂^[12] (SSS-AA-AAMPEG500)的情况下,研究了粒径分布(多峰级配、双峰级配)、体积分数及煤阶(内蒙煤、神华煤和彬长)煤对水煤浆粘度的影响,给水煤浆工业应用提供可靠的参考数据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚羧酸盐分散剂为 SSS-AA-AAMPEG500 的 30 wt% 水溶液(合成方法同文献[12]). XM-4 型行星球磨机(配有研磨罐和研磨球,咸阳陶瓷研究所);水煤浆粘度计(NXS-4C 型,成都仪器厂);激光粒度分布仪(BT-9300Z,丹东百特粒度仪器公司);精密天平(BSA224S 型,德国 Sartorius 公司)

1.2 煤质分析及煤样物性

实验选取内蒙煤(霍林河煤)、陕西神华煤及彬长煤三种低阶煤为研究对象,煤质分析如表 1 所示. 内蒙煤为褐煤,其中碳含量(wt%)较低,而且氧和水含量很高,其成浆性较差;神华煤为优质动力煤,水含量较高,不易得到高浓度浆体;彬长煤为常用的锅炉动力煤,但是其氧碳比和水含量高,只能得到较低浓度的水煤浆. 煤样物理性质如表 2 所示.

1.3 粒径分布和体积分数的测定

将磨好的煤分别按照表 3 和表 4 进行双峰级配和多峰级配,经过激光粒度分布仪对煤粒的粒度分布进行分析^[13]. 图 1 为激光粒度仪两种级配水煤浆粒径分布的测试结果.

体积分数的影响实验分别选取三种煤(内蒙煤、神华煤和彬长煤)的 30 μm 、55 μm 和 75 μm 粒径做煤样,在 10 mL 量筒中进行中位径 D50 颗粒尺寸的体积分数的测量,把填充有干燥样品的圆筒振动至一个稳定的水平下保持 3 分钟. 体积分数的值是振动后的体积与初始体积的比值^[8].

1.4 水煤浆的制备及粘度测定

用质量为 50 g 的煤制备一定煤含量的水煤浆(wt%). 称取一定比例于干燥质量(wt%)的聚羧酸分散剂的溶液(结构如图 2 所示),加入到 100 mL 的烧杯中,再加入一定量的蒸馏水并搅拌使之充分溶解,最后将一定粒径比例的煤粉加入其中,搅拌直至成浆. 神华煤和彬长煤选取水煤浆浓度为 64 wt%、65 wt%、66 wt% 和 67 wt%,内蒙煤制浆浓度为 51 wt%、52 wt%、53 wt% 和 54 wt%. 分散剂的添加量都为干燥质量的 0.4 wt%. 浆体在 100 rpm 的剪切速率下剪切 300 s,在 NXS-4C 型水煤浆专用粘度计上进行表观粘度的测定. 上述实验的 pH 值为 7.0 ± 0.5 ,测试温度保持在 25 $^{\circ}\text{C}$ 左右.

表 1 实验的煤质分析

煤样	分析水 M _{ad} /%	灰分 A _{ad} /%	挥发分 V _{daf} /%	碳含量 C _{ad} /%	氢含量 H _{ad} /%	氧含量 O _{ad} /%	氮含量 N _{ad} /%	硫含量 S _{ad} /%	m(O) /m(C)
神华煤	6.85	6.59	33.01	65.55	4.69	14.69	0.91	0.46	0.22
彬长煤	5.71	10.58	23.59	67.84	3.97	10.86	1.04	0.36	0.16
内蒙煤	30.0	26.93	46.87	60.12	4.20	25.29	1.54	0.53	0.42

表 2 煤样物理性质

煤样	中径 / μm	比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔隙率 /%	体积分数
内蒙	30	0.536	20.5	0.53
	55	0.485	18.3	0.58
	75	0.390	21.8	0.65
神华	30	0.410	13.0	0.65
	55	0.392	14.6	0.70
	75	0.326	11.8	0.75
彬长	30	0.450	15.0	0.60
	55	0.395	13.7	0.68
	75	0.320	14.5	0.72

表 3 多峰级配各种粒径煤的质量比例

粒径大小/目	质量百分比/wt%
20~40	8
40~120	42
120~200	7
200~300	8
300 目以下	35

表 4 双峰级配各种粒径煤的质量比例

粒径大小/目	质量百分比/wt%
20~200	25
200 目以下	75

1.5 水煤浆浓度的测定

采用 GB/T18856. 2-2008 中规定的干燥法进行水煤浆质量分数 $w(\text{wt}\%)$ 测定^[14]. 水煤浆质量浓度 (wt%) 的确定是以干燥占整个煤浆质量百分比计. 根据水煤浆浓度来确定水和分散剂的用量, 计算公式如下:

水煤浆浓度 $w(\text{wt}\%) = \frac{m_1}{m_2 + m_3 + m_4} \times 100\%$ (1)

式(1)中: m_1 为干燥质量(g); m_2 为煤样质量(g); m_3 为蒸馏水的质量(g); m_4 为分散剂的质量(g).

1.6 水煤浆稳定性的测定

析水率法:将上述过程中各制浆条件下所配的水煤浆适量(<50 mL)充分搅拌均匀倒入 50 mL 的量筒中,记录体积 V_0 ,用保鲜膜封口后静置 7 d,之后每天测定上层析出水量 V_1 ,直至析水率恒定,计算析水率:

析水率 $(v/v\%) = \frac{V_1}{V_0} \times 100\%$ (2)

析水率与水煤浆稳定性成反比例,其数值越小表明水煤浆越稳定^[15].

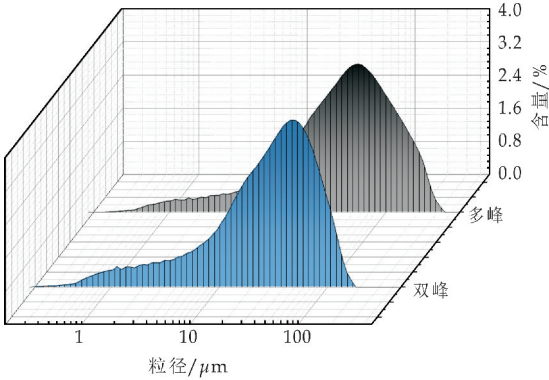


图 1 煤样粒径分布

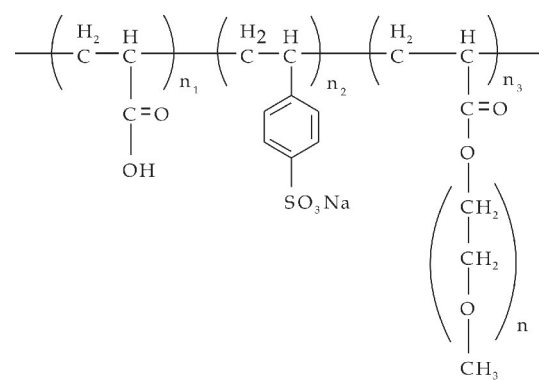


图 2 聚羧酸分散剂 SSS-AA-AAMPEG 500 的化学结构式($n=11$)

2 结果与讨论

2.1 粒径分布对煤浆流变的影响

此次实验中选取了内蒙、神华和彬长煤三种煤样研究粒径分布对水煤浆流变性的影响,其中三种煤分别采用双峰级配与多峰级配技术对其进行研究.

图 3、图 4 和图 5 分别是内蒙煤、神华煤和彬长煤在两种级配方式下剪切速率与表观粘度曲线. 从图 3、4、5 可以看出,在相同制浆浓度下,多峰级配水煤浆粘度明显低于双峰级配,且内蒙煤多峰 53 wt%浆体粘度低于双峰 51 wt%粘度,神华煤和彬长煤多峰 66 wt%浆体粘度低于双峰 64 wt%粘度. 通过控制煤的粒径分布能降低水煤浆的粘度^[16],在满足工业水煤浆粘度前提下,多峰级配可获得更高煤浓度水煤浆,且多峰级配比双峰级配制浆浓度提高 2 个百分点. 另外,煤阶较高的神华和彬长煤比内蒙煤更容易获得高浓度的水煤浆.

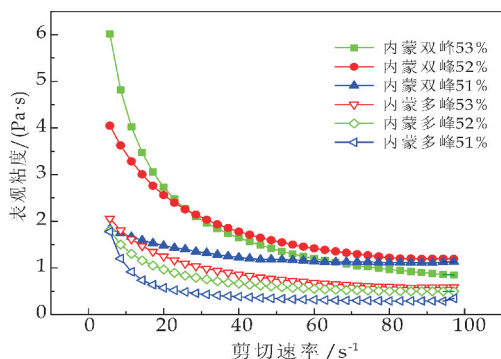


图 3 内蒙煤双峰级配与多峰级配在不同浆浓下流变的比较

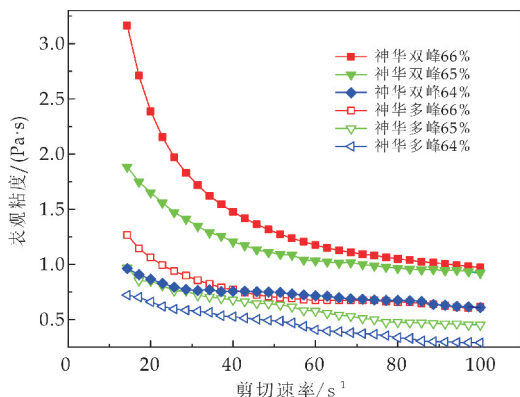


图 4 神华煤双峰级配与多峰级配在不同浆浓下流变

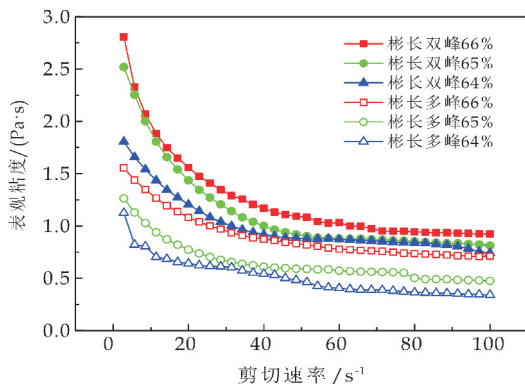


图 5 彬长煤双峰级配与多峰级配在不同浆浓下流变

2.2 体积分数对水煤浆流变性的影响

样品体积分数值取决于它们的平均颗粒尺寸。每个样品的体积分数测量 5 次,平均值在表 5 中给出。三种不同煤阶的样品,中位径或平均粒径增加时体积分数也在增加。三种不同煤样都在较大中位径(D50)时更容易获得低表观粘度的煤浆。体积分数值和表观粘度的关系如图 6 所示,粘度对煤颗粒的体积分数的依赖性很大,中位径较小的煤浆体积分数较低,且其的粘度较高。这是由于煤浆的体积分数较低时,它的结构相当紧凑,从而煤浆中煤粒间空隙变小,流体变得不易流动,同时流动时引起的内磨擦力增大,也是引起粘度增大的一个原

因^[17]。颗粒的大小影响着其体积分数、粘度值及流动性。然而,由于煤浆在输送过程中的稳定性要求不易出现沉淀以及燃烧时容易雾化等因素的制约,粒径不能放大太多。因此可以通过增加煤浆的体积分数值以降低煤浆的平均表观粘度。

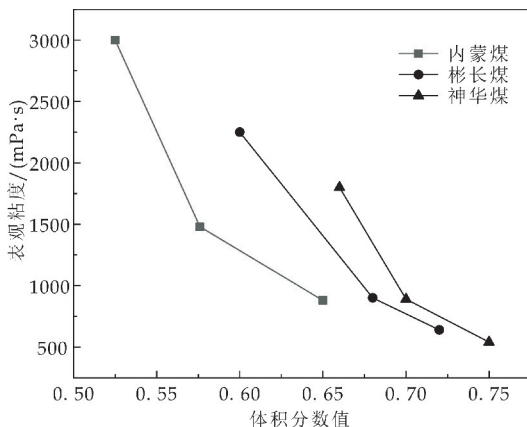


图 6 三种煤样不同体积分数下的表观粘度

2.3 不同煤种水煤浆流变性的影响

水煤浆的流变曲线形式被分为两种类型,其一是水煤浆的流变曲线呈现出剪切增稠现象,即水煤浆的表观黏度随着剪切速率的增加而增加,也叫胀塑性;其二是水煤浆的流变曲线呈现出剪切变稀。实际应用中需要水煤浆粘度呈现出剪切变稀,即表观黏度随着剪切速率的增加而减小^[18]。

选用聚羧酸盐分散剂 0.4 wt%(占干煤质量)对多峰级配的神府煤、彬长煤和内蒙煤煤样分别制浓度为 65 wt%、65 wt% 和 52 wt% 的水煤浆,研究水煤浆浆体的剪切应力-剪切速率关系曲线,并用三种流体流变模型(Power-law、Bingham 和 Herschel-Bulkley)对其拟合,结果分别如图 7、图 8 和图 9 及表 6 所示。

水煤浆的 Power-law 模型拟合相关系数 R^2 分别为 0.995 9、0.993 3 和 0.968 3。神华煤的粘度系数 K 最小,但三种煤的流动特性指数 n 都比较大,都表现出相对较弱的假塑性特征。采用 Bingham 模型拟合内蒙煤、神府煤和彬长煤水煤浆曲线的拟合相关系数 R^2 分别为 0.998 6、0.995 3、0.992 7,屈服应力 τ_0 分别为 4.13、2.19 和 5.42 这表明水煤浆具有较好的流动性。神华煤的初始剪切应力最小,其浆体触变性更好,在较小的外力剪切下即可发生流动。而且,内蒙煤和彬长煤水煤浆的刚度系数 μ 也相对较小,这同样对流动性有利。用 Herschel-Bulkley 模型拟合内蒙煤、神府煤和彬长煤相关系数 R^2 分别为 0.998 6、0.997 4 和 0.997 3。 τ_0 分别为 3.76、5.77 和 7.58, K 分别 0.53、0.34 和 0.09,神府煤和彬长煤水煤浆曲线流动指数 $n > 1$ 应属剪切变稠特征,这与前文中水煤浆粘度与剪切速率关系特征趋势不相符合。

综上,用自制聚羧酸添加剂按多峰级配工艺制

浆,内蒙煤浆流变符合 *Herschel-Bulkley* 模型,神 华煤和彬长煤和浆流变更接近于 *Bingham* 模型.

表 5 不同粒径下三种煤样的体积分数和粘度

中位径/ μm	内蒙煤		神华煤		彬长煤	
	体积分数	表观粘度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$	体积分数	表观粘度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$	体积分数	表观粘度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$
75	0.65	938	0.75	589	0.72	658
55	0.58	1520	0.70	995	0.68	1 050
30	0.53	3 015	0.65	1 913	0.60	2 235

表 6 三种煤各种模型拟合结果

模型参数	<i>Power-law</i>			<i>Bingham</i>			<i>Herschel-Bulkley</i>			
	K	n	R^2	τ_0/Pa	μ	R^2	τ_0/Pa	K	n	R^2
内蒙煤	1.09	0.838	0.995 9	4.13	0.487	0.998 6	3.76	0.53	0.979	0.998 6
神华煤	0.86	0.967	0.993 3	2.19	0.719	0.995 3	5.77	0.34	1.155	0.997 4
彬长煤	1.26	0.723	0.968 3	5.42	0.306	0.992 7	7.58	0.09	1.235	0.997 3

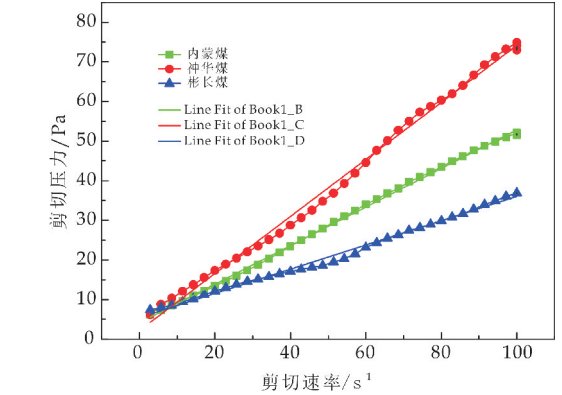


图 7 *Power-law* 模型拟合水煤浆

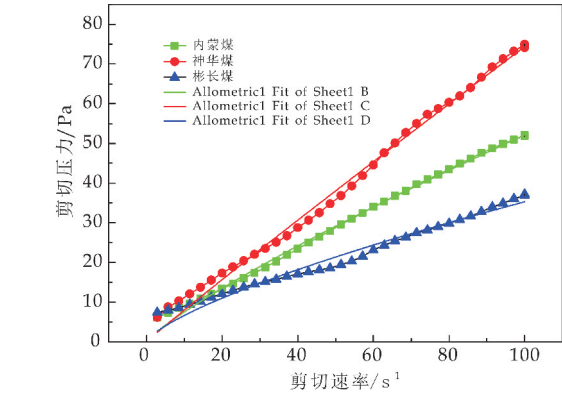


图 8 *Bingham* 模型拟合水煤浆
浆体流变曲线

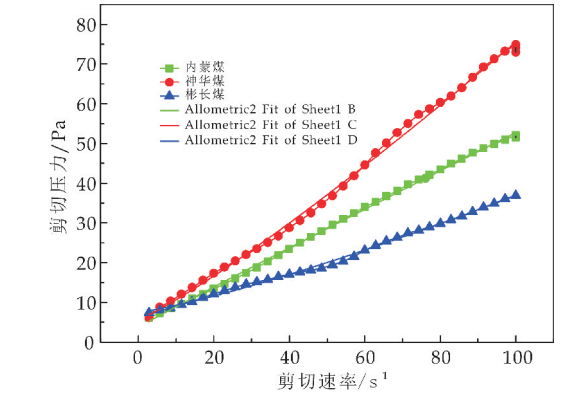


图 9 *Herschel-Bulkley* 模型拟合
水煤浆浆体流变曲线

2.4 浆体浓度对水煤浆的稳定性影响

水煤浆浓度对水煤浆稳定性影响如表 7 所示. 从表 7 可以看出,随煤浆浓度增加各煤种水煤浆的析水率都在减小,对应的稳定性都有所提高,这是因为当水煤浆中的固体煤含量增高时,煤粒间空隙的减少,颗粒间相互作用力增大,降低了煤颗粒的沉降速度,相应的煤浆的稳定性也就提高了. 另外,值得注意的是双峰级配工艺水煤浆的析水率都大于对应浓度多峰级配水煤浆的析水率. 因此,多峰级配工艺制浆有利于浆体稳定性的提高.

表 7 水煤浆浓度对煤浆稳定性的影响

煤样	煤浆浓度/%	析水率(7d)/%	
		多峰	双峰
内蒙煤	51	5.99	6.74
	52	5.56	6.34
	53	5.26	6.12
	54	4.63	5.32
神华煤	64	6.23	7.04
	65	5.68	6.51
	66	5.49	6.21
	67	5.06	5.74
彬长煤	64	5.85	6.47
	65	5.64	6.17
	66	5.31	5.84
	67	4.98	5.34

3 结论

(1)对实验所用三种煤用多峰级配比双峰级配可使水煤浆的粘度降低,且浆体稳定性更好. 多峰级配比双峰级配可使成浆浓度提高 2 个百分点,且同等浓度时粘度降低,浆体流动性、稳定性变好. 通过增加煤浆的体积分数可以降低煤浆的平均表观粘度.

(2)用不同等级的煤制备具有相似粒径分布和 D50 值的水煤浆,虽然它们具有相似的体积分数值,但它们的表观粘度从低阶煤到高阶煤而降低. 因此,用等级较高的煤可制备煤浓度更高的水煤浆. 用聚羧酸添加剂按多峰级配工艺制浆,煤阶较

高的神华煤和彬长煤煤浆流变更接近于 *Bingham* 模型,低阶煤内蒙煤煤浆流变更符合 *Herschel-Bulkley* 模型.

参考文献

[1] 段清兵,张胜局,段 静.水煤浆制备与应用技术及发展展望[J].煤炭科学技术,2017,45(1):205-213.

[2] 王彩琴,曹振恒,付小康.环保型水煤浆添加剂研究现状[J].化工科技,2014,22(3):61-64.

[3] 陈 聪,刘建忠,徐发锐.焦化废水制备水煤浆的成浆性能[J].化工进展,2019,38(6):2 986-2 991.

[4] 田 锋.影响水煤浆成浆性因素的实验研究[J].现代盐化工,2019,46(3):49-50.

[5] 靳建顺,刘向阳,涂亚楠,等.子山选煤厂煤泥的热重分析及水煤浆制备研究[J].煤炭工程,2019,51(7):146-149.

[6] 叶向荣,刘定平,陈其中,等.粒度级配对混煤水煤浆浓度与黏度的影响[J].煤炭转化,2008,31(2):28-30.

[7] 段清兵,刘焯伟,何国锋.粒度级配对新疆低阶煤成浆性影响的研究[J].煤化工,2014,42(3):35-38.

[8] 王俊哲,王渝岗,张建安,等.煤粉的分形特征及其对水煤浆级配的影响[J].煤炭学报,2014,39(5):961-965.

[9] Zhu J F, Wang P, Zhang W B, et al. Polycarboxylate adsorption on coal surfaces and its effect on viscosity of coal-water slurries[J]. Powder Technology, 2017, 315(3): 98-105.

[10] Wang Y, Liu J Z, Chen C, et al. Slurryability and combustion characteristics of coal-coking wastewater-slurry[J].

The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2019, 97(6): 1 803-1 808.

[11] 赵伯平.多元料浆气化工艺水煤浆浓度的影响因素[J].中氮肥,2019(2):1-7,13.

[12] 朱军峰,李元博,张光华,等.聚羧酸盐侧链长度对水煤浆分散性能的影响及其作用机理[J].化工学报,2015,66(10):4 202-4 210.

[13] Zhu J F, Wang P, Li Y B, et al. Dispersion performance and mechanism of polycarboxylates bearing side chains of moderate length in coal-water slurries[J]. Fuel, 2017, 190(11): 221-228.

[14] GB/T18856.2-2008,水煤浆试验方法(第2部分):浓度测定[S].

[15] Zhang J, Zhao H, Wang C, et al. The influence of preabsorbing water in coal on the viscosity of coal water slurry[J]. Fuel, 2016, 177(2): 19-27.

[16] Yu Y, Liu J, Hu Y, et al. The properties of Chinese typical brown coal water slurries[J]. Energy Sources, 2016, 38(9): 1 176-1 182.

[17] Mukherjee A, Pisupati S V. Effect of additives on interfacial interactions for viscosity reduction of carbonaceous solid-water slurries[J]. Fuel, 2016, 180(3): 50-58.

[18] Qiu X, Zeng W, Liang W, et al. Sulfobutylated lignosulfonate with ultrahigh sulfonation degree and its dispersion property in low-rank coal-water slurry[J]. Journal of Dispersion Science & Technology, 2016, 37(4): 472-478.

【责任编辑:陈 佳】

(上接第 69 页)

[15] Dingjun Zhang, Wenjin Zhao, Yanfei Wu, et al. Preparation and properties of multilayer assembled polymer gel microsphere profile control agents[J]. Polymer Engineering and Science, 2019, 59(5): 1 507-1 516.

[16] 肖 洒.油田增产措施中堵水调剖技术的开发及应用[J].化工设计通讯,2018,44(8):38,119.

[17] Chengdong Yuan, Wanfen Pu, Fayang Jin, et al. Performance of oilbased cement slurry as a selective water-plugging agent in high-temperature and high-salinity cave-fractured carbonate reservoirs[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(14): 6 137-6 149.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2020)03-0087-07

页岩油藏多段压裂水平井井距优化研究 ——以新疆吉木萨尔油田为例

梁成钢¹, 陈昊枢², 徐田录¹, 石璐铭², 周其勇¹, 滕志辉¹, 何永清¹

(1. 中国石油新疆油田分公司 准东采油厂, 新疆 阜康 831511; 2. 中国石油大学(北京) 油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249)

摘 要:多段压裂水平井的开发方案设计和井距优化是其复杂缝网压裂技术研究的重点内容. 针对新疆吉木萨尔页岩油藏, 利用不稳定渗流理论建立了多段压裂水平井多井数值模型, 基于井间干扰小、储量动用充分的原则, 确定典型多段压裂水平井合理井距. 结果发现, 当井距大于 260 m 后, 单井累计产油量增量趋于平缓. 综合累计产油量变化曲线和压力分布图, 可确定吉木萨尔多段压裂水平井合理井距范围在 260~280 m 左右. 在两井井距为 260 m 的条件下进行产量预测, 得到生产 5 年累计产油量为 52 526 m³, 可看出页岩油的生产主要依赖于前两年生产, 后续三年生产影响较小, 主要由于控制半径较小所致, 可为同类页岩油藏的开发提供科学有效的技术支持.

关键词:页岩油藏; 压裂水平井; 数值模拟; 井距优化

中图分类号:TE319

文献标志码:A

Spacing optimization of multiple fractured horizontal well in shale oil reservoirs: A case study from xinjiang jimusar oilfield

LIANG Cheng-gang¹, CHEN Hao-shu², XU Tian-lu¹, SHI Lu-ming²,
ZHOU Qi-yong¹, TENG Zhi-hui¹, HE Yong-qing¹

(1. Zhundong Oil Production Plant, Xinjiang Oilfield Company of CNPC, Fukang 831511, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Resources and Exploration, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: The design of multiple fractured horizontal wells and the optimization of well spacing are the key tasks in developments of shale reservoirs. Based on the theory of unstable seepage, a multi-well numerical model of multiple fractured horizontal wells was established. Based on the principle of low inter-well interference and full utilization of reservoir, the reasonable well spacing of typical multiple fractured horizontal wells was determined. The result shows that the accumulation of oil production in a single well tends to be flat when the well

* 收稿日期:2020-01-23

基金项目:国家 973 科技计划项目(2015CB250900); 国家自然科学基金项目(U762210); 博士后创新人才支持计划项目(BX20180380)

作者简介:梁成钢(1970—), 男, 河南洛阳人, 一级工程师, 研究方向:油气田开发

spacing is larger than 260 m. When the well spacing is 260 m. Based on the curve of cumulative oil production and pressure distribution, it can be determined that the reasonable well spacing range of the fractured horizontal wells in Jimusar oilfield is about 260~280 m. With the 260 m well spacing, the cumulative oil production in the five years of production is 52 526 m³. It can be seen that the production of shale oil mainly depends on the production in the first two years, and the production in the following three years has little impact, due to the small control radius. This work can provide scientific and effective technical support for the development of similar shale reservoirs.

Key words: shale reservoir; multiple fractured horizontal wells; numerical simulation; spacing optimization

0 引言

近年来,随着北美页岩油开采的巨大成功,全球的石油天然气勘探开发越来越关注页岩油^[1-5]. 随着水力压裂技术,尤其是体积压裂技术的广泛应用,使得页岩油井的产量大幅提高. 常规油藏多段压裂主要以形成两翼缝为主^[6],而页岩油藏压裂,由于天然裂缝发育,经过大型压裂后,在一定改造范围内形成纵横交错的人工裂缝和天然裂缝的复杂缝网^[7-10]. 同时,越来越多矿场实际证明大型复杂缝网压裂改造技术是提高页岩油藏最终采收率的最有效手段^[11-13]. 因此,多段压裂水平井作为复杂缝网压裂改造手段具有强大的生产需求,而开发方案设计和井距优化是复杂缝网压裂技术研究的重点内容. 常规油气藏的井距优化研究形成了较完善的系统. 20 世纪 40 年代, Muskat^[14] 对简单井网的渗流机理进行了深入的研究,为后续井距优化研究提供了理论支撑. 80 年代初, Tong Xianzhang^[15] 研究了油气藏中的井距部署问题,提出了获得最大产量的布井方案. 90 年代初,齐与峰^[16] 提出了最优井距确定的系统理论.

目前,常规油气藏的井距优化研究比较完善,但鲜有关于页岩油藏的井距优化方面的研究报道. 因此,为有利于我国新疆吉木萨尔页岩油的开采,采用数值模拟方法,在典型多段压裂水平井的动储量规模及有效改造半径分析基础上,基于井间干扰小、储量动用充分的原则^[17],确定典型多段压裂水平井合理井距,可为同类页岩油藏的开发提供科学有效的技术支持.

1 压裂水平井多井数值模型

1.1 物理模型

以两口页岩油压裂水平井为主体,建立压裂水平井井距优化模型. 每口水平井经过压裂施工后,近井地带产生裂缝,裂缝相互沟通,形成复杂缝网,因此模型不仅考虑主裂缝,而且考虑地层压裂后形成复杂缝网和高渗区,即模型包括:压裂主裂缝、近井复杂缝网改造区、远井次裂缝受效区、原始储层,如图 1 所示. 受效区中流体线性流入改造区,改造区基质岩块中的流体窜流进入次裂缝网,通过次裂缝网线性流向主裂缝,并通过主裂缝流入井筒,如图 2 所示.

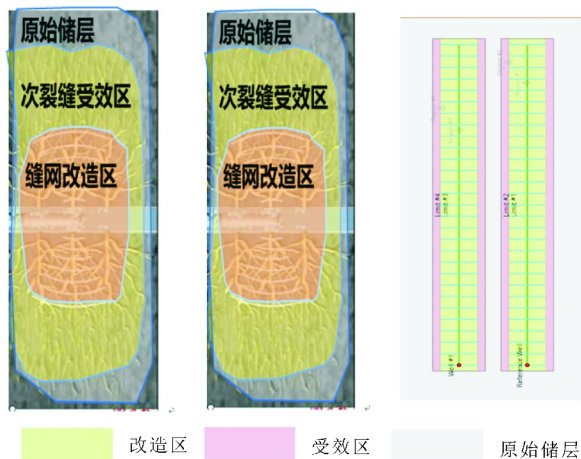


图 1 压裂水平井多井物理模型

物理模型的基本假设条件如下:

- (1) 内区地层流体以一维方式、垂直到流向裂缝;
- (2) 裂缝在整个地层高度上相同,裂缝之间等距,且垂直于水平井;
- (3) 裂缝内流动为一维流动形式;
- (4) 裂缝内流体可以是不可压缩无限导流;
- (5) 考虑到原始储层渗透率极低,忽略原始储层向次裂缝区的流体流动.

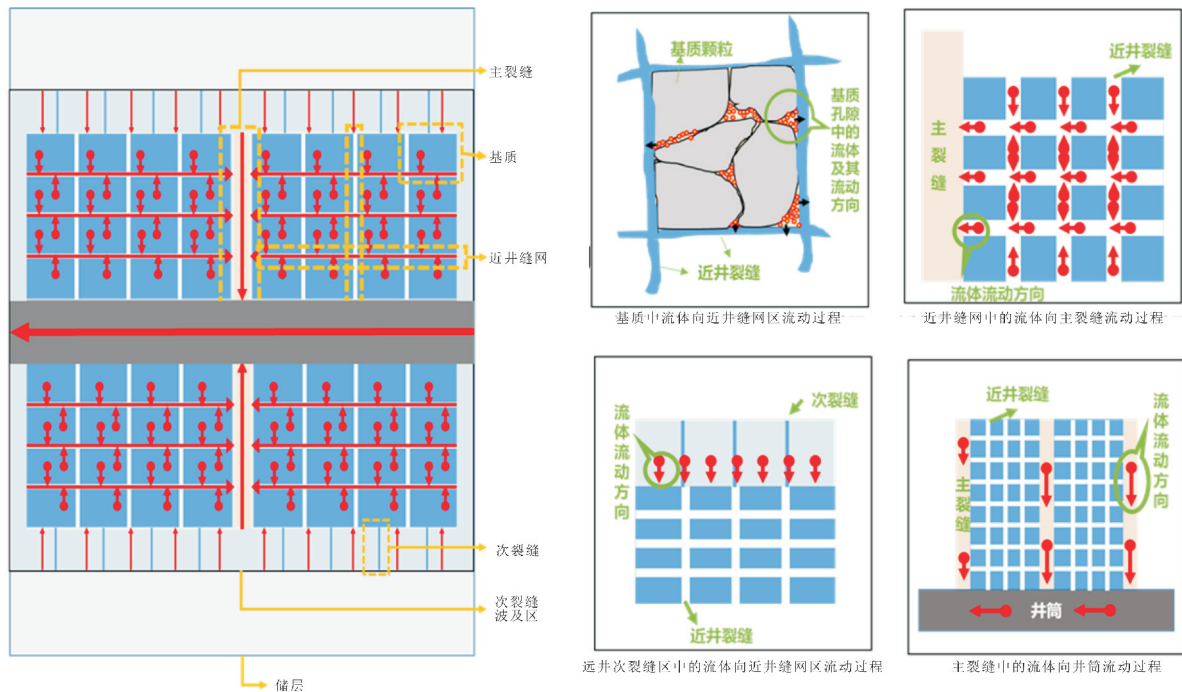


图 2 压裂水平井流动示意图^[18]

1.2 数学模型

首先引入以下三个参数^[19]用以描述压裂改造区性质:

缝网体积比: $\omega = \frac{(\phi C_t)_f}{(\phi C_t)_f + (\phi C_t)_m}$ 等效于人工裂缝密度.

基质窜流能力系数: $\lambda = ar_w^2 \frac{k_m}{k_f}$ 表征探测压力传播快慢.

形状因子: $\alpha = \frac{4n(n+2)}{l^2}$ 表示裂缝网络在储层基质中分布状况.

针对页岩油藏多段压裂水平井模型,建立其数学模型.首先根据对称性,针对主裂缝及地层流动方式建立相应的数学模型.

本文中用下标为 1 代表压裂水平井,下标为 2 代表压裂水平井邻井.

1.2.1 压裂水平井数学模型的建立

(1)远井次裂缝受效区渗流数学模型控制方程

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_1}{\partial r} \right) = \frac{(\phi \mu C_t)_1}{3.5 K_1} \frac{\partial p_1}{\partial t}, \quad \Omega \in \Omega_3 \tag{1}$$

外边界的控制条件为:

$$\frac{\partial p_1}{\partial r} = 0 \tag{2}$$

初始条件为:

$$p_1 \Big|_{t=0} = p_i \tag{3}$$

(2)近井缝网改造区渗流数学模型流体的控制方程

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_1}{\partial r} \right) + q_{m1} = \omega_1 \frac{(\phi \mu C_t)_1}{3.6 K_1} \frac{\partial p_1}{\partial t}, \quad \Omega \in \Omega_2 \tag{4}$$

内外边界的控制条件为:

$$\frac{rhK_1}{1.842 \times 10^{-3} \mu_1 B_1} \frac{\partial p_1}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow 0} = q_{sc1} \tag{5}$$

连接面条件为:

$$\frac{K_1}{\mu_1} \frac{\partial p_1}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{内边界}}} = \frac{K_1}{\mu_1} \frac{\partial p_1}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{外边界}}}, \quad p_1 \Big|_{r=r_{\text{内边界}}} = p_1 \Big|_{r=r_{\text{外边界}}} \tag{6}$$

(3)次裂缝区向缝网区的流体线性流动流体的控制方程

$$3.6 \frac{K_{F1}}{\mu_1} \frac{\partial p_{F1}^2}{\partial y^2} + \frac{B_1 q_{F1}}{24 W_{F1} h_{F1}} = \frac{(\mu \phi C_t)_1}{K_{F1}} \frac{\partial p_{F1}}{\partial t}, \quad \Omega \in \Omega_1 \tag{7}$$

边界的控制条件为:

$$\frac{3.6 K_{F1} h_{F1} W_{F1}}{\mu_1} \frac{\partial p_{F1}}{\partial y} \Big|_{y \rightarrow y_0} = \frac{B_1 q_{w1}}{24} \tag{8}$$

初始条件为:

$$p_1 \Big|_{t=0} = p_i \tag{9}$$

1.2.2 压裂水平井邻井数学模型的建立

同样,基于渗流理论得到压裂水平井邻井的渗流模型.

(1)远井次裂缝受效区渗流数学模型

流体的控制方程为:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_2}{\partial r} \right) = \frac{(\phi \mu C_t)_2}{3.6 K_2} \frac{\partial p_2}{\partial t}, \Omega \in \Omega_3 \quad (10)$$

外边界的控制条件为:

$$\frac{\partial p_2}{\partial r} = 0 \quad (11)$$

初始条件为:

$$p_2|_{t=0} = p_i \quad (12)$$

(2) 近井缝网改造区渗流数学模型

流体的控制方程为:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial p_2}{\partial r} \right) + q_{m2} = \omega_2 \frac{(\phi \mu C_t)_2}{3.6 K_2} \frac{\partial p_2}{\partial t} \quad (13)$$

内外边界的控制条件为:

$$\frac{rhK_2}{1.842 \times 10^{-3} \mu_2 B_2} \frac{\partial p_2}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow 0} = q_{sc2}, \quad \Omega \in \Omega_{1,2} \quad (14)$$

连接面条件为:

$$\frac{K_2}{\mu_2} \frac{\partial p_2}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{内边界}}} = \frac{K_2}{\mu_2} \frac{\partial p_2}{\partial r} \Big|_{r=r_{\text{外边界}}}, \quad p_2 \Big|_{r=r_{\text{内边界}}} = p_2 \Big|_{r=r_{\text{外边界}}} \quad (15)$$

(3) 次裂缝区向缝网区的流体线性流动流体的控制方程为:

$$3.6 \frac{K_{F2}}{\mu_2} \frac{\partial p_{F2}^2}{\partial y^2} + \frac{B_2 q_{F2}}{24 W_{F2} h_{F2}} = \frac{(\mu \phi C_t)_2}{K_{F2}} \frac{\partial p_{F2}}{\partial t}, \Omega \in \Omega_1 \quad (16)$$

边界的控制条件为:

$$\frac{3.6 K_{F2} h_{F2} W_{F2}}{\mu_2} \frac{\partial p_{F2}}{\partial y} \Big|_{y \rightarrow y_0} = \frac{B_2 q_{w2}}{24} \quad (17)$$

初始条件为:

$$p_2|_{t=0} = p_2 \quad (18)$$

在上述公式中:

P_i 为原始地层压力, MPa;

C 为井筒储集系数, m^3/MPa ;

h 为地层厚度, m;

ω 为内区油藏弹性储能容比, 无因次;

λ 为窜流系数, 无因次;

μ 为流体黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$;

ϕ 为孔隙度, 小数;

C_t 为综合压缩系数, MPa^{-1} ;

K 为渗透率, D;

x_F 为主裂缝半长, 即改造区边界大小, m;

t 为生产时间, h;

w_F 为裂缝宽度, m;

p_F 为主裂缝区压力, MPa;

h_F 为主裂缝高度, m;

q_w 为裂缝井流量, m^3/d ;

q_{sc} 为标准状况下原油地面产量, m^3/d .

1.2.3 数学模型的求解

利用数值方法对页岩油藏多段压裂水平井模型进行求解. 以压裂水平井为例进行求解说明:

(1) 对模型无量纲后, 进行拉普拉斯变换

① 次裂缝区向缝网区的流体线性流动流体的控制方程, 经过拉普拉斯变换后

$$\frac{d^2 \bar{p}_{yD}}{dy_D^2} + \frac{2}{F_{CD}} \frac{d\bar{p}_{sD}}{dx_D} \Big|_{x_D = \frac{x_f}{x_f}} = \frac{u}{\eta_{yD}} \bar{p}_{yD} \quad (19)$$

② 近井缝网改造区渗流数学模型拉普拉斯变换后

$$\frac{d\bar{p}_{sD}^2}{dr_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{d\bar{p}_{sD}}{dr_D} = \frac{\omega(1-\omega)u + \lambda \cdot C_D}{[(1-\omega)u + \lambda \cdot C_D] \cdot C_D e^{2S}} \cdot u \bar{p}_{sD} \quad (20)$$

③ 远井次裂缝改造区渗流数学模型拉普拉斯变换后

$$\frac{d^2 \bar{p}_D}{dr_D^2} + \frac{1}{r_D} \frac{d\bar{p}_D}{dr_D} - \frac{M_{1,2}}{WC_D} \cdot u \bar{p}_D = 0 \quad (21)$$

(2) 方程差分离散求解

上述方程为二阶偏微分方程, 为求解上述方程, 需将上述方程差分离散. 在 Laplace 空间中, 主裂缝为一维渗流, 变量只有一个, 微裂缝和外部油藏为平面渗流, 变量为两个, 但考虑到 Laplace 空间中 $u(k)$ ($k=1, 2, \dots, 10$) 的存在, 为了使 Laplace 反演更方便, 将微裂缝和外部油藏的变量记为 (i, j, k) , 主裂缝记为 (j, k) .

① 主裂缝

$$\begin{aligned} \bar{p}_{yD}(j+1, k) = & \left[2 + (\Delta y_D)^2 \frac{u(k)}{\eta_{yD}} \right] \bar{p}_{yD}(j, k) - \\ & \bar{p}_{yD}(j-1, k) - \frac{2}{F_{CD}} (\Delta y_D)^2 \\ & \frac{\bar{p}_{sD}(i+1, j, k) - \bar{p}_{sD}(i, j, k)}{\Delta x_D} \end{aligned} \quad (22)$$

② 内部油藏

$$\begin{aligned} \bar{p}_{sD}(i+1, j, k) = & \left\{ 2 + (\Delta x)^2 \frac{\omega(1-\omega)u(k) + \lambda \cdot C_D}{[(1-\omega)u(k) + \lambda \cdot C_D] \cdot C_D e^{2S}} \cdot u(k) \right\} \cdot \\ & \bar{p}_{sD}(i, j, k) - \bar{p}_{sD}(i-1, j, k) - (\Delta x_D)^2 \\ & \frac{\bar{p}_{sD}(i, j+1, k) - 2\bar{p}_{sD}(i, j, k) + \bar{p}_{sD}(i, j-1, k)}{(\Delta y_D)^2} \end{aligned} \quad (23)$$

③ 外部油藏

$$\begin{aligned} \bar{\eta}_{0D}(i+1, j, k) = & \left[2 + (\Delta x_D)^2 \frac{M_{1,2}}{WC_D} \cdot u(k) \right] \cdot \bar{\eta}_{0D}(i, j, k) - \\ & \bar{\eta}_{0D}(i-1, j, k) - (\Delta x_D)^2 \\ & \frac{\bar{\eta}_{0D}(i, j+1, k) - 2\bar{\eta}_{0D}(i, j, k) + \bar{\eta}_{0D}(i, j-1, k)}{(\Delta y_D)^2} \end{aligned} \quad (24)$$

综合边界控制条件等条件,利用 matlab 编程计算求解.

(3)采用 Stehfest 数值反演将求得的拉氏空间解反演为实空间解

计算公式为:

$$f(t)=\frac{\ln 2}{t} \sum_{i=1}^N V_i f\left(S_i\right)$$

(25)

$$S_i=\frac{i \ln 2}{t}$$

(26)

式(25)中: N 一般取 4~18 之间的偶数.

$$V_i=(-1)^{\left[\frac{N+i}{2}\right]} \sum_{K=\left[\frac{i+1}{2}\right]}^{\min \left(1, \frac{N}{2}\right)} \frac{K^{\frac{N}{2}}(2 K!)^{\frac{N}{2}}}{\left(\frac{N}{2}-K\right) ! K ! (K-1) !(i-K) !(2 K-i) !}$$

(27)

最终得到页岩油藏多段压裂水平井模型解.

2 实例应用分析

2013 年,依据页岩油开发先导试验方案,对新疆昌吉油田页岩油藏研究区块一部分井进行了大型多段压裂并试采,获得了巨大成功,如图 3 所示.为有利于我国新疆吉木萨尔页岩油的开采,开展了压裂水平井多井网优化研究.因此,基于吉木萨尔页岩油藏 2017 年~2018 年压裂水平井的基本参数(表 1、表 2、表 3 及表 4),建立多井数值模型(图 4).

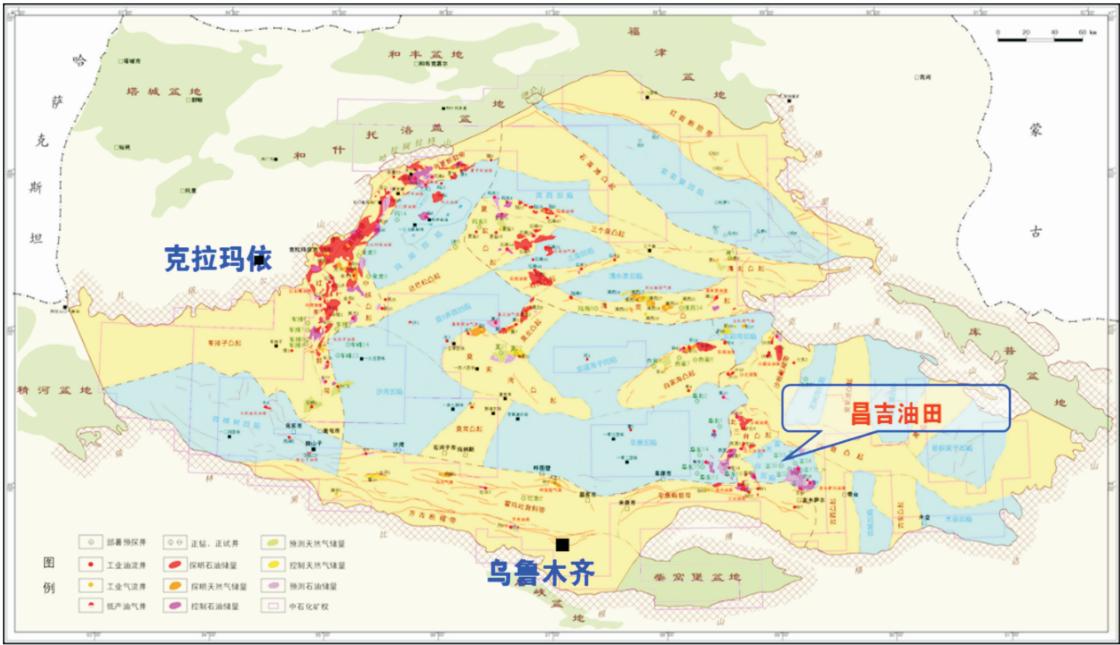


图 3 新疆昌吉油田页岩油藏研究区块

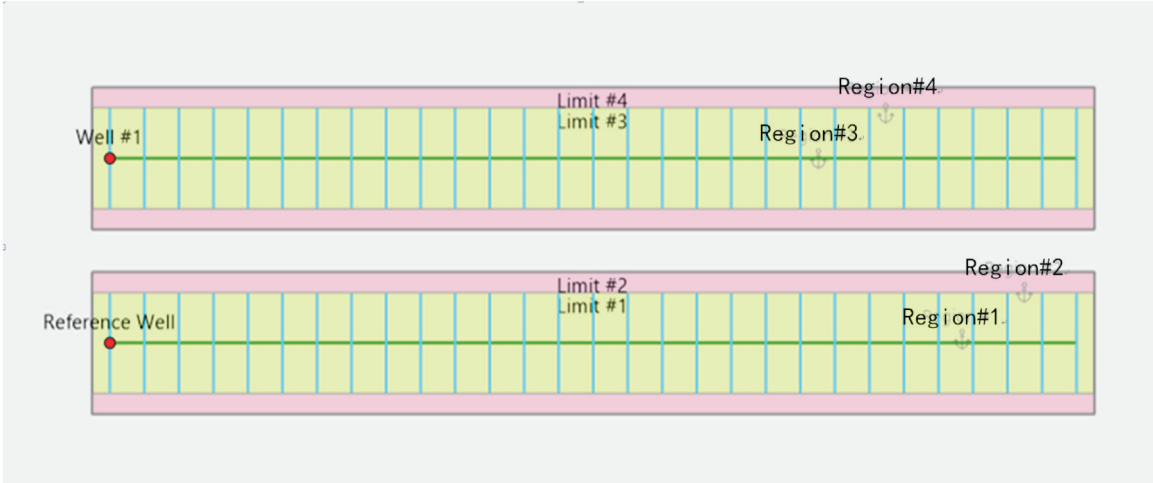


图 4 多井数值模拟图

表 1 受效区参数表

名称	数值
受效区半径/m	110
受效区渗透率/mD	1.06
受效区导压系数/(cm ² /s)	0.013 7

表 2 原始储层参数表

名称	数值
渗透率/mD	0.01
储层导压系数/(cm ² /s)	0.000 6

表 3 基础参数表

名称	数值
水平井长/m	1 406
井筒储集系数/(m ³ /MPa)	200
井半径/m	0.069 9
有效厚度/m	6
油藏中深/m	2 698
地层体积系数(m ³ /m ³)	1.06
地层流体粘度/cp	10.58
综合压缩系数(1/MPa)	0.001 043

表 4 改造区参数表

名称	数值
裂缝半长/m	95
裂缝导流能力/(mD·m)	350
改造区渗透率/mD	1.98
改造区导压系数/(cm ² /s)	0.056 1
缝网体积比	0.114
基质窜流系数	1.23×10^{-5}

设计井距分别为 200 m、220 m、240 m、260 m、280 m、300 m、320 m、340 m、360 m，这 9 种方案得到不同井距下两井压力分布特征(如图 5 所示)，并分析其变化特征。

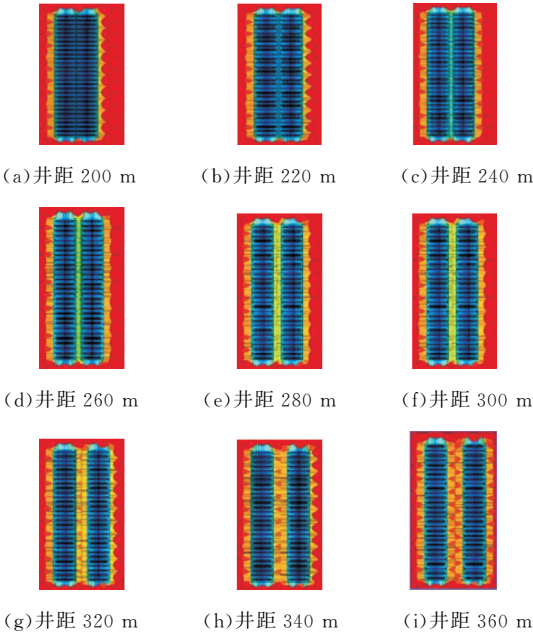


图 5 不同井距下多井数值模拟压力分布图

通过多井数值模型不同井距下压力分布图(图 5)可看出,在生产一年时间后,压力波传播范围在 260~280 m 左右,即有效动用范围在 260~280 m

左右。

下面进行井距的优化,设计不同井距分别为 200 m、220 m、240 m、260 m、280 m、300 m、320 m、340 m、360m ,使用建立的数值模型计算其累计产油量,进行数据处理,绘制曲线,如图 6 所示。

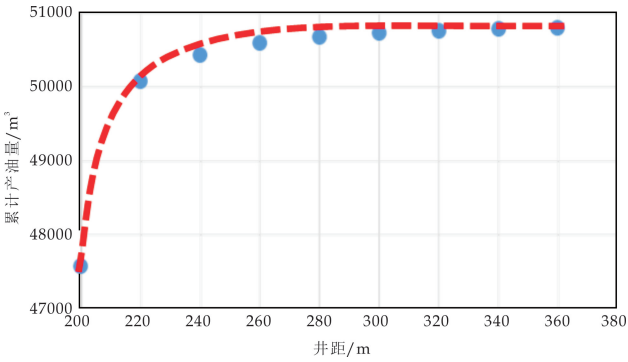


图 6 不同井距下两井累计产油量

根据不同井距下单井生产一年的累计产油量可以看出,当井距大于 260 m 后,累计产油量增量趋于平缓.井距为 260 m 时两井年累计产油量 50 598.2 m³,井距为 200 m 时两井年累计产油量为 47 573.4 m³,增加了 6.46%.综合累计产油量变化曲线(图 6)和压力分布图(图 5),在典型多段压裂水平井的动储量规模及有效改造半径分析基础上,基于井间干扰小、储量动用充分的原则,可以确定目前压裂规模的多段压裂水平井合理井距范围在 260~280 m 左右。

由两井井距为 260 m 的理论模型可以进行产量预测,如图 7 所示,得到生产 5 年累计产油量为 52 526 m³,可看出页岩油的生产主要依赖于前两年生产,后续三年生产影响较小,主要由于控制半径较小所致。

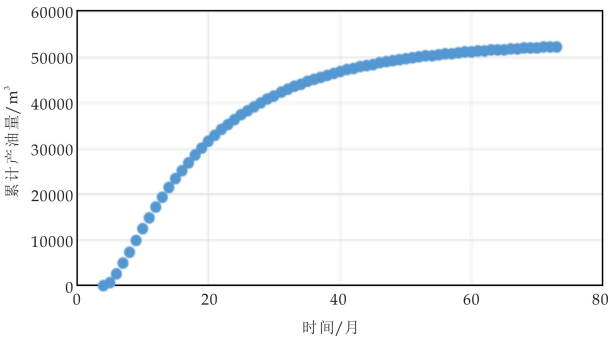


图 7 单井生产 5 年累计产油量

3 结论

(1)采用数值模拟方法,在典型多段压裂水平井的动储量规模及有效改造半径分析基础上,基于

井间干扰小、储量动用充分的原则,提出了一套井间干扰评价方法,优化了吉木萨尔页岩油藏多段压裂水平井合理井距。

(2)根据不同井距下单井生产一年的累计产油量可以看出,当井距大于 260 m 后,累计产油量增量趋于平缓。井距为 260 m 时两井的年累计产油量 $50\,598.2\text{ m}^3$,井距为 200 m 时两井的年累计产油量为 $47\,573.4\text{ m}^3$,增加了 6.46%。综合累计产油量变化曲线和压力分布图,可以确定目前压裂规模的多段压裂水平井合理井距范围在 260~280 m 左右。

(3)由两井井距为 260 m 的理论模型可以进行产量预测,得到生产 5 年累计产油量为 $52\,526\text{ m}^3$,可看出页岩油的生产主要依赖于前两年生产,后续三年生产影响较小,主要由于控制半径较小所致。

参考文献

- [1] 张抗,张葵叶,张璐璐.关于致密油气和页岩油气的讨论[J].天然气工业,2013,33(9):17-22.
- [2] 张抗,张葵叶.美国页岩油气产量增长态势及其启示[J].石油科技论坛,2013,32(5):30-35.
- [3] Clarkson C R, Pedersen P K. Tight oil production analysis: Adaptation of existing rate-transient analysis techniques[C]//Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Calgary; Society of Petroleum Engineers, 2010: SPE-137352-MS.
- [4] Brohi I G, Pooladi Darvish M, Aguilera R, et al. Modeling fractured horizontal wells as dual porosity composite reservoirs-application to tight gas, shale gas and tight oil cases[C]//SPE Western North American Region Meeting. Anchorage; Society of Petroleum Engineers, 2011: SPE-144057-MS.
- [5] Hwang Y S, Lin J, Zhu D, et al. Predicting fractured well performance in naturally fractured reservoirs[C]//International Petroleum Technology Conference, Beijing; International Petroleum Technology Conference, 2013: IPTC-17010-MS.

- [6] 张建光,李湘萍,王传睿,等.页岩气藏水力压裂中应力-流压耦合效应及人工裂缝扩展规律[J].中国石油大学学报(自然科学版),2018,42(6):96-105.
- [7] 何慧.吉林油田页岩压裂技术研究[J].石油知识,2019(2):50-51.
- [8] 李玉梅,思娜,吕炜,等.基于离散元数值法的页岩压裂复杂网络裂缝研究[J].钻采工艺,2019,42(1):46-49.
- [9] 许崇祯,张公社,陈旭日,等.页岩气水平井复杂缝网压裂模拟[J].中国科技论文,2018,13(15):1759-1764.
- [10] O Enriquez Tenorio, A Knorr. Relationships between mechanical properties and fracturing conductivity for the eagle ford shale[C]//SPE Asia Pacific Hydraulic Fracturing Conference. Beijing; Society of Petroleum Engineers, 2016: SPE-181858-MS.
- [11] Zhou W, Banerjee R, Poe B D, et al. Semianalytical production simulation of complex hydraulic-fracture networks[J]. SPE Journal, 2014, 19(1):6-18.
- [12] Chen Z, Liao X, Zhao X. A semianalytical approach for obtaining type curves of horizontal well with secondary fracture networks[J]. SPE Journal, 2015, 21(2):538-549.
- [13] 刘向军,朱建英,唐存知.义18井区泥页岩裂缝油藏储层改造方式优选[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2013,31(3):81-84.
- [14] Muskat M. The flow of homogeneous fluids through porous[J]. SPE Journal, 1946, 103(1):219-249.
- [15] Tong Xianzhang. A comparative study of the characteristics and susceptibility of pattern-type water-injection well networks from the viewpoint of balanced waterfloods[J]. SPE Journal, 1983, 23(6):892-900.
- [16] 齐与峰.砂岩油田注水开发合理井网研究中的几个理论问题[J].石油学报,1990,11(4):512-601.
- [17] 陈小凡,唐潮,杜志敏,等.基于有限体积方法的页岩气多段压裂水平井数值模拟[J].天然气工业,2018,38(12):77-86.
- [18] 陈昊枢,廖新维,高敬善,等.一种页岩油藏多段压裂水平井试井分析方法[J].新疆石油地质,2019,40(3):357-364.
- [19] Warren J E, Root P J. The behavior of naturally fractured reservoirs[J]. SPE Journal, 1963, 13(3):245-255.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0094-08

潜山油藏气窜识别方法的建立与应用

司 勇¹, 赵晶磊², 梁 飞¹, 高 丽¹, 李 朗¹, 吴佳琦²

(1. 中国石油辽河油田分公司 勘探开发研究院, 辽宁 盘锦 124000; 2. 中国石油大学(北京) 石油工程学院, 北京 102249)

摘 要: 裂缝性潜山油藏为典型的双重介质油藏, 积极开展注气提高采收率研究对开发这类油藏具有重要意义. 针对气驱开发过程中存在的气窜问题进行研究, 以兴隆台裂缝性潜山油藏为例, 建立双重孔隙介质油藏数值模拟模型, 基于数值模拟方法, 分析不同气窜方向的生产气油比特征曲线, 分析、确定实际生产井发生气窜的来源及形成气窜的时间, 从而建立一种新的、成本低、操作简便的潜山油藏气窜识别方法. 利用该识别方法对兴古 7 潜山油藏实际气窜井 7-H2 井进行识别, 结果表明: 不同气窜类型存在不同气油比导数曲线特征, 底部气窜气油比及导数曲线特征可分为 5 个阶段, 气窜形成于第三阶段, 形成气窜之后气油比导数曲线明显向下; 顶部气窜气油比及导数曲线特征可分为 3 个阶段, 气窜形成于第三阶段, 导数曲线明显向上; 横向气窜气油比及导数曲线特征可分为 3 个阶段, 气窜形成于第三阶段, 导数曲线基本保持水平. 7-H2 井在 425 天左右发生气窜, 导数曲线明显向下, 气窜类型属于底部气窜. 经气体示踪剂监测方法验证, 识别结果与实际油井的气窜情况分析一致, 证明该识别方法具有良好的准确性及可靠性, 能够有效识别气窜来源, 为针对性的减缓气窜调控措施提供了有力支持.

关键词: 潜山油藏; 双重介质; 数值模拟; 气窜识别

中图分类号: TE33⁺1 **文献标志码:** A

Establishment and application of gas channeling identification methods in buried hill oil reservoirs

SI Yong¹, ZHAO Jing-lei², LIANG Fei¹, GAO Li¹, LI Lang¹, WU Jia-qi²

(1. Exploration and Development Research Institute, Liaohe Oilfield Branch of China National Petroleum Corporation, Panjin 124000, China; 2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: The fractured buried hill reservoir is a typical dual-medium reservoir. Active research on gas injection and enhanced oil recovery is of great significance for the development of such reservoirs. Aiming at the problem of gas channeling in the development of gas flooding, taking the fractured buried hill reservoir in Xinglongtai as an example, the numerical simulation model of dual-porosity reservoir is established. Based on the numerical simulation method, the gas-oil ratio in different gas channeling direction is analyzed. The characteristic curve is used to analyze and determine the source of gas channeling in the actual production well and the time to form the gas channeling, so as to establish a new, low-cost and easy-to-use gas channeling identification method for the buried hill reservoir. The identification

* 收稿日期:2019-12-07

基金项目: 国家 973 科技计划项目(2015CB250900); 国家自然科学基金项目(U762210); 博士后创新人才支持计划项目(BX20180380)

作者简介: 司 勇(1973—), 男, 辽宁盘锦人, 高级工程师, 研究方向: 油气田开发

method is used to identify the actual gas well 7-H2 well in Xinggu 7 buried hill reservoir. The results show that different gas channeling types have different gas-oil ratio derivative curve characteristics: The characteristics of bottom gas channeling gas-oil ratio and derivative curve can be divided into five stages, the gas channeling is formed in the third stage, and the gas-oil ratio derivative curve is obviously downward after the formation of gas channeling; the top gas channeling gas-oil ratio and derivative curve characteristics can be divided into three stages, the gas channeling is formed in the third stage, the derivative curve is obviously upward; the transverse gas channeling gas-oil ratio and derivative curve characteristics can be divided into three stages, the gas channeling is formed in the third stage, and the derivative curve is basically maintained. In the 7-H2 well, the gas channeling occurred at about 425 days, the derivative curve was obviously downward, and the gas channeling type belonged to the bottom gas channeling. It is verified by the gas tracer monitoring method that the identification result is consistent with the analysis of the actual well's gas channeling condition, which proves that the identification method has good accuracy and reliability, can effectively identify the source of gas channeling, and provides strong support for targeted measures to reduce gas channeling.

Key words: buried hill reservoirs; dual medium; numerical simulation; gas channeling identification

0 引言

来源的识别方法.

气驱作为提高采收率的主要技术之一,按照其使用的气体种类不同,可以分为:二氧化碳混相驱和非混相驱、氮气驱、烃类气驱和空气驱、烟道气驱等几种常见方法.目前,全世界注气采油项目呈上升趋势,其中以注二氧化碳采油项目为主,高达60%以上^[1,2].研究表明,对于裂缝性油藏来说,注气不仅可以有效提高采收率,在某些情况下,它比注水开发效果更好,可以弥补注水开发的不足,可以有效抑制底水锥进,可以达到构造顶部驱替“阁楼油”的效果等^[3,4].但在利用其优势的同时,也不能忽视它的局限性和不利方面^[5].其中,以气窜问题尤为常见和突出.

在注气开发过程中,由于地层多孔介质的非均质性和储层平面及剖面上的物性差异,随着开发的延续和注入孔隙体积倍数的累积,注入气的前缘部分会沿地层中的高渗透层形成优势通道,当注气前缘突破到生产井,将发生气窜^[6-9].一旦发生气窜现象,大部分注入气会成为无效气,影响采收率,使开发效果变差.有效的气窜识别对于减缓气窜调控措施有重要意义.

目前,对于气窜识别的方法主要有:生产气油比、产量检测法等经验判别法以及微地震检测气窜前缘、示踪剂等动态监测判别法^[10-13],这些方法可以有效地识别生产井是否发生气窜,但是对气窜来源的识别还没有较好的方法,或者识别成本过高.因此,本文在生产气油比识别气窜方法的基础上,基于数值模拟方法,提出了一种新的可以识别气窜

1 数值模拟模型建立

1.1 双重介质模型

以裂缝性变质岩块状底水轻质油藏为例,裂缝性油藏通常具有双重孔隙介质系统,因此,在建立数值模拟模型时,基于 Warren-Root 模型,建立基岩-裂缝双重孔隙介质模型,如图 1 所示.

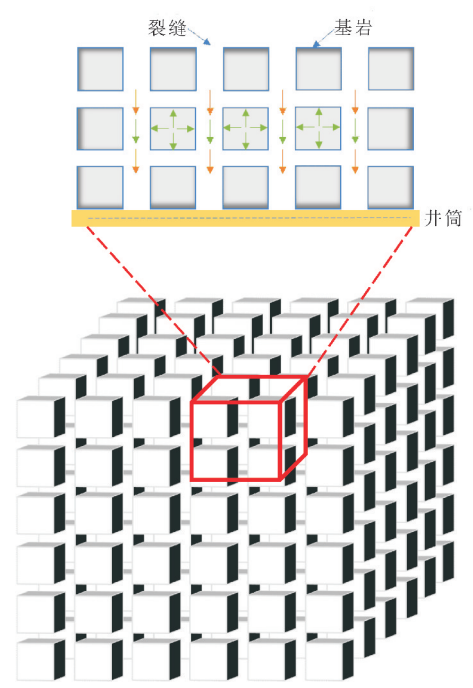


图 1 双重介质模型示意图

在双重介质模型中,流体存在于两个相互连接的系统:一个是基岩系统,它提供了储层的表现

体积和主要储集空间;一个是裂缝系统,它提供了流体的主要渗流通道,两种连续介质在空间上是重叠的.基岩中的流体和裂缝交换并通过裂缝渗流,而基岩间不直接发生流体交换,其流体交换通过裂缝进行^[14,15].

1.2 数学模型

(1)裂缝内渗流方程

$$\begin{cases} \nabla^2 \left[\frac{\rho_o K K_{ro}}{\mu_o} \nabla^2 (P_o - \rho_o g D) \right]_f + q_o + \lambda_o (P_{om} - P_{of}) = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_o \rho_o)_f \\ \nabla^2 \left[\frac{\rho_g K K_{rg}}{\mu_g} \nabla^2 (P_g - \rho_g g D) \right]_f + \nabla^2 \left[R_{so} \frac{K K_{ro} \rho_o}{\mu_o} \nabla^2 (P_o - \rho_o g D) \right]_f + \\ q_g + \lambda_g (P_{gm} - P_{gf}) + \lambda_o R_{so} (P_{om} - P_{of}) = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_g \rho_g + R_{so} \phi S_o \rho_o)_f \\ \nabla^2 \left[\frac{\rho_w K K_{rw}}{\mu_w} \nabla^2 (P_w - \rho_w g D) \right]_f + q_w + \lambda_w (P_{wm} - P_{wf}) = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_w \rho_w)_f \end{cases} \quad (1)$$

(2)基岩内渗流方程

$$\begin{cases} \nabla^2 \left[\frac{\rho_o K K_{ro}}{\mu_o} \nabla^2 (P_o - \rho_o g D) \right]_m - \lambda_o (P_{om} - P_{of}) = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_o \rho_o)_m \\ \nabla^2 \left[\frac{\rho_g K K_{rg}}{\mu_g} \nabla^2 (P_g - \rho_g g D) \right]_m + \nabla^2 \left[R_{so} \frac{K K_{ro} \rho_o}{\mu_o} \nabla^2 (P_o - \rho_o g D) \right]_m - \\ \lambda_g (P_{gm} - P_{gf}) - \lambda_o R_{so} (P_{om} - P_{of}) = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_g \rho_g + R_{so} \phi S_o \rho_o)_m \\ \nabla^2 \left[\frac{\rho_w K K_{rw}}{\mu_w} \nabla^2 (P_w - \rho_w g D) \right]_m - \lambda_w (P_{wm} - P_{wf}) = \frac{\partial}{\partial t} (\phi S_w \rho_w)_m \end{cases} \quad (2)$$

(3)辅助方程

裂缝中油气毛管压力方程:

$$P_{cgo} = P_{gf} - P_{of} \quad (3)$$

裂缝中油水毛管压力方程:

$$P_{cow} = P_{of} - P_{wf} \quad (4)$$

裂缝中饱和度方程:

$$S_{of} + S_{wf} + S_{gf} = 1 \quad (5)$$

基岩中油气毛管压力方程:

$$P_{cgom} = P_{gm} - P_{om} \quad (6)$$

基岩中油水毛管压力方程:

$$P_{cowm} = P_{om} - P_{wm} \quad (7)$$

基岩中饱和度方程:

$$S_{om} + S_{wm} + S_{gm} = 1 \quad (8)$$

式(1)~(8)中: ∇^2 —拉普拉斯算子; λ —传导系数, $(\text{kg} \cdot \text{s})^{-1}$; K —渗透率, μm^2 ; R —溶解气油比; ρ —密度, kg/m^3 ; ϕ —孔隙度, 小数; μ —粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; g —重力加速度, $9.8 \text{ m}/\text{s}^2$; P —压力, MPa ; D —深度(向下为正), km ; S —饱和度, 无因次; t —时间, d ; q —流量, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$.

上述方程组中有求解变量 12 个、方程 12 个, 因此该方程系统是封闭的. 采用有限差分方法求解, 以全隐式方法进行处理, 以增强整个方程组求解的稳定性^[16-18].

(4)全隐式差分模型

对上述数学模型进行全隐式差分, 全隐式差分模型如下:

①裂缝系统

$$\begin{cases} \Delta T_o^{n+1} \Delta P_o^{n+1} - \Delta T_o^{n+1} \Delta (\gamma_o^{n+1} D) + Q_o + \\ V_{ijk} \lambda_o (P_{om}^{n+1} - P_{of}^{n+1}) = \frac{V_{ijk}}{\Delta t} [(\phi S_o \rho_o)^{n+1} - \\ (\phi S_o \rho_o)^n] \\ \Delta (T_g^{n+1} + T_{gd}^{n+1}) \Delta P_o^{n+1} + \Delta T_g^{n+1} \Delta P_{cgo}^{n+1} - \\ \Delta T_g^{n+1} \Delta (\gamma_g^{n+1} D) - \Delta T_{gd}^{n+1} \Delta (\gamma_o^{n+1} D) + Q_g + \\ V_{ijk} \lambda_o R_{so} (P_{om}^{n+1} - P_{of}^{n+1}) + V_{ijk} \lambda_g (P_{gm}^{n+1} - P_{gf}^{n+1}) = \\ \frac{V_{ijk}}{\Delta t} [(R_{so} \phi S_o \rho_o + \phi S_g \rho_g)^{n+1} - (R_{so} \phi S_o \rho_o + \\ \phi S_g \rho_g)^n] \\ \Delta T_w^{n+1} \Delta P_o^{n+1} - \Delta T_w^{n+1} \Delta P_{cow}^{n+1} - \Delta T_w^{n+1} \Delta (\gamma_w^{n+1} D) + \\ Q_w + V_{ijk} \lambda_w (P_{wm}^{n+1} - P_{wf}^{n+1}) = \frac{V_{ijk}}{\Delta t} [(\phi S_w \rho_w)^{n+1} - \\ (\phi S_w \rho_w)^n] \end{cases} \quad (9)$$

②基岩系统

$$\begin{cases} \Delta T_o^{n+1} \Delta P_o^{n+1} - \Delta T_o^{n+1} \Delta (\gamma_o^{n+1} D) - \\ V_{ijk} \lambda_o (P_{om}^{n+1} - P_{of}^{n+1}) = \frac{V_{ijk}}{\Delta t} [(\phi S_o \rho_o)^{n+1} - \\ (\phi S_o \rho_o)^n] \\ \Delta (T_g^{n+1} + T_{gd}^{n+1}) \Delta P_o^{n+1} + \Delta T_g^{n+1} \Delta P_{cgo}^{n+1} - \\ \Delta T_g^{n+1} \Delta (\gamma_g^{n+1} D) - \Delta T_{gd}^{n+1} \Delta (\gamma_o^{n+1} D) - \\ V_{ijk} \lambda_o R_{so} (P_{om}^{n+1} - P_{of}^{n+1}) - V_{ijk} \lambda_g (P_{gm}^{n+1} - P_{gf}^{n+1}) = \\ \frac{V_{ijk}}{\Delta t} [(R_{so} \phi S_o \rho_o + \phi S_g \rho_g)^{n+1} - (R_{so} \phi S_o \rho_o + \\ \phi S_g \rho_g)^n] \\ \Delta T_w^{n+1} \Delta P_o^{n+1} - \Delta T_w^{n+1} \Delta P_{cow}^{n+1} - \Delta T_w^{n+1} \Delta (\gamma_w^{n+1} D) - \\ V_{ijk} \lambda_w (P_{wm}^{n+1} - P_{wf}^{n+1}) = \frac{V_{ijk}}{\Delta t} [(\phi S_w \rho_w)^{n+1} - \\ (\phi S_w \rho_w)^n] \end{cases} \quad (10)$$

式(9)~(10)中: $V_{ijk} = \Delta x_i \Delta y_j \Delta k_z$; $\gamma = \rho g$; $Q = q V_{ijk}$; λ —传导系数, $(\text{kg} \cdot \text{s})^{-1}$; T —线性差分算子.

1.3 数值模型

基于上述数学模型, 利用数值模拟软件 tNavigator, 结合油藏地质参数, 建立 3 种不同注气位置的油藏数值模拟组分机理模型. 模型中采用直角网格系统, 共划分 $20 \times 20 \times 40$ 个网格, 网格大小为 $20 \text{ m} \times 20 \text{ m} \times 25 \text{ m}$. 3 种机理模型均以一注一采

的形式进行生产,注采井距为 200 m,生产井为水平井,注气井为直井,区别在于生产井与注气井的相对位置不同,分别为底部注气、顶部注气、横向注气.

(1)模型基本参数

机理模型的基本参数如表 1 所示.

表 1 模型基本参数			
参数/单位	数值	参数/单位	数值
地层平均温度 /℃	118	原始地层压力 /MPa	38.6
温度系数 /(℃/100 m)	3.01	含油饱和度	0.628 5
地层原油密度 /(g/cm ³)	0.644 2	地面原油密度 /(g/cm ³)	0.825 2
地层原油粘度 /(mPa·s)	0.384	地面原油粘度 /(mPa·s)	3.77
基岩孔隙度/%	4.4	裂缝孔隙度/%	0.4
基岩渗透率/mD	0.47	裂缝渗透率/mD	160

(2)相渗曲线

机理模型中基岩系统油水、油气相渗曲线和裂缝系统油水、油气相渗曲线如图 2、图 3 所示.

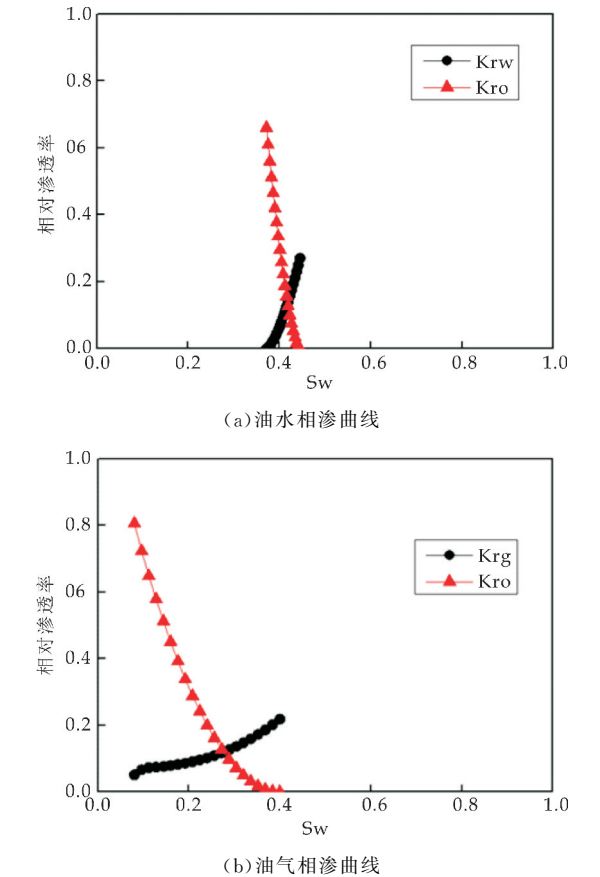


图 2 基岩系统相渗曲线

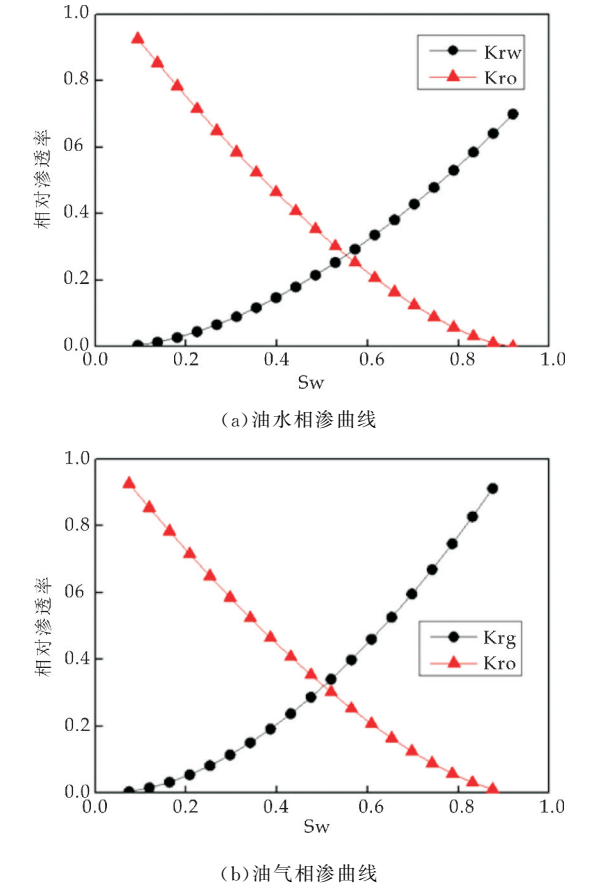


图 3 裂缝系统相渗曲线

(3)原油组分

根据地层原油性质所得出的原油拟组分情况如表 2 所示.

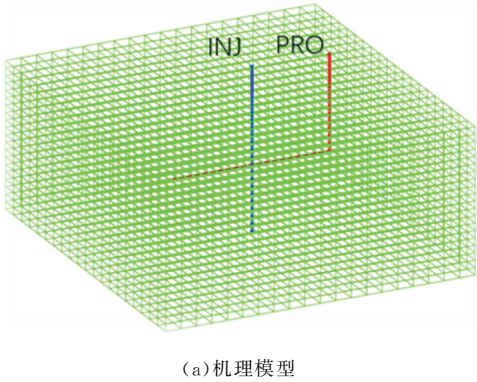
表 2 原油拟组分情况			
	临界温度/K	临界压力/Barsa	临界体积 /(m ³ /mol)
N ₂	126.2	33.94	0.09
CO ₂	304.7	73.87	0.09
C1	190.6	46.04	0.1
C2-C3	333.2	46.08	0.17
C4-C6	456.3	34.36	0.3
C7+	730.6	17	0.84

	偏因因子	摩尔质量 /(g/mol)	摩尔分数
N ₂	0.04	28.01	0.01
CO ₂	0.23	44.01	0
C1	0.01	16.04	0.42
C2-C3	0.12	36.13	0.11
C4-C6	0.24	69.24	0.1
C7+	0.69	212.5	0.36

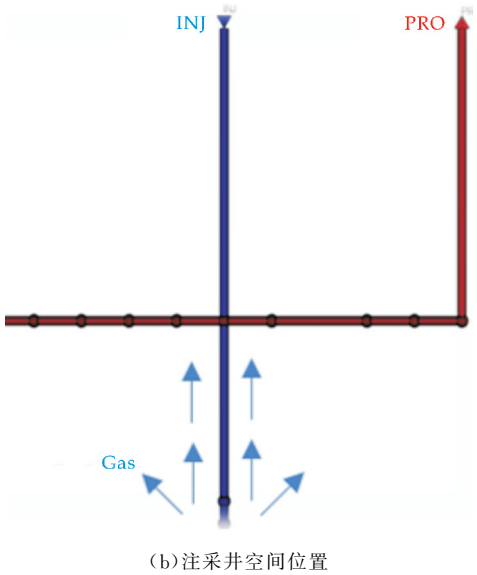
(4)注气方式

①底部注气模型(低注高采模式)

低注高采模式即在构造低部位注气、高部位采油的井网结构.如图 4 所示,注气井 INJ 井位于构造低部位,生产井 PRO 井位于构造高部位.



(a) 机理模型



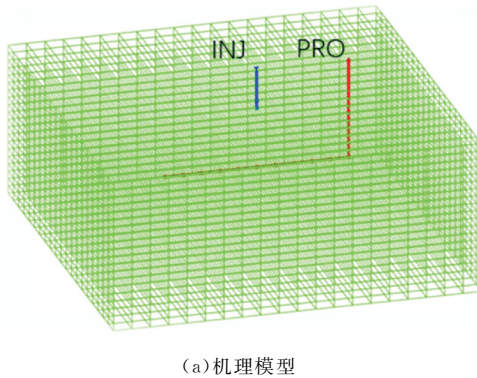
(b) 注采井空间位置
图 4 底部注气模型

② 顶部注气模型(高注低采模式)

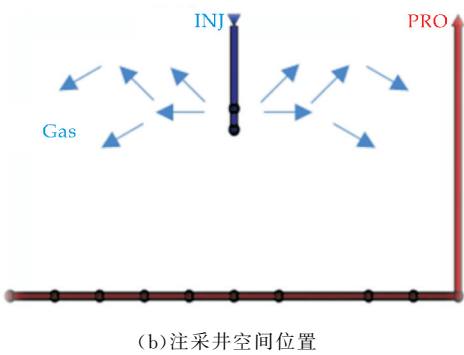
高注低采模式即在构造高部位注气、低部位采油的井网结构. 如图 5 所示, 注气井 INJ 井位于构造高部位, 生产井 PRO 井位于构造低部位.

③ 横向注气模型(等高模式)

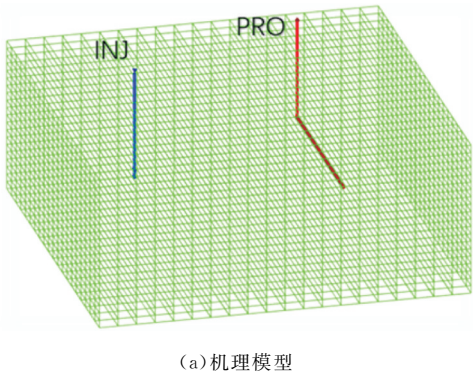
等高模式即注气井与生产井位于同一构造部位. 如图 6 所示, 由于重力分异作用的影响, 注入气容易向构造高部位突进, 不利于注入气横向运移. 因此, 改变机理模型中裂缝系统的垂向渗透率, 使 $K_v/K_h=0.05$, 从而使注入气以横向运移为主.



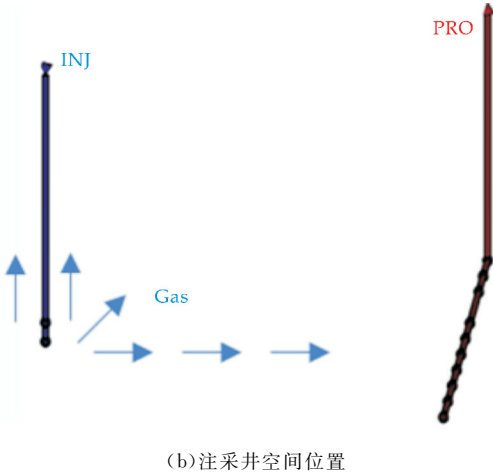
(a) 机理模型



(b) 注采井空间位置
图 5 顶部注气模型



(a) 机理模型



(b) 注采井空间位置
图 6 横向注气模型

2 模型结果分析

在分析生产动态特征时, 引入了气油比曲线和气油比导数曲线的概念. 气油比曲线是指地面情况下产气量与产油量的比值随时间在双对数坐标上的曲线; 气油比导数曲线是指气油比对 $\ln t$ 的导数随时间在双对数坐标上的曲线.

气油比导数式:

$$\frac{dGOR}{d(\ln t)} = t \frac{dGOR}{dt} \tag{11}$$

通过建立好的 3 种不同机理模型进行数值模拟, 从而得到对应的生产数据, 在双对数坐标中绘制出气油比及导数的生产曲线, 并分析其特征.

2.1 底部注气气油比特征

对底部注气模型得到的气油比及导数曲线特征进行分析,将底部注气的生产动态情况大致分为 5 个阶段,如图 7 所示。

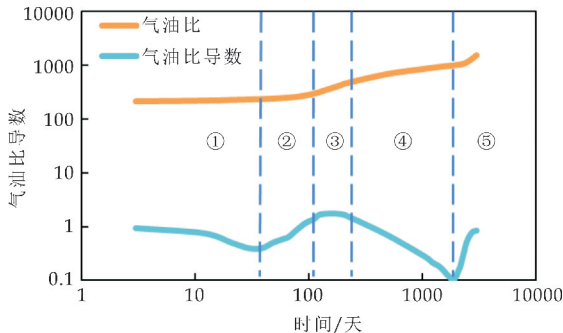


图 7 底部注气气油比特征

第一阶段:注入气尚未突破至生产井阶段,在此过程中生产气油比基本保持不变;

第二阶段:注入气突破阶段,气油比导数曲线到达第一个波谷开始至其到达波峰为止,注入气体突破至生产井,生产气油比有轻微的变化,导数曲线呈上升趋势;

第三阶段:形成气窜阶段,气油比曲线明显上升,导数曲线基本保持平稳;

第四阶段:气窜情况逐渐严重,形成气顶,油气界面向下运移阶段,受重力分异作用的影响,注入气继续向构造高部位突进,在构造顶部形成气顶,油气界面不断下移的过程,气油比上升速率减小,导数曲线呈下降趋势;

第五阶段:油气界面到达生产井阶段,在此过程中,生产井在底部气窜与油气界面的双重影响下,气油比曲线上升速率不断增大,导数曲线明显上升。

注入氮气在注采压差和重力分异的双重作用下,快速向构造高部位突进,注气波及效率低,位于构造高部位的生产井发生气窜时间早,气油比上升速度快。

2.2 顶部注气气油比特征

通过分析将顶部注气生产动态特征大致分为 3 个阶段,如图 8 所示。

第一阶段:注入气尚未突破至生产井阶段,在此过程中生产气油比基本保持不变;

第二阶段:注入气突破阶段,气油比导数曲线到达第一个波谷开始,至导数曲线斜率明显增大为止,注入气体突破至生产井,形成气顶并不断下移的过程,气油比有一定的上升,上升速率较小,导数

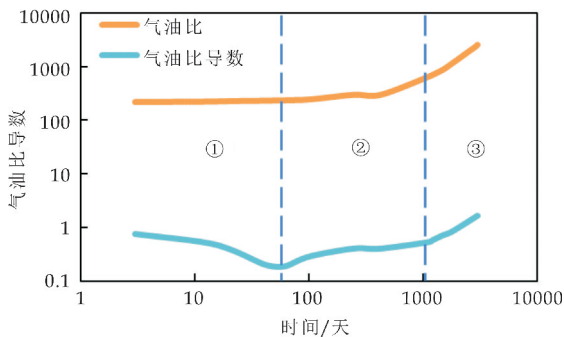


图 8 顶部注气气油比特征

曲线有轻微的上升趋势;

第三阶段:油气界面到达生产井位置,形成气窜阶段,导数曲线斜率明显增大时开始,气油比与导数曲线均呈现上升趋势且上升速率变快。

在顶部注气情况下,注入气在重力分异作用下向顶部聚集,注气波及效率高,受注采压差的影响较大,气油比上升速度较慢。

2.3 横向注气气油比特征

通过分析将横向注气生产动态特征大致分为 3 个阶段,如图 9 所示。

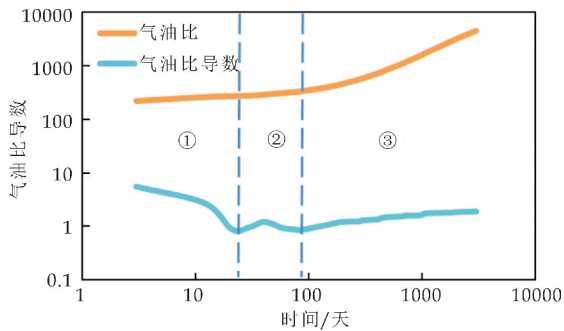


图 9 横向注气气油比特征

第一阶段:注入气尚未突破至生产井阶段,在此过程中生产气油比基本保持不变;

第二阶段:注入气突破阶段,气油比导数曲线到达第一个波谷开始至第二个波谷为止,注入气体突破至生产井,气油比整体趋于平稳;

第三阶段:形成气窜阶段,气油比导数曲线到达第二个波谷开始,生产井形成气窜,导数曲线基本保持平稳,气油比曲线平稳上升。

3 气窜识别方法的建立

通过对上述 3 种不同气窜类型气油比特征的分析,可以发现不同气窜来源的曲线有不同的特征,如图 10 所示。

从图 10 可以看出,不同气窜来源的气油比导数曲线特征主要在于形成气窜之后的阶段. 其中,

底部注气形成气窜之后,导数曲线有明显向下的趋势,偏离水平线 45°左右;横向注气形成气窜之后,导数曲线轻微上翘,偏离水平线 10°左右;顶部注气形成气窜之后,导数曲线有明显向上的趋势,偏离水平线 45°左右.因此,以 GOR 导数曲线为主要判断依据,以气油比变化作为参考,可以得到一种潜山油藏注气开发气窜方向识别方法,分析、确定实际生产井发生气窜的来源及形成气窜的时间.

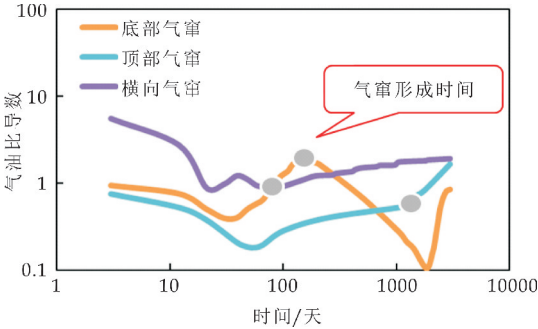


图 10 不同气窜类型气油比导数特征

气窜识别方法技术路线如图 11 所示,具体实施步骤如下:

- (1)收集并整理生产井的生产数据,得到生产气油比曲线;
- (2)对生产气油比曲线进行处理,得到其导数曲线,并在双对数坐标中分析其生产特征;
- (3)与已确定的标准特征进行对比,从而确定实际生产井发生气窜的来源及形成气窜的时间,进而针对性的进行减缓气窜调控措施.

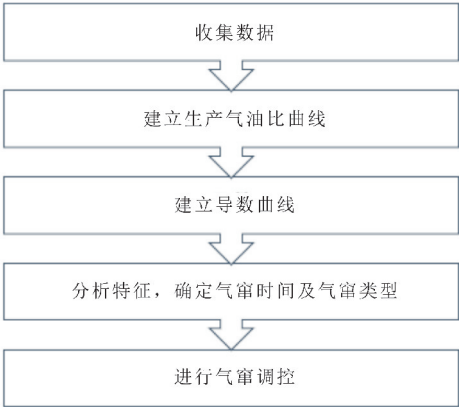


图 11 气窜识别方法流程图

4 实例应用

以兴古 7 潜山油藏为研究对象,运用本文的气窜识别方法对兴古 7 潜山油藏气窜井 7-H2 井进行识别,再通过气体示踪剂方法检测的结果进行对比,验证该方法的准确性.

(1)气窜识别方法

根据收集到的气窜井 7-H2 井的生产气油比数据进行处理,得到其对应的生产气油比及导数曲线如图 12 所示.

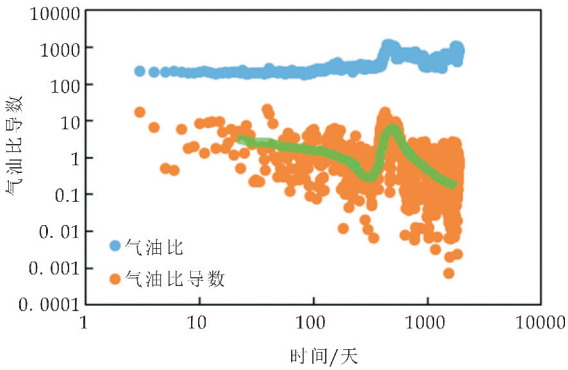


图 12 7-H2 井生产气油比及导数曲线

运用该识别方法可以判断出:7-H2 井在 425 天左右发生气窜,其气窜来源为底部,属于底部气窜.

(2)结果验证

气体示踪剂的监测结果显示,7-H2 井中的气体主要来自于 7-H325 井的注入气,因此可以判断,该生产井的气窜来源为 7-H325 井.结合注采井的空间位置图,如图 13 所示,确定 7-H2 井属于底部气窜类型.

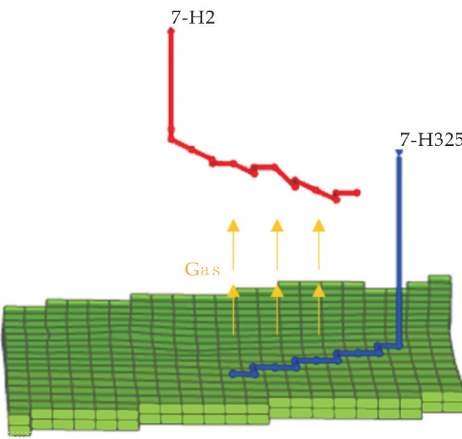


图 13 注采井空间位置关系

两种方法对比结果表明,利用气窜识别方法识别的结果与实际结果基本吻合.证明潜山油藏气窜识别方法具有良好的准确性及可靠性,能够有效识别气窜来源.相比气体示踪剂监测法,投入成本低,工作量小.所提出的气窜识别方法为针对性减缓气窜调控措施提供了有力支持.

5 结论

(1)本文提出了一种利用生产气油比及其导数的双对数坐标曲线来识别气窜并确定气窜时间、气窜方向的气窜识别方法.该方法成本低、操作简单、工作量小,具有良好的准确性和可靠性,为减缓气窜调控措施提供了有力支持.

(2)得到了3种不同气窜类型的曲线特征:①底部气窜.气油比及导数曲线特征可分为5个阶段,气窜形成于第三阶段,形成气窜之后气油比导数曲线明显向下;②顶部气窜.气油比及导数曲线特征可分为3个阶段,气窜形成于第三阶段,导数曲线明显向上;③横向气窜.气油比及导数曲线特征可分为3个阶段,气窜形成于第三阶段,导数曲线基本保持水平.

(3)基于曲线特征确定气窜识别方法.首先,对气窜时间进行识别;其次,以不同气窜类型形成气窜之后的曲线特征为主要判断依据,对气窜来源进行识别.实例应用发现,7-H2井在425天左右发生气窜,导数曲线明显向下,气窜类型属于底部气窜.经气体示踪剂监测方法验证,识别结果与实际油井的气窜情况分析一致,证明该识别方法具有良好的准确性及可靠性,能够有效识别气窜来源,为针对性的减缓气窜调控措施提供了有力支持.

参考文献

- [1] 袁士义,王 强.中国油田开发主体技术新进展与展望[J].石油勘探与开发,2018,45(4):657-668.
- [2] 刘 霜,窦 韦,赵 佳.低渗透油藏几种常规气驱机理简述[J].中国石油石化,2016(S2):57.
- [3] 姚淑影.裂缝性潜山油藏注气提高采收率研究[D].成都:西南石油大学,2011.
- [4] 郭沙沙.XG7 裂缝性油藏注气提高采收率开发方式研究

[D].成都:西南石油大学,2015.

- [5] 吴方之,俞 欢,黄榆杰.注气提高采收率中遇到的问题及对策[J].辽宁化工,2015,44(12):1 457-1 458,1 476.
- [6] 程杰成,雷友忠,朱维耀.大庆长垣外围特低渗透扶余油层CO₂驱油试验研究[J].天然气地球科学,2008,19(3):402-409.
- [7] 魏旭光.富气混相驱气窜界定方法及其在阿尔及利亚某油田的应用[J].油气地质与采收率,2012,19(1):75-78,116.
- [8] 刘 东,张久存,张明亮.凝析气井气窜后的产能特征变化及调整措施效果评价[J].新疆石油天然气,2008,4(4):81-84.
- [9] 李士伦,周守信,杜建芬,等.国内外注气提高石油采收率技术回顾与展望[J].油气地质与采收率,2002,9(2):1-5.
- [10] 赵 伦,赵晓亮,宋 珩,等.凝析气顶油藏气顶气窜研究——以让纳若尔Γ北油藏为例[J].油气地质与采收率,2010,17(4):77-79,116.
- [11] 彭海洋,陈志辉,田 健,等.大涝坝循环注气气窜判别方法及调控对策[J].西部探矿工程,2016,28(4):93-95.
- [12] 朱玉新,李保柱,宋文杰,等.利用图版判别凝析气藏气窜的方法探讨[J].油气地质与采收率,2004,11(6):53-55,84-85.
- [13] 刘泽华.凝析气藏循环注气气窜识别方法调研[J].中国化工贸易,2014,6(15):9.
- [14] 孙业恒.史南油田史深100块裂缝性砂岩油藏建模及数值模拟研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2009.
- [15] 张继芬,王 江,黄咏梅,等.双重介质油藏数值模拟方法探讨[J].大庆石油学院学报,1997,21(4):28-31,131.
- [16] 刘应学,汪益宁,许建红,等.裂缝性低渗透双重孔隙介质产能动态数值模拟[J].石油天然气学报,2012,34(3):127-131,168.
- [17] 伍轶鸣,李 勇,李保柱,等.双重介质油藏数值模拟并行算法研究[J].西南石油大学学报(自然科学版),2009,31(6):80-84,211.
- [18] 袁士义,冉启全,胡永乐,等.考虑裂缝变形的低渗透双重介质油藏数值模拟研究[J].自然科学进展,2005,15(1):79-85.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0102-05

MnMoO₄ 纳米棒制备工艺的探究 及其电化学性能

张利锋, 神克超, 蒋永韬, 宋一飞, 刘毅, 郭守武

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:对水热-煅烧法制备 MnMoO₄ 纳米棒的工艺参数进行了详细地探索,并采用 X 射线衍射仪(XRD),扫描电子显微镜(SEM)对样品的晶体结构和形貌进行了表征.结果表明:原料配比、水热时间和温度对 MnMoO₄ 前驱体的形貌及团聚程度具有显著影响,采用优化的制备工艺可以制得由细棒组成的晶须状 MnMoO₄ 前驱体,500 ℃煅烧之后即可制得分散程度较好,且直径约为 70±20 nm 的 MnMoO₄ 纳米棒.此外,制备的样品也表现出较好的电化学储锂活性,首次放电比容量可达 1 134 mAh·g⁻¹,对应的库伦效率为 74.8%,但是其容量前期衰减比较严重,主要是由于电极材料在嵌/脱锂过程中体积膨胀-收缩导致无法形成稳定的固态电解质界面膜.

关键词:金属钼酸盐; MnMoO₄; 水热; 纳米棒
中图分类号:O646 **文献标志码:**A

Preparation and electrochemical properties of MnMoO₄ nanorods

ZHANG Li-feng, SHEN Ke-chao, JIANG Yong-tao, SONG Yi-fei,
LIU Yi, GUO Shou-wu

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

Abstract: The preparation process of MnMoO₄ nanorods by hydrothermal-calcination method was explored in detail. The crystal structures and morphologies of products are characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the morphology and aggregation degree of the MnMoO₄ precursor were significantly affected by the ratio of raw materials, hydrothermal time and hydrothermal temperature. The whisker-like MnMoO₄ precursor assembled by thin nanorods can be prepared by optimizing preparation process. After calcination at 500 ℃, the prepared MnMoO₄ nanorods with a diameter of 70±20 nm also show relatively large dispersion and good electrochemical lithium storage properties. The first discharge capacity can reach 1 134 mAh·g⁻¹. The corresponding coulomb efficiency is 74.8%. However, its capacity fading is serious at the early cycling, which is attributed to the volume expansion and shrinkage of the electrode material causing unstable solid electrolyte interface film.

Key words: metal molybdate; MnMoO₄; hydrothermal; nanorods

* 收稿日期:2019-11-16
基金项目:国家自然科学基金项目(21203116);陕西科技大学储能材料与器件平台建设项目(0126-126021802);陕西科技大学研究生创新基金项目
作者简介:张利锋(1982—),男,河北张家口人,副教授,博士,研究方向:功能材料的制备及其性能

0 引言

钼酸锰(MnMoO₄)作为一类过渡金属钼酸盐是一种重要的无机功能材料。由于钼、锰资源丰富,价格低廉,以及独特的双过渡金属活性位,MnMoO₄在光致发光、变色、磁性等领域应用广泛^[1-3]。近年来,MnMoO₄微纳米结构的制备发展迅速,在催化、储能等方面倍受关注。Srirapu等^[4]采用微波辅助共沉淀法制备了MnMoO₄纳米粒子,在催化析氧反应方面表现出独特的性能。Kumar等^[5]通过水热法制备了微米级MnMoO₄块体材料,与石墨烯杂化之后可以有效的光降解甲基蓝。Lee等^[6]则通过共沉淀结合煅烧及固相法分别制备了MnMoO₄纳米线和纳米粒子,在锂-氧电池上表现出优异的电催化性能。

此外,MnMoO₄微纳米材料与CoMoO₄、NiCo₂O₄、石墨烯等组成异质结构或杂化物在超级电容器上也表现出较强的应用潜力^[7-9]。2001年,Kim等^[10]将固相法制备的MnMoO₄块首次用于锂离子电池负极材料,证明了其较好的储锂活性,但是充放电仅循环了25次。之后,研究者们陆续采用共沉淀、水热等方法制备了微米级MnMoO₄棒^[11]、中空MnMoO₄微米球^[12]等,研究了锂离子在MnMoO₄材料中的嵌入和脱出行为,提高了MnMoO₄的电化学性能,对MnMoO₄在电化学储能上的应用具有十分重要的意义。

在MnMoO₄微纳米材料的制备中,水热法相对于其他制备方法能耗适中,晶粒发育较好,粒径分布较窄,避免了固相法中易出现的杂质及结构缺陷^[13,14]。但是,水热过程中各种工艺参数对产物结构及形貌影响较大。晶粒在形成和生长过程中由于奥氏熟化的作用,经常团聚成大颗粒甚至是大块,不利于MnMoO₄微纳米结构的调控,严重影响其光/电催化、电化学储能等性能的发挥。因此,有必要对水热制备MnMoO₄微纳米材料的制备工艺进行比较详细地探索。

本文通过对原料配比、水热时间和温度、煅烧温度等工艺参数进行较为详细地探索,制备了直径大约为80 nm的MnMoO₄纳米棒,并采用XRD以及SEM对所制备产品的晶体结构及形貌进行了表征。同时考察了制备的MnMoO₄纳米棒作为锂离子负极材料的电化学性能,测试结果表明,MnMoO₄纳米棒与Li⁺离子反应活性较高,但是其容量在前期衰减较快。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

所用药品及试剂:二水钼酸钠、四水乙酸锰均为分析纯。

所用仪器:HZK-FA210 电子天平,SHZ-D 循环水式真空泵,DHG-9030A 电热干燥箱,DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,MSK-ES200 涂覆机,SKGL-1200-60 开启式管式炉。

1.2 MnMoO₄ 的制备

将等摩尔的二水钼酸钠和四水乙酸锰分散到70 mL的水溶液中,搅拌10 min后移入不锈钢水热釜中,140 ℃下反应5 h,制得的样品经过抽滤、洗涤后60 ℃下干燥12 h,最后在500 ℃、氩气气氛下煅烧4 h。

1.3 测试与表征

采用X-射线衍射仪(XRD,D/Max-2200,日本理学)对MnMoO₄样品进行晶体结构分析,测试条件为Cu靶K α 线,管电压为40 kV,2 θ 范围为10°~70°,步宽0.2°;使用SEM(S-4800,日本日立)观察MnMoO₄样品的微观形貌。将制备的MnMoO₄样品组装成CR2032型扣式电池,电解液是1 M的碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯(体积比1:1)的LiPF₆溶液,隔膜是Celgard 2500。采用恒流充放电仪(CT-3008,深圳新威)进行恒电流充放电测试和倍率性能测试。测试的电压区间是0.01~3 V。并使用电化学工作站(CHI660E,上海辰华)测试其循环伏安(CV)曲线。

2 结果与讨论

2.1 原料配比的影响

图1是不同原料配比在140 ℃下反应5 h水热产物的XRD图。从图1可以看出,三种水热产物均是含一个结晶水的MnMoO₄,对应JCPDS标准卡片号为39-0084。

图2为不同原料配比水热产物的SEM图。如图2(a)所示,Mo:Mn=1:1时,产物主要呈现出交叉的晶须状形貌,组成晶须的细棒直径大约为100~150 nm(图2(b))。图2(c)、(d)是Mo:Mn=1:2时产物的SEM图,从图中可以看出,产物仍有形成晶须的趋势,但是结块程度比较严重,并且晶粒生长的有序度降低。说明增加乙酸锰的原料配比不利于晶粒的均匀生长。同样,增加钼酸钠原料配比的水热产

物也发生了比较严重的团聚现象(图 2(e)、(f)),虽然在两端可以看出其晶须状形貌,但是细棒之间的团聚使其接近于块状材料.因此,Mo : Mn=1 : 1 有利于后期 MnMoO_4 纳米棒的形成.

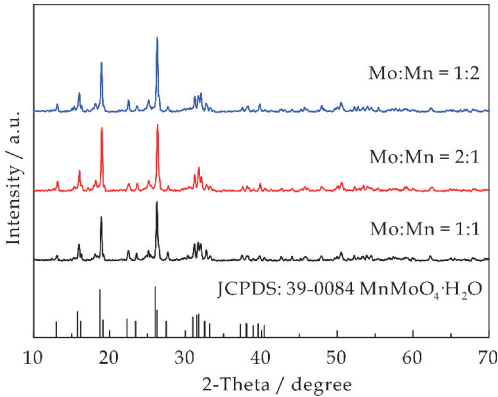
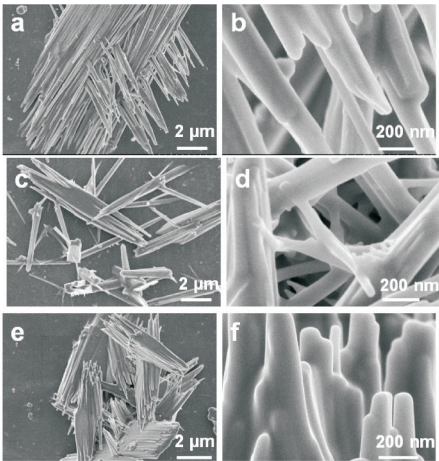


图 1 不同配比水热产物的 XRD 图



(a)、(b) Mo : Mn=1 : 1 (c)、(d) Mo : Mn=1 : 2
(e)、(f) Mo : Mn=2 : 1

图 2 不同配比水热产物的 SEM 图

2.2 水热时间和温度的影响

图 3 是不同时间和温度水热产物的 XRD 图.从图 3 可以看出,调节水热时间和温度不影响产品物相.四种水热产物仍是含一个结晶水的 MnMoO_4 ,对应 JCPDS 标准卡片号为 39-0084.

图 4 为不同时间和温度水热产物的 SEM 图.如图 4(a)所示,缩短水热时间为 3 h,产品表面出现大量毛刺状晶体,并伴有不规则的纳米粒子.延长水热时间至 7 h(图 4(b)),产品团聚形成块状材料,仅在两端可以看到纳米细棒的残留.由此可见,水热时间过短或过长均不利于纳米棒的形成.图 4(c)、(d)分别是 120 °C 和 160 °C 下水热 5 h 产品的 SEM 图.在较低的反应温度下,棒状形貌并未出现,形成长度大约为 3 μm ,厚度约为 2 μm 的块状晶体.在较高的反应温度下,同样没有纳米棒,产品

晶体不断熔合,形成微米级的大块,且其表面比较光滑.因此,水热 5 h 和 140 °C 是优化的反应时间和温度.

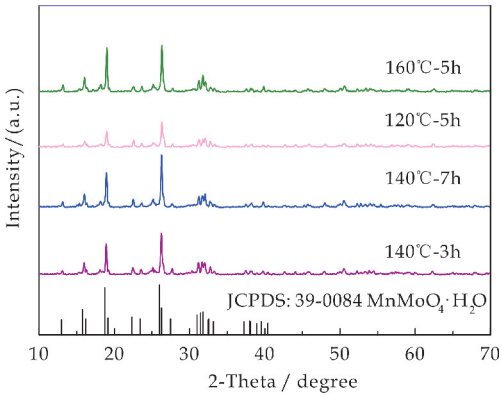
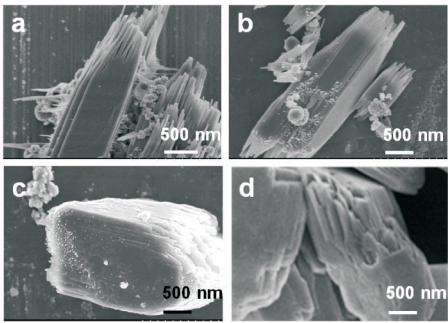


图 3 不同时间和温度水热产物的 XRD 图



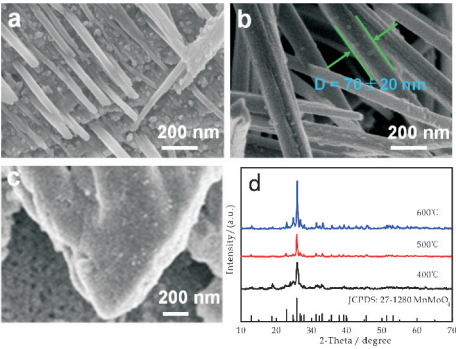
(a) 140 °C、3 h (b) 140 °C、7 h (c) 120 °C、5 h (d) 160 °C、5 h

图 4 不同时间和温度水热产物的 SEM 图

2.3 煅烧温度的影响

水热生成的 MnMoO_4 晶须由细棒自组装形成,细棒的分散程度不高,且产物带有一分子的结晶水.为进一步提高 MnMoO_4 的结晶性,将水热产物在氩气气氛下煅烧 4 h.图 5 是不同温度煅烧产物的 SEM 图和 XRD 图.从图 5(a)可见,400 °C 产物由纳米棒和纳米颗粒共同组成,两者相互依附,表明在煅烧过程中经历了熔化再结晶的过程.因此,在此温度下产物的形貌属于过渡状态,并没有转变完全.将煅烧温度提高到 500 °C 之后,其再结晶过程转变完全.

从图 5(b)可以清晰地看出产物分散良好,形成的 MnMoO_4 纳米棒直径为 $70 \pm 20 \text{ nm}$.继续提高煅烧温度到 600 °C 时,温度过高导致纳米棒熔融成无规则块体材料(图 5(c)).图 5(d)是三组样品的 XRD 图,三条衍射曲线基本一致,2 θ 在 22.8 ° 和 25.8 ° 有两个显著的衍射峰,对应单斜晶体结构的 MnMoO_4 的(021)和(220)晶面, JCPDS 标准卡片号为 27-1280.在其它的衍射角范围内并未出现明显的杂峰,说明煅烧之后,水热产物中的结晶水已完全除去.



(a) 400 °C 时 SEM 图 (b) 500 °C 时 SEM 图
(c) 600 °C 时 SEM 图 (d) XRD 图

图 5 不同温度煅烧产物的 SEM 图及 XRD 图

2.4 MnMoO₄ 的电化学性能

将制备的 MnMoO₄ 纳米棒作为活性物质组装为 CR2032 型扣式电池进行测试. 图 6 为 MnMoO₄ 电极的循环伏安曲线(CV),扫描速率为 0.1 mV · S⁻¹,电压区间为 0.01~3.0 V. 从图 6 可见, MnMoO₄ 电极放电过程中在 0.27 V 和 0.1 V 左右出现还原峰,分别对应 Mo⁶⁺ 到 Mo⁰ 和 Mn²⁺ 到 Mn⁰. 充电过程中在 1.5 V 和 1.8 V 左右出现 Mo 和 Mn 对应的氧化峰,说明了 Li⁺ 在充电过程可逆地脱出. MnMoO₄ 电极第三次充放电循环曲线与第二次的曲线几乎一致,说明了 MnMoO₄ 纳米棒具有较强的稳定性及可逆性.

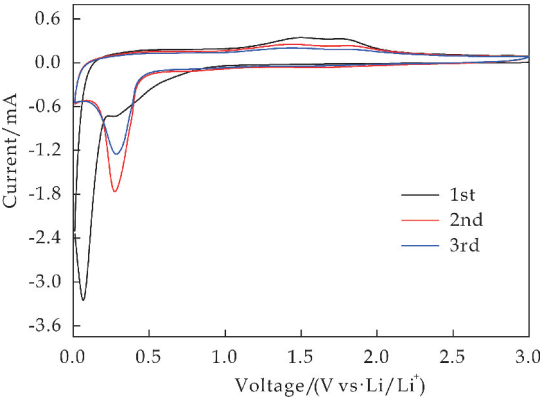


图 6 MnMoO₄ 的循环伏安曲线

图 7 为 MnMoO₄ 纳米棒电极在 0.1 A · g⁻¹ 电流密度下的恒电流充放电曲线. 从图 7 可见, MnMoO₄ 电极首次放电-充电比容量分别为 1 134 mAh · g⁻¹ 和 849 mAh · g⁻¹, 对应的首次库伦效率为 74.8%, 不可逆容量的产生可能是由于电解液的分解以及 Li⁺ 在 MnMoO₄ 晶体中的不可逆嵌入^[10]. MnMoO₄ 电极第二次与第三次的充放电曲线几乎一致, 说明 MnMoO₄ 纳米棒结构较稳定, 与 Li⁺ 反应的可逆性较强.

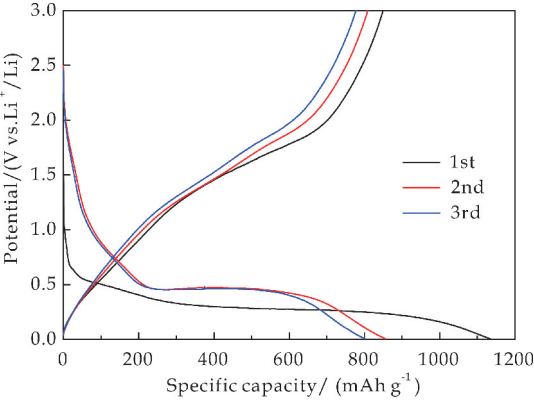
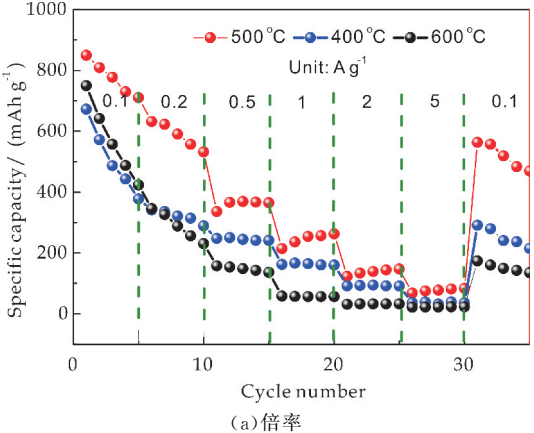


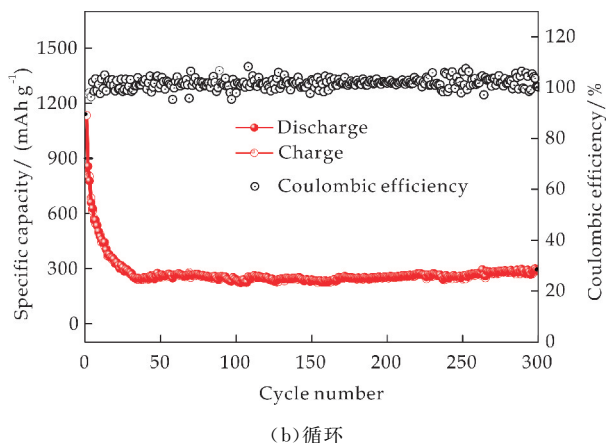
图 7 MnMoO₄ 的充放电曲线

图 8(a) 为 500 °C 下煅烧制备的 MnMoO₄ 纳米棒电极的倍率性能图, 从图中可见, 在电流密度分别为 0.1 A · g⁻¹、0.2 A · g⁻¹、0.5 A · g⁻¹、1 A · g⁻¹、2 A · g⁻¹、5 A · g⁻¹ 下, 平均充电比容量分别为 777.4 mAh · g⁻¹、590.2 mAh · g⁻¹、368.8 mAh · g⁻¹、254.1 mAh · g⁻¹、139.0 mAh · g⁻¹、77.8 mAh · g⁻¹, 当电流密度快速恢复至 0.1 A · g⁻¹ 时, 其比容量可以恢复至 518.7 mAh · g⁻¹, 优于 400 °C 和 600 °C 下煅烧制备的 MnMoO₄ 材料, 说明 MnMoO₄ 纳米棒具有较好的倍率性能.

图 8(b) 为 MnMoO₄ 纳米棒电极在电流密度为 0.1 A · g⁻¹ 下的循环性能图. 从图中可见, MnMoO₄ 纳米棒在循环前期容量衰减严重, 循环 23 次之后的比容量为 300.3 mAh · g⁻¹, 主要原因为 MnMoO₄ 纳米棒在充放电过程中存在体积膨胀效应, 无法形成稳定的固态电解质界面膜(SEI), 导致电解液不断分解, 降低了 Li⁺ 与 MnMoO₄ 纳米棒的反应活性. 23 次之后, MnMoO₄ 纳米棒的充放电反应逐渐稳定, 循环 300 次之后的比容量仍可维持在 291.4 mAh · g⁻¹. 值得一提的是 MnMoO₄ 纳米棒的库伦效率除首次较低外, 第二次循环即达到 97.4%, 之后循环的库伦效率接近 99%, 说明 Li⁺ 在 MnMoO₄ 纳米棒电极上的嵌入/脱出具有较强的可逆性.



(a) 倍率

图 8 MnMoO_4 的倍率和循环稳定性

3 结论

本文采用水热法结合煅烧处理制备 MnMoO_4 纳米棒。通过对原料配比、水热时间和温度、煅烧温度等工艺参数进行较为详细地探索,在 $\text{Mo}:\text{Mn}=1:1$ 、水热时间和温度分别为 5 h 和 140°C 、煅烧温度为 500°C 的优化反应参数下制备了直径大约为 $70\pm 20\text{ nm}$ 的 MnMoO_4 纳米棒。

同时,考察了其作为锂离子负极材料的电化学性能,测试结果表明, MnMoO_4 纳米棒与 Li^+ 反应活性较高,但是其容量在前期衰减较快,循环 23 次之后充放电反应逐渐稳定。后期拟采用碳包覆改善 MnMoO_4 纳米棒的循环稳定性,但是碳源的选择、包覆方式及碳含量等工艺参数需要进一步探究。

参考文献

- [1] Lippold B, Herrmann J, Reichelt W, et al. Preparation and magnetic investigations on MnMoO_4 single crystals[J]. *Physica Status Solidi*, 2010, 124(1): K59-K62.
- [2] Chen X Y, Chen D Y, Li N J, et al. Durable and stable MnMoO_4 -coated copper mesh for highly efficient oil-in-water emulsion separation and photodegradation of organic contaminants[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(26): 23 789-23 797.
- [3] 丁 益, 方 辉, 张峰君, 等. 基于不同锰源微乳液法合成 $\text{MnMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 9, 1, 5$) 及相应的带隙能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(1): 68-72.

- [4] Srirapu V K V P, Kumar A, Kumari N, et al. A comparative study of electrocatalytic performance of metal molybdates for the water oxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(34): 16 543-16 555.
- [5] Kumar M, Singh R, Khajuria H, et al. Facile hydrothermal synthesis of nanocomposites of nitrogen doped graphene with metal molybdates (NG-MMoO_4) ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{and Ni}$) for enhanced photodegradation of methylene blue[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(13): 9 423-9 434.
- [6] Lee G H, Lee S, Kim J C, et al. MnMoO_4 electrocatalysts for superior long-life and high-rate lithium-oxygen batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 7: 1 601 741-1 601 748.
- [7] Mai L Q, Fan Y, Zhao Y L, et al. Hierarchical $\text{MnMoO}_4/\text{CoMoO}_4$ heterostructured nanowires with enhanced supercapacitor performance[J]. *Nature Communications*, 2011, 2(1): 381-385.
- [8] Saravanakumar B, Ramachandran S P, Ravi G, et al. Transition mixed-metal molybdates (MnMoO_4) as an electrode for energy storage applications[J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2019, 125(1): 2 307-2 309.
- [9] Chen Y, Li Y F, Hai Z Y, et al. Facile-synthesized NiCo_2O_4 @ MnMoO_4 with novel and functional structure for superior performance supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 452: 413-422.
- [10] Kim S S, Ogura S, Ikuta H, et al. Synthesis of MnMoO_4 as high capacity anode material for Li secondary battery[J]. *Chemistry Letters*, 2001, 30(8): 760-761.
- [11] Guan B, Sun W, Wang Y. Carbon-coated MnMoO_4 nanorod for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 354-359.
- [12] Wei H, Yang J, Zhang Y, et al. Rational synthesis of graphene-encapsulated uniform MnMoO_4 hollow spheres as long-life and high-rate anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 524: 256-262.
- [13] Herrmann S, Ritchie C, Streb C. Polyoxometalate-conductive polymer composites for energy conversion, energy storage and nanostructured sensors[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(16): 7 092-7 104.
- [14] Sprenger P, Stehle M, Gaur A, et al. Reactivity of bismuth molybdates for selective oxidation of propylene probed by correlative operando spectroscopies[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(7): 6 462-6 475.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2020)03-0107-06

Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 纳米线/PVDF 复合材料 的高储能密度

王 卓, 王梹颖, 李银博, 李经纬, 易志辉, 孔梦蕾

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用水热法制备了 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (NBT) 纳米线,并系统地研究了 NBT 纳米线/PVDF 复合材料的介电性能、铁电特性、阻抗谱对储能密度的影响,其中介电性能和铁电特性对提高极化强度有着重大意义,阻抗图对应着击穿性能,而极化强度和击穿强度决定了储能密度的大小. NBT 纳米线通过多巴胺的表面改性改善了陶瓷颗粒在聚合物基体中的分散性和两者的相容性. 从不同体积分数的 NBT 纳米线/PVDF 复合材料可以发现 4.5 vol. %NBT 纳米线/PVDF 纳米复合材料具有更高的介电常数(100 Hz 时为 20). 0.5vol. %NBT 纳米线/PVDF 纳米复合材料在 300 kV/mm 电场下保持较高的储能密度(9.4 J/cm³),该电场的电位移达到了 14.93 μC/cm². 与 NBT 立方块/PVDF 纳米复合材料相比,NBT 纳米线/PVDF 具有高的介电常数、低的介质损耗、高的击穿强度、大的激活能,最终获得了较高的储能密度.

关键词:纳米复合材料; 纳米线; 储能密度; 表面改性; 击穿场强

中图分类号:TB332

文献标志码:A

The high energy density of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ nanowires/PVDF composites

WANG Zhuo, WANG Xiao-ying, LI Yin-bo, LI Jing-wei, YI Zhi-hui, KONG Meng-lei

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

Abstract:Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (NBT) nanowires were prepared by hydrothermal method, and the influences of the dielectric properties, ferroelectric properties and impedance spectrum of NBT nanowires/PVDF composite on the energy storage density were systematically studied. Among them, the dielectric properties and ferroelectric properties are of great significance to improve the polarization strength. The impedance map corresponds to the breakdown performance, and the polarization strength and breakdown strength determine the energy storage density. NBT nanowires improve the dispersion and compatibility of ceramic particles in polymer matrix by dopamine surface modification. The dielectric constant of 4.5 vol. % NBT nanowires/PVDF nanocomposites is higher (20 at 100 Hz). 0.5 vol. % NBT nanowires/PVDF nanocomposites maintain a high energy storage density (9.4 J/cm³) under the electric field of 300 kV/mm, and the potential shift of the electric field reaches 14.93 μC/cm². Compared with NBT Cube/PVDF nanocomposites, NBT nanowires/PVDF have high dielectric

* 收稿日期:2020-01-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51572160); 中国博士后科学基金项目(2016T9081); 陕西省科技厅自然科学基金项目(2017KJXX-44); 陕西科技大学研究生创新基金项目

作者简介:王 卓(1983—),女,陕西岐山人,副教授,博士,研究方向:柔性高储能复合材料

constant, low dielectric loss, high breakdown strength and large activation energy, and finally obtain high energy storage density.

Key words: nanocomposites; nanowires; energy density; surface modification; breakdown strength

0 引言

面对世界科技发展新趋势,世界主要国家纷纷加快发展新兴能源产业,加速推进“再工业化”,力图抢占新兴能源科技、产业和发展制高点。随着不可再生能源材料的持续消耗以及新型清洁能源的相继问世,对电能的存储与转换方式提出了更高的要求。电介质电容器因其绿色无污染、环保易回收、使用寿命长、功率密度高以及温度稳定性较好而被广泛关注。

鉴于高储能电介质材料在现代电力电子系统中占据重要地位,特别是在混合动力电动机逆变器、风力发电、太阳能转换器、航空航天功率调节器以及井下油气勘探等设备中具有引人注目的应用前景,因此电介质材料成为高性能功率电容器、制动器、传感器、航天器以及电力应力控制器等器件中的重要组成部分^[1-4]。电介质材料的最大储能密度定义(U)如下:

$$U = \int E dD \quad (1)$$

式(1)中: E 是施加电场, D 是电位移。

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (2)$$

式(2)中: ϵ_0 和 ϵ_r 是真空介电常数(8.85×10^{-12} F/m)和材料的相对介电常数。

因此,增强电介质材料的极化强度和击穿强度是优化介质储能密度两个重要方面。聚合物柔性复合材料由于结合陶瓷(高介电常数)和聚合物(高击穿强度)的优点,在储能方面有很大的潜力。NBT 陶瓷是一种优异的无铅铁电材料,具有高的极化强度,在 12 kV/mm 的 E_b 处具有大的电位移 $43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ^[5-7]。此外, PVDF 具有高击穿强度(E_b)和低的介电损耗。因此, NBT/PVDF 复合材料在储能方面具有大的潜力。

一般来说,填充粒子的形状对复合材料的储能性能有很大的影响,例如纳米球、纳米片和纳米线^[8-11]。由于纳米颗粒具有较高的表面能,容易使粉体和聚合物之间产生团聚现象,从而降低了复合材料的韧性。纳米线与聚合物之间具有较强的结合性,而且大长径比的纳米线和纳米片在体积分数很小的情况下就能提高复合材料的介电常数^[12-14]。另

外,对陶瓷颗粒的表面改性是一种增强与聚合物相容性有效途径。表面改性的目的是为了解决有机物 PVDF 和无机物 NBT 之间相容性的问题,用多巴胺包覆后的 NBT 表面带上了羟基,会与 PVDF 分子式的氢基有效的结合在一起。NBT 和 PVDF 结合紧密后可以降低复合材料的缺陷,以及在外加电场下空间电荷的迁移,这样可以提高复合材料的致密度以及提高材料的击穿^[15-17]。

本文研究了不同体积分数的 NBT 纳米线对 PVDF 基复合材料介电性能和储能性能的影响。在较低体积分数 0.5% 时,获得了较高的储能密度 $9.4 \text{ J}/\text{cm}^3$ 。在相同的条件下制备了 0.5 vol. % NBT 立方块/PVDF 复合材料,在相同电场下, NBT 纳米线/PVDF 复合材料具有较高的击穿强度和较高的电位移。大长径比的陶瓷填料可以提高复合材料的饱和极化强度和电位移,且在 PVDF 基体内有良好的分散性,从而提高了复合材料的击穿强度,最终使得 NBT 纳米线/PVDF 复合材料具有较高的储能密度。

1 实验部分

1.1 NBT 纳米线和 NBT 立方块粉体制备

采用水热法制备 NBT 纳米线和立方块。首先,在 14 M NaOH 中加入 0.005 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Bismuthitrate)、0.01 mol TiO_2 (二氧化钛)和 0.5~1.0 g CTAB (十六烷基三甲基溴化铵),搅拌 30 min,直至形成淡黄色悬浮液。在 220 °C 下反应 24 h 后合成 NBT 纳米线。在不添加 CTAB 并且与 NBT 纳米线制备方法相同的条件下合成 NBT 立方块。将产物用去离子水洗涤 7 次,粉末在烘箱中 60 °C 下干燥。

1.2 多巴胺对粉体的表面改性

将 0.75 g NBT 纳米线分散在 5 mL 乙醇和 5 mL H_2O 中,将羟基化的 NBT 纳米线(NBT 立方体)在烘箱中 60 °C 下干燥 12 h,之后将羟基化 NBT 纳米线(NBT 立方块)和 0.02 g 盐酸多巴胺分散在 0.1 M 盐酸溶液中,同时搅拌 12 h,转速为 550 r/min。最后将其产物在烘箱中于 60 °C 下干燥 12 h。

1.3 复合材料的制备

先将多巴胺包覆的 NBT 纳米线(NBT 立方块)

和 PVDF(0.5 g)按比例分散到 DMF(5 mL)溶液中,超声作用 2 h,并用 700 r/min 搅拌 12 h 得到稳定的悬浮液.采用流延法在玻璃基板上制备了 NBT 纳米线(NBT 立方块)/PVDF 复合材料.在此基础上,将玻璃基板放入真空烘箱中,在 100 ℃下处理 12 h 使机溶剂完全挥发.所有样品在 200 ℃下加热 7 min,然后立即放入冰水中,获得致密的复合材料.最后,在 60 ℃下干燥 8 h 完成残余水分的蒸发.

1.4 表征与性能测试

将 NBT 纳米线和 NBT 纳米块粉体样品一部分进行研磨过 300 目筛后进行 XRD 测试,测试采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max2200PC, 日本日立;Cu 靶 K α , $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$)进行分析.复合膜的断面形貌是使用扫描电子显微镜(SEM, S4800, 日本理学)进行观察的.其断面将膜在液氮中淬断得到.

复合膜样品进行喷金后进行介电性能与铁电性能测试.介电性能测试主要探究介电常数和介电损耗随频率的变化趋势,介电性能测试采用精密阻抗分析仪(E4980A, Agilent, USA).铁电性能测试主要探究极化及电场击穿强度大小,采用铁电测试仪(Premier II, Radiant, USA)测试样品的电滞回线.

2 结果与讨论

2.1 NBT 粉体的 XRD 图谱和 SEM 图片

本文采用了一种简单的水热法制备了 NBT 纳米线.图 1 为 NBT 纳米线的 XRD 图谱,(100), (110), (111), (200), (210), (211), (220)与标准卡片 PDF # 46-0001 的峰完全匹配,且没有第二相的生成,得到的是纯相的 NBT 纳米线.

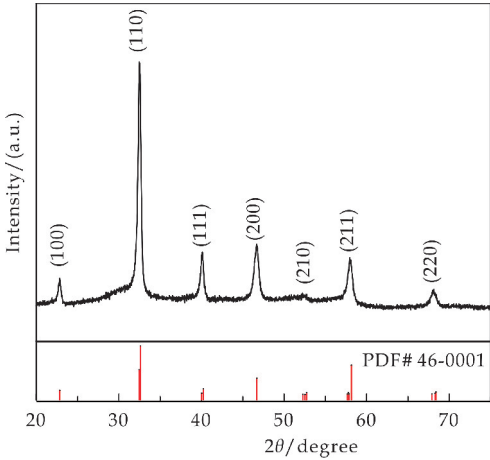
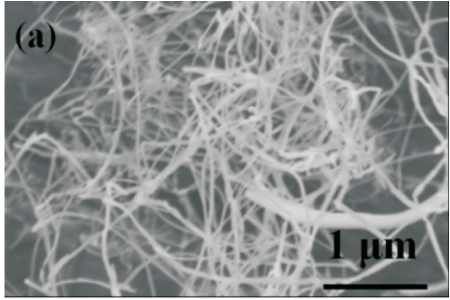
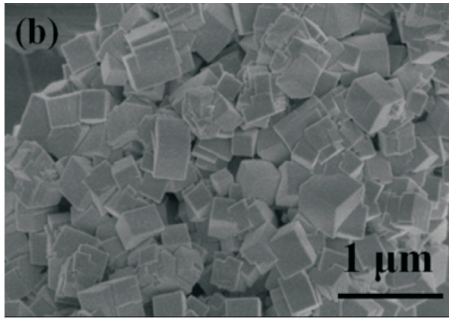


图 1 NBT 纳米线粉体的 XRD 图

图 2 为 NBT 纳米线和 NBT 立方块的扫描图片,可以明显观察到 NBT 纳米线具有较大的长径比,而 NBT 立方块成堆的叠在一起,并且由于纳米线的各向异性,比立方块呈现出良好的分散性.



(a)NBT 纳米线



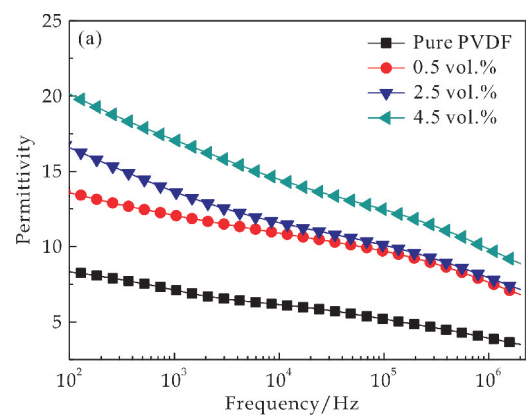
(b)NBT 立方块

图 2 NBT 粉体的 SEM 图片

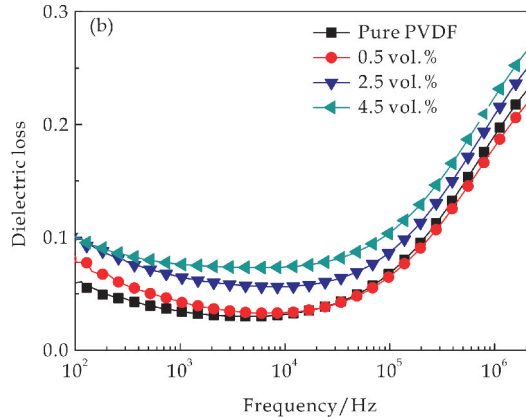
2.2 NBT 纳米线/PVDF 复合材料的介电性能

图 3 给出了不同体积分数的 NBT 纳米线/PVDF 复合材料的介电常数和介电损耗随频率的变化图谱.从图 3(a)可以看到,当 NBT 纳米线体积分数为 4.5%时,最大的介电常数是 20(100 Hz),比纯 PVDF(8.0 在 100 Hz)高 2.5 倍. NBT 纳米线对复合材料的介电常数的有很大的提高.此外,随着频率的增加,纳米复合材料的介电常数逐渐减小,随着 NBT 纳米线体积分数的减小,这一趋势更加明显,这是因为复合材料中电导率的增加.纳米复合材料的介电损耗随着 NBT 纳米线负载的增加而增加,这是由于纳米复合材料中的缺陷增加所致.

然而,从图 3(b)可以看出,当 NBT 纳米线体积分数为 0.5%时纳米复合材料的介电损耗仍然较低(100 Hz 时为 0.07).低的介电损耗可能有两个原因,第一, NBT 纳米线具有较小的表面能,在 PVDF 基体中具有良好的分散性.第二,表面改性提高 PVDF 与 NBT 陶瓷粉体的相容性,使得复合材料致密度提高.



(a)介电常数图



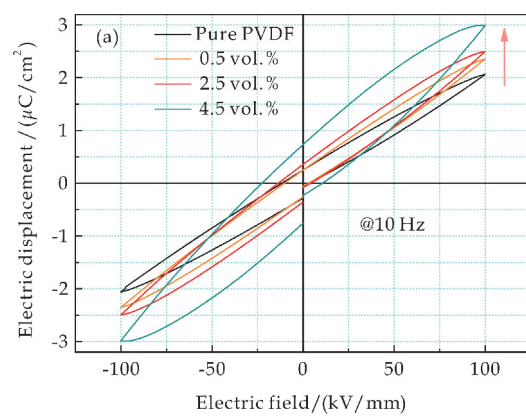
(b)介电损耗图

图 3 室温下 NBT 纳米线/PVDF 复合材料的介电常数和介电损耗随频率变化图

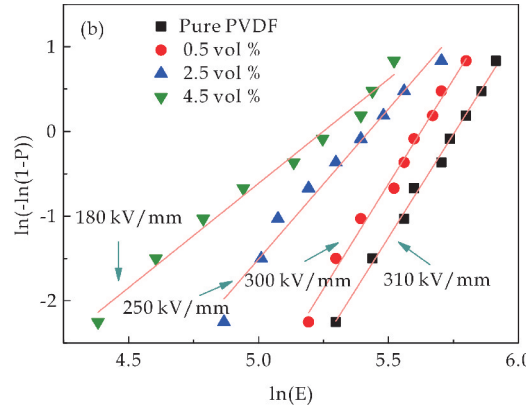
2.3 NBT 纳米线/PVDF 复合材料的铁电性能

图 4(a)是 NBT 纳米线/PVDF 纳米复合材料的电滞回线,在 100 kV/mm 测量的不同体积分数的 NBT 纳米线/PVDF 复合材料. 结果表明,复合材料的最大极化强度随 NBT 纳米线体积分数的增加而显著增加. 例如体积分数为 4.5% NBT 纳米线/PVDF 复合材料的最大极化强度为 $2.99 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. 这几乎比纯 PVDF($2.06 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)大 1.4 倍,这可能是由于 NBT 纳米线大的比表面积引起的空间电荷极化从而增大了极化强度.

图 4(b)研究了 NBT 纳米线/PVDF 复合材料的韦布尔分布,随着 NBT 纳米线的引入,复合材料的击穿强度有所降低. 但是,当 NBT 纳米线体积分数为 0.5%时,整个复合材料的击穿强度仍然保持在一个比较高的数值,与纯 PVDF 的击穿强度基本保持一致. 在这一条件下,整个复合材料的饱和极化强度由于添加了 NBT 纳米线而大大提高,这对于提高储能密度起着非常重要的作用.



(a)100 kV/mm 的电滞回线



(b)韦布尔分布

图 4 NBT 纳米线/PVDF 复合膜的电滞回线和韦布尔分布图

2.4 NBT 纳米线/PVDF 复合材料与 NBT 立方块/PVDF 复合材料的介电性能

为了探索不同形貌的陶瓷颗粒对储能密度影响,选择 0.5% NBT 纳米线/PVDF 复合材料与 0.5% NBT 立方体/PVDF 复合材料进行比较. 图 5(a)、(b)为相同体积分数添加量的纳米复合材料的介电常数和介电损耗. 结果表明,NBT 纳米线/PVDF 纳米复合材料具有较高的介电常数和较低的介电损耗. 与 NBT 立方块相比,在相同体积下, NBT 纳米线比 NBT 立方块具有更多的表面积,这意味着 NBT 纳米线/PVDF 纳米复合材料在相同电场下具有更大的界面极化,从而提高了纳米复合材料在相同体积分数下的介电常数. 大长径比的 NBT 纳米线具有较小的表面能,使其在 PVDF 基体中具有良好的分散性. 表面能的降低不仅使填料在 PVDF 基体具有良好的分散性,而且还能阻止聚合物链的移动,这是 NBT 纳米线/PVDF 纳米复合材料介电损耗低的原因.

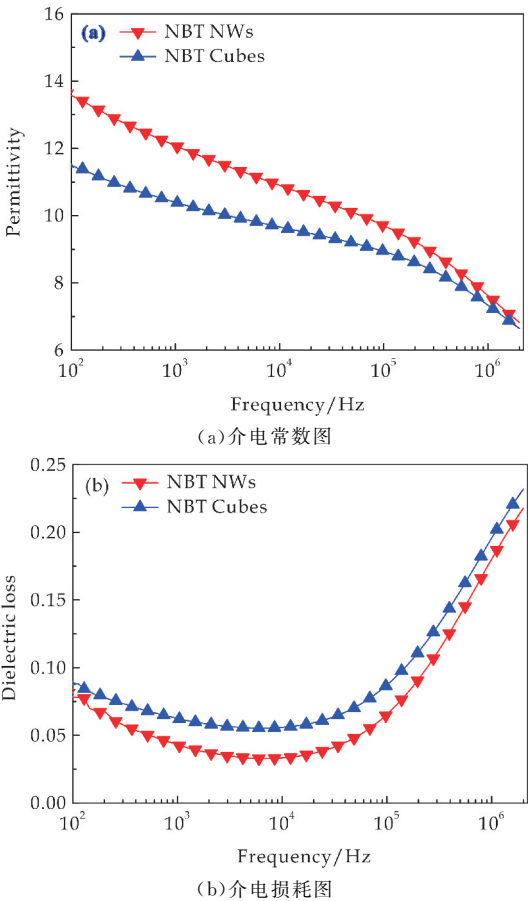


图 5 室温下体积分数为 0.5% NBT 纳米线/PVDF 复合材料和 NBT 立方块的介电常数和介电损耗随频率变化图

2.5 NBT 纳米线/PVDF 复合材料与 NBT 立方块/PVDF 复合材料的铁电性能

图 6 为两种复合材料的临界击穿下的电滞回线. NBT 纳米线/PVDF 纳米复合材料的击穿强度 (300 kV/mm) 和电位移 (14.93 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 均高于 NBT 立方块/PVDF 纳米复合材料. 这是由于纳米线在 PVDF 基体内分散性良好, 使得整个复合材料比较均匀, 在外加电场下不会因为电荷的聚集而在较低电场下发生击穿.

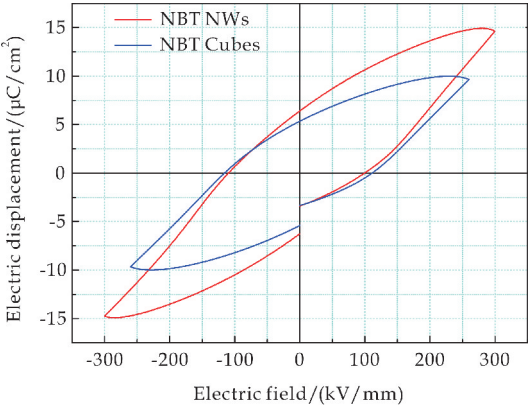


图 6 NBT 纳米线/PVDF 复合材料和 NBT 立方块/PVDF 复合材料临界击穿的电滞回线

2.6 NBT 纳米线/PVDF 复合材料与 NBT 立方块/PVDF 复合材料的储能性能

图 7 是两种复合材料的储能比较图. NBT 纳米线/PVDF 复合材料的储能密度高于 NBT 立方块/PVDF 复合材料. NBT 纳米线/PVDF 复合材料获得了高的储能密度, 储能密度为 9.4 J/cm³.

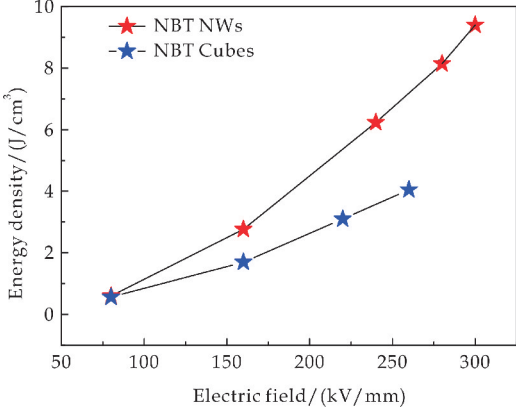


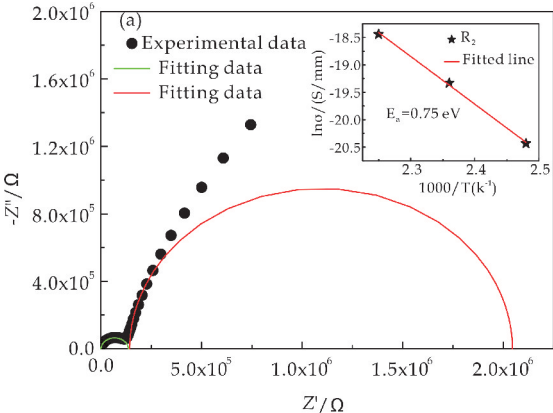
图 7 NBT 纳米线/PVDF 复合材料和 NBT 纳米块/PVDF 复合材料的储能密度

2.7 NBT 纳米线/PVDF 复合材料与 NBT 立方块/PVDF 复合材料阻抗性能

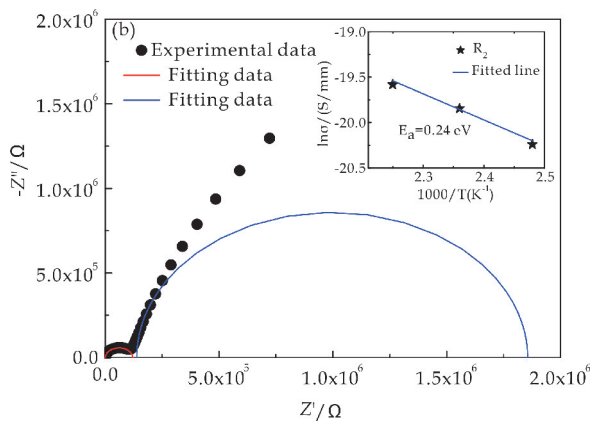
为了进一步研究不同形态填料的纳米复合材料对击穿强度的影响, 图 8(a) 和 (b) 分析了 0.5 vol. % NBT 纳米线/PVDF 和 NBT 立方体/PVDF 纳米复合材料的复阻抗谱. 它可以分别适用于两个圆, 并给出了等效电路, 其中 R_1 为填充电阻, R_2 为界面电阻. 在这个阻抗谱中, 两个圆圈被认为是低频的界面电阻和高频的填料电阻. 阿列尼乌兹方程已经给出:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad (3)$$

式(3)中: σ_0 是常数, E_a 是 NBT 和 PVDF 之间界面的激活能. 通过计算, NBT 纳米线/PVDF 纳米复合材料 (0.75 eV) 的激活能大于 NBT 立方块/PVDF 纳米复合材料 (0.24 eV). 也就是说, NBT 纳米线/PVDF 纳米复合材料的界面更难在 NBT 纳米线和 PVDF 之间传递电子. 因此, NBT 纳米线/PVDF 复合材料比 NBT 立方块/PVDF 纳米复合材料具有更大的击穿强度.



(a) 0.5 vol. % NBT 纳米线/PVDF 复合材料的复阻抗图谱



(b) 0.5 vol. % NBT 立方块/PVDF 复合材料的复阻抗图谱

图 8 室温下体积分数为 0.5% NBT 纳米线/PVDF 复合材料和 0.5% NBT 立方块/PVDF 的阻抗图谱

3 结论

(1) 随着 NBT 纳米线含量的升高, 复合材料的介电常数也呈现有规律的升高趋势, 而损耗并没有发生明显变化, 即说明 NBT 纳米线的加入提高了复合材料介电常数。

(2) 相比 NBT 立方块/PVDF 复合材料, NBT 纳米线/PVDF 复合材料由于较大的活化能, 从而有较高的击穿强度。

(3) NBT 纳米线含量为 0.5 % 时, 复合材料具有高的储能密度, 储能密度为 9.4 J/cm^3 。

参考文献

- [1] Y Shen, D Shen, X Zhang, et al. High energy density of polymer nanocomposites at a low electric field induced by modulation of their topological-structure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 21(4): 8 359-8 365.
- [2] H Tang, Y Lin, H A Sodano. Synthesis of high aspect ratio BaTiO₃ nanowires for high energy density nanocomposite capacitors[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(4): 451-456.
- [3] H Tang, H A Sodano. Ultra high energy density nanocomposite capacitors with fast discharge using Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃ nanowires[J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1 373-1 379.
- [4] Z Sun, C Ma, M Liu, et al. Ultrahigh energy storage performance of lead-free oxide multilayer film capacitors via interface engineering[J]. Advanced Materials, 2017, 29(5): 1-6.
- [5] J Suchanicz. Behaviour of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ ceramics in the a. c. electric field[J]. Ferroelectrics, 1998, 209(1): 561-568.
- [6] Y Sun, H Liu, H Hao, et al. Effect of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ on dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics[J]. Ceramics International, 2012, 38(8): S41-S44.

- [7] H A Cha, Y K Kim, J H Jeon. Mechanism of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ and Bi_{4.5}Na_{0.5}Ti₄O₁₅ template synthesis during topochemical microcrystal conversion and texturing of Bi_{0.5}(Na_{0.8}K_{0.2})_{0.5}TiO₃ piezoelectric ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(3): 967-974.
- [8] Z M Dang, M S Zheng, J W Zha. 1D/2D carbon nanomaterial-polymer dielectric composites with high permittivity for power energy storage applications[J]. Small, 2016, 12(13): 1 688-1 701.
- [9] N Guo, S A DiBenedetto, P Tewari, et al. Nanoparticle, size, shape, and interfacial effects on leakage current density, permittivity, and breakdown strength of metal oxide-polyolefin nanocomposites: Experiment and theory[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(4): 1 567-1 578.
- [10] W Ji, H Deng, C Guo, et al. The effect of filler morphology on the dielectric performance of polyvinylidene fluoride (PVDF) based composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 118: 336-343.
- [11] A A Narasimulu, P Zhao, N Soin, et al. Significant triboelectric enhancement using interfacial piezoelectric ZnO nanosheet layer[J]. Nano Energy, 2017, 40: 471-480.
- [12] Y Zhang, C Zhang, Y Feng, et al. Excellent energy storage performance and thermal property of polymer-based composite induced by multifunctional one-dimensional nanofibers oriented in-plane direction[J]. Nano Energy, 2019, 56: 138-150.
- [13] L Zhang, Y Wang, D He, et al. Poly(vinylidene fluoride)-based nanocomposite employing oriented Bi₂S₃ nanorods with double-shell structure for high dielectric performance and loss suppression[J]. Composites Science and Technology, 2019, 171: 118-126.
- [14] L Wang, F Gao, J Xu, et al. Enhanced dielectric tunability and energy storage properties of plate-like Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/poly(vinylidene fluoride) composites through texture arrangement[J]. Composites Science and Technology, 2018, 158: 112-120.
- [15] S Liu, J Wang, B Shen, et al. Poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with a small loading of core-shell structured BaTiO₃@Al₂O₃ nanofibers exhibiting high discharged energy density and efficiency[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 136-142.
- [16] S Liu, J Wang, H Hao, et al. Discharged energy density and efficiency of nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and core-shell structured BaTiO₃@Al₂O₃ nanoparticles[J]. Ceramics International, 2018, 44(18): 22 850-22 855.
- [17] Z Wang, T Wang, C Wang, et al. Poly(vinylidene fluoride) flexible nanocomposite films with dopamine-coated giant dielectric ceramic nanopowders Ba(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O₃ for high energy-storage density at low electric field[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 34(9): 29 130-29 139.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0113-08

GO/PAPSQ 复合材料的制备及其对 Cr³⁺ 吸附性能研究

吕生华¹, 刘 相¹, 侯永刚^{1,2}

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

摘 要: Hummers 法制备了氧化石墨烯(GO), 将 GO 与聚氨丙基/苯基倍半硅氧烷(PAPSQ) 通过酰胺化反应制备 GO/PAPSQ 复合材料, 将其用作吸附剂除去含铬废水中铬离子(Cr³⁺). 研究中采用 FTIR、XRD、SEM 等表征手段, 对所制备的 GO 及 GO/PAPSQ 复合材料的结构进行了表征, 研究了 GO 与 PAPSQ 的质量比、溶液的 pH 值、吸附时间、Cr³⁺ 初始浓度等因素对吸附性能的影响. 结果表明, GO/PAPSQ 复合材料含有片层和笼型结构, 其水相分散性较 PAPSQ 明显提高, 而且吸附后便于分离. 当 GO 与 PAPSQ 的质量比为 20 : 1、吸附溶液的 pH 为 5 时吸附效果好, 吸附速度快, 吸附容量大, 平衡吸附量达到 282.35 mg/g.

关键词: 氧化石墨烯; 吸附; 聚氨丙基/苯基倍半硅氧烷; 含铬废水

中图分类号: TQ424.1⁺9 **文献标志码:** A

Study on preparation of GO/PAPSQ composite and its adsorption property for Cr³⁺

LV Sheng-hua¹, LIU Xiang¹, HOU Yong-gang^{1,2}

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

Abstract: Graphene oxide (GO) was prepared by Hummers' method and GO react with polyaminopropyl phenylsilsesquioxane (PAPSQ) to prepare GO/PAPSQ composite by amidation reaction of PAPSQ. The structure of GO and GO/PAPSQ composites were characterized by FTIR, XRD and SEM. The effect of the mass ratio of components, pH of solution, adsorption time and initial concentration of Cr³⁺ on adsorption properties of GO/PAPSQ composite were also investigated. The results show that the GO/PAPSQ composite contains a sheet layer and a cage structure and its dispersibility in the water phase is significantly improved compared with PAPSQ. It is also recovered easily after adsorption. When the mass ratio of GO to PAPSQ is 20 : 1 and pH of the adsorption solution is 5, the adsorption effect is best and the adsorption speed is fast and the equilibrium adsorption capacity can reach 282.35 mg/g.

* 收稿日期:2020-01-24

基金项目:国家自然科学基金项目(21276152); 陕西省科技厅科技统筹资源引导计划项目(2016KTCL01-14)

作者简介:吕生华(1963—),男,陕西乾县人,教授,博士,研究方向:功能高分子材料、氧化石墨烯复合材料

Key words: graphene oxide; adsorption; polyaminopropyl/phenyl sesquioxane; wastewater containing chromium

0 引言

随着环境保护意识的提高及环保法规的不断完善和严格,有关皮革鞣制、印染、染色、冶金等生产过程所排放的含铬(Cr^{3+})污水的治理成为人们关注的重点问题^[1,2]。目前,处理含铬废水的方法有吸附法^[3]、膜过滤法^[4]、生物处理法^[5]、离子交换法^[6]、电化学处理法^[7]等,其中吸附法由于具有使用范围广泛、便于操作、成本低等优点在含铬废水治理中研究及应用的较多。常用的吸附剂有活性炭、水滑石、多孔硅酸钙等,它们在吸附含铬废水时存在着吸附量低、成本高、吸附后难以分离回收再用等问题。因此,寻找吸附容量大、吸附效率高、成本较低、吸附后容易回收再用的铬离子吸附材料依然是目前的研究内容。

氧化石墨烯(GO)的出现引起了人们的注意,GO是石墨烯的衍生物,具有较大比表面积($718 \text{ m}^2/\text{g}$),GO的表面上含有羧基、羟基、环氧基等化学基团(图1),对重金属离子具有吸附量大、吸附率高的特点,因此,GO吸附以提纯或者除去废液中重金属离子等方面有很大的应用潜力^[8]。但是由于纳米级GO在水中具有聚集的倾向^[9],从而降低了GO的吸附能力。同时单纯使用GO作为吸附材料也存在难以回收再用的问题。因此,GO作为吸附材料目前的研究热点是利用GO上的化学基团的反应活性,与其它材料形成具有稳定结构的复合材料^[10,11],达到分散GO、提高吸附效果及回收再用的目的。

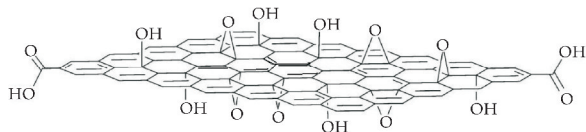


图1 GO的结构示意图

目前,GO可以与壳聚糖、氨基硅氧烷、金属有机框架材料、 Fe_3O_4 等复合制备可回收再用的吸附材料。Ge等^[12]采用微波辐射法制备了一种新型三乙四胺改性氧化石墨烯/壳聚糖复合吸附材料(TGOCS),对铬离子吸附量达到了 219.5 mg/g ,可以分离及回收再用。Yu等^[13]采用电喷涂和冷冻铸造相结合的方法制备了多功能氧化石墨烯/壳聚糖气凝胶(GCAMS),对铬、铅、铜等金属离子以及亚甲基蓝、罗丹明等染料分子有吸附效果,可以解

吸后重复使用。Zhao等^[14]通过GO的羧基和羟基与聚氨基硅氧烷低聚物交联制备了改性GO复合吸附材料,结构中的氨基增加了吸附位点,提高了GO复合材料的吸附效果,吸附后可回收再用。Sahoo等^[15]用 $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ 纳米材料对GO进行修饰形成复合材料,用于吸附水中铬离子,对铬离子吸附量可以达到 109.89 mg/g 。Zhang等^[16]采用“接枝法”制备GO/聚酰胺胺树枝状大分子(GO/PAMAMs),其对铅(II)、镉(II)、铜(II)、锰(II)等重金属离子的吸附量分别达到 568.18 、 253.81 、 68.68 和 18.29 mg/g 。因此,目前的研究结果表明了GO可与壳聚糖、氨基硅氧烷、金属有机框架材料、 Fe_3O_4 等形成复合材料,具吸附性能好、可回收再用等优点。

本研究进行了GO与聚氨基丙基/苯基倍半硅氧烷形成复合材料(GO/PAPSQ)用于吸附除去含铬废水中铬离子的研究。聚氨基丙基/苯基倍半硅氧烷(PAPSQ)是一种含有氨基活性基团的倍半硅氧烷(POSS),结构如图2所示,具有笼形结构、比表面积大及含有活性氨基基团^[17,18],对重金属离子、稀土元素和放射性元素有较好的吸附效果。但是由于含有Si-O-Si键、苯基等疏水基团,水溶性较差,用于吸附材料研究少。

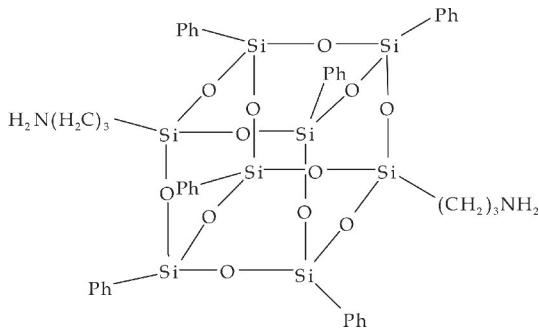


图2 PAPSQ的笼型结构

本研究依据PAPSQ具有笼型结构和含有两个氨基的特点,使其与GO的活性基团反应形成复合材料,其中GO片层均匀的分散在PAPSQ基体上,获得对于铬离子具有吸附效果好及可回收再用的吸附材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 主要试剂

硝酸钠、高锰酸钾、浓硫酸 [$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\%$]、过氧化氢溶液 [$w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$]、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、重铬酸钾、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、二环己基碳二亚胺(DCC)等均为化学纯,鳞片石墨(325目),含碳量大于98%。铬粉,碱度33%,兄弟科技股份有限公司,工业级。聚氨基苯/苯基倍半硅氧烷(PAPSQ),实验室自制,氨基含量为0.95 mmol/g。

1.1.2 主要仪器

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),德国 Bruker 公司;D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;S-4800 扫描电镜(SEM),日本 Hitachi 公司;UV1900 型紫外光谱仪,上海佑科仪表有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 GO 的制备

采用改进 Hummers 法制备氧化石墨烯,在搅拌条件下向置于冰水浴的三口烧瓶中加入浓硫酸 46 mL 及 1.5 g 硝酸钠,保持体系温度在 0 °C ~ 5 °C。再分次缓慢的加入 6.0 g 高锰酸钾和 1.0 g 石墨的混合物,控制体系温度稳定在 0 °C ~ 5 °C 范围,加完后继续反应 2 h。然后升温至 35 °C,继续搅拌下反应 4 h。向体系中缓慢滴加去离子水 40 mL,升温至 95 °C,继续反应 30 min,体系降温至 40 °C,再缓慢滴加去离子水 60 mL,然后滴加 30% 双氧水 5 mL,溶液逐渐变成亮黄色。再加水 2 000 mL,对其进行反复离心、洗涤的处理过程,直到洗涤液的 pH 为 7.0 左右,将最终产物进行冷冻干燥得到 GO 粉体。

1.2.2 GO/PAPSQ 复合材料的制备

按照 GO:PAPSQ 质量比值为 1 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1、25 : 1 制备 GO/PAPSQ 复合材料。准确称量 GO 及量取 50 mL DMF 溶液于烧杯中混合,超声处理 2 h 得到均匀的 GO 分散液。将 GO 分散液倒入 250 mL 平底烧瓶中磁力搅拌,根据 0.2 g 的 PAPSQ 氨基含量加入 0.041 g 二环己基碳二亚胺(DCC),再加入 4 mg 左右的 4-二甲氨基吡啶(DMAP),活化羧基 1 h 后,向烧瓶内加入 0.2 g PAPSQ,磁力搅拌下反应 6 h。有机滤膜抽滤得到产物,50 °C 下真空干燥 12 h 得到产物。

1.3 表征

通过 SEM 对 GO、PAPSQ、以及 GO/PAPSQ 复合材料进行微观形貌考察。采用 FTIR、XRD 对

GO、PAPSQ、和 GO/PAPSQ 复合材料进行结构检测和表征。

1.4 吸附实验

1.4.1 Cr³⁺ 的浓度测定

采用铬酸钠比色法测 Cr³⁺ 的含量,在碱性条件下用过氧化钠将 Cr³⁺ 氧化 Cr⁶⁺,得到黄色的铬酸钠溶液,其中溶液的颜色深浅随 Cr⁶⁺ 的浓度发生变化。然后用紫外光谱仪测吸光度,根据标准曲线计算出 Cr³⁺ 的含量。

1.4.2 吸附测定

取 100 mL 浓度为 50 mg/L 的 Cr³⁺ 试样五份于锥形瓶中调节 pH 值,取不同质量的 GO/PAPSQ 复合材料加入,磁力搅拌 3 h,静置 24 h 产生沉淀,达到吸附平衡,过滤。测吸光度,根据标准曲线得到吸附平衡后的 Cr³⁺ 浓度。吸附量(Q_e)和吸附率(W)计算如式(1)和式(2)所示:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

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

式(1)、(2)中: Q_e —平衡时吸附量(mg/g); C_0 —Cr³⁺的开始质量浓度(mg/L); C_e —Cr³⁺吸附平衡质量浓度(mg/L); m —复合物的质量(g); V —溶液体积(L); W —吸附率。

1.4.3 解吸实验

取 40 mg/L 的 Cr³⁺ 溶液 100 mL 调节 pH 值至 5,加入 GO/PAPSQ 复合材料,室温下磁力搅拌 3 h,测定滤液中 Cr³⁺ 浓度。将吸附后的 GO/PAPSQ 复合材料置于 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中解吸 90 min,过滤,测定其在 HCl 溶液的浓度。将解吸后的复合材料用蒸馏水洗涤,真空烘干,重复吸附解吸试验 4 次,其解吸率计算按照公式(3)所示:

$$\eta = \frac{C_2}{C_0 - C_1} \quad (3)$$

式(3)中: C_1 —吸收后浓度(mg/L); C_2 —解吸后滤液中 Cr³⁺ 浓度(mg/L); η —解吸率。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

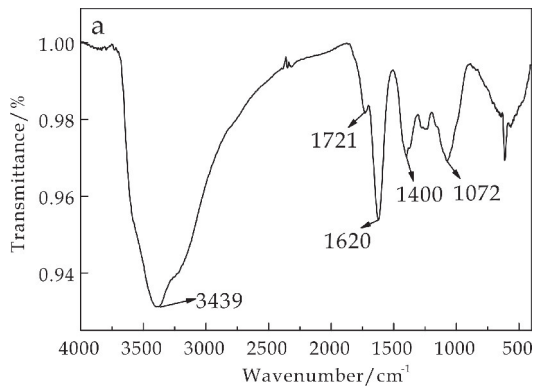
GO 的 FTIR 见图 3(a), 3 439 cm⁻¹ 处为 O—H 键的拉伸振动峰,1 721 cm⁻¹ 处为羧基或羰基的 C=O 伸缩振动吸收峰,1 620 cm⁻¹ 和 1 400 cm⁻¹ 处分别为—COOH 的不对称拉伸峰和对称拉伸峰,1 072 cm⁻¹ 处为 GO 中 C—O—C 伸缩振动峰。FTIR 检测结果表明制备的氧化石墨烯含有羧基、羟基、羰基等

含氧官能团。

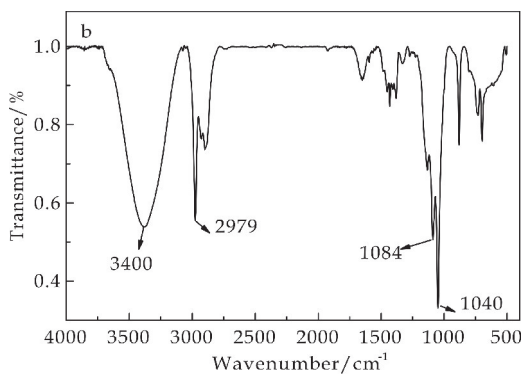
图 3(b) 是 PAPSQ 红外谱图, $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处为氨基特征吸收峰, $2\,976\text{ cm}^{-1}$ 处为甲基 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰, 在 $1\,000\sim 1\,150\text{ cm}^{-1}$ 区间为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架的振动峰, 峰的个数与尖锐程度反映 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链的空间排列结构, $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围出现的多组峰与苯基取代有关, $1\,084\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 处的双峰表明 PAPSQ 具有笼型结构, 一般笼形结构在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处产生双峰, 且峰越尖锐笼形结构产物越多^[19], $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显且尖锐的峰, 说明 PAPSQ 笼形结构较好。FTIR 检测结果说明制备的 PAPSQ 中含有笼型结构及氨基、苯基等官能团。

图 3(c) 是 GO/PAPSQ 复合材料的 FTIR 谱图, $1\,721\text{ cm}^{-1}$ 处 GO 原有的 $-\text{COOH}$ 伸缩振动峰减弱, PAPSQ 在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处氨基吸收峰消失, 在 $3\,105\text{ cm}^{-1}$ 处产生了新的酰胺基 $(-\text{CONH}-)$ 伸缩峰, $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处是酰胺键 $-\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰, 也称酰胺 II 峰, $1\,300\text{ cm}^{-1}$ 处是 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩峰, 也称酰胺 III 峰。检测结果表明 GO 中的羧基与 PAPSQ 的氨基发生了反应。在 $1\,040\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 处的双峰说明复合材料上也存在笼型结构。通过与 GO、PAPSQ 的红外谱图对比, 可以得到 GO 中羧基与 PAPSQ 的氨基生成酰胺键。

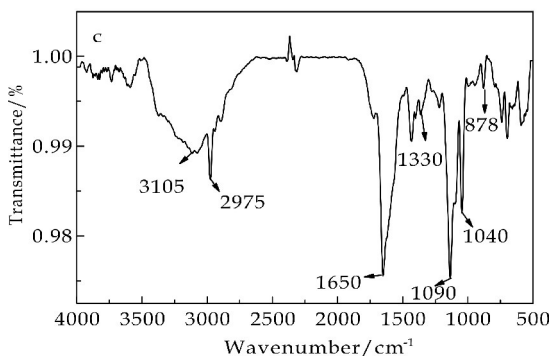
图 3(d) 是 GO 与 PAPSQ 为 $5:1$ 、 $10:1$ 、 $15:1$ 、 $20:1$ 形成 GO/PAPSQ 复合材料的 FTIR 图。从图中可以看出, 不同组成比例的复合材料的 FT-IR 形状基本相似, 但在 $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 有所区别, 这可能与取代位置有关。在 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处出现了酰胺键中 $-\text{C}=\text{O}$ 振动峰, 说明有新的酰胺键生成。随着 GO 的含量增多, $-\text{OH}$ 特征峰越来越明显。 $20:1$ 的复合材料中, 双峰特征明显尖锐, 说明其笼型量多且复合效果好。



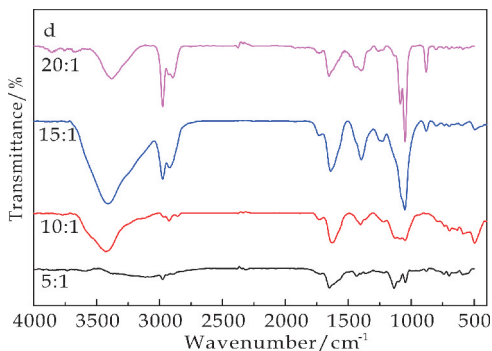
(a) GO



(b) PAPSQ



(c) GO/PAPSQ



(d) 不同比例 GO/PAPSQ

图 3 GO、PAPSQ 及 GO/PAPSQ 的红外光谱图

2.2 XRD 分析

GO 的 XRD 谱图见图 4 所示。在 $2\theta=11.6^\circ$ 出现较强的特征衍射峰, 这与 GO 的 XRD 谱图在 $10^\circ\sim 12^\circ$ 出现特征衍射峰吻合^[20], 由布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (λ 是 X 射线的波长, θ 是衍射角, d 是晶面间距, n 是衍射级数) 可以计算得出 GO 层间距为 0.763 nm 。表明石墨经过氧化产生含氧官能团使得层间距变大, 从而剥离为片层结构的 GO。

从 PAPSQ 的 XRD 谱图可以看出, PAPSQ 在 $2\theta=7.2^\circ$ 产生尖锐明显衍射峰, 这可能与 PAPSQ 笼型结构有关。谱图中还同时出现平缓的峰形, 说明产物中也存在无定形结构。

从 GO/PAPSQ 复合材料的 XRD 谱图可以看出, 其在 $2\theta=11.6^\circ$ 、 7.2° 处衍射峰消失, 在 $2\theta=8.9^\circ$ 处出现新的衍射峰, 对应晶面的层间距为 0.994 nm , 说明

复合材料具有片层结构.

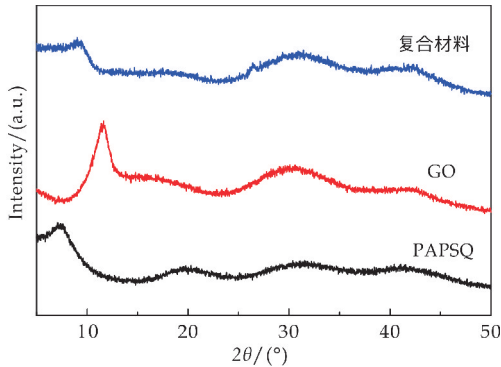
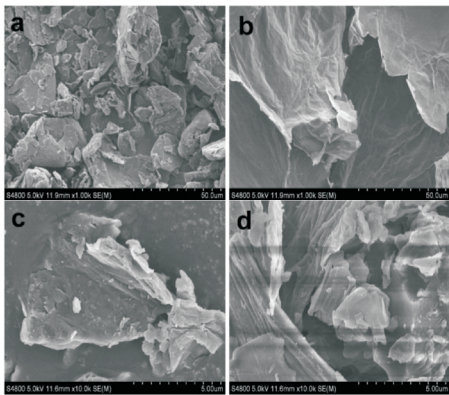


图 4 GO/PAPSQ、GO 和 PAPSQ 的 XRD 谱图

2.3 SEM 分析

图 5 是 GO 和 PAPSQ 及 GO/PAPSQ 的 SEM 图. 图 5(a)是 325 目石墨的 SEM 图,可以看出石墨呈不规则颗粒状;图 5(b)为 GO 的 SEM 图,可以看出有明显的片层状形貌,其片层表面局部具有褶皱,说明 GO 是片状结构;图 5(c)是 PAPSQ 的 SEM 图,表明了 PAPSQ 是不规则颗粒状;图 5(d)为 GO/PAPSQ 的 SEM 图,发现有 GO 片层状和 PAPSQ 结构形貌,说明 GO 与 PAPSQ 形成了复合物.



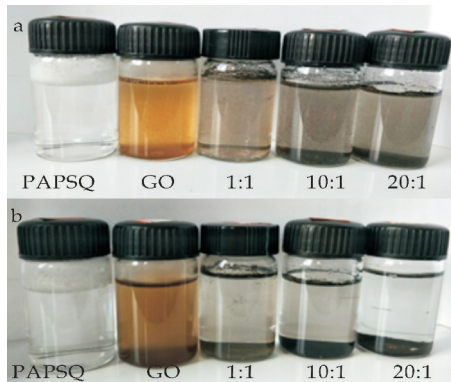
(a) 石墨 (b) GO (c) PAPSQ (d) GO/PAPSQ

图 5 材料的 SEM 图

2.4 水分散性分析

图 6 中从左往右依次为 5 mg 的 GO、PAPSQ 以及 GO 与 PAPSQ 按照质量比为 1 : 1、10 : 1、20 : 1 形成的 GO/PAPSQ 复合材料分散于 10 mL 水中的现象. 由图可知,经过超声后 GO 均匀分散在水中,水溶液为棕黄色,形成均匀稳定的水相,这是由于 GO 结构中有羧基、羟基等基团,使得其水溶性好,静置 24 h 后 GO 水溶液状态稳定. PAPSQ 为白色粉末,不分散水,这是于 PAPSQ 中有 Si—O—Si 键、苯基等疏水基团. 复合材料的水分散性较 PAPSQ 提高,可分散于水相中. 静置 24 h 后,瓶底产生沉淀,溶液变清,随着复合材料中 GO 含量增大,沉淀量越明显,这便于 GO 吸附后

回收处理.



(a) 开始状态 (b) 静置 24 h 后状态

图 6 不同时间下材料在水溶液状态

2.5 不同比例 GO/PAPSQ 对 Cr³⁺ 吸附性能的影响

在 25 ℃、pH=5 条件下,GO 与 PAPSQ 按照质量比为 1 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1、25 : 1 制备 GO/PAPSQ 复合物材料,其平衡时吸附量如图 7 所示. 由图可知,1 : 1 复合材料吸附性能最差,平衡吸附量为 80.0 mg/g 这可能由于 1 : 1 时其水分散性最差吸附性能差. 而随 GO 的比例增大复合材料水相分散性增加,吸附性能也随着增加. 20 : 1 的复合材料的吸附性能最好,其平衡吸附量是 1 : 1 的三倍多. 因此,后面在考虑 GO/PAPSQ 的吸附性能实验时,采用 20 : 1 的复合材料.

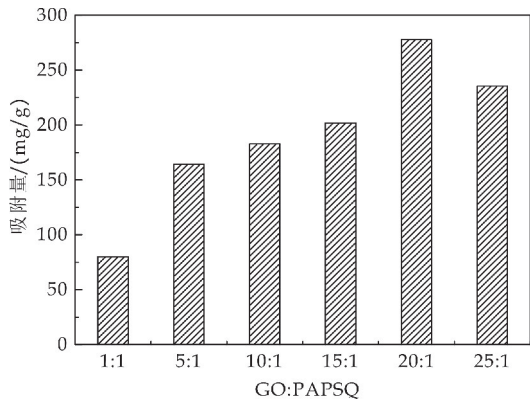


图 7 不同比例 GO/PAPSQ 对吸附性能的影响

2.6 pH 对 GO/PAPSQ 吸附 Cr³⁺ 性能影响

25 ℃下,取 10 mg GO/PAPSQ 复合材料,考察 pH 值为 3~7 的条件下对 100 mL 浓度 50 mg/L Cr³⁺ 的吸附,其平衡时吸附量如图 8 所示. 由图可知,当 pH 值在 3~5 时,复合材料对 Cr³⁺ 的吸附量随着 pH 的升高而增大,当 pH 值大于 6 时,吸附量下降. 由于 pH 值较低时,溶液中存在大量 H⁺,而铬离子主要以 Cr³⁺ 形式存在,溶液中 H⁺ 与 Cr³⁺ 之间产生吸附竞争,此时 GO/PAPSQ 复合材料表面吸附了较多 H⁺,从而占据了 Cr³⁺ 的吸附位点. 随着 pH 值增大,Cr³⁺ 会形成铬配体,随 pH 值升高配体变大,易于与复合材料表面结合,从而吸

附量增加。当 $\text{pH} > 6.0$ 时 Cr^{3+} 开始以沉淀的形式存在,因此吸附性能减弱。

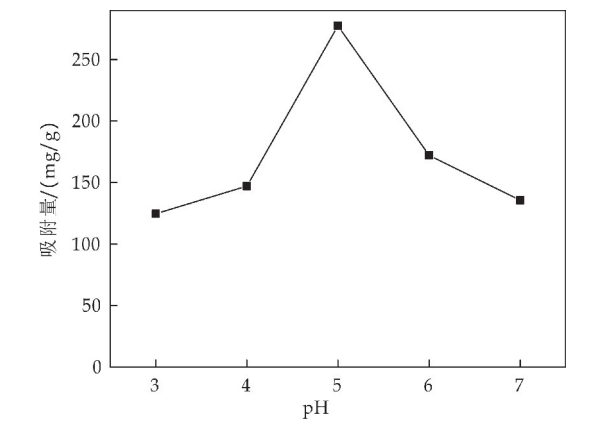


图 8 溶液 pH 对 GO/PAPSQ 吸附性的影响

2.7 吸附等温线分析

吸附等温线是用来表示吸附量随吸附平衡浓度变化的曲线,其变化规律可用来分析吸附剂界面上对吸附质的作用力强弱.在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}=6$ 及 100 mL Cr^{3+} 初始浓度分别为 20 mg/L 、 30 mg/L 、 40 mg/L 、 50 mg/L 、 60 mg/L 条件下,加入 10 mg 的 GO/PAPSQ 材料,平衡吸附量如图 9 所示.分别采用表示理想均质、单分子层吸附过程的 Langmuir 吸附等温模型以及非均质、多分子层吸附过程的 Freundlich 吸附等温模型对其进行吸附等温线拟合。

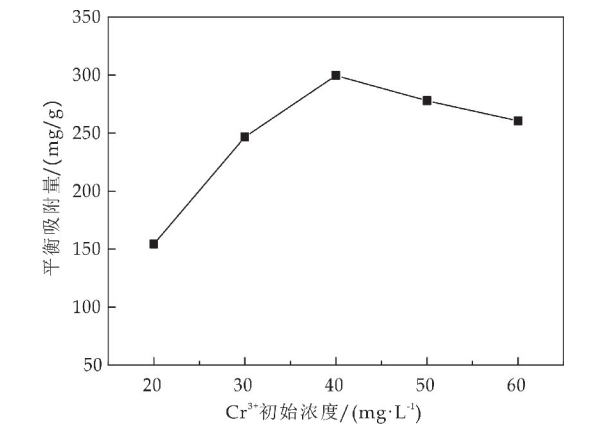


图 9 Cr^{3+} 初始浓度对 GO/PAPSQ 复合材料吸附性能的影响

Langmuir 吸附模型如式(4)所示:

q_e / q_m = c_e / (q_m b + c_e) (4)

Freundlich 吸附模型如式(5)所示:

lg q_e = lg k_f + (lg c_e) / n (5)

式(4)、(5)中: c_e — Cr^{3+} 溶液中的平衡浓度, mg/L ; q_e —平衡吸附量, mg/g ; b —Langmuir 平衡常数, L/mg ; q_m —吸附剂单分子层形成的最大吸附容量, m/g ; k_f —与吸附量有关的 Freundlich 平衡

常数, $\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$; n —吸附强度的常数。

由图 10 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型的拟合曲线和表 1 数据可以得到,在温度为 298.15 K 时, Langmuir 拟合相关系数为 0.98 ,其线性相关性明显高于 Freundlich 模型,表明 GO/PAPSQ 复合材料对 Cr^{3+} 的吸附过程为单分子层吸附过程. Freundlich 模型中参数 n 大于 2 ,说明吸附过程易于进行。

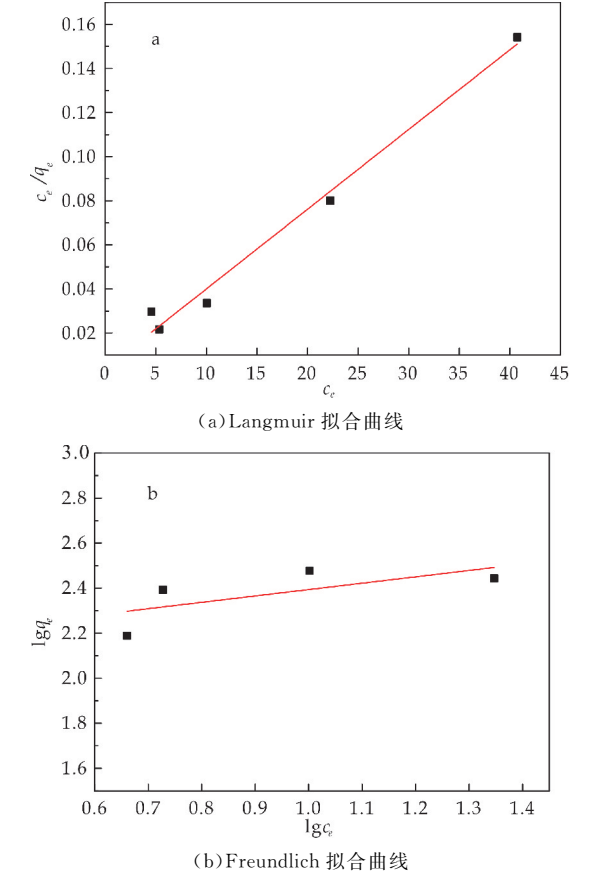


图 10 吸附等温拟合曲线

表 1 两种吸附模型的参数比较

Langmuir 吸附等温式			Freundlich 吸附等温式		
q_m /(mg/g)	b /(L/mg)	R^2	$k_f/(\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	n	R^2
276.24	0.93	0.98	128.82	3.53	0.20

2.8 吸附动力学分析

分别对吸附时间曲线(图 11)进行准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合.准一级动力学模型主要体现物理吸附行为,如式(6)所示:

lg(q_e - q_t) = lg q_e - k_1 t (6)

准二级动力学模型主要体现化学吸附行为,如式(7)所示:

t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e (7)

式(6)、(7)中: q_e —为平衡时吸附容量, mg/g ; q_t — t 时刻的吸附容量, mg/g ; k_1 —准一级动力学方程吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 —准二级动力学方程

吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$.

由图 12 吸附动力学拟合曲线以及表 2 参数的比较可以看出,准一级和准二级动力学方程拟合相关系数分别为 $R_{12}=0.95$ 、 $R_{22}=0.93$, $R_{12}>R_{22}$ 所以准一级动力学线性相关性较好,其理论平衡吸附量 278.29 mg/g 和实际平衡吸附量 282.35 mg/g 比较接近. 以上表明 GO/PAPSQ 复合材料对 Cr^{3+} 的吸附过程不是单一的过程,主要以物理吸附,故可以用准一级动力学方程进行拟合.

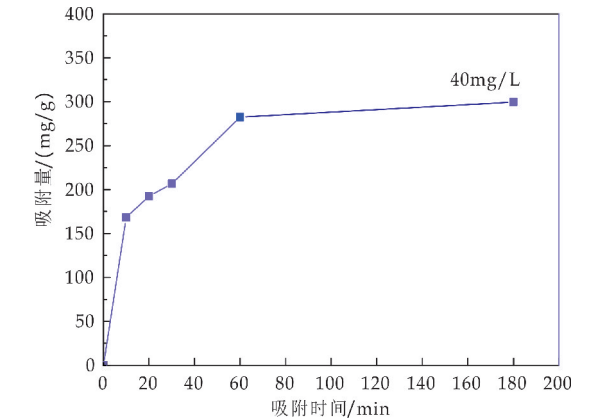


图 11 时间对 GO/PAPSQ 复合材料吸附性能的影响

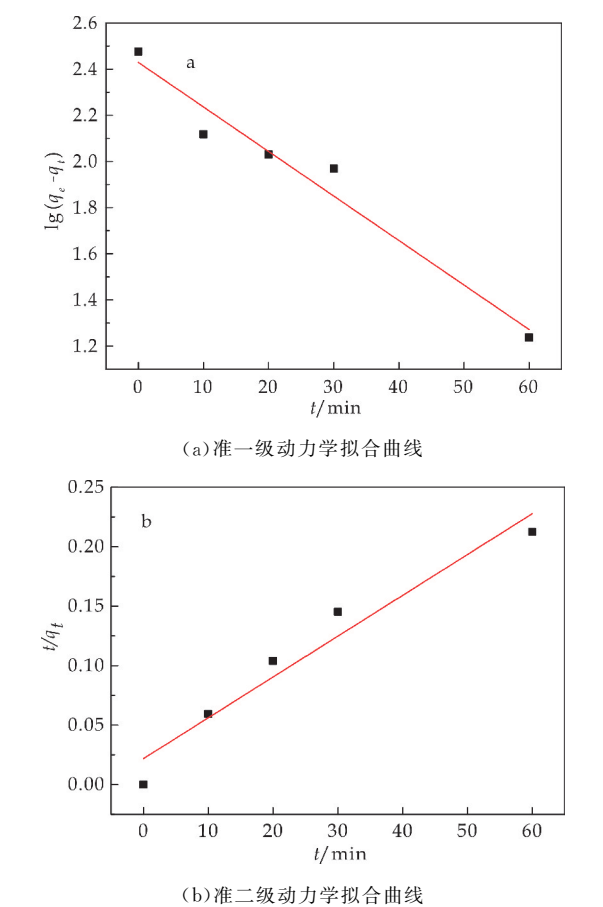


图 12 吸附动力学拟合曲线

表 2 两种动力学吸附模型的参数比较

C_0	一级动力学			二级动力学		
	k_1	q_e	R_{12}	k_2	q_e	R_{22}
40	0.019	278.29	0.95	0.005 6	291.54	0.93

2.9 解吸可再生测定

表 3 为 GO/PAPSQ 复合材料对 Cr^{3+} 的吸附与解吸结果. 由表可知,随着解吸的次数增加吸附率和解吸率有所下降,经 4 次吸附和解吸后,复合材料对 Cr^{3+} 的解吸率保持在 94% 以上,吸附率保持在 89% 以上,说明 GO/PAPSQ 复合材料可以重复使用性能.

表 3 GO/PAPSQ 复合材料对 Cr^{3+} 的吸附与解吸率

次数	1	2	3	4
吸附率/%	97.2	96.5	94.2	89.1
解吸率/%	98.7	98.1	97.6	94.8

2.10 吸附机理

GO/PAPSQ 复合材料可能由于具有片层和笼型结构以及同 GO 较大的比表面积,其较大的比表面积和片层结构可以与 Cr^{3+} 通过静电作用提供吸附动力. 同时,复合材料中可能含有氧化石墨烯的表面官能团如羟基等含有孤对电子,可作为配位体与具有空的价电子轨道的 Cr^{3+} 发生络合反应. 可能还有部分未参加反应氨基、羧基可通过螯合或静电相互作用吸附 Cr^{3+} .

3 结论

- (1)通过改进 Hummers 法成功制备了富含羧基、羟基等含氧官能团且具有少片层结构的 GO. 通过共水解缩合法成功制备含氨基笼型结构 PAPSQ.
- (2)将 GO 与 PAPSQ 通过酰胺化反应,成功制备具有片层和笼型结构的 GO/PAPSQ 复合材料,其在水中的分散性较 PAPSQ 有很大提高,且复合材料相较于 GO 更易于分离回收.
- (3)考察 GO/PAPSQ 对水中 Cr^{3+} 吸附的影响因素,实验结果表明,GO 与 PAPSQ 的质量比为 20 : 1 的复合材料吸附效果最佳,其平衡吸附量为质量比是 1 : 1 复合材料的三倍. 当 pH 为 5 时吸附效果好. 当吸附 1 h 左右能达到吸附平衡;吸附过程可用物理吸附描述,属于典型单分子层吸附,符合准一级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型;在 298.15 k 时,当 Cr^{3+} 初始浓度为 40 mg/L 时吸附效果好,其平衡吸附量可以达到 282.35 mg/g ,说明复合材料对 Cr^{3+} 有着较好的吸附性能.

参考文献

- [1] Annadurai G, Ling L Y, Lee J F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: Isotherm, kinetic and thermodynamic analysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 337-346.
- [2] 王 谦, 李 延, 孙 平, 等. 含铬废水处理技术及研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(12): 150-156.
- [3] 周 隽, 翟建平, 吕慧峰, 等. 木屑和花生壳吸附去除水溶液中 Cr^{3+} 的实验研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(1): 122-125.
- [4] Madaeni S S, Heidary F, Salehi E. Co-adsorption/filtration of heavy metal ions from water using regenerated cellulose UF membranes modified with DETA ligand[J]. *Separation Science and Technology*, 2013, 48(9): 1 308-1 314.
- [5] 占金宝, 苏海佳. 青霉菌丝体分子印迹吸附膜对 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附性能[J]. *北京化工大学学报*, 2010, 37(4): 94-96.
- [6] Arsav S, Deliba A. Indirect speciation of $\text{Cr}(\text{III})$ and $\text{Cr}(\text{VI})$ in water samples by selective separation and preconcentration on a newly synthesized chelating resin[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 645(2): 36-41.
- [7] Seaman J C, Bertsch P M, Schwallie L. In situ $\text{Cr}(\text{VI})$ reduction within coarse-textured, oxide-coated soil and aquifer systems using $\text{Fe}(\text{II})$ solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(6): 938-944.
- [8] 闫帅欣, 王 方, 王中良. 氧化石墨烯对水环境中金属离子的吸附作用研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(5): 180-189.
- [9] Jr W S H, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1 339.
- [10] 李芸博. 氧化石墨烯复合材料的研究进展分析[J]. *化工管理*, 2017(15): 109-110, 114.
- [11] 樊 玮, 张 超, 刘天西. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 14-21.
- [12] Ge H, Ma Z. Microwave preparation of triethylenetetramine modified graphene oxide/chitosan composite for adsorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 131: 280-287.
- [13] Yu R, Shi Y, Yang D, et al. Graphene oxide/chitosan aerogel microspheres with honeycomb-cobweb and radially oriented microchannel structures for broad-spectrum and rapid adsorption of water contaminants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 26(9): 21 809-21 819.
- [14] Zhao D, Chen L, Xu M, et al. Amino siloxane oligomer modified graphene oxide composite for the efficient capture of $\text{U}(\text{VI})$ and $\text{Eu}(\text{III})$ from aqueous solution[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(11): 10 290-10 297.
- [15] Sahoo S K, Hota G. Amine-functionalized GO decorated with $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanomaterials for remediation of $\text{Cr}(\text{VI})$ from water [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(2): 983-996.
- [16] Zhang F, Wang B, He S, et al. Preparation of graphene oxide/polyamidoamine dendrimers and their adsorption properties toward some heavy metal ions[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(5): 1 719-1 726.
- [17] Luo S, Xu X, Zhou G, et al. Amino siloxane oligomer-linked graphene oxide as an efficient adsorbent for removal of $\text{Pb}(\text{II})$ from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 145-155.
- [18] Liu S, Lang X, Ye H, et al. Preparation and characterization of copolymerized aminopropyl/phenylsilsesquioxane microparticles[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(5): 996-1 001.
- [19] Brown J F, Vogt L H, Prescott P I. Preparation and characterization of the lower equilibrated phenylsilsesquioxanes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86(6): 1 120-1 125.
- [20] 李 辉. 氧化石墨烯/壳聚糖复合材料对 $\text{Cr}(\text{III})$ 的吸附性能[J]. *皮革科学与工程*, 2018, 28(5): 21-26.

【责任编辑: 蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0121-06

聚偏氟乙烯/多壁碳纳米管复合材料的储能特性研究

岳 东¹, 刘晓旭^{2*}, 殷景华³

(1. 黑龙江科技大学 电气与控制工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150020; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 3. 哈尔滨理工大学 工程电介质及其应用重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要:为适应高储能密度聚合物基电介质等应用需求,通过喷雾干燥等手段对多壁碳纳米管(MWCNTs)进行预处理,并将其与聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)物理混合,制备得到了 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料.采用 SEM、SAXS、XRD 和 FTIR 对复合材料的微观结构进行了表征,并对其介电特性和铁电特性进行了测试.结果发现:PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的介电常数随 MWCNTs 填充量的增加而增大,当 MWCNTs 达到 3 vol% 时复合材料的介电常数可增加到 32,与 PVDF-HFP 相比提升近 3 倍;通过铁电测试发现,当 MWCNTs 的含量为 1.0 vol% 时,复合材料在 800 kV/cm 下储能密度达到 3.0 J/cm³ (PVDF-HFP 在 800 kV/cm 下储能密度达 2.3 J/cm³).以上测试结果表明 MWCNTs 在较低填充下实现了对 PVDF-HFP 储能特性的改善,未来有望满足复合材料应用于介质电容器对提升储能密度的需求.

关键词:多壁碳纳米管; 复合材料; 介电常数; 储能密度

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Study on energy storage characteristics of polyvinylidene fluoride/multi-walled carbon nanotube composites

YUE Dong¹, LIU Xiao-xu^{2*}, YIN Jing-hua³

(1. School of Electrical and Control Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin 150020, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: To increase the energy storage density of the polymer, MWCNTs, pretreated by using spray drying were chosen as fillers to modify the polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP). SEM, SAXS, FTIR and XRD were used to characterize the microstructure of the composites, the dielectric and ferroelectric properties of the composite were tested. The results show that the dielectric constant of PVDF-HFP/MWCNTs composite materials increases with the growing amount of MWCNTs. The dielectric constant reaches to 32 as MWCNTs content increased to 3 vol%, which is 3 times higher than the pure PVDF-

* 收稿日期:2019-12-11
基金项目:国家自然科学基金项目(51777047)
作者简介:岳 东(1994—),男,黑龙江鸡西人,在读硕士研究生,研究方向:复合材料
通讯作者:刘晓旭(1982—),男,黑龙江庆安人,教授,博士,研究方向:碳基复合材料, xiaoxuliu@sust.edu.cn

HFP. Furthermore, the D-E loops of the composites were measured via the ferroelectric tests, the results show that the energy storage density of the composites at MWCNTs loading of 1 vol% is 3.0 J/cm^3 at 800 kV/cm (the energy storage density of PVDF-HFP is 2.3 J/cm^3 at 800 kV/cm). Results show that the introduction of proper content of MWCNTs could improve the energy storage characteristics of PVDF-HFP. This work is expected to open a new window in improving the energy storage properties of polymer-based materials.

Key words: MWCNTs; composite materials; dielectric constant; energy storage density

0 引言

温室效应与环境污染等生态问题日益严重,改善上述问题要求同时减少化石燃料的消耗和二氧化碳的排放,势必要提高传统能源使用的效率,在此背景下,新兴能源如太阳能、风能、潮汐能等可再生和可持续能源成为科研工作者的研究热点,但这些能源的可控性不高,因此发展高效、低成本和环境友好的能源储存系统尤为重要。

该系统主要有三种选择:电池、电化学电容器和介质电容器。这些储能系统中电池具有高能量密度(例如铅酸电池: $200 \sim 400 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和锂离子: $900 \sim 2\,500 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$)和低功率密度($< 500 \text{ W kg}^{-1}$),工程使用过程中能量释放较慢($> 100 \text{ s}$);而电容器则具有高功率密度(电化学电容器: $10^1 \sim 10^6 \text{ W kg}^{-1}$ 和介质电容器: $\sim 10^8 \text{ W kg}^{-1}$),用于快速的能量释放($< 0.01 \text{ s}$)。其中介质电容器具有最高的功率密度,只有介质电容器才能满足超高功率密度高达 10^8 W kg^{-1} 的特殊工业要求,同时还具有使用寿命长、能量释放快等优点,这使其成为电机驱动、移动电源系统、空间飞行器电源等大功率脉冲电源中的重要组成部分。而聚合物介质电容器相比于传统的介质电容器,因其质量轻、柔性好及成本低等优势,逐渐成为介质电容器的主流选择^[1-7]。因此,研究高储能特性的储能电介质材料,具有重要意义和实际应用前景^[8-13]。

目前,介质电容器在其应用中实现高储能密度是一个主要的瓶颈。介质电容器的储能密度(U_{rec})理想情况可通过 $U_{\text{rec}} = 1/2(\epsilon_r \epsilon_0 E^2)$ 计算,其中 ϵ_r 和 ϵ_0 分别为电介质的相对介电常数和真空介电常数,虽然聚合物相比于无机材料介电常数更低,但是由于其更高的击穿场强,聚合物反而具有更高的储能密度,并且聚合物还具有轻质、柔性和高强度等优点,其作为介质储能材料更受青睐。该类聚合物的代表之一聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物具有良好的介电性能、铁电性能以及制备工艺简单,易于大规模生产,其被广泛用于介质电容器

中^[14-18]。PVDF 至少存在 4 种晶相(α 相、 β 相、 γ 相和 δ 相),其中 α 相为非极性相,而另外 3 个极性相中, β 相是最高的极性相,铁电性能最好,易于极化,可获得更高的介电常数^[19]。

为了进一步提升该类聚合物基体的储能性能,将一些具有优异性能的纳米材料添加到聚合物中制备复合材料是目前提高材料储能密度的一个常用手段,导电无机填料碳纳米管(CNT)具有大的长径比以及优异的物理特性,在低组分填充下就可提升复合材料的介电常数和极化强度^[20-27]。

本文研究了高温热处理的多壁碳纳米管(MWCNTs)对聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)基体微结构与性能的影响,通过物理混合和热压成型技术,制备了不同体积分数的 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料,研究结果证明,MWCNTs 在聚合物基体中分散均匀,且与基体相容较好,MWCNTs 可以有效提升聚合物基体在低场下的储能性能。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

1.1.1 主要药剂

多壁碳纳米管(MWCNTs),购买于北京德科岛金科技有限公司;聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP),购买于阿拉丁化学试剂有限公司中国上海分公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC),购买于天津市富宇精细化工有限公司;氯化钠(NaCl),购买于阿拉丁化学试剂有限公司中国上海分公司。

1.1.2 主要仪器

扫描电子显微镜(SEM),SU8020,日本国立Hitachi公司;小角X射线散射分析(SAXS),Mar3450,德国Marresearch公司;傅里叶变换红外光谱分析仪(FTIR),EQUINOX-55,德国BRUKER公司;X射线衍射分析仪(XRD),D8 ADVANCE,德国BRUKER AXS公司;宽频介电谱仪,Novocontrol Concept80,德国Novelcontrol公司;铁电综合测量仪,Precision Premier II,美国

Radiant 公司.

1.2 实验方法

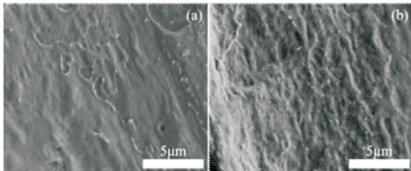
将 MWCNTs 粉末在盐水中超声分散 1 h, 然后将混合溶液机械搅拌 12 h. 将分散均匀的 MWCNTs/NaCl 混合溶液通过喷雾干燥手段干燥获得粉末, 通过管式真空炉 600 °C 煅烧了 12 h, 用水和酒精多次清洗烘干后, 得到高温热处理的 MWCNTs 粉末.

PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的制备: 首先, 将不同组分的 MWCNTs 填料(0.5 vol%, 1.0 vol%, 2.0 vol% 和 3.0 vol%) 与 PVDF-HFP 颗粒超声分散在 DMAC 溶液里, 机械搅拌 6 h; 分散均匀后将溶液浇注在干净的玻璃板上放置真空烘箱内 80 °C 下直到溶液完全蒸发; 将得到的样品通过平板硫化仪进行热压成型(条件为: 170 °C、20 MPa)随后淬火处理, 得到最终薄膜样品的厚度约为 0.5 mm.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的 SEM 图

图 1 为 PVDF-HFP/0.5 vol% MWCNTs 和 PVDF-HFP/3.0 vol% MWCNTs 复合材料在液氮脆断后的断面扫描电镜图. 由图 1 可见, 当 MWCNTs 小组分填充时, 有部分均匀的纳米尺寸的纤维状结构均匀的暴露在基体中, 此外被均匀包裹的弯曲一维结构也隐约可见. 这说明 MWCNTs 在 PVDF-HFP 基体中分散的较均匀. 随着 MWCNTs 的组分由 0.5 vol% 增加到 3.0 vol%, 复合材料的断面开始由相对光滑变得粗糙, 主要表现在断面的粗糙度增大, 虽未观测到明显的团聚体, 但 MWCNTs 已经在 PVDF-HFP 基体中连成网络, 根据相关报道, 这有助于提高复合材料的电学性能^[28].



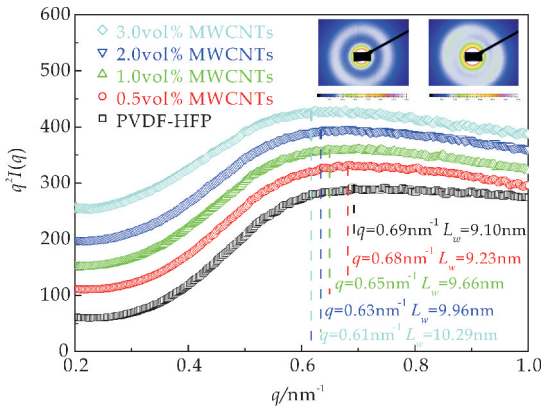
(a)0.5 vol% MWCNTs (b)3.0 vol% MWCNTs

图 1 复合材料的 SEM 图

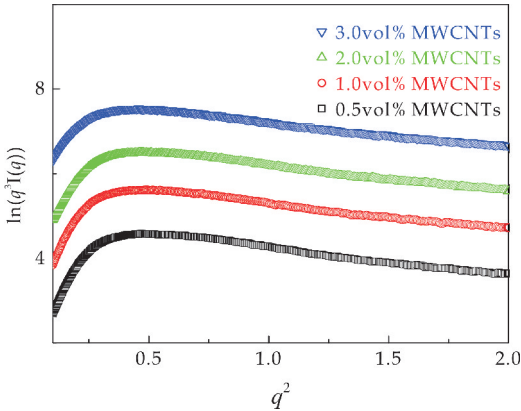
2.2 复合材料的 SAXS

为了进一步揭示复合材料中有机与无机相的相容性, 利用同步辐射小角 X 射线散射(SAXS)分析 PVDF-HFP 及其复合材料的微观结构, 其中

0.5 vol% MWCNTs(如插图左所示)和 3.0 vol% MWCNTs(如插图右所示)复合材料的原始二维 SAXS 图如图 2(a)所示, 根据从前报道^[29], 如果填料在基体中取向随机, 则复合材料的二维 SAXS 图应为各向同性的散射环, 从图中可以看出, 复合材料的原始散射环均为各向同性散射环, 说明 MWCNTs 在 PVDF-HFP 基体中的取向是随机的. 图 2(a)是经过洛伦兹校正后的 PVDF-HFP 及 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的 SAXS 图. PVDF-HFP 作为典型的半结晶聚合物, 长周期(L_w)是复合材料的重要结构特征, 可以通过: $L_w = 2\pi/q_{MAX}$ 计算得出, 其中 q_{MAX} 为 SAXS 剖面的最大散射强度, 随着 MWCNTs 含量的增加, q 从 0.69 减小到 0.61, L_w 从 9.1 nm 增加到 10.29 nm, 说明随着 MWCNTs 填充量的增多, PVDF-HFP 基体密度减小, 基体的致密程度变小.



(a)复合材料的 SAXS 剖面(插图为原始二维 SAXS 图)



(b)Porod 曲线

图 2 复合材料的 SAXS 图

图 2(b)为不同含量 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的 Porod 曲线, 曲线呈负偏离, 说明聚合物分子链与 MWCNTs 在界面处有较强的相互作用, 为了进一步计算界面层的厚度, 利用 Porod 定律:

$$I(q) \times q^3 = K \times (1 - \sigma^2 \times q^2) \tag{1}$$

$$\sigma = \sqrt{-m} \quad (2)$$

$$E = \sigma \sqrt{2\pi} \quad (3)$$

式(1)~(3)中: K 是 Porod 常数, m 是斜率, σ 是高斯函数的标准偏差.复合材料的界面层厚度随着填充量的增加从 1.95 nm 增大到 2.35 nm,这反映了随着 MWCNTs 填充量的增加,MWCNTs 逐渐在 PVDF-HFP 基体中连成网络,这与 SEM 结果相吻合.

2.3 复合材料的 XRD

不同物相结构的材料具有不同的性能,因此对 PVDF-HFP 及 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料进行了 XRD 测试,如图 3 所示,其中 $2\theta = 18.4^\circ$ 、 26.5° 和 38.4° 处的峰位为 PVDF-HFP 的 α 相的特征衍射峰,分别对应(020)、(021)和(002)晶面衍射峰, $2\theta = 19.7^\circ$ 处的峰位为 PVDF-HFP 的 β 相的特征衍射峰,对应(110)/(200)晶面衍射峰.结果表明,MWCNTs 的加入并没有破坏 PVDF-HFP 基体本身的晶体结构,然而随着 MWCNTs 的填充量增加,非极性相 α 相(18.4°)与极性相 β 相(19.7°)的比值显著减少,极性相 β 相的增加可能会提高复合材料的介电性能,进而改善其储能特性.

从图 3 还可观察到, $2\theta = 26.5^\circ$ 和 44° 处的峰位为 MWCNTs 的特征衍射峰,其中复合材料在 26.5° 处的 MWCNTs 特征衍射峰与 PVDF-HFP 的 α 相特征衍射峰重叠,在 44° 处未观测到明显的 MWCNTs 的特征衍射峰,可能由于 MWCNTs 的填充量较小,基体本身的高强度掩盖了 MWCNTs 的特征衍射峰,导致在复合材料内难被识别^[30].

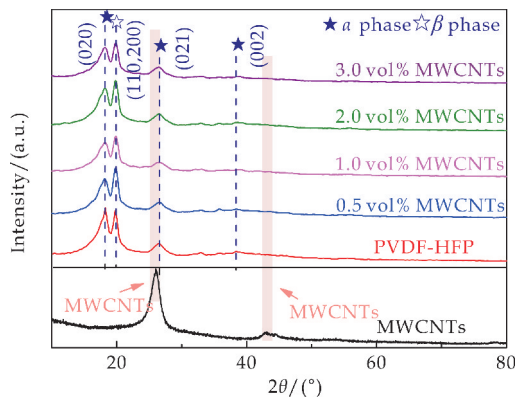


图 3 MWCNTs 及复合材料的 XRD 图

2.4 复合材料的 FTIR

为了进一步检测复合材料内部的分子结构,对 PVDF-HFP 及复合材料进行了红外光谱测试.如图 4 所示,代表 PVDF-HFP 的 α 相的振动谱带位于 611 cm^{-1} 、 799 cm^{-1} 和 980 cm^{-1} 处,而代表

PVDF-HFP 的 β 相的振动谱带位于 496 cm^{-1} 和 840 cm^{-1} 处.当引入 MWCNTs 后,代表 β 相的衍射峰都有一定程度的增强趋势,FTIR 的结果同样证明 MWCNTs 能够促使 PVDF-HFP 基体 α 相向 β 相的转变.

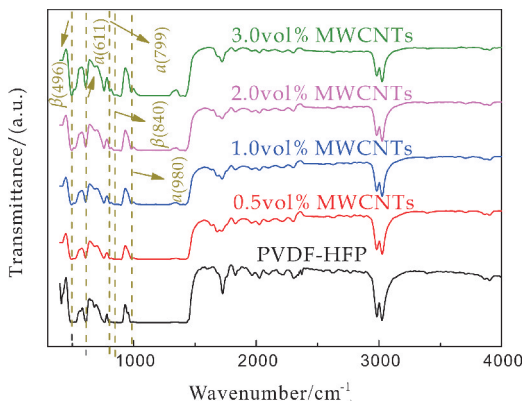


图 4 复合材料的 FTIR 图

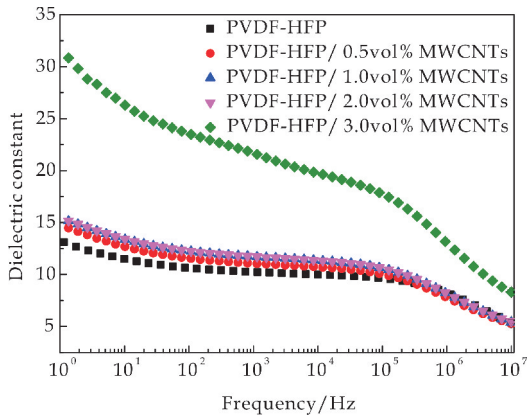
2.5 复合材料的介电性能

不同的介质电容器展现出不同的能量储存能力,一般采用介电常数和介电损耗来表示介质复合材料的介电性能,PVDF-HFP 及 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料介电常数随频率变化的曲线如图 5(a)所示,可以看到 PVDF-HFP 的介电常数在 13 左右,随着 MWCNTs 的加入,介电常数不断提升,当 MWCNTs 填充量达到 3.0 vol% 时,PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的介电常数能达到 32.少量 MWCNTs 的填充就会使 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的介电性能有所提升归因于 MWCNTs 的引入促使了 PVDF-HFP 基体的非极性 α 相向极性相 β 相的转变,同时由于 MWCNTs 较高的导电率以及大的长径比,使 MWCNTs 在复合材料内部更容易相互连接形成导电网络.

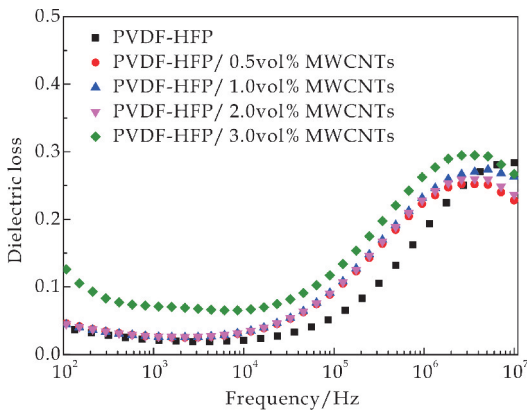
从图 5(a)中还可发现,在低频下,界面极化对复合材料的介电性能起主导作用,由于界面极化的响应时间较长,因此介电常数较高;随着频率的升高,由于偶极子转向极化滞后于外电场的变化,导致复合材料内的极化不能建立,介电常数逐渐减小.

图 5(b)为 PVDF-HFP 及 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料介电损耗随频率变化的曲线,可明显看到 PVDF-HFP 及 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的介电损耗与介电常数呈相同的趋势.当添加 0.5 vol%、1.0 vol% 和 2.0 vol% MWCNTs 时,复合材料的介电损耗基本与 PVDF-HFP 相近,进一步增加 MWCNTs 的填充量后,介

电损耗明显上升,表明 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料中的 MWCNTs 填充量接近了逾渗阈值,复合材料内局部可能会发生从绝缘区向导电区的转变. 介电测试的结果表明复合材料在 MWCNTs 含量较低时,与 PVDF-HFP 相比可以实现介电常数提高,而介电损耗相近,这会改善复合材料的铁电性能.



(a) 介电常数图



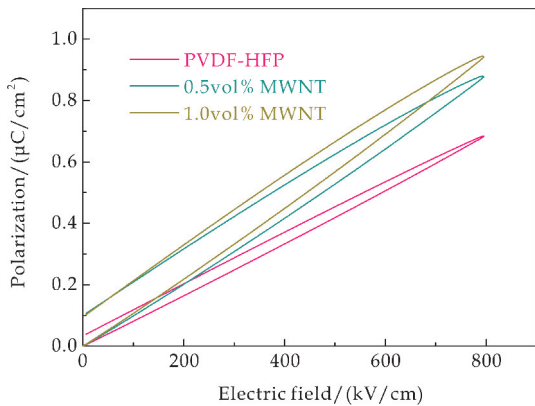
(b) 介电损耗图

图 5 室温下复合材料的介电常数和介电损耗随频率变化图

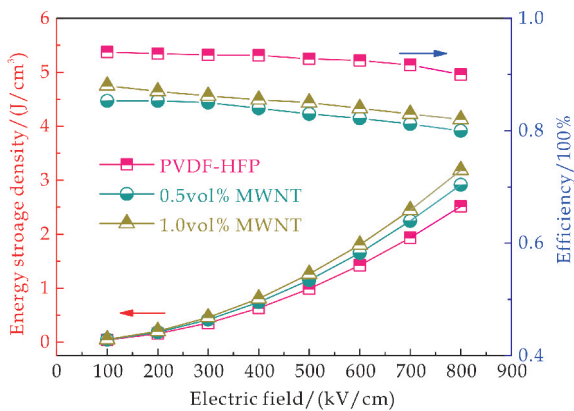
2.6 复合材料的铁电性能

PVDF-HFP 属于非线性电介质,其极化强度和电场强度也呈非线性的变化,因此 PVDF-HFP 的介电常数会随电场的强度而发生变化^[31]. 图 6(a) 为 PVDF-HFP 及 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的电位移-电场(D-E)曲线. 由图 6(a)可见,在 MWCNTs 的填充量分别为 0 vol%、0.5 vol% 和 1.0 vol% 时,PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料在 800 kV/cm 电场下的最大电位移分别是 0.65 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、0.85 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 0.92 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 随着 MWCNTs 填充的增加,PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的最大电位移强度会适量提高,这有利于优化 PVDF-HFP 复合材料的储能密度,但同时剩余

电位移强度也会缓慢提高,这可能会影响 PVDF-HFP 复合材料的储能效率. 储能密度(U_{rec})的计算可以根据公式(4)进行:



(a) 电滞回线



(b) 储能密度及效率

图 6 复合材料的电滞回线图
和储能密度及效率图

$$U_{rec} = \int E dD \quad (4)$$

式(4)中: E 是电场强度, D 是电位移,所以高介电常数及好的击穿特性可以提高复合材料的储能密度.

PVDF-HFP 及 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的储能密度随电场的变化如图 6(b)所示,在 MWCNTs 填充量分别为 0 vol%、0.5 vol% 和 1.0 vol% 时,PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料在 800 kV/cm 电场下储能密度分别约为 2.3 J/cm³、2.7 J/cm³ 和 3.0 J/cm³,复合材料的储能密度随 MWCNTs 的增加明显上升. 储能效率(U_e)的计算可以根据公式(5)进行:

$$U_e = U_{rec} / U_{loss} \times 100\% \quad (5)$$

式(5)中: U_{loss} 是损耗能量密度,较高的损耗能量密度不利于储能效率的提高. 从图 6(b)可以看到,储能效率随着 MWCNTs 填充增多呈先下降后上升的趋势,是因为随着 MWCNTs 填充量的增

加,储能密度虽然有升高,同时损耗能量密度也在升高,但损耗能量密度较储能密度上升缓慢。在合适的 MWCNTs 含量时,存在优化的储能性能,可能是由于 MWCNTs 促使了 PVDF-HFP 基体内非极性相向极性相的转变,因此会提高复合材料的介电常数,同时抑制复合材料的介电损耗,这些结果最终优化了复合材料的储能密度和储能效率。

3 结论

为改善 PVDF-HFP 的介电与储能特性,本文通过物理混合和热压成型技术将 MWCNTs 引入到 PVDF-HFP 基体中,制备了不同体积分数的 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料。SEM 和 SAXS 检测到 MWCNTs 均匀分散在 PVDF-HFP 基体中,并逐渐连成网络,XRD 和 FTIR 发现 MWCNTs 能够促使 PVDF-HFP 基体 α 相向 β 相的转变。MWCNTs 作为物理特性优异的导电填料,实现了在小组分填充下,提高了 PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的介电常数,并且使其介电损耗保持不变或小幅增加,PVDF-HFP/MWCNTs 复合材料的储能密度得到提升,在未来储能介质材料具备潜在应用价值。

参考文献

- [1] 雷清泉,范勇,王喧. 纳米高聚物复合材料的结构特性、应用和发展趋势及其思考[J]. 电工技术学报,2006,21(2):1-7.
- [2] 刘会,赵剑英,姚海波,等. 高介电常数石墨烯/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J]. 高等学校化学学报,2017,38(7):1 264-1 269.
- [3] Liu X, Li Y, Liu Y, et al. Performance and microstructure characteristics in polyimide/nano-aluminum composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 320: 103-108.
- [4] 迟庆国,李振,张天栋,等. 钛酸铜钙纳米纤维/液体硅橡胶复合介质非线性电导性能[J]. 复合材料学报,2019,36(10):2 247-2 258.
- [5] Wu Y, Ye K, Liu Z, et al. Effective thermal transport highway construction within dielectric polymer composites via a vacuum-assisted infiltration method[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(24): 6 494-6 501.
- [6] Yao L, Pan Z, Zhai J, et al. High-energy-density with polymer nanocomposites containing of SrTiO₃ nanofibers for capacitor application[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 109: 48-54.
- [7] Karaman B, Bozkurt A. Enhanced performance of supercapacitor based on boric acid doped PVA-H₂SO₄ gel polymer electrolyte system[J]. International Journal of Hy-

drogen Energy, 2018, 43(12): 6 229-6 237.

- [8] 党智敏,王海燕,彭勃,等. 高介电常数的聚合物基纳米复合电介质材料[J]. 中国电机工程学报,2006,26(15): 100-104.
- [9] 查俊伟,郑明胜,党智敏. 铁电聚合物基纳米复合电介质储能材料研究进展[J]. 高电压技术,2017,43(7): 2 194-2 203.
- [10] 田付强,杨春,何丽娟,等. 聚合物/无机纳米复合电介质介电性能及其机理最新研究进展[J]. 电工技术学报,2011,26(3): 1-12.
- [11] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. Advanced Materials, 2013, 25(44): 6 334-6 365.
- [12] Wang L, Huang X, Zhu Y, et al. Enhancing electrical energy storage capability of dielectric polymer nanocomposites via the room temperature Coulomb blockade effect of ultra-small platinum nanoparticles[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(7): 5 001-5 011.
- [13] Kumar S, Supriya S, Kar M. Enhancement of dielectric constant in polymer-ceramic nanocomposite for flexible electronics and energy storage applications[J]. Composites Science and Technology, 2018, 157: 48-56.
- [14] Pan Z, Yao L, Liu J, et al. Superior discharge energy density and efficiency in polymer nanocomposites induced by linear dielectric core-shell nanofibers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(2): 405-413.
- [15] Feng Y, Li W L, Wang J P, et al. Core-shell structured BaTiO₃@ carbon hybrid particles for polymer composites with enhanced dielectric performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(40): 20 313-20 321.
- [16] Li J, Yin J, Yang C, et al. Enhanced dielectric performance and energy storage of PVDF-HFP-based composites induced by surface charged Al₂O₃ [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2019, 57(10): 574-583.
- [17] 熊传溪,董丽杰,陈娟,等. PVDF/改性 BaTiO₃ 复合材料介电性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 152-155.
- [18] Parangusan H, Ponnammma D, Al Maadeed M A A. Stretchable electrospun PVDF-HFP/Co-ZnO nanofibers as piezoelectric nanogenerators[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 754.
- [19] Meng N, Ren X, Santagiuliana G, et al. Ultrahigh β -phase content poly(vinylidene fluoride) with relaxor-like ferroelectricity for high energy density capacitors[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 1-9.
- [20] Zeng Z, Chen M, Jin H, et al. Thin and flexible multiwalled carbon nanotube/waterborne polyurethane composites with high-performance electromagnetic interference shielding[J]. Carbon, 2016, 96: 768-777.

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0127-05

白光 LED 用 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_3(\text{WO}_4)_8$ 高纯度红色荧光粉

樊国栋, 王雪娟, 王露平

(陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:采用高温固相法制备出了一系列 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01\sim0.06$) 红色荧光粉, 利用 x 射线、光致发光光谱(PL)和荧光热稳定性等对其结构和发光性能进行了分析表征. 实验结果表明, Eu^{3+} 较好地掺入到了 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_3(\text{WO}_4)_8$ 结构中去, 成为了良好的发光中心, 在 487 nm 的蓝光激发下, 616 nm 处有对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 跃迁的强烈橙红光发射. 发射光谱的变化规律表明, 随着 Eu^{3+} 掺杂量的变化, 存在 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 的有效能量转移, 且在 $x=0.05$ 时荧光强度达到最大值. 荧光粉的热释性结果显示, 在接近 275 $^{\circ}\text{C}$ 时其荧光性能才开始明显衰减, 表明此类荧光粉具有较高的热稳定性. 因此, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01\sim0.06$) 是一种具有良好应用前景的红色荧光粉.

关键词:白光 LED; 红色荧光粉; 色纯度; 热稳定性

中图分类号: O482.31 **文献标志码:** A

High color purity red phosphor $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3(1-x)}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ for White LED

FAN Guo-dong, WANG Xue-juan, WANG Lu-ping

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A series of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01\sim0.06$) red phosphors were prepared by a high temperature solid state reaction. X-ray diffraction, photoluminescence (PL) spectra and fluorescent thermal stability analysis were utilized to characterize the structure and luminescence properties of phosphors. The experimental results show that Eu^{3+} is well incorporated into the $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_3(\text{WO}_4)_8$ structure and becomes a good luminescent center, the phosphors can be efficiently excited by 487 nm light, and exhibit a red emissions corresponding to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions of Eu^{3+} at the main emission peaks of 616 nm. The variation of the emission spectrum indicates that there is an effective energy transfer of Tb^{3+} to Eu^{3+} with the change of Eu^{3+} doping amount, and the fluorescence intensity reaches the maximum at $x=0.05$. The pyrophoric results of the phosphors showed that the fluorescence performance began to decrease obviously near 275 $^{\circ}\text{C}$, indicating that the phosphors have higher thermal stability. In summary, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01\sim0.06$) is a promising red

* 收稿日期:2020-01-01
基金项目:陕西省科技厅科技攻关计划项目(016GY-142); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(14JS015)
作者简介:樊国栋(1964—),男,山西永济人,教授,博士,研究方向:光致发光材料

phosphor.

Key words: white LED; red phosphor; color purity; thermal stability

0 引言

白光发光二极管拥有优于传统荧光灯和白炽灯的先进性能,具有体积小、耐久性好、寿命长、开关快、发光效率高等优点^[1-4]. 通常存在三种通过 LED 和荧光粉实现白光的方法:(1) 组合显示红色、绿色和蓝色三种颜色的三个单独的单色 LED 元件;(2) 采用近紫外(n-UV)LED 芯片来激发红色、绿色和蓝色荧光粉;(3) 蓝色 LED 用于激发单相黄色或混合绿色和红色荧光粉^[5,6]. 由于第一种方法会遇到许多问题,包括复杂的电学性能、不匹配的老化性能和高成本等,因此后两种使用荧光粉的情况已成为学术研究和实际应用的主流.

钨钨酸盐体系因其具有较好的热稳定性等在近几年受到了研究者的普遍关注. 钨钨酸盐在近紫外区域有宽而强的电荷迁移吸收带光学性能优异,且比其他体系的热化学稳定性要高很多,耐腐蚀、无毒、合成温度低、能耗低^[7]. 本文研究的钨酸盐体系的发光亮度随化合物纯度的增加而增加. 钨酸盐可以由某些杂质激活,这些杂质被掺入钨酸盐点阵中之后,可使它具有特殊性质的发光. 这类杂质的种类并不多,几乎仅限于稀土元素.

例如,Blasse 等^[8]对 $\text{CaW}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的发光体系进行过初步探讨,此外, $\text{CaWO}_4 : \text{Sm}^{3+}$ ^[9]、 $\text{CaWO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ^[10]、 $\text{CaWO}_4 : \text{Tb}^{3+}$ 等体系也见诸报道. 孙聚堂等^[11]对 Tb^{3+} 激活的碱土金属钨酸盐的发光特性进行了系统研究,发现 Tb^{3+} 离子在钙、锶、钡的钨酸盐中有较强的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}$ 和 $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}$ 跃迁发射. 这些研究结果使研究者们能够对 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 和 $^5\text{D}_3$ 两种激发状态到 ^7F 多重态的跃迁谱线进行完整认知. 系统研究 Tb^{3+} 激活的碱土金属钨酸盐的发光特性将有助于能量传递及 $f \rightarrow f$ 跃迁发射机理的研究.

Eu^{3+} 活化的荧光粉通常可通过常规固态工艺制备,在常规工业工艺中应用方便. 目前已经有了掺杂活化剂如 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 以实现红外发射的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8$ 和 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ ^[12-14] 的相关文献,但 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_3(\text{WO}_4)_8$ 结构未见报道. 本研究通过高温固相反应制备了一系列以 Eu^{3+} 为发光中心的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01 \sim 0.06$) 红色荧光粉,并对其发光性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

主要原料:三氧化钨、碳酸锂、碳酸钡均为分析纯,氧化铕和七氧化四铕为 99.99%.

主要仪器:Rigaku D/Max-3c 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司;HORIBA FluoroMax-4P 型荧光光谱仪,法国 JY 公司.

1.2 荧光粉的制备

采用高温固相法制备 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01 \sim 0.06$) 红色荧光粉. 以分析纯的 Li_2CO_3 、 BaCO_3 、 WO_3 和纯度为 99.99% 的 Eu_2O_3 和 Tb_4O_7 为原料,按化学计量比称取原料,在玛瑙研钵中充分研磨 30 min 后,将其转移至刚玉坩埚内,在 500 °C 下煅烧 2 h,再升温至 800 °C 加热 4 h,自然冷却至室温,充分研磨后即得到所需荧光粉样品.

1.3 结构与性能测试

采用 X 射线衍射仪对样品的晶型结构进行分析,辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$,辐射管压为 40 kV,电流为 30 mA,测量角度 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$. 采用荧光仪对样品的激发光谱、发射光谱进行测定,激发光源是 150 W 氙灯,测试的检测器狭缝宽度均是 1 nm,以上测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 样品的结构分析

图 1 是样品红色荧光粉 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01 \sim 0.06$) 的 XRD 图. 通过对比发现,所制备的样品与白钨矿结构 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{WO}_4)_8$ 的标准卡片 PDF # 77-0830 出峰位置和峰型基本一致,未发现其他杂峰的出现. 当 $Z=2$ 时, $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{RE}_3(\text{MoO}_4)_8$ 在单斜晶系 $C_{12}/C_1(15)$ 空间群中结晶^[15]. 根据 Klevtsova 等^[16]的研究,钨原子由十个氧原子配位,键长为 2.656 到 3.090 Å. 锂原子存在于扭曲的八面体中,平均键长为 2.19 Å. 稀土原子被八个氧原子包围. 但 RE^{3+} 、 Li^+ 和 Ba^{2+} 位存在部分无序,从而得到 $\text{Li}_2(\text{Ba}_{0.85}\text{RE}_{0.15})_2(\text{RE}_{0.675}\text{Ba}_{0.075}\text{Li}_{0.25})_4(\text{MoO}_4)_8$ 的晶体化学式,钨原子呈现四面体配位.

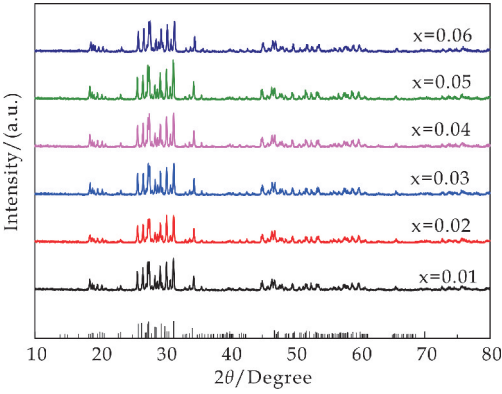


图 1 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01\sim0.06$) 的 XRD 图

八重配位的 Eu^{3+} (107 pm) 和 Tb^{3+} (104 pm) 的离子半径几乎重合, 并且 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Eu}_3(\text{WO}_4)_8$ 和 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_3(\text{WO}_4)_8$ 在相同的单斜空间群中结晶. 因此, 根据 Vegards 定律, 在本实验的条件下, 系列固溶体的晶格常数与 $n(\text{Tb}^{3+})/n(\text{Eu}^{3+})$ 应该存在线性关系. 在图 1 所示的 XRD 图谱中, 用 Eu^{3+} 取代 Tb^{3+} 时, 没有观察到结构晶型的变化和杂峰的出现, 说明 Eu^{3+} 完全取代了 Tb^{3+} , 形成了单一相结构的固溶体.

2.2 发光特性分析

图 2 为单掺杂和共掺杂样品的激发和发射光谱的对比图, 显示了 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 不同跃迁形式. 理论上 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_3(\text{WO}_4)_8$ 样品在 350~400 nm 之间的激发性较低, 实际其激发光谱在这一范围却有较强的吸收, 这是因为有残留的褐色 Tb_4O_7 , 该物质在紫外到可见光谱范围具有很强的竞争性吸收. 位于 487 nm 附近的多重激发峰源自 Tb^{3+} 的基态 $^7\text{F}_6$ 和激发态 $^5\text{D}_4$ 之间的跃迁. $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Eu}_3(\text{WO}_4)_8$ 样品在 394 nm 和 465 nm 处呈现 Eu^{3+} 的两个特征激发跃迁, 分别源自基态 $^7\text{F}_0$ 到激发态 $^5\text{L}_7$ 和 $^5\text{D}_2$ 的跃迁. 发射线主要来源于 Eu^{3+} 在 612 nm 和 615 nm 处的 $^5\text{D}_0$ 到 $^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁^[17,18]. 共掺杂样品显示了从 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 的能量转移, 由于所研究样品的 Eu^{3+} 浓度较低, 从 Tb^{3+} 到 Eu^{3+} 的能量传递不完全, 因此 Tb^{3+} 的发射仍然可见. 监测波长为 615 nm 时的激发光谱显示了 Eu^{3+} 的两个特征激发跃迁和 487 nm 下 Tb^{3+} 的多重激发. Tb^{3+} 的所有跃迁似乎都源于基态 $^7\text{F}_6$, 而 Eu^{3+} 的跃迁则源于基态 $^7\text{F}_0$ 以及激发态 $^7\text{F}_1$ 、 $^7\text{F}_2$ 和 $^7\text{F}_3$. 后者可以通过增加温度和交叉松弛而增加. Eu^{3+} 的辐射跃迁主要发生在激发的 $^5\text{D}_0$ 和 $^7\text{F}_{1,2,4}$ 级之间, 随后是非辐射跃迁到基态 $^7\text{F}_0$. 在这个过程中

释放的能量可以产生声子或转移到邻近的 Eu^{3+} 离子上, 并将其激发到 $^7\text{F}_j$ 能级中的一个.

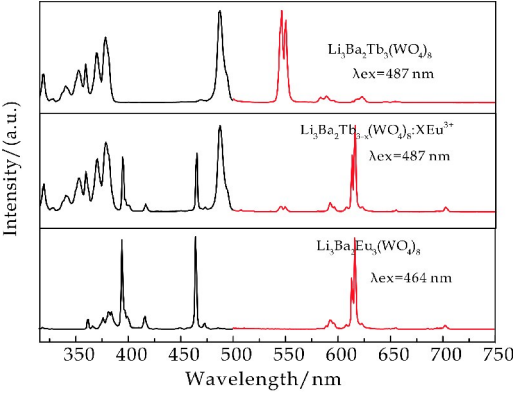


图 2 单掺杂和共掺杂样品的激发和发射光谱对比图

图 3 是在 487 nm 激发下荧光粉 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01\sim0.06$) 的发射光谱. 显然, 不同浓度下发射光谱的波形不会随着浓度的改变而改变, 说明了在这种荧光粉中只有 Eu^{3+} 这个发光中心. 随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加荧光强度先增大后减小, 当 $x=0.05$ 时荧光强度最大. 另外, 从发射光谱的发射峰来看, $R(I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1))$ 值也就是红光/橙光能够在一定程度上反应 Eu^{3+} 取代格位的对称性.

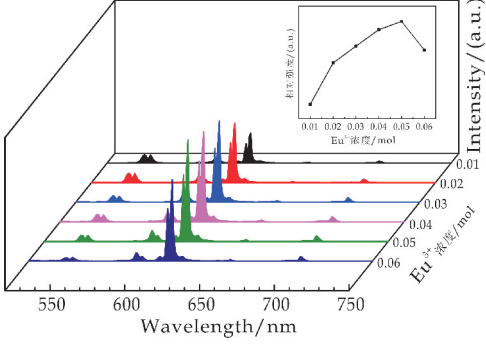


图 3 样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x=0.01\sim0.06$) 的发射光谱图

图 4 为最佳掺杂量 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的激发和发射光谱. 当监测波长为 615 nm 时, 激发光谱为 Eu^{3+} 的 f-f 窄带跃迁, 其中两个最强的激发峰分别位于 394 nm、465 nm 和 487 nm, 它们则是来自 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ 、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ 和 $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ 的电子跃迁. 而这也恰恰说明了该荧光粉不仅可以被紫外或近紫外发光芯片有效激发, 也可以在蓝光 LED 芯片的激发下, 表现出优异的发光性能.

而另外一些 Eu^{3+} 的特征发射峰则分别是由 394 nm 的近紫外光激发样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ 发射出. 在 394 nm、464 nm 和

487 nm 的激发下发射谱线主要有 594 nm、615 nm、655 nm 和 705 nm 的四个发射峰组成,分别对应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 四个跃迁过程. $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉样品是以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的 615 nm 发射过程为主导,对应于 Eu^{3+} 的电偶极跃迁,表明 Eu^{3+} 都更倾向占据基质晶格中的非对称中心的位点,同时也表明样品具有有效的基质能量传递,只有 Eu^{3+} 离子一种激活中心. 同时,各峰都没有明显的劈裂出现,说明 Eu^{3+} 掺杂后基本占据基质晶格的相同格点位置.

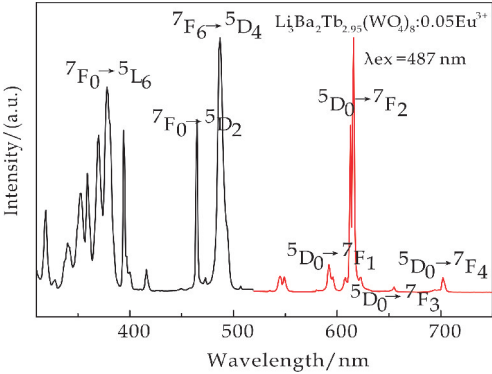


图 4 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ 激发和发射光谱图

2.3 荧光寿命分析

在 487 nm 的激发光下,对样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$) 的荧光寿命进行测试,得到的寿命衰减曲线如图 5 所示,通过对图象拟合得到不同浓度 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ 样品的荧光寿命如表 1 所示. 拟合方程为:

$$y = A\exp(-t/\tau) + y_0 \tag{1}$$

式(1)中: y 和 y_0 是在时间 $t=0$ 和 t 时的发射强度, A 为常数, t 是衰减时间, τ 是衰减寿命.

表 1 样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ 的荧光寿命

样品	寿命/ms
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.99}(\text{WO}_4)_8 : 0.01\text{Eu}^{3+}$	0.643 9
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.98}(\text{WO}_4)_8 : 0.02\text{Eu}^{3+}$	0.600 6
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.97}(\text{WO}_4)_8 : 0.03\text{Eu}^{3+}$	0.596 5
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.96}(\text{WO}_4)_8 : 0.04\text{Eu}^{3+}$	0.592 5
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$	0.592 9
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.94}(\text{WO}_4)_8 : 0.06\text{Eu}^{3+}$	0.588 0

由于 Eu^{3+} 的 4f 电子壳层电子跃迁的特性,导致其荧光发射的寿命时间较长,通常以毫秒(ms)为单位.随着 Eu^{3+} 浓度的增加,荧光寿命从 0.643 9

ms 下降到了 0.588 0 ms. 这是由于 Eu^{3+} 浓度升高,离子对之间发生能量交换而导致浓度猝灭引起的寿命下降.

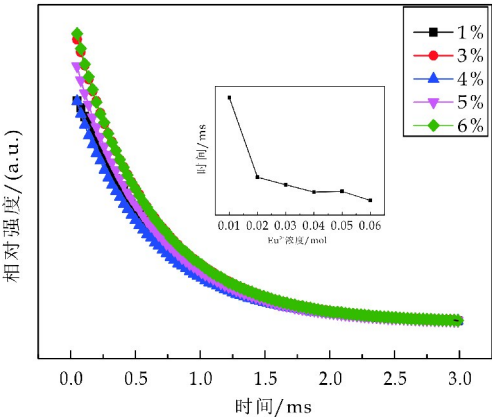


图 5 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ 荧光寿命曲线图

2.4 热稳定性分析

图 6 是在 487 nm 激发下,样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ 分别在 25 ℃、50 ℃、75 ℃、100 ℃、125 ℃、150 ℃、175 ℃、200 ℃、250 ℃ 和 300 ℃ 下所测得的 616 nm 发射强度随温度的变化关系曲线. 由图 6 可以看出,随着温度的升高,发射强度逐渐降低,当温度升高到 275 ℃ 时,样品的发光强度降为 25 ℃ 时的 57.1%,随着温度继续上升,样品的发光强度快速下降. 这种现象归因为温度淬灭的发生. 可以看到,温度在室温到 275 ℃ 范围内,样品具有较高的热稳定性.

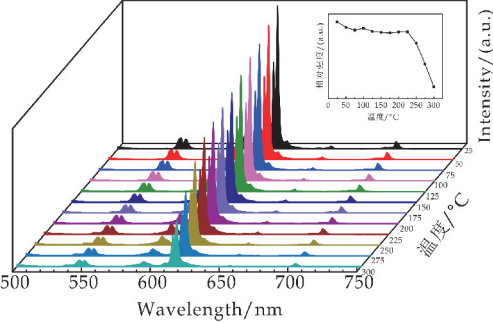


图 6 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ 热释图

2.5 色坐标

图 7 为采用高温固相法合成的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ 的色坐标,详细色坐标参数如表 2 所示. 样品的色坐标随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加沿 A 向 B 移动,样品的颜色向红色区域移动. 且都在近坐标轴上,这说明色纯度高,接近标准红光的色坐标.

样品	色坐标	
	x	y
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.99}(\text{WO}_4)_8 : 0.01\text{Eu}^{3+}$	0.548 1	0.448 8
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.98}(\text{WO}_4)_8 : 0.02\text{Eu}^{3+}$	0.585 6	0.412 1
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.97}(\text{WO}_4)_8 : 0.03\text{Eu}^{3+}$	0.613 8	0.384 5
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.96}(\text{WO}_4)_8 : 0.04\text{Eu}^{3+}$	0.615 0	0.353 3
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$	0.621 8	0.376 7
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.94}(\text{WO}_4)_8 : 0.06\text{Eu}^{3+}$	0.622 9	0.375 4

本文以发光强度最强的样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉为代表,计算出它的色坐标值为(0.659,0.340).色纯度可以用以下的公式计算得出^[19]:

$$color\,purity = \frac{\sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}}{\sqrt{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \times 100\%$$

(2)

式(2)中: (x_s, y_s) 为样品的色坐标值, $(x_d, y_d) = (0.67, 0.32)$ 为样品点对应的主波长 616 nm 时的色坐标, $(x_i, y_i) = (0.31, 0.32)$ 为对应的 C 光源发光点的色坐标.

经过计算,样品 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ 的色纯度高达 97.2%,而这个指标是优于商用的荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 的色纯度 87.2%(色坐标值为(0.622,0.351)).

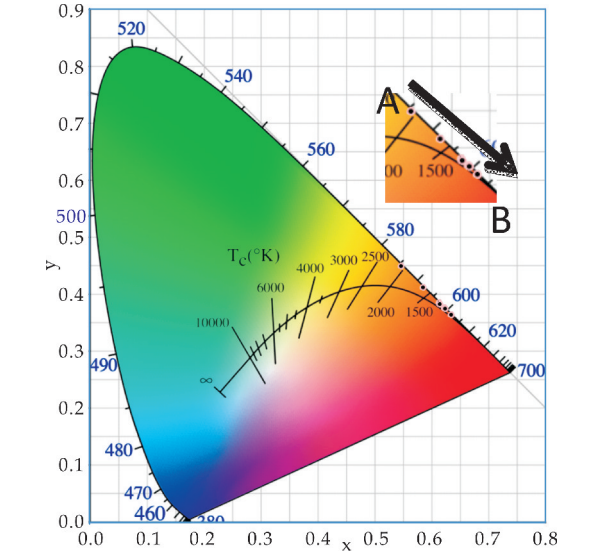


图 7 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉的色坐标

3 结论

本实验成功地合成出了具有较高显色指数的 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{3-x}(\text{WO}_4)_8 : x\text{Eu}^{3+}$ 红光荧光粉.结果表明,随着 Eu^{3+} 浓度增加,荧光强度先增大后减小,

在 $x = 0.05$ 时出现浓度淬灭,色坐标逐渐向深红光移动且有较高色纯度.由热稳定性分析结果可知,所制备样品具有良好的热稳定性.因此,红色荧光粉 $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Tb}_{2.95}(\text{WO}_4)_8 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ 在白光 LED 应用中具有很大潜质.

参考文献

[1] Ye S,Xiao F,Pan Y X,et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials,techniques and properties[J]. Materials Science & Engineering R-Reports,2011,71(1):1-34.

[2] Lin C C,Liu R S. Advances in phosphors for light-emitting diodes[J]. Journal of Physical Chemistry Letters,2011,2(11):1 268-1 277.

[3] Setlur A A,Lyons R J,Murphy J E,et al. Blue light-emitting diode phosphors based upon oxide,oxyhalide,and halide hosts[J]. ECS J Solid State Sci Technol,2013,2(2):3 059-3 070.

[4] Smet P F,Parmentier A B,Poelman D. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes[J]. Journal of the Electrochemical Society,2011,158(6):37-54.

[5] Chen L,Lin C C,Yeh C W,et al. Light converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes[J]. Progress in Chemistry,2010,3(3):2 172-2 195.

[6] Li G,Tian Y,Zhao Y,et al. Recent progress in luminescence tuning of Ce^{3+} and Eu^{2+} -activated phosphors for pc-WLEDs[J]. Chemical Society Reviews,2015,44(23):8 688-8 713.

[7] Justel T,Nikol H,Ronda C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays[J]. Angew Chem Int Ed,1998,37(22):3 085-3 103.

[8] Blasse G,Bril A. On the Eu^{3+} fluorescence in mixed metal oxide III:Energy transfer in Eu^{3+} -activated tungstates and molybdates of the type Ln_2WO_6 and Ln_2MoO_6 [J]. Chem Phys,1996,45(7):2 350-2 355.

[9] Treadaway M J,Powell R C. Luminescence of calcium tungstate crystals. [J]. Chem Phys,1974,61(10):4 003-4 011.

[10] Tyminski J K,Lawson C M,Powell R C. Energy transfer between Eu^{3+} ions in LiNbO_3 , CaWO_4 , and $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ crystals. [J]. Chem Phys,1982,77(9):4 318-4 322.

[11] 孙聚堂,秦子斌,冯伊利. 掺杂 Tb^{3+} 离子的碱土金属钨酸盐的光谱特性研究[J]. 发光学报,1992,13(4):333-340.

[12] Baur F,Katelnikovas A,Sakirzanovas S,et al. ChemInform abstract: Synthesis and optical properties of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8 : \text{Sm}^{3+}$ powders for pcLEDs. [J]. Cheminform,2014,69(2):183-192.

[13] Katelnikovas A,Plewa J,Sakirzanovas S,et al. Synthesis and optical properties of $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{MoO}_4)_8 : \text{Eu}^{3+}$ powders and ceramics for pcLEDs[J]. Journal of Materials Chemistry,2012,22(41):22 126-22 134.

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0132-06

Mo 掺杂对 Ti₃SiC₂ 陶瓷制备与摩擦学性能的影响

文怀兴¹, 周 昊¹, 何乃如¹, 方 媛², 贾均红¹

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:利用热压烧结工艺制备出了不同 Mo 掺杂量 Ti₃SiC₂ 基复合材料,并研究了材料的物相组成、力学性能以及摩擦学性能。结果表明, Mo 掺杂影响了原材料体系中 Ti₃SiC₂ 的生成, Mo 掺杂的样品主要由 TiC、(Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂ 和 Mo_{4.8}Si₃C_{0.6} 等相组成;随着掺杂量的提高,材料的密度、维氏硬度以及抗弯强度均呈现先增加后减小的趋势,掺杂 16.67 at% Mo 的样品拥有最优的综合力学性能;与未掺杂 Mo 的样品相比, Mo 掺杂量为 8.33 at% 和 16.77 at% 的样品由于硬质相的出现,拥有较低的磨损率,但其摩擦系数相对较高. 掺杂量为 25 at% 和 33.33 at% 的样品拥有较低的摩擦系数,但由于样品致密度较差而表现出较高的磨损率。
关键词: Ti₃SiC₂ 陶瓷; Mo 掺杂; 摩擦学行为; 磨损率
中图分类号: TQ174.1 **文献标志码:** A

Effect of Mo doping on preparation and tribological properties of Ti₃SiC₂ ceramics

WEN Huai-xing¹, ZHOU Hao¹, HE Nai-ru¹, FANG Yuan², JIA Jun-hong¹

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

Abstract: Ti₃SiC₂ matrix composites with different Mo content were prepared by hot pressing sintering process, and the phase composition, mechanical properties and tribological properties of composites were studied. The results show that the doping of metal Mo affects the formation of Ti₃SiC₂ in the raw material system. The samples doped with Mo are mainly composed of TiC, (Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂ and Mo_{4.8}Si₃C_{0.6}. With the increase of doping content, the density, hardness and flexural strength of materials increased at first and then decreased. The samples with 16.67at% doping content of Mo have the best comprehensive mechanical properties. Compared with the undoped Mo samples, when the doping content is 8.33at% and 16.77at%, the wear rate of the material is lower due to the existence of hard phase, but the friction coefficient of the material is relatively high. When the doping amount is 25at% and 33.33at%, the friction coefficient of the material is lower, but the wear rate is higher due to the presence of a large number of pores in the sample.
Key words: Ti₃SiC₂ ceramics; Mo doping; tribological behavior; wear rate

* 收稿日期:2019-11-19
基金项目:国家自然科学基金项目(51705300,51905325);中国博士后科学基金项目(2019M653525);陕西省科技厅科技计划项目(2018JQ5097);中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室开放研究课题(LSL-1811)
作者简介:文怀兴(1957—),男,陕西武功人,教授,博士,研究方向:先进制造技术及摩擦学

0 引言

Ti_3SiC_2 是一种典型的 MAX 相陶瓷材料,由 Jeitschko 等在 1967 年首先合成^[1]. Ti_3SiC_2 具有六方层状结构(空间群: $\text{P6}_3/\text{mmc}$),其中 Ti 和 C 由结合度较强的共价键和离子键相连接构成 Ti_6C 八面体, Ti_6C 层与 Si 原子层由结合度较弱的金属键相连接,在 c 方向上交替堆叠. 特殊的化学键组成使其兼具金属和陶瓷的特点,具有优异的导热导电性、机械加工性、热稳定性、耐腐蚀和抗氧化性^[2,3]. 上述特性使得 Ti_3SiC_2 在高温、高辐射、强酸强碱等严酷的工作条件下拥有广阔的应用前景^[4]. 此外, Ti_3SiC_2 的层状结构与石墨、 MoS_2 等固体润滑剂的结构类似,这说明其有可能作为固体润滑材料或固体润滑剂而得到应用^[5]. 因此, Ti_3SiC_2 的开发受到了材料研究人员的广泛关注.

早在 1999 年, Crossley A 等^[6]利用侧向力显微镜研究了 Ti_3SiC_2 的摩擦学性能,发现层间滑移使其单晶基面表现出优异的润滑性,摩擦系数仅为 $(2\sim5)\times10^{-3}$. 但多晶 Ti_3SiC_2 并不具备这一性能, Zhang Y 等^[7]考察了多晶 Ti_3SiC_2 自配副在室温、低速条件下的摩擦学性能,发现其摩擦系数高达 $1.16\sim1.34$. Elraghy T 等^[8]研究了晶粒尺寸对 Ti_3SiC_2 摩擦学性能的影响,发现粗晶和细晶 Ti_3SiC_2 材料的平均摩擦系数均在 0.83 左右. 同时,由于晶粒的断裂和拔出,发生了严重的磨粒磨损,造成了较高的磨损率. 综上,无序的晶粒取向使多晶 Ti_3SiC_2 表现出较高的摩擦系数,同时晶粒的拔出、断裂造成的磨粒磨损使其磨损率较高.

通常来说,在材料基体中添加润滑相或硬质相可以改善材料的摩擦磨损性能. Islak B T 等^[9]制备了 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ 复合材料,研究了其微观结构、力学以及摩擦学性能. 结果表明, SiC 均匀的分布在 Ti_3SiC_2 基体中,由于 SiC 的增强作用,复合材料的硬度和断裂韧性较单相 Ti_3SiC_2 均提高了 30% 左右. 同时, SiC 与基体结合强度较高,抑制了 Ti_3SiC_2 晶粒的拔出,复合材料的耐磨性较单相 Ti_3SiC_2 提高了 88% 左右. Dang W 等^[10]制备了 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Cu}$ 复合材料,研究了 Cu 掺杂对 Ti_3SiC_2 制备以及摩擦学性能的影响. 结果表明, Cu 的加入导致了 Ti_3SiC_2 的分解,生成了 TiC_x 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_y$ 、 Cu_3Si 和 TiSi_2C_z . 由于 TiC_x 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_y$ 、 Cu_3Si 等硬质相的钉扎作用,抑制了 Ti_3SiC_2 晶粒拔出而导致磨粒磨损, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Cu}$ 复合材料的摩擦磨损性能

均优于单相 Ti_3SiC_2 . Zhang R 等^[11]以 Ti_3SiC_2 和 PbO 粉末为原料制备了 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Pb}$ 复合材料,研究了 PbO 含量对复合材料力学性能和摩擦学性能的影响. 结果显示,复合材料的显微硬度、抗弯强度、压缩强度分别达到 7 GPa、80 MPa、1 645 MPa,均高于单相 Ti_3SiC_2 材料. 同时, PbO 的加入提升了 Ti_3SiC_2 的耐磨性,随着 PbO 含量的增加材料的磨损率由 $2.9\times10^{-3}\text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 降至 $7.9\times10^{-5}\text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$.

金属 Mo 是一种良好的增强相,具有高温强度高,硬度高的特点. 此外 Mo 高温氧化成的 MoO_3 以及与材料中其他成分反应形成的钼酸盐能起到良好的润滑作用^[12]. Zhang Y S 等^[13]研究了 Mo 对 Y-TZP/ Al_2O_3 高温摩擦学性能的影响,结果表明摩擦过程中 MoO_3 的形成显著地降低了材料的摩擦系数. Fang Y 等^[14]制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状纳米复合材料,研究了复合材料高温摩擦学性能. 结果表明,高温下复合材料的摩擦系数稳定在相对较低的范围(0.34~0.50),同时较厚的 Mo 层可以提高材料的摩擦稳定性. 因此,本研究选择 Mo 作为掺杂相,研究 Mo 掺杂量对 Ti_3SiC_2 制备、力学性能以及摩擦学性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验材料及制备方法

Ti 粉(99.5%, 500 目), TiC 粉(99.5%, 2~5 μm), Si 粉($\geq 99.0\%$), Mo 粉(99.9%, 1~3 μm), 均为商购.

按照表 1 中的比例称量原料,然后以无水乙醇为介质,使用卧式行星式球磨机进行球磨混料,混料时间为 4 h,转速为 200 r/min. 将干燥好的混合粉末置于内径为 45 mm 的石墨模具中,在热压烧结炉(ZT-40-21Y, 上海晨华)中进行真空烧结,压力为 25 MPa,烧结温度为 1 550 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保温时间为 3 h,然后随炉冷却至室温.

1.2 力学性能及摩擦学性能的测试方法

采用阿基米德排水法测试材料的密度;采用显微维氏硬度计测量材料的维氏硬度,载荷为 10 N,加载时间为 5 S,硬度值是测量五次的平均值;采用 PT-1036PC 型万能材料试验机测试样品的弯曲强度,试样尺寸为 3 mm \times 4 mm \times 20 mm,跨距为 16 mm,压头加载速度为 0.5 mm/min,弯曲强度取三次测量结果的平均值. 采用球盘式摩擦机

(HT-1000,兰州中科凯华科技开发有限公司)测试样品的摩擦学性能.样品为盘试样,对偶球选择直径为 6 mm、硬度为 1 800 HV、密度为 3.95 g/cm³ 的 Al₂O₃ 球,滑动摩擦速率为 0.2 m/s,测试时间为 40 min,载荷为 5 N 由试验机自动记录摩擦系数,用三维轮廓仪测得盘试样的磨损体积,用式(1)计算盘试样的磨损率:

$$W=V/PS$$

(1)

式(1)中: W 为磨损率,mm³/N·m; V 为磨损体积,mm³; P 为载荷,N; S 为滑动距离,m. 平均摩擦系数和磨损率取三次摩擦磨损结果的平均值.

1.3 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD,D/max2200PC,日本理学)对所制样品进行物相分析(CuK α , $\lambda=0.154\ 059\ 8$).采用扫描电子显微镜(SEM,FEI Verios 460)观察样品的断面形貌和磨痕表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 为不同 Mo 掺杂量样品的 XRD 图谱.由图 1 中 a 曲线可以看出,当原料中未掺杂 Mo 时,获得的样品主相为 Ti₃SiC₂,同时含有少量 TiC.杂质相 TiC 的出现主要是由于 Si 在高温烧结过程中熔化流失,导致原料配比的失衡,造成了 TiC 的剩余,这种 TiC 剩余的现象常发生在以 TiC/Ti/Si 为原料制备 Ti₃SiC₂ 的体系中^[15].

从图 1 中 b~e 曲线可以看出,几种试样中均含有 TiC.随着 Mo 掺杂量的增加,Ti₃SiC₂ 的衍射峰强度开始减弱,在 TM2 的 XRD 图谱中已经观察不到 Ti₃SiC₂ 的衍射峰.同时,图谱中出现(Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂ 和 Mo_{4.8}Si₃C_{0.6} 两相的衍射峰.在 Ti₃SiC₂ 中 Si 原子层与 Ti₆C 层以结合度较弱的金属键相结合,而 Ti、Mo 等过渡金属能够与 Si 形成较为稳定的过渡金属硅化物^[16,17].此外,高朋召等^[18]研究发现 Mo、Si、C 在 1 550 ℃时能够生成 Mo-Si-C 体系中唯一稳定的三元相 Mo_{4.8}Si₃C_{0.6}.因此在高温烧结的过程中,Si 与 Ti 和 Mo 生成较稳定的(Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂,Si 与 Mo 和 C 生成了较稳定的 Mo_{4.8}Si₃C_{0.6}.当 Mo 掺杂量较少时,Mo 和原料中的 Si、Ti 等反应生成(Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂,未反应的 Si、Ti 将继续和 TiC 反应生成 Ti₃SiC₂,同时发生 TiC 的残留.当 Mo 的掺杂量增多时,原料中 Ti 的

含量减少,随着反应的进行,部分 TiC 发生分解,为(Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂ 的生成提供了原料 Ti,同时生成的 C 还与 Mo 和 Si 反应生成了 Mo_{4.8}Si₃C_{0.6}.由于原料中 TiC 的比例高于其他原料,因此在样品 TM3 和 TM4 的 XRD 图谱中仍能观察到 TiC 的衍射峰.

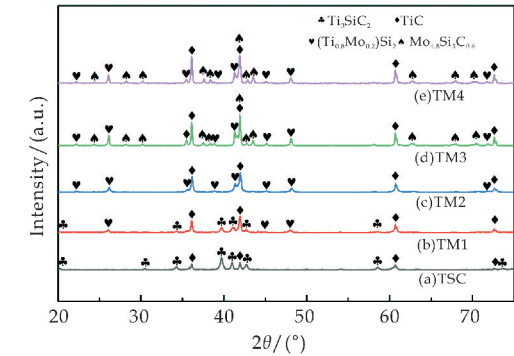


图 1 不同 Mo 掺杂量样品的 XRD 图谱

2.2 力学性能

表 1 中列出了不同 Mo 掺杂量样品的密度.由表可以看出,随着 Mo 掺杂量的增加样品密度先增加后减小,TM2 拥有最高的密度.图 2 为不同 Mo 掺杂量样品的维氏硬度与抗弯强度,与试样的密度变化相似,随着 Mo 掺杂量的增加,样品维氏硬度与抗弯强度均呈现先增加后减小的趋势,其中,TM2 拥有最高的硬度与抗弯强度.

表 1 原料配比以及样品的密度

编号	原料配比 $n(\text{TiC}):n(\text{Mo}):n(\text{Ti}):n(\text{Si})$	Mo 的掺杂比例 /at%	试样密度 (g·cm ⁻³)
TSC	2:0:1:1.2	0	4.28
TM1	2:0.25:0.75:1.2	8.33	4.65
TM2	2:0.5:0.5:1.2	16.67	4.97
TM3	2:0.75:0.25:1.2	25	3.89
TM4	2:1:0:1.2	33.33	3.59

图 3 所示为不同 Mo 掺杂量样品的断口形貌.从图 3(a)可以观察到 MAX 陶瓷材料独特的层状结构,并且在断口处可以观察到明显的穿晶裂纹和沿晶裂纹;同时从图 3(b)中可以观察到层结构的扭折和阶梯分层现象,这使 TSC 拥有较高的抗弯强度;从图 3(c)、(d)可以看出,TM1 与 TM2 的晶粒排列紧密,其断裂过程包含穿晶断裂和沿晶断裂两种模式.根据物相分析结果,样品 TM1 和 TM2 主要由(Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂、TiC 等硬质相组成,这就使它们表现出较为优异的力学性能;从图 3(e)、(f)可以看出,试样 TM3 与 TM4 中存在大量的孔洞,材料的致密性很差.造成这种现象的原因可能是,此时原料中 Mo 的掺杂量较高,样品由残余的 TiC 以及新生成的(Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂、Mo_{4.8}Si₃C_{0.6} 等相组

成,物相组成较为复杂.Dang W 等^[10]研究表明,材料各组分之间的热膨胀系数相差较大,相容性较差,将导致材料在烧结过程中出现大量的孔洞.正是由于孔洞的产生降低了材料的致密性,导致样品 TM3 与 TM4 的力学性能大幅度下降.

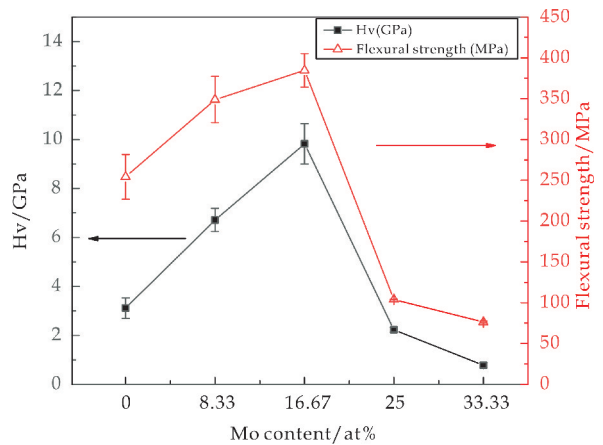
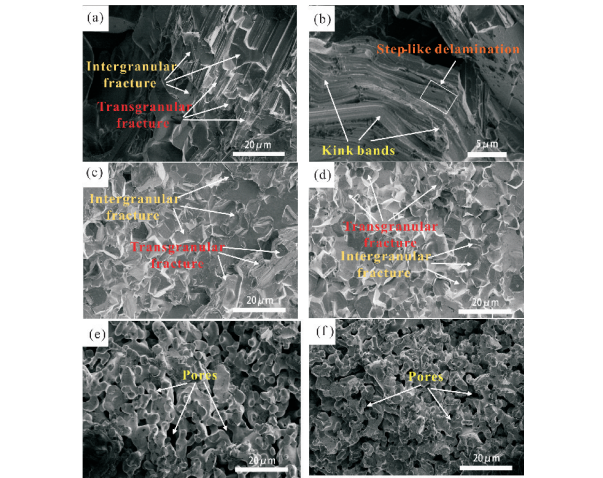


图 2 不同 Mo 掺杂量样品维氏硬度与抗弯强度



(a)TSC (b)TSC(放大 15 000 倍)
(c)TM1 (d)TM2 (e)TM3 (f)TM4

图 3 不同 Mo 掺杂量样品断口形貌

2.3 摩擦学性能

图 4 和图 5 为不同 Mo 掺杂量的试样摩擦系数随时间变化关系图和平均摩擦系数图.从图 4 中可以看出,在跑合阶段 TSC 的摩擦系数较高,经 10 分钟跑合其摩擦系数逐渐稳定在 0.85 左右. TM1 在整个实验过程中,摩擦系数呈现降低的趋势,但波动较大. TM2 的摩擦系数在摩擦过程中较为平稳,但始终保持在 1.0 以上. TM3 与 TM4 的摩擦系数较低而且非常平稳,在摩擦实验 5 分钟之后能稳定在 0.6 以下.

从图 5 可以看出, TM2 的平均摩擦系数最高,约为 1.02. TM3 与 TM4 的平均摩擦系数较低,分

别为 0.55 和 0.52. TSC 与 TM1 的平均摩擦系数较为接近,均在 0.86 左右.

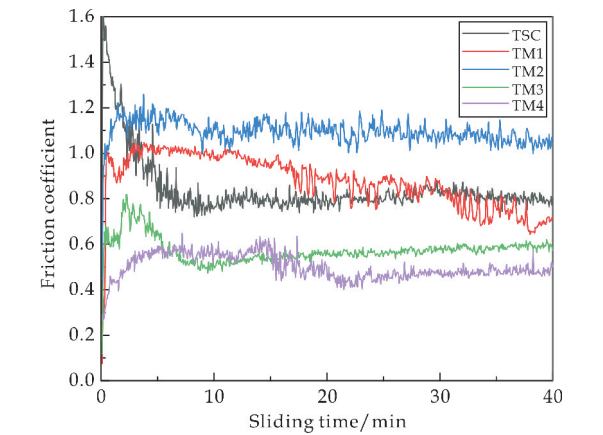


图 4 不同 Mo 掺杂量样品摩擦系数随时间变化关系

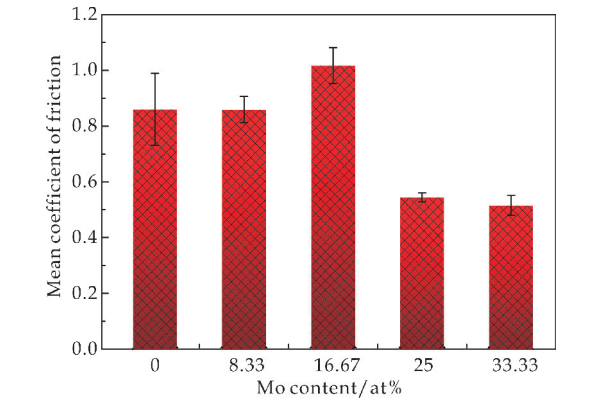


图 5 不同 Mo 掺杂量样品平均摩擦系数

表 2 所列不同 Mo 掺杂量的试样的磨损率.从表 2 可以看出, TSC 的磨损率较高,为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$. 样品 TM1 与 TM2 磨损率相当,仅为 $4.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 左右,较 TSC 低两个数量级.再提高 Mo 掺杂量,样品的磨损率也变高,其中 Mo 掺杂量为 33.33 at% 的样品 TM4,磨损率高达 $6.6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,远高于未掺杂 Mo 的 TSC.

表 2 不同 Mo 掺杂量的试样磨损率	
试样编号	磨损率/($\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)
TSC	2.0×10^{-3}
TM1	4.6×10^{-5}
TM2	4.5×10^{-5}
TM3	5.2×10^{-4}
TM4	6.6×10^{-3}

图 6 为不同 Mo 掺杂量样品磨损表面形貌图.从图 6(a)可以看出, TSC 的磨损表面较为粗糙,其上分布着大量空洞和孔隙. Ti₃SiC₂ 晶粒之间的结合较弱,摩擦过程中在循环剪切应力的作用下大量的晶粒断裂和拔出,在磨损表面上留下了许多孔隙

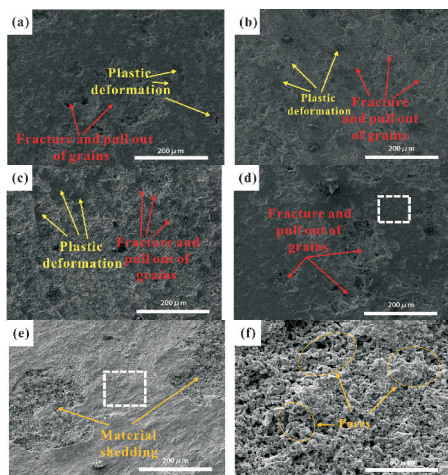
和空洞.同时,脱落的晶粒造成了严重的磨粒磨损,这使 Ti_3SiC_2 表现出较高的磨损率.此外,在室温低速的实验条件下,由于特殊的键价结构^[19], Ti_3SiC_2 除了表现出类似于陶瓷的脆性断裂与磨粒磨损特征外,还伴有类似于金属的局部塑性流动特征,因此可以在磨损表面观察到局部塑性变形区域.同时,样品 TSC 中存在反应剩余的 TiC,由于 TiC 的剪切系数较高^[20],所以 TSC 表现出较高的摩擦系数.

从图 6(b)、(c)可以看出, TM1 与 TM2 的磨痕表面较为光滑,由晶粒脱落或者拔出而留下的孔隙和空洞有所减少.由于 Mo 的加入,样品 TM1、TM2 的物相中存在过渡金属硅化物, TiC 等硬质相,一方面硬质相的出现起到了钉扎基体的作用,与未掺杂 Mo 的样品 TSC 相比,样品 TM1、TM2 摩擦过程由于中循环剪切应力而造成晶粒脱落的现象减少,两种样品仅发生轻微的磨粒磨损,磨损率降低.另一方面,材料硬度的提高有效的抑制了材料的塑性形变,也使得材料的磨损率降低.样品 TM1、TM2 物相中的过渡金属硅化物具有一定的润滑性,但是因为 TM1、TM2 中均存在剪切系数较高的 TiC,受各方面的综合影响,样品 TM1 和 TM2 仍表现出较高的摩擦系数.

从图 6(d)能够看出,样品 TM3 的磨损表面与 TSC 相似,其上存在较多凹坑和空洞.这是因为组成 TM3 的物相较多,各组元间的结合力较弱,在循环剪切应力的作用下,大量的晶粒脱离基体.晶粒的脱落造成了较为严重的磨粒磨损,其表现出较高的磨损率.

从图 6(e)能够观察到, TM4 的磨损表面存在面积较大的材料脱落区域,继续放大可以看到材料中存在很多空洞.由于 TM4 的各组元间结合度较差,使其摩擦过程中会有大面积的材料脱落基体,因此 TM4 表现出最高磨损率. TM3、TM4 致密性较差、硬度较低,这使其在摩擦力的作用下更容易被剪切,因此表现出较低的摩擦系数.

图 7、图 8 分别为 TM3、TM4 磨损表面微区 EDS 分析结果(虚线框区域) EDS 分析结果.由图可以看出, TM3、TM4 磨损表面除了含有 Ti、Si、Mo、C 等元素外,还存在 O 元素.这说明,在摩擦过程中磨痕表面形成了一定量的金属 Ti、Mo 的氧化物,由于这些金属氧化物拥有较低的剪切系数,因此也起到了降低材料摩擦系数的作用.



(a) TSC (b) TM1 (c) TM2 (d) TM3 (e) TM4 (f) TM4

材料脱落区域放大图

图 6 不同 Mo 掺杂量试样磨损形貌

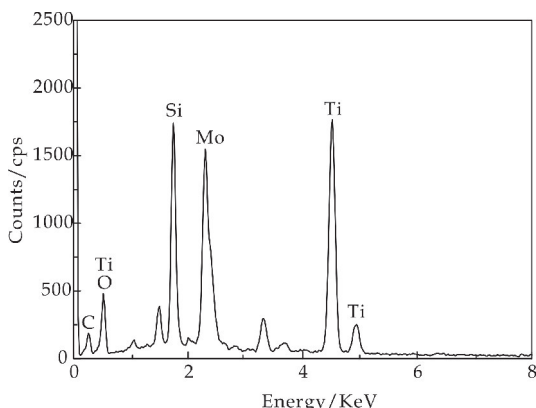


图 7 TM3 磨损表面微区 EDS 分析结果

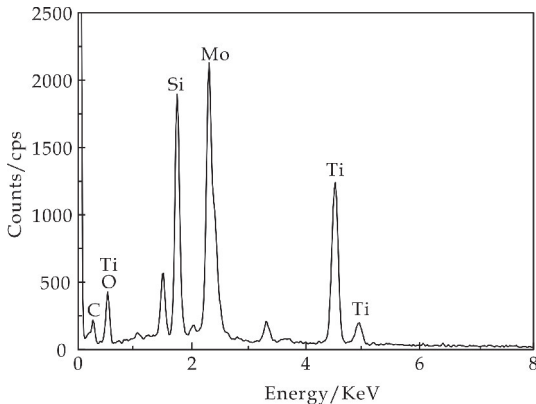


图 8 TM4 磨损表面微区 EDS 分析结果

3 结论

(1) 以 TiC/Si/Ti 为原料制备 Ti_3SiC_2 , 由于在高温下 Si 的挥发导致 TiC 残留, 样品由 Ti_3SiC_2 和少量 TiC 组成. 当在原料中掺杂一定量的金属 Mo 时, 由于 Mo 能够与 Si、Ti、C 等发生反应生成金属硅化物和其他三元相, 导致 Ti_3SiC_2 物相逐渐减少直至消失, 其主要物相为 TiC、 $(\text{Ti}_{0.8}\text{Mo}_{0.2})$

Si₂、Mo_{4.8}Si₃C_{0.6}等。

(2)当 Mo 的掺杂量较少时,由于材料由硬度较高的过渡金属硅化物(Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂与 TiC 组成,同时晶粒排列紧密,因此样品 TM1 与 TM2 表现出较高的硬度与抗弯强度。当 Mo 的掺杂量较多时,物相组成较多,由于各组元之间的热膨胀系数的不匹配导致样品出现较多空洞,空洞的产生降低了样品 TM3 与 TM4 的力学性能。

(3)样品 TSC 中含有剪切系数较高的 TiC,因此 TSC 的摩擦系数高于纯 Ti₃SiC₂,同时晶粒拔出导致的磨粒磨损使其表现出较高的磨损率。样品 TM1 的摩擦系数与 TSC 相当,但由于硬质相 TiC 与(Ti_{0.8}Mo_{0.2})Si₂等起到了一定程度的钉扎作用,其磨损率大大降低。样品 TM2 表现出最低磨损率,但因其含有大量 TiC,其摩擦系数达到 1.0 以上,是几种材料中最高的。当 Mo 的掺杂量较高时,样品 TM3 与 TM4 表现出较低的摩擦系数,但由于样品中各组元间结合度较弱,存在大量孔隙,导致材料的磨损率上升。

参考文献

[1] Jeitschko W, Nowotny H. Die kristallstruktur von Ti₃SiC₂-Ein neuer komplxcarbidge typ[J]. Monatshefte fuer Chemie/chemical Monthly,1967,98(2):329-337.

[2] Sun Z M. Progress in research and development on MAX phases:A family of layered ternary compounds[J]. International Materials Reviews,2013,56(3):143-166.

[3] Barsoum M W. The M_{N+1}AX_N phases:A new class of solids[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2000, 28(1): 201-281.

[4] Barsoum M W, Radovic M. Elastic and mechanical properties of the MAX phases[J]. Annual Review of Materials Research,2011,41(1):195-227.

[5] 王 帅,杨 军. MAX 相陶瓷摩擦学研究进展[J]. 摩擦学学报,2018,38(6):120-131.

[6] Crossley A, Kisi E H, Summers J W B, et al. Ultra-low friction for a layered carbide-derived ceramic investigated by lateral force microscopy (LFM)[J]. Journal of Physics

D: Applied Physics,1999,32(6):632-638.

[7] Zhang Y. Ti₃SiC₂-a self-lubricating ceramic[J]. Materials Letters,2002,55(5):285-289.

[8] Elraghy T, Blau P, Barsoum M W. Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti₃SiC₂[J]. Wear,2000,238(2):125-130.

[9] Islak B Y, Ayas E. Evaluation of properties of spark plasma sintered Ti₃SiC₂ and Ti₃SiC₂/SiC composites[J]. Ceramics International,2019,45(9):12 297-12 306.

[10] Dang W, Ren S, Zhou J, et al. Influence of Cu on the mechanical and tribological properties of Ti₃SiC₂ [J]. Ceramics International,2016,42(8):9 972-9 980.

[11] Zhang R, Feng K, Meng J, et al. Synthesis and characterization of spark plasma sintered Ti₃SiC₂/Pb composites [J]. Ceramics International,2015,41(9):10 380-10 386.

[12] 李 珍,张亚丽,周建松,等. Ni-Mo 基高温自润滑复合材料摩擦学性能的研究[J]. 摩擦学学报,2018,38(2):161-169.

[13] Zhang Y S, Hu L T, Chen J M, et al. Lubrication behavior of Y-TZP/Al₂O₃/Mo nanocomposites at high temperature[J]. Wear,2010,268(9-10):1 091-1 094.

[14] Fang Y, Zhang Y, Song J, et al. Influence of structural parameters on the tribological properties of Al₂O₃/Mo laminated nanocomposites [J]. Wear, 2014, 320: 152-160.

[15] 贾 换,尹洪峰,袁蝴蝶,等. 原料体系对热压烧结制备 Ti₃SiC₂ 材料的影响[J]. 中国陶瓷,2019,55(2):34-38.

[16] 马爱琼,高云琴,武志红. 固相反应法合成 TiSi₂ 及反应机理研究[J]. 人工晶体学报,2014,43(11):3 006-3 010, 3 021.

[17] 刘 云,常 赓,万龙刚,等. MoSi₂-SiC 复合材料的制备及抗热震性能研究[J]. 耐火材料,2018,52(5):362-364.

[18] 高朋召,徐墨雨,谢 文,等. 固相法制备 Mo_{4.8}Si₃C_{0.6} 纳米粉体的反应机理研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版),2018,45(12):85-89.

[19] Zhou Y C, Sun Z M. Electronic structure and bonding properties in layered ternary carbide Ti₃SiC₂[J]. Journal of Physics Condensed Matter,2000,12(28):L457.

[20] 郑 乙,党文涛,任书芬. 放电等离子烧结 Ti₃SiC₂ 金属复合材料摩擦学性能研究[J]. 材料开发与应用,2016,31(3):86-93.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0138-07

四足机器人步态规划研究

付 晶¹, 党宏社¹, 王亚波², 刘丽萍², 茹 锋², 王 萍²

(1. 陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 长安大学 电子与控制工程学院, 陕西 西安 710064)

摘 要:针对四足机器人的步态规划,首先分析四足动物一般的行进步态,得到摆动相与支撑相的函数关系,以及各关节的扭转角度等信息.根据以上条件,求取足部与地面的摩擦因数、关节的驱动函数等参量,确定四足机器人的脚步规划次序.使用 MATLAB 和 ADAMS 对四足机器人虚拟模型进行仿真,采集到了慢速步行、对角小跑的运行状态.再通过仿真及实验数据参量,分析四足机器人规划方案的运行情况,最后在物理样机上进行验证.实验结果表明,内膝肘式四足机器人可以完成仿真动作,行进中的速度约为 35 mm/s,竖直方向的起伏较小,横向方向的稳定性较好,不会产生大的偏移量.

关键词:四足机器人; 步态规划; MATLAB; ADAMS

中图分类号:TP242.6 **文献标志码:**A

Study on gait planning of bionic quadruped robot

FU Jing¹, DANG Hong-she¹, WANG Ya-bo², LIU Li-ping²,
RU Feng², WANG Ping²

(1. School of Electrical and Control Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. School of Electronics and Control Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract:For the gait planning of the quadruped robot, firstly analyze the general progress of the quadruped, and obtain the functional relationship between the swing phase and the support phase, as well as the torsion angle of each joint. According to the above conditions, the friction coefficient between the foot and the ground, the driving function of the joint and other parameters are determined to determine the step planning sequence of the quadruped robot. The virtual model of the quadruped robot is simulated by MATLAB and ADAMS, and the slow walking and diagonal trot are collected. The running state, through the simulation and experimental data parameters, analyzes the operation of the quadruped robot planning scheme, and finally verifies the experimental results on the physical prototype. The experimental results show that the quadruped robot with inner knee and elbow can complete the simulation action, the speed is about 35 mm/s, the vertical undulation is small, the lateral stability is good, and there is no large offset.

Key words: quadruped robot; gait planning; MATLAB; ADAMS

* 收稿日期:2019-12-26
基金项目:中央高校基本业务费科研计划项目(300102329202)
作者简介:付 晶(1991—),女,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:图像处理、控制工程

0 引言

在山地、台阶、泥淖等地形复杂的环境,尤其是在执行危险任务的过程中,四足机器人得到越来越多的重视及应用.各国陆续开展了四足机器人深入研究,例如美国波士顿动力公司相继推出的 Big-Dog、Wild Cat、Spot^[1] 四足机器人.2011 年,我国 863 计划启动“高性能四足仿生机器人”主题项目,以期突破仿生柔顺机构、移动感知能力、平衡性和动态运动能力等核心技术,使我国四足仿生机器人实现跨越式发展^[2].

仿生机器人在结构和运动模式上模拟生物,走在机器人前沿的 Big Dog^[3-5] 就是仿生机器人的代表,它可在崎岖的地面上以稳定的步态运动,足端轨迹也多种多样.马宗利等^[6]在仿猎豹四足机器人设计了一种液压驱动的柔性脊椎和腿结构.马慧姝等^[7]设计的电驱四足仿生机器人实物本体,借鉴仿生学思想,提出一种基于哺乳动物运动轨迹的仿生步态策略来规划四足机器人足端轨迹.李志^[8]结合正弦轨迹与椭圆轨迹规划出类椭圆轨迹.郭晖晖^[9]设计了一种关节角度跟踪的闭环反馈控制算法,可以保证四足机器人的稳定行走.王玉闯^[10]利用 ADAMS 对四足机器人进行 walk 和 trot 步态的仿真与分析.蒋建新^[11]对四足机器人的运动学和动力学进行研究与分析,并简化了机器人的运动控制复杂度.王立鹏^[12]在足端轨迹规划的基础上研究了四足机器人.目前,国内从事仿生机器人研究的机构很多,针对四足步态轨迹规划的仿真仍存在很多研究空白.

本文首先讨论仿生四足动物行走机理和运动学分析,然后运用 ADAMS 和 MATLAB 联合仿真系统验证所规划的仿生步态,最后构建实体四足机器人系统验证行走步态,取得了较好的效果.

1 仿生四足哺乳动物的行走机理和运动学分析

1.1 仿真样机简介

以马为例,马的腿部涵盖了髋、膝、踝、趾骨关节,共包含 4 个自由度.其行走主要依靠髋关节的摆动,膝关节保证在前进中足部不触地,而踝关节和趾骨关节则是在接地时缓冲瞬时压力并储存部分能量,并且在抬腿时完成能量释放,调整俯仰角度.腿部从髋关节向下,主动自由度降低,被动自由度增多,这也与其步行中的能量转换关系是相互对应的,对于四足机器人的步态规划具有借鉴价值.

如图 1 所示,为马的四种常见步态.步行步态是一个四阶段的过程,见图 1(a),每次一条腿作摆

动足迈出,按左前腿 lf、右后腿 rb、右前腿 rf、左后腿 lb 的步态时序,其重心处于支撑腿搭建的三角形稳定范围内,实现前进的稳定性.行进速度相对更快的是小跑步态(见图 1(b))和疾跑步态(见图 1(c)).它们的步态占空比都是 0.5.它们的共同之处在于,同在摆动相和支撑相的腿一并起落,马用两条腿触地支持,另外两条腿腾空向前迈出.图 1(d)是溜蹄步态,略快于步行步态.

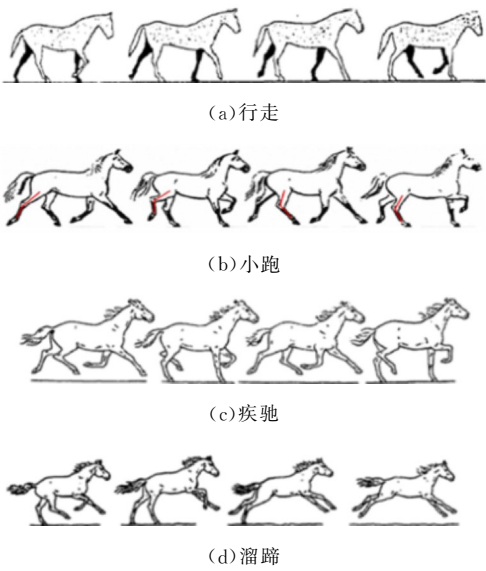


图 1 马的四种常见步态

1.2 运动学分析

依照马的运动特点,建立机器人模型,如图 2 所示.整体结构由躯干、左前腿、右前腿、左后腿、右后腿五个部件构成,大腿及小腿的长度分别为 l_1 和 l_2 ,机器人腿部包含两个自由度,分别为 θ_1 和 θ_2 .

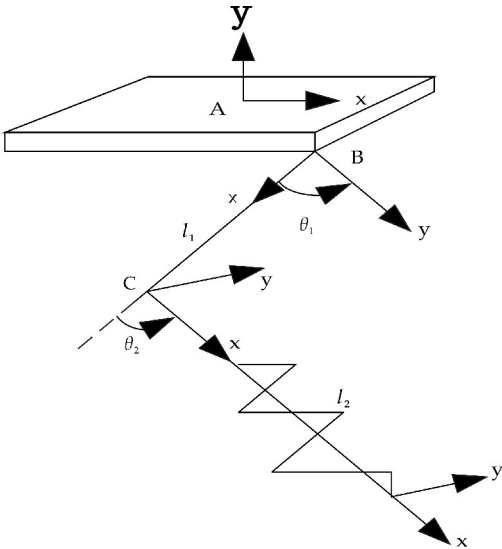


图 2 机器人模型

建立步态参数,如图 3 所示.步态周期为 T ,运

动占空比为 β , 速度为 v , 步长为 s , 脚尖离开地面的
竖直高度为 h , 髋关节角度为 θ_h , 髋关节角度摆动
相的稳定足部转角位为 θ_{h0} 、 θ_{k0} .

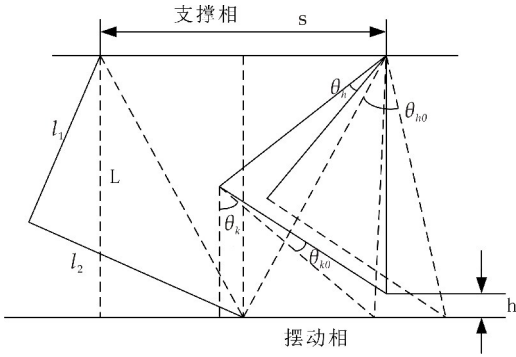


图 3 机器人步态参数

根据图中运动和几何关系可知

$$\sin\theta_h = \beta \frac{S}{L} \tag{1}$$

$$S = vT\beta \tag{2}$$

$$L = (l_1 + l_2)\cos\theta_{h0} \tag{3}$$

求解髋关节摆动角度为

$$\theta_h = \sin^{-1} \left[\frac{vT\beta^2}{(l_1 + l_2)\cos\theta_{h0}} \right] \tag{4}$$

由图可以推导膝关节转动角度为

$$\theta_k = \cos^{-1} \left(\cos\theta_{k0} - \frac{h}{l_2} \right) - \theta_{k0} \tag{5}$$

依据 θ_1 、 θ_2 的数据, 求取足端转换矩阵 0_T , 则
由各部件变换矩阵连乘, 得

$${}^0_T = {}^0_1T {}^1_2T {}^2_7T \tag{6}$$

而其中,

$${}^0_1T = \begin{bmatrix} \cos\theta_1 & -\sin\theta_1 & 0 & 0 \\ \sin\theta_1 & \cos\theta_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{7}$$

$${}^1_2T = \begin{bmatrix} \cos\theta_2 & -\sin\theta_2 & 0 & l_1 \\ \sin\theta_2 & \cos\theta_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{8}$$

$${}^2_7T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & l_2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{9}$$

求解得

$${}^0_T \text{ 为 } \begin{bmatrix} \cos(\theta_1 + \theta_2) & -\sin(\theta_1 + \theta_2) & 0 & l_2\cos(\theta_1 + \theta_2) + l_1\cos\theta_1 \\ \sin(\theta_1 + \theta_2) & \cos(\theta_1 + \theta_2) & 0 & l_2\sin(\theta_1 + \theta_2) + l_1\sin\theta_1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{10}$$

则足部的位置坐标方程为

$${}^0_TP = \begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_2\cos(\theta_1 + \theta_2) + l_1\cos\theta_1 \\ l_2\sin(\theta_1 + \theta_2) + l_1\sin\theta_1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \tag{11}$$

已知机器人足部相对于标准坐标系的位置和
姿态, 根据前一步的数据计算出由逆运动学可得
 θ_1 和 θ_2 的值, 也就是逆运动学求解, 得:

$$\theta_1 = \sin^{-1} \frac{P_x^2 + P_y^2 + l_1^2 - l_2^2}{2l_1\sqrt{P_x^2 + P_y^2}} - \tan^{-1} \frac{P_x}{P_y} \tag{12}$$

$$\theta_2 = \sin^{-1} \frac{-P_x\sin\theta_1 + P_y\cos\theta_1}{l_2} \tag{13}$$

2 基于 ADAMS 与 MATLAB 的仿真

2.1 仿真流程

本文采用两种仿真实验方案. 第一种方案是应
用 ADAMS 绘图, 在其运动学分析功能下进行步
态的数据测算, 记录有效的部分; 第二种方案是利
用 MATLAB 与 ADAMS 进行联合调试, 可以监
测样机行进中的运动参数, 进而编辑控制函数, 满
足调整机器人的位置与姿态的要求. 仿真流程图如
图 4 所示.

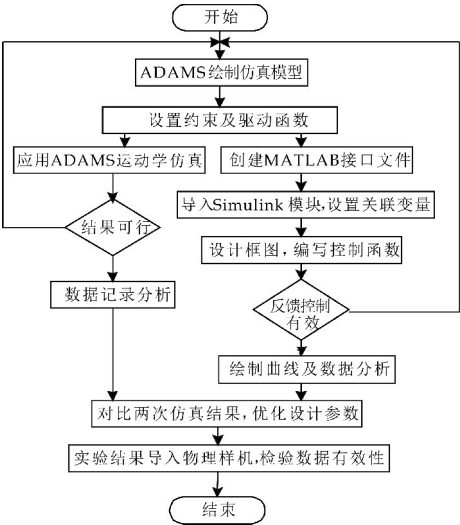


图 4 仿真流程图

2.2 机器人仿真实验

本文将采取多个方案进行对照实验, 分别为平
面测试、斜面测试及步行步态和溜蹄步态的探索实
验.

2.2.1 平面实验

平面实验中, 以小跑步态为对象, 对角上的两
条腿同时运动, 机器人身体稳定性较好. 由图 5 可
以看出, 没有在横向发生较大的位移, 整体效果达
到预期要求.

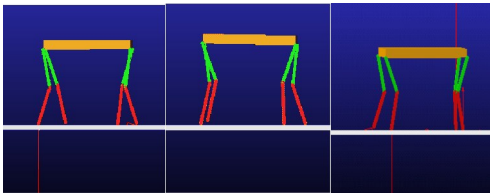


图 5 机器人的小跑步态实验截图

测量机器人的关节曲线如图 6 所示. 红色曲线为髋关节驱动函数, 蓝色为膝关节驱动函数. 右前腿的髋关节驱动可等效为正弦函数, 在正半周期内, 膝关节完成摆动动作, 其中小腿先以顺时针方向旋转至最大角度, 此时髋关节同时达到顺时针旋转的最大值; 然后, 膝关节逆时针旋转, 小腿开始伸展直至最大值, 髋关节也摆动到最大值; 在负半周期内, 髋关节完成逆时针运动, 带动腿部蹬地向前行进. 一条腿的运动周期为 1 s, 图 6 中 0.25 s 至 1.25 s 是一个完整的周期.

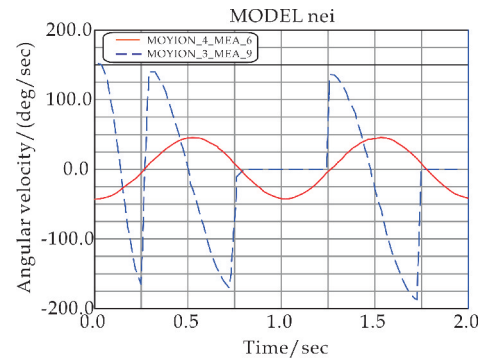


图 6 髋关节和膝关节的驱动函数

图 7 是左前腿和右前腿的髋关节驱动函数, 相位差为半个运动周期. 这也表示不同侧的腿是交替运动的, 髋关节角度是驱动行进的主要参数.

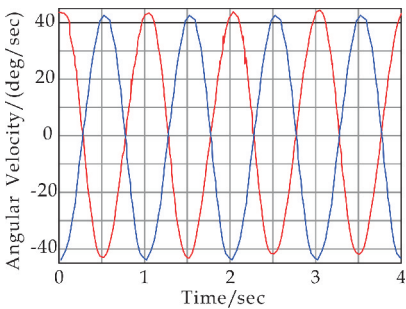


图 7 前腿髋关节的驱动曲线

由表 1 可看出, X 轴的速度值始终为负值, 表明前进的方向为 X 轴负半轴, 竖直方向的几个尖峰表示行进中有颠簸, 整体起伏不大, 说明未发生较大位移.

2.2.2 斜面实验

在机器人斜面实验截图中, 由图 8 可知, 机器

人有离地情况, 运行状况较为稳定.

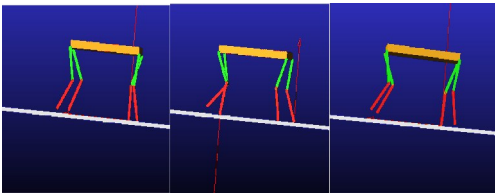
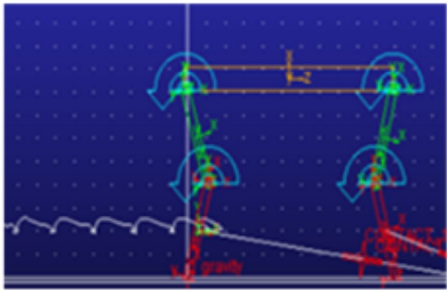


图 8 机器人斜面实验截图

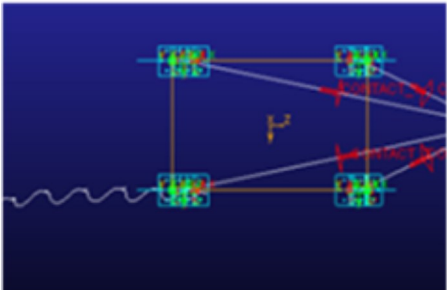
表 1 中前进方向的曲线, 显示机器人在 7 s 内 X 轴位移约是 1 700 mm, 运行较快. 竖直方向 Y 轴的曲线表明模型在行进中的起伏, 较为稳定, Z 轴曲线则表明行进中略有偏移的倾向, 但从整体上来看, 步态质量尚算稳定.

需要注意的是, 地面的倾斜角度不能旋转得到, 而是调整地面的起始坐标实现. 另外, 需要调整足端与地面的摩擦因数和切入深度, 获得足够的驱动力量. 由于反作用力, 行进时会有双腿离地的情况. 因为受力的原因, 前进方向上会有静止的时刻, 竖直方向的起伏幅度较大. 横向位移起初有较大的波动, 随着时间推移, 渐趋平缓. 通过 ADAMS 可以绘制足端轨迹.

如图 9 所示, 在 X-Y 平面曲线大致为锯齿形, 这就可以很好地适应倾角路面, 而在 X-Z 平面的曲线表明, 机器人在横向有一定的偏移, 驱动函数需要做出调整.



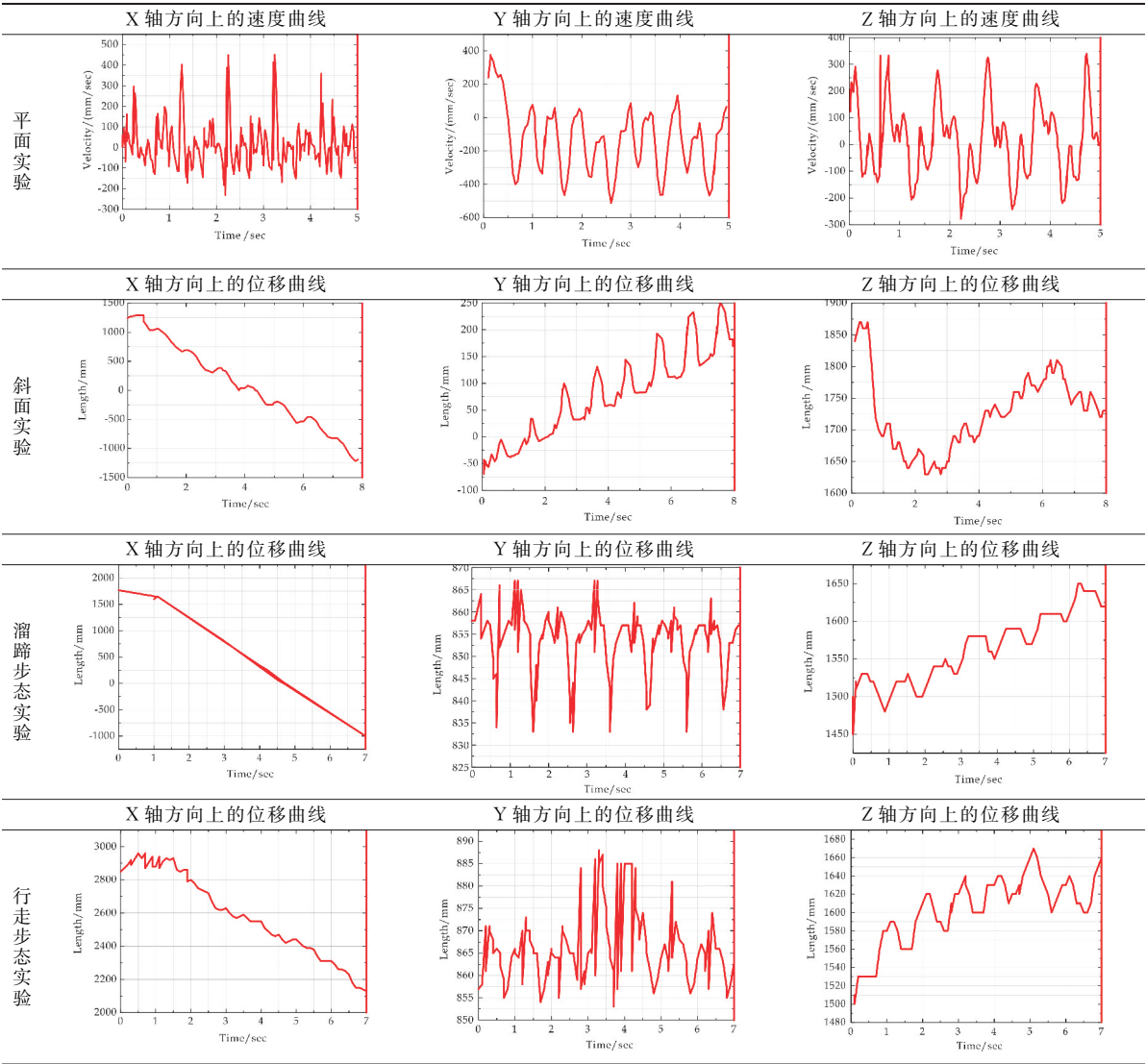
(a) 轨迹正视图



(b) 轨迹俯视图

图 9 足部轨迹的绘制图

表 1 仿真实验截图与曲线



2.2.3 溜蹄步态实验

根据溜蹄的步态运动截图,从图 10 可以观察到,机器人的运动起伏很大,且存在四足悬空的情况,这与之前分析的动物步态相符合。



图 10 机器人 gallop 步态实验截图

根据表 1 中实验测得数据可知,模型在 7 s 内的位移约为 2 700 mm,这显然快于小跑的运动姿态,质心在竖直方向的起伏不大,约为 30 mm,不过从运动视频分析,俯仰角的变化很大,说明这种运动姿态减少了竖直方向的做功,减少了运动中的身体能量消耗。

2.2.4 行走步态仿真

与小跑步态类似,图 11 中步行的行进姿态也

是速度较慢的运动,每次有两只或三只足撑地。

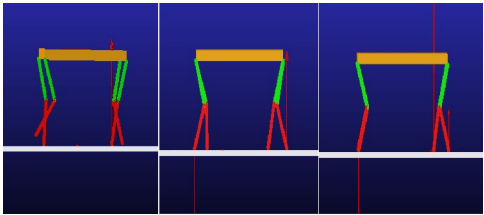


图 11 机器人 walk 步态实验截图

由表 1 可知,7 s 的位移大约为 800 mm,这稍慢于小跑的情况. 竖直方向起伏较小,稳定性最佳. 不足之处在于,且横向的起始位移较大,约为 120 mm,后面仍有偏离主线的趋势。

3 四足机器人步行实验

3.1 硬件系统设计

机器人采用内膝肘式配置,这种配置可以减少能量的消耗^[13]. 驱动装置是机器人步态规划中的关键内容,液压装置使用高压油作传动介质,它的

驱动力矩大,运行稳定,但驱动装置的构造繁琐,适合大型步行机.电机驱动控制灵活,驱动精准,花费较少,满足小型机器人的传动要求.

本样机拥有四条主动自由度的腿,如图 12 所示每条腿具备两个自由度,小腿采用了刚性结构,触地方式更容易分析,便于绘制足端的运动曲线.

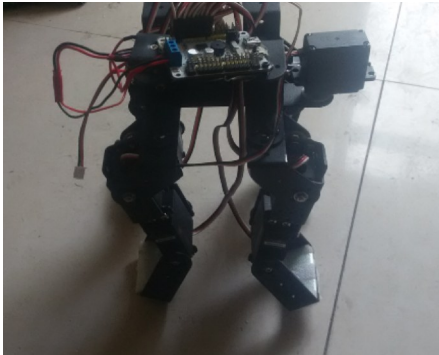
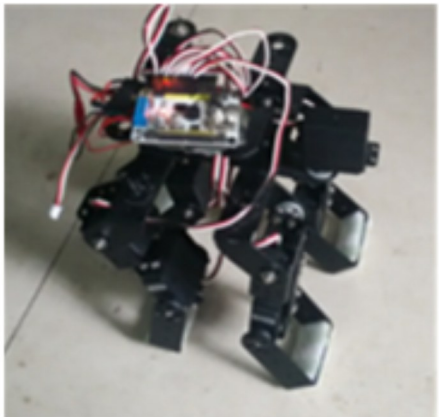


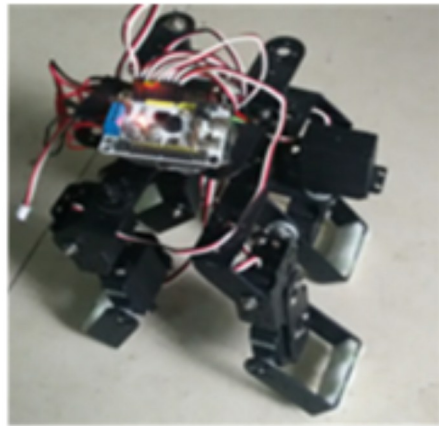
图 12 机器人的样机

3.2 实验结果分析

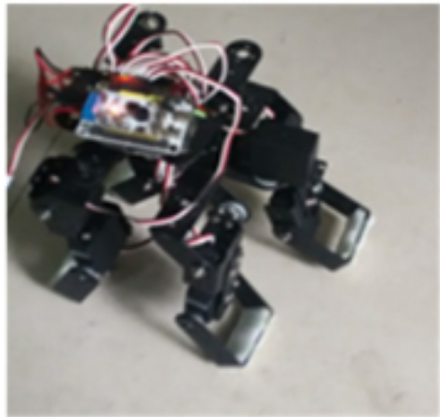
物理样机的实验可分为在线调试和脱机运行两部分,实验的大部分测试是与上位机通信的状态下进行的,可以通过多个时刻的轨迹关键点,拟合步态的曲线,运行图如图 13 所示.



(a)0.2 s



(b)1.3 s



(c)1.8 s

图 13 小跑步态实验

在样机的小跑步态实验中,观察各足部的运动情况,并记录相关参数.图 13 分别为 0.2 秒、1.3 秒和 1.8 秒时的运行状态.可以看到,内膝肘式的四足步行机可以完成仿真的动作,测得实验结果表明行进中的速度约为 35 mm/s,竖直方向的起伏较小,横向的稳定性较好,不会产生大的偏移量.样机整体长约 18 cm、宽约 15 cm、高约 22 cm,其中大腿长 8 cm、小腿长 5 cm.核心板配备了通信接口,可以使用手机进行控制,在几种速度、步态间进行切换.

4 结论

本文主要对内膝肘式四足机器人进行研究,然后在 ADAMS 仿真环境下搭建机器人的简易样机,实现仿真实验.并就其中部分数据在物理样机上进行验证.

参考文献

[1] 刘京运.从 Big Dog 到 Spot Mini:波士顿动力四足机器人进化史[J]. 机器人产业,2018(2):109-116.

[2] 席 磊.四足仿生机器人步态规划及行走稳定性研究[D]. 长沙:国防科学技术大学,2013.

[3] Marc Raibert, Kevin Blankespoor, Gabriel Nelson, et al . Bigdog, the rough-terrain quadruped robot[J]. IFAC Proceedings Volumes,2008,41(2):10 822-10 825.

[4] Anonymous. Bigdog mowers updates dealer locator[J]. Pro. ,2010,22(5):6.

[5] Kim K Y, Park J H. Ellipse-based Leg-trajectory generation for galloping quadruped robots[J]. Journal of Mechanical Science& Technology,2008,22 (11) :2 099-2 106.

[6] 马宗利,吕荣基,刘永超,等. 仿猎豹四足机器人结构设计与分析[J]. 北京理工大学学报,2018,38(1):33-39.

[7] 马慧姝,刘艳霞,方建军,等. 四足仿生机器人仿生足端轨迹规划研究[J]. 东北师大学报(自然科学版),2019,51

- (3):66-71.
- [8] 李志. 液压四足机器人机构分析及对角稳定步态规划[D]. 南京:南京航空航天大学,2014.
- [9] 郭晖晖. 四足机器人步态规划与运动控制研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2017.
- [10] 王玉闯. 新型四足步行机器人的步态规划与实验研究[D]. 郑州:郑州大学,2017.

- [11] 蒋建新. 一种仿生四足机器人步态规划与运动控制[D]. 重庆:重庆大学,2018.
- [12] 王立鹏. 液压四足机器人驱动控制与步态规划研究[D]. 北京:北京理工大学,2014.
- [13] 罗庆生,罗霄. 仿生四足机器人技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2015.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 126 页)

- [21] Majeed S, Fierro D, Buhr K, et al. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) mixed polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 403:101-109.
- [22] Zhou W, Yamamoto G, Fan Y, et al. In-situ characterization of interfacial shear strength in multi-walled carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites[J]. *Carbon*, 2016, 106:37-47.
- [23] Gong P, Buahom P, Tran M P, et al. Heat transfer in microcellular polystyrene/multi-walled carbon nanotube nanocomposite foams[J]. *Carbon*, 2015, 93:819-829.
- [24] Ratso S, Kruusenberg I, Vikkisk M, et al. Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media[J]. *Carbon*, 2014, 73:361-370.
- [25] Kim H S, Jang J, Yu J, et al. Thermal conductivity of polymer composites based on the length of multi-walled carbon nanotubes[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 79:505-512.
- [26] Araby S, Saber N, Ma X, et al. Implication of multi-walled carbon nanotubes on polymer/graphene compo-

- sites[J]. *Materials & Design*, 2015, 65:690-699.
- [27] 李文春,沈烈,孙晋,等. 多壁碳纳米管填充高密度聚乙烯复合材料的导电性和动态流变行为[J]. *高分子学报*, 2006(2):269-273.
- [28] Wang L, Dang Z M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(4):042 903. 1-042 903. 3.
- [29] Liu X X, Yin J H, Kong Y N, et al. Electrical and mechanical property study on three-component polyimide nanocomposite films with titanium dioxide and montmorillonite[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 544:352-356.
- [30] Sun K, Xie P, Wang Z, et al. Flexible polydimethylsiloxane/multi-walled carbon nanotubes membranous meta-composites with negative permittivity[J]. *Polymer*, 2017, 125:50-57.
- [31] Zhang Y, Zhang C H, Feng Y, et al. Excellent energy storage performance and thermal property of polymer-based composite induced by multifunctional one-dimensional nanofibers oriented in-plane direction[J]. *Nano Energy*, 2019, 56:138-150.

【责任编辑:陈佳】

(上接第 131 页)

- [14] Chang Y C, Liang C H, Yan S A, et al. Synthesis and photoluminescence characteristics of high color purity and brightness $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8 : \text{Eu}^{3+}$ red phosphors[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(8):3 645-3 652.
- [15] Kozhevnikova N M, Kopylova O A. Synthesis and X-ray diffraction and IR spectroscopy studies of ternary molybdates $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_8$ ($\text{R} = \text{La-Lu, Y}$) [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 56(6):935-938.
- [16] Klevtsova R F, VasilEv A D, Glinskaya L A, et al. Crystal structure investigation of ternary molybdates $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tm}$) [J]. *Journal of Structural Chemistry*, 1992, 33(3):443-447.

- [17] Baur F, Jüstel T. New red-emitting phosphor $\text{La}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9 : \text{Eu}^{3+}$ and the influence of host absorption on its luminescence efficiency[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2015, 68(11):1 727-1 734.
- [18] Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, 295:1-45.
- [19] Fan G, Tian Z, Wang X, et al. High quantum efficiency red-emitting $\text{K}_2\text{Gd}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4) : \text{Sm}^{3+}$ phosphor: Preparation, characterization and photoluminescence properties[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(20):17 681-17 688.

【责任编辑:陈佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0145-08

基于 STAR-CCM+ 的某低速电动车 用散热器数值模拟分析

谭礼斌, 袁越锦*, 徐英英, 赵 哲

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以某低速电动车用散热器为研究对象,基于计算流体动力学方法,采用流体分析软件 STAR-CCM+ 对搭载整车的两款散热器进行流场对比分析,分析怠速工况和最高车速(45 km/h)下流场分布结果.结果显示,搭载整车后,散热器方案二的整体冷却风量分布比散热器方案一的整体冷却风量分布较差;对应的冷凝器风量分布也较差.从表面风速来看,散热器方案二的表面风速分布比散热器方案一的表面风速分布略差,冷凝器表面风速分布基本相同;由进气格栅上、进气格栅下进入机舱的风量基本一致.总体来看,散热器方案一的风量和风速分布优于散热器方案二,建议采用散热器方案一搭载整车进行路试;若采用散热器方案二,建议结合结构布置及性能等方面考虑,改善散热器结构参数或在满足噪声指标下提升风扇转速来提升散热器风量,达到相应的冷却效果.本文研究结果可为整车用散热器的方案选型提供仿真数据支撑及理论参考.

关键词:散热器;流场分析;数值模拟;STAR-CCM+
中图分类号:TK730.2 **文献标志码:**A

Numerical simulation analysis of radiator for a low speed electrical vehicle based on STAR-CCM+

TAN Li-bin, YUAN Yue-jin*, XU Ying-ying, ZHAO Zhe

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

Abstract:In this paper,a radiator for a low-speed electric vehicle is taken as the research object. Based on the computational fluid dynamics method,STAR-CCM+ is used to analyze the flow field of the two radiators,and the results of the flow field distribution under idle speed and the maximum speed (45 km/h) are analyzed. The results show that the overall cooling air distribution of radiator in scheme 2 is worse than that in scheme 1,and the cooling air distribution of corresponding condenser is also worse. In terms of cell relative velocity distribution,the cell relative velocity distribution of radiator in scheme II is slightly worse than that in scheme I,and the cell relative velocity distribution of condenser is basically the same; the quantity of cooling air entering the engine room from above and below the air inlet grille is

* 收稿日期:2019-11-20
基金项目:国家自然科学基金项目(51876109); 国家“十三五”重点研发计划项目子课题(2017YFD0400902-01); 陕西省国际科技合作计划重点项目(2020KWZ-015); 陕西省高校青年创新团队项目(2019)
作者简介:谭礼斌(1991—),男,重庆永川人,工程师,在读博士研究生,研究方向:热能工程及流体力学
通讯作者:袁越锦(1975—),男,湖南汉寿人,教授,博士生导师,研究方向:热能利用与干燥技术,yjyuan1@163.com

basically the same. Generally speaking, the cooling air distribution and cell relative velocity distribution of radiator in scheme I are better than that in scheme II, so it is suggested to use scheme I to carry the whole vehicle for road test; if scheme II is adopted, considering the structural layout and performance, it is suggested to Improve the structural parameters of radiator or increase the fan speed to improve the air volume of radiator to achieve the corresponding cooling effect. The research results of this paper can provide simulation data support and theoretical reference for the scheme selection of vehicle radiator.

Key words: radiator; flow field analysis; numerical simulation; STAR-CCM+

0 引言

散热器作为整车冷却系统中最重要的零部件之一,一般采用较复杂的几何结构来实现较好的散热性能,且整车用散热器工作性能的好坏直接影响到整车发动机的正常运行^[1,2].随着计算机技术的迅速发展,基于虚拟仿真实验平台的产品设计与性能分析已逐渐成为工程机械行业的发展趋势^[3-5].

对于散热器模拟分析与试验评价的研究,科研工作者们采用流体分析软件 Fluent 和智能算法进行了深入的研究.如许晓文等^[6]采用计算流体力学(CFD)方法对 C207 散热器内部速度场、压力场分布进行了数值模拟分析,为散热器的结构优化提供了参考;李夔宁等^[7]研发了一种汽车散热器性能试验台,并与 MATLAB 一维仿真结果进行对比分析,验证了试验台的测试精度;段德昊等^[8]采用 STAR-CCM+ 流体仿真软件研究了散热器进出口布置方式对流阻特性的影响,为散热器进出口布置方式的选择提供了理论基础.基于 CFD(Computational Fluid Dynamics; 计算流体力学)技术的数值模拟方法对整车用散热器的流场特性进行数值模拟分析,可迅速获得相应的速度场、压力场等流场细节信息,快速预测产品在给定工况下的工作性能,为产品前期的设计与开发提供仿真数据支撑及理论指导,缩短产品开发周期.由此可见,CFD 仿真技术已是研究整车或整车附属部件散热性能的重要手段^[9,10].

目前常用的 CFD 分析求解软件有 ANSYS CFD (Fluent & CFX), STAR-CCM+, NUMECA, COMSOL Multiphysics, Solidworks Flow Simulation, FloEFD, Phoenix, SC/Tetra, Simerics MP/MP+, TCFD, Openfoam 等.其中,ANSYS CFD 常用于化工、航天等军工领域,Numeca、SC/Tetra、Simerics MP/MP+ 常用于旋转机械(齿轮泵、风扇、离心泵等)等运动部件的仿真,Comsol Multiphysics 常用于电磁场、声学及多物理耦合场分析,FloEFD 和 Phoe-

tics 常用于热流体仿真及芯片热设计分析等领域, Solidworks Flow Simulation 也常用于阀门、换热器等小型部件的模拟^[11-18].相对于其它流体分析软件, STAR-CCM+ 具有非常高的集成度,是集成几何前处理、网格划分、计算求解及后处理等功能于一体的流体分析软件,且自带网格包面修复技术、多面体网格、切割体网格及边界层网格划分技术,可根据需要选择不同的网格类型生成高质量的网格.该分析软件已经在整车、发动机、旋转机械等领域得到了非常广泛的应用^[19-26].

本文以某低速电动车用散热器为研究对象,基于计算流体动力学方法,采用 CFD 仿真分析软件 STAR-CCM+ 11.06 对搭载整车的两款散热器进行全三维流场计算,获取最高车速 45 km/h 和怠速工况两种运行工况下的风量分布及速度分布等流场信息,依据流场分析结果分析风量及速度分布的差异,为散热器方案的选型提供仿真数据支撑及理论基础.

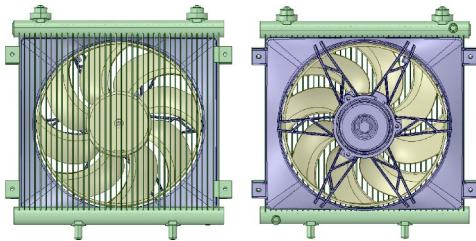
1 物理模型

某低速电动车整车三维模型如图 1 所示.采用 CATIA 2014 软件按照 1:1 等比例绘制.为整车用散热器选型提供理论指导,对该整车散热器两个方案进行流场对比分析,分析流场差异性.两个散热器方案(散热器方案一、散热器方案二)的三维模型如图 2 所示.两款散热器和风扇的主要区别为散热器进出水室、散热器过风面积、风扇罩、风扇(风扇旋向不同).

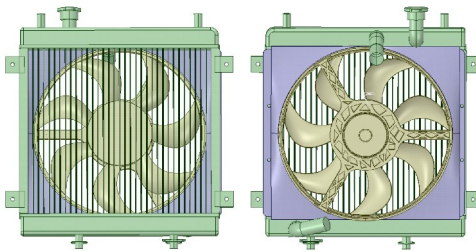
散热器需搭载整车,构建整车流体计算域模型进行整车流场计算,由于整车子系统较多,零部件数千个,模型几何非常复杂,在几何前处理阶段需要进行合理的简化处理,一般对流场计算结果影响不大的部件(如螺栓、卡箍、小尺寸的安装孔及不重要的线束等)做删除处理,几何简化及清理后导入 STAR-CCM+,采用相应的网格划分技术即可实现整车计算域网格的划分.



图 1 某低速电动车三维模型示意图



(a)散热器方案一



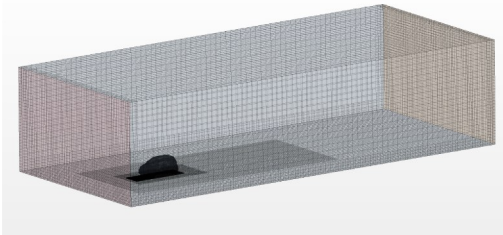
(b)散热器方案二

图 2 整车用散热器方案示意图

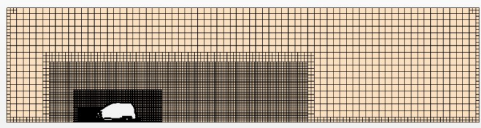
利用 STAR-CCM+ 对整体计算域网格进行划分的过程为:几何清理后模型导入 STAR-CCM+ 后,首先采用包面技术(Surface wrapper)和自动漏洞缝补技术(Gap hole closure)进行整车流体域包面处理,包面网格完成后进行表面重构(Surface Re-msher),外部虚拟环境计算域、整车域、散热器与冷凝器网格尺寸逐次降低,虚拟环境域与整车域间采用三个长方体区域局部加密,使网格平滑过渡,重构后的网格表面比较光滑平顺,再利用 mesher 功能进行面网格的划分.最后采用切割体网格(Trimmer mesh)技术和边界层网格技术(Prism layer mesh)进行网格划分.切割体网格主要生成六面体网格单元,边界层网格模型在 CAD 表面上产生棱柱层单元,以保持实体壁面区域的高质量离散化,切割体网格与边界层网格的结合运用在整车分析中运用广泛^[21].

图 3 为整车计算域网格模型示意图.浅灰色为虚拟计算域,计算域长为 10 倍车长、宽为 7 倍车宽、高为 5 倍车高,计算两款散热器的模型差异仅是散热器、风扇和风扇罩;浅红色为计算域进口,浅

黄色为计算域出口,最高车速 45 km/h 和怠速工况均为压力出口.整车机舱内部网格示意图如图 4 所示.以整车前端进风格栅风量为监测变量,对整车计算域网格数量无关性研究后得出在整车计算域网格数量达到 3 000 万后,结果趋于稳定.本文整车计算域网格数量约为 3 150 万.



(a)整车计算域网格



(b)截面网格示意图

图 3 整车计算域模型网格示意图

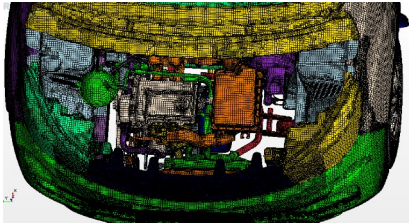


图 4 整车机舱网格示意图

2 数学模型

本文选用 STAR-CCM+ 11.06 中 Realizable $k-\epsilon$ 湍流模型进行冷却水泵流场数值模拟研究^[27].本文模拟不考虑温度,数值求解过程仅需要求解流体连续性方程和动量方程. STAR-CCM+ 模拟分析就是求解相应的控制方程,计算完成即可获得相应的流场模拟信息.流体流动通用控制方程一般表示为^[28]:

$$\frac{\partial \rho \varphi}{\partial t} + \text{div}(\rho \varphi \vec{u}) = \text{div}(\Gamma_\varphi \cdot \text{grad} \varphi + S_\varphi) \quad (1)$$

式(1)中: ρ 为流体密度, kg/m^3 ; \vec{u} 为流体速度, m/s ; t 为时间, s ; Γ 为广义扩散系数; S 为广义源项; φ 为某个变量.当 φ 取不同变量时即可获得连续性方程、N-S 方程及能量方程.

3 模型求解

本文风扇的旋转采用 MRF(Moving Reference Frame:旋转坐标参考系)方法实现,叶轮旋转速度为

2 400 r/min. 计算域进口边界在最高车速 45 km/h 时为速度进口, 计算怠速工况时为停滞入口; 计算域出口边界在最高车速 45 km/h 和怠速工况均为压力出口边界. 虚拟计算域外框壁面边界为滑移壁面边界, 其余固体壁面为无滑移壁面边界, 计算域壁面函数采用 STAR-CCM+ 推荐的 Two Layer All Y+ Wall Treatment 模型. 流体介质为 20 ℃ 的空气, 密度为 1.18 kg/m³. 对于机舱内空气流动来说, 可以将两款散热器空气流动侧等效为多孔介质模型且具有相同的惯性阻尼和粘性阻尼. 因此, 在 STAR-CCM+ 中将散热器和冷凝器处理为多孔介质区域; 通过实验结果计算得到各多孔介质区域的阻力特性. 散热器的阻力特性参数为惯性阻尼 52.86 kg/m⁴, 粘性阻尼 649.68 kg/m³ · s; 冷凝器的阻力特性参数为惯性阻尼 40.93 kg/m⁴, 粘性阻尼 269.01 kg/m³ · s.

计算过程中需监测通过冷凝器多孔介质、散热器多孔介质、前端进气格栅的风量大小. 四个进风量监测面(进气格栅上、进气格栅下、散热器、冷凝器)的示意图如图 5 所示. STAR-CCM+ 流体计算软件计算运行时, 通过自动耦合求解连续性方程、N-S 方程及 k-ε 两方程湍流模型方程等数学模型方程, 迭代计算完成后即可获得各监测量的数值.

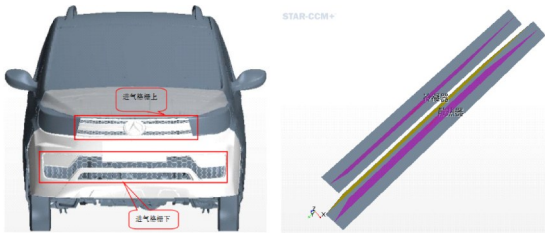


图 5 进风量监测面示意图

4 数值模拟结果分析

4.1 风量分布

图 6 为各监测面进风量对比图. 从图 6 可以得出:

(1)在最高车速 45 km/h 时, 散热器方案二比方案一的风量小 7.5%(散热器风量变化百分比=100 × (散热器方案二中散热器监测面风量 - 散热器方案一中散热器监测面风量)/散热器方案一中散热器监测面风量, 负值代表散热器方案二的风量比散热器方案一的风量小); 怠速工况时, 散热器方案二的进风量比散热器方案一的进风量小 11.3%. 故散热器方案二的冷却风量分布比散热器方案一

较差.

(2)在最高车速 45 km/h 时, 散热器方案二下对应的冷凝器风量比散热器方案一所对应的冷凝器风量小 2.5%(冷凝器风量变化百分比=100 × (散热器方案二中冷凝器监测面风量 - 散热器方案一中冷凝器监测面风量)/散热器方案一中冷凝器监测面风量, 负值代表散热器方案二中冷凝器风量比散热器方案一中冷凝器风量小); 怠速工况时, 散热器方案二对应的冷凝器风量比散热器方案一对应的冷凝器风量小 4.2%. 故采用散热器方案二搭载整车运行的话, 冷凝器风量冷却略差.

(3)在最高车速及怠速工况下, 由进气格栅上、进气格栅下进入机舱的风量值相差不大, 表明两个散热器方案对前保进气基本无影响.

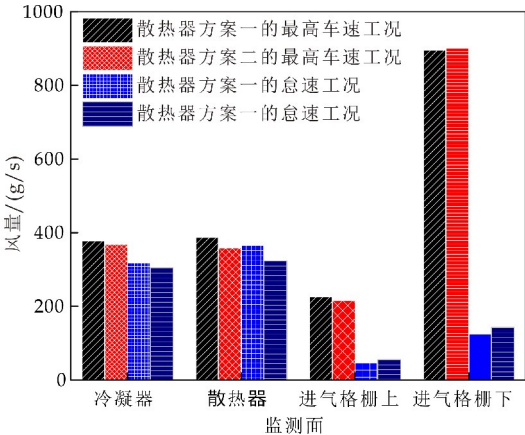
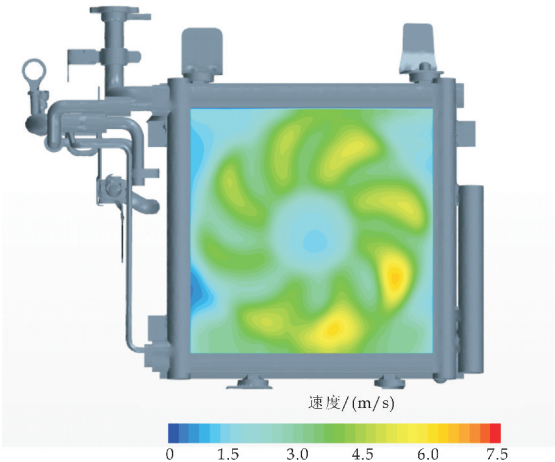


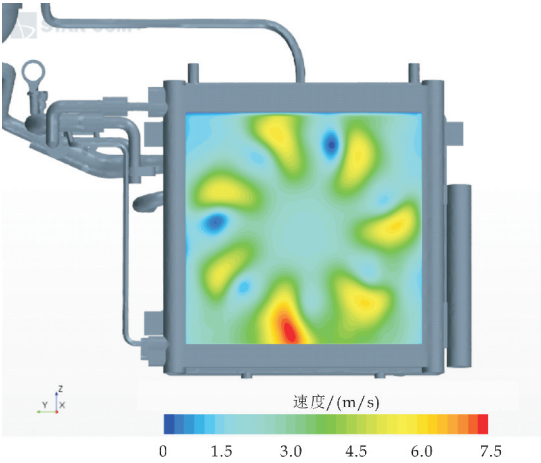
图 6 进风量监测面示意图

4.2 速度分布

图 7~8 分别为最高车速 45 km/h 下散热器、冷凝器速度分布云图. 45 km/h 工况时两个散热器方案的速度分布不存在明显的速度死区, 散热器方案二的速度集中区域比散热器方案一的速度集中区域略多, 速度均匀性较差; 冷凝器截面的速度分布差异较小.

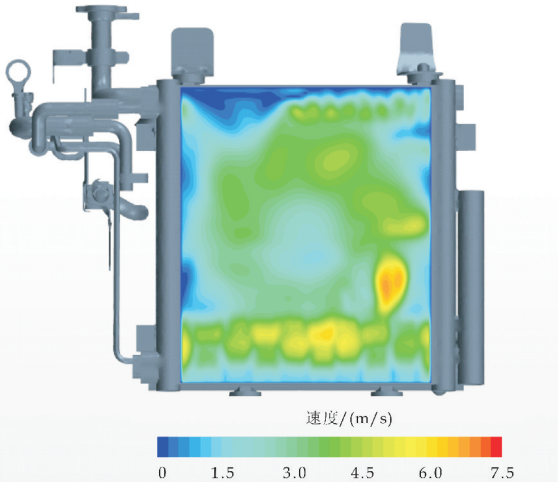


(a)散热器方案一下散热器截面风速分布

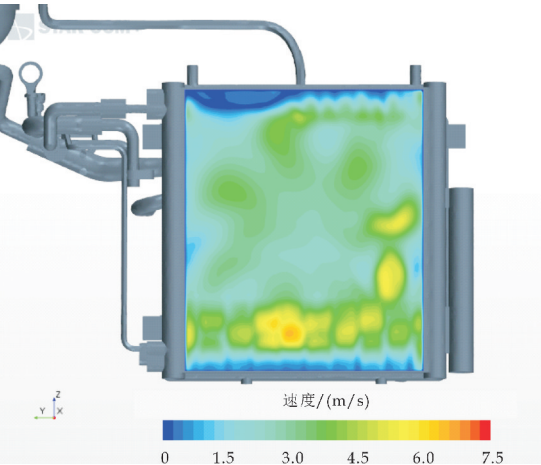


(b)散热器方案二下散热器截面风速分布

图 7 45 km/h 散热器截面风速分布



(a)散热器方案一下冷凝器截面风速分布

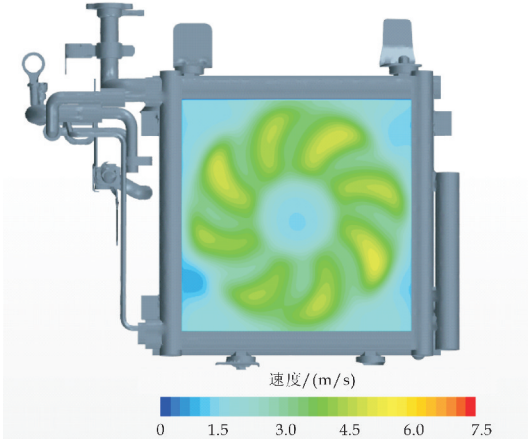


(b)散热器方案二下冷凝器截面风速分布

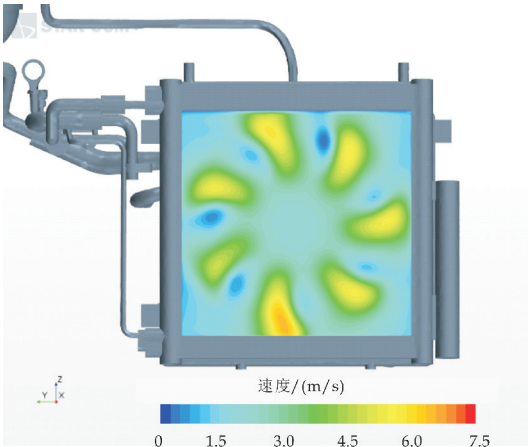
图 8 45 km/h 冷凝器截面风速分布

图 9~10 分别为怠速工况下散热器、冷凝器速度分布云图. 怠速工况下两散热器方案的散热器速

度分布与最高车速下的速度分布具有相同的分布规律,即不存在速度死区,散热器方案二的散热器速度集中区域较多,速度均匀性较差;怠速工况时冷凝器速度分布差异不大,在冷凝器上下边缘都存在小区域的零速度区.

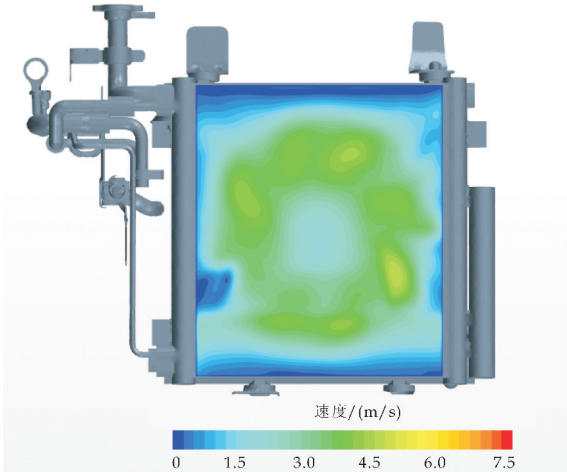


(a)散热器方案一下散热器截面风速分布

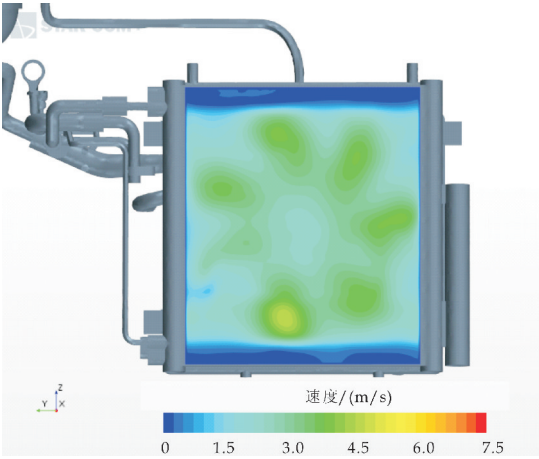


(b)散热器方案二下散热器截面风速分布

图 9 怠速工况散热器截面风速分布



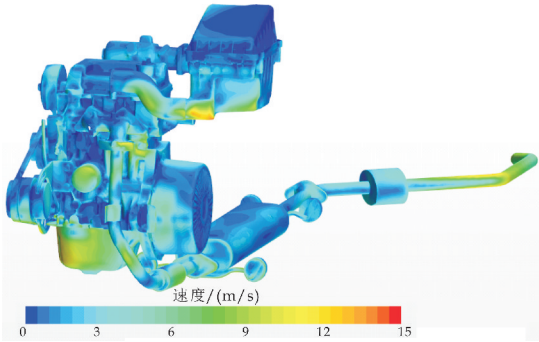
(a)散热器方案一下冷凝器截面风速分布



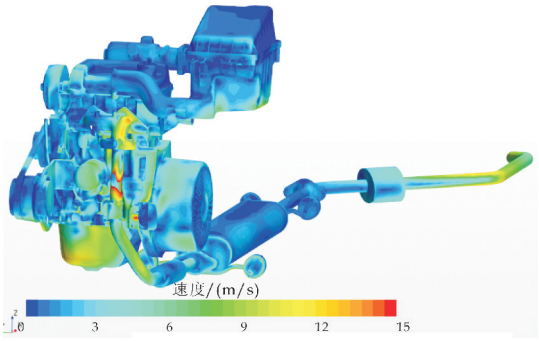
(b)散热器方案二下冷凝器截面风速分布

图 10 怠速工况冷凝器截面风速分布

图 11~12 分别为 45 km/h、怠速下发动机表面速度分布云图。从图中可以看出,两种工况下散热器方案一的发动机表面速度分布比散热器方案二的发动机表面速度分布略差,原因是风扇旋向的不同,促使散热器方案二中的风扇旋转运动的作用,更有利于将风导向发动机。整体上来看,两个散热器方案下发动机表面速度分布都比较均匀,高温区域(缸头及消声器)皆有较多的冷却风吹过,利于发动机本体的散热。

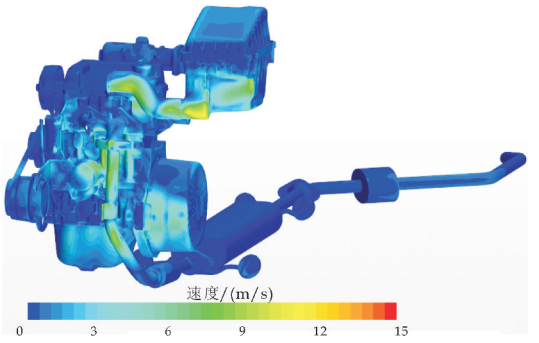


(a)散热器方案一下发动机表面风速分布

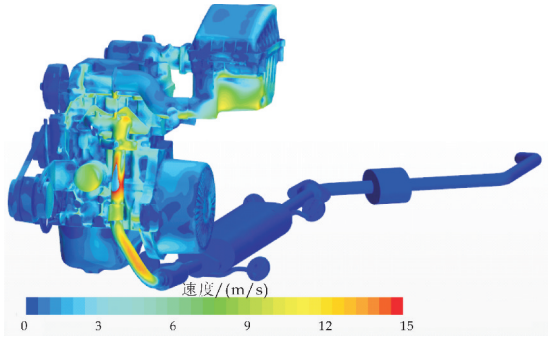


(b)散热器方案二下发动机表面风速分布

图 11 45 km/h 发动机表面速度分布



(a)散热器方案一下发动机表面风速分布



(b)散热器方案二下发动机表面风速分布

图 12 怠速工况发动机表面速度分布

为了验证本文构建模型的有效性,及仿真结果的准确性,采用整车底盘台架实验室对散热器方案一进行怠速工况的实验测试。利用如图 13 所示的小型精密风速仪对散热器前风速进行取点监测,对散热器前端进行 3×3 矩阵的 9 个风速测量点,并与仿真计算结果作对比,得出图 14 的风速对比结果图。从图中可以看出,实验测量风速与仿真模拟风速值基本一致。散热器方案一的最高车速工况、散热器方案二的两个工况的仿真计算都与散热器方案一的怠速工况采用相同网格参数控制策略和计算求解方法,计算域基本一致,因此仿真计算结果应有与散热器方案一的怠速工况结果类似的计算精度。由此可以得出本文构建的计算模型是有效合理的。

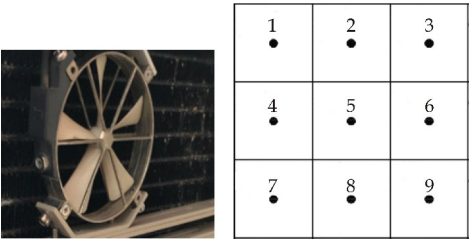


图 13 小型精密风速仪及测量点

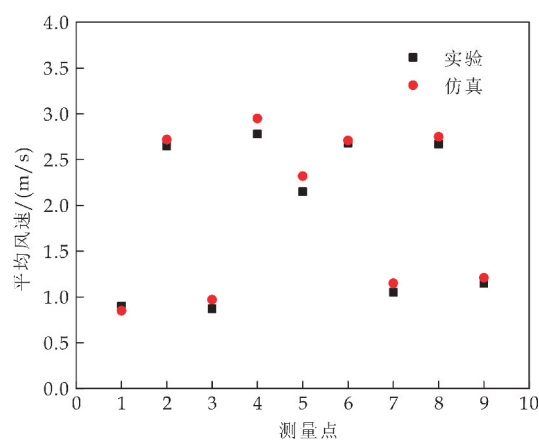


图 14 散热器方案一怠速工况实验与仿真对比

图 15 为 45 km/h 下散热器方案一的整车流线速度图。由于未改动整车的任何外观部件,两个散热器方案下不同计算工况的整车外部流线分布趋势基本一致。图 16~17 分别为 45 km/h、怠速下机舱内速度流线图,从流线细节可以看出,散热器方案二中风扇出风后的速度流线更多地流向了发动机,因此从发动机表面风速来看,散热器方案二下发动机表面风速分布略好。

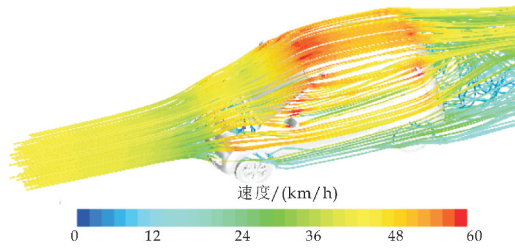
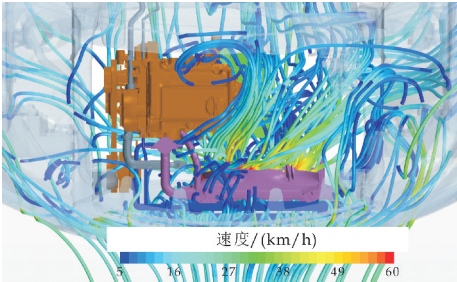
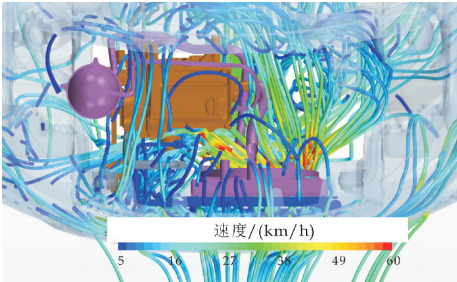


图 15 整车流线分布

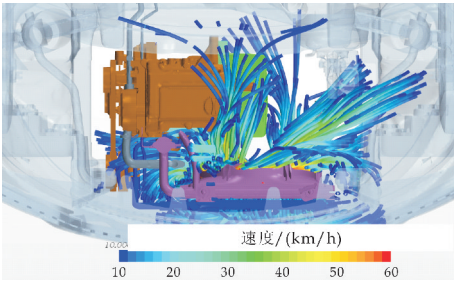


(a)散热器方案一下发动机舱内速度流线分布

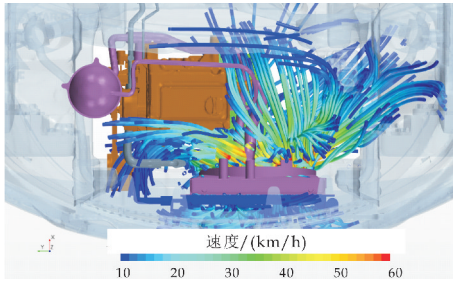


(b)散热器方案二下发动机舱内速度流线分布

图 16 45 km/h 机舱内速度流线



(a)散热器方案一下发动机舱内速度流线分布



(b)散热器方案二下发动机舱内速度流线分布

图 17 怠速工况机舱内速度流线

5 结论

本文采用 CFD 方法对某低速电动车用散热器进行了流场数值模拟分析,研究了两种散热器方案的流场结果差异,得出如下结论:

(1)散热器方案二在最高车速 45 km/h 和怠速工况下的冷却风量都比散热器方案一的冷却风量低,分别低 7.5%、11.3%,散热器方案二的风量分布较差;同理,在最高车速和怠速工况下,散热器方案二对应的冷凝器风量也比散热器方案一的风量分别低 2.5%、4.2%,散热器方案二对应的冷凝器风量也略差;

(2)最高车速及怠速工况下,两个散热方案中由进气格栅上、进气格栅下进入机舱的风量基本相同,前保进气基本无影响;散热器方案二的散热器风速分布比方案一风速分布略差,冷凝器风速分布基本一致;散热器方案二搭载整车后对应的发动机表面速度分布比散热器方案一对应的速度分布略好,原因是散热器方案二的风扇旋向(从车头往车尾为逆时针旋转)有利于将更多的冷却风导向发动机;

(3)整体来看,散热器方案一的风量和风速分布优于散热器方案二,建议采用散热器方案一搭载整车进行路试;若采用散热器方案二,应根据整车结构布置和风扇性能等方面综合考虑,改善散热器结构参数或在满足噪声要求的情况下提升转速来

提升散热器风量,达到相应的冷却效果.本文的研究结果可为整车用散热器的方案选型提供仿真数据支撑及理论参考.

参考文献

[1] 彭 玮,李国祥,闫 伟.工程机械用散热器数值模拟中近壁处理方法影响分析[J].内燃机工程,2015,36(1):100-105.

[2] 密腾阁,王 舫,龙 云.车用散热器传热性能的数值模拟研究[J].汽车实用技术,2017(15):140-144.

[3] 唐爱坤,乔方方,王广基,等.基于 Flowmaster 的汽车散热器结构分析与正交优化[J].江苏大学学报(自然科学版),2017,38(5):529-535.

[4] Ge H W ,Norconk M, Lee S Y, et al. PIV measurement and numerical simulation of fan-driven flow in a constant volume combustion vessel[J]. Applied Thermal Engineering,2014,64(1):19-31.

[5] Bhuiyan A A,Islam A K M S. Thermal and hydraulic performance of finned-tube heat exchangers under different flow ranges: A review on modeling and experiment[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer,2016,101:38-59.

[6] 许晓文,孙后环,华广胜.基于 STAR-CCM+汽车散热器的换热分析及结构优化[J].车辆与动力技术,2017(2):44-49.

[7] 李夔宁,周 伟,郭春雷.汽车散热器性能试验与仿真研究[J].机械科学与技术,2014,33(7):1 079-1 082.

[8] 段德昊,熊 飞,朱林培,等.散热器进出口布置对流阻影响的仿真分析[J].汽车实用技术,2019(12):113-114,117.

[9] 王俊昌,王 飞.汽车高低温散热器连接方式对散热影响的研究[J].机械设计与制造,2019(3):212-216.

[10] 郭健忠,吴建立,殷良艳,等.CFD 技术在机舱散热性能研究及优化中的应用[J].机械设计与制造,2017(7):265-268.

[11] 王军格.主流计算流体力学软件应用及对比分析[A].中国力学学会、浙江大学.中国力学大会论文集(CCTAM 2019)[C].杭州:浙江大学出版社,2019:2 723-2 776.

[12] 侯荣国,王 涛,吕 哲,等.基于 Comsol 的磁场辅助磨料水射流流场分布数值模拟[J].航空制造技术,2019,62(18):43-49.

[13] 朱守刚.基于 SC-TETRA 的混料机混合效果数值模拟对比研究[J].新世纪水泥导报,2017,23(4):5-9.

[14] 徐莲环,韩克俊,郭鹏鸿.基于 Simerics 的油浸式自冷并联电抗器及其冷却系统的温度场的三维数值模拟[J].变压器,2014,51(11):22-25.

[15] 李晓波.基于 Solidworks Flow Simulation 的微流阻微开启压力止回阀设计[J].科技通报,2017,33(5):98-101.

[16] 李健民,李长友,徐凤英,等.批式循环粮食干燥机换热器的三维流场模拟——基于 Solidworks[J].农机化研究,2013,35(1):18-21.

[17] 廖 炫,郭震宁,潘诗发,等.LED 汽车前大灯散热器正交优化设计与分析[J].光子学报,2016,45(11):74-79.

[18] 段忠诚,方焕焕,李佳珩,等.室外风环境实测及 PHOENICS 模拟对比分析研究——以徐州高层小区为例[J].建筑技艺,2019(9):124-126.

[19] Fontanesi S,Giacopini M. Multiphase CFD-CHT optimization of the cooling jacket and FEM analysis of the engine head of a V6 diesel engine[J]. Applied Thermal Engineering,2013,52(2):293-303.

[20] Rynell A,Chevalier M, Abom M, et al. A numerical study of noise characteristics originating from a shrouded subsonic automotive fan[J]. Applied Acoustics,2018,140:110-121.

[21] Zhang C,Uddin M,Robinson C, et al. Full vehicle CFD investigations on the influence of front-end configuration on radiator performance and cooling drag[J]. Applied Thermal Engineering,2018,130:1 328-1 340.

[22] 赖晨光,吕 宝,陈 炜,等.基于 STAR-CCM+的某水冷电机控制器热仿真及分析[J].重庆理工大学学报(自然科学版),2018,32(8):8-13.

[23] 刘 双,武雨嫣,何广华,等.物体自由入水的多参数影响分析[J].哈尔滨工程大学学报,2020,41(1):95-102.

[24] 谭礼斌,袁越锦,刘小强,等.基于 STAR-CCM+的通机消声器护罩温度场数值模拟[J].陕西科技大学学报,2019,37(2):134-142,149.

[25] 谭礼斌,袁越锦,王 萍,等.摩托发动机冷却风扇流场的数值模拟[J].陕西科技大学学报,2019,37(5):136-145.

[26] 刘方圆,陈洪涛,谢普康,等.基于 STAR-CCM+的柴油机活塞振荡冷却仿真分析[J].拖拉机与农用运输车,2017,44(1):27-30,37.

[27] 谭礼斌,袁越锦,黄 灿,等.基于 STAR-CCM+的发电机组流场对比分析及结构优化[J].西华大学学报(自然科学版),2019,38(4):77-82.

[28] 张桃沙,苏小平,包 圳,等.某发动机排气歧管热应力仿真与分析[J].机械设计与制造,2016(11):171-174.

【责任编辑:蒋亚儒】



* 文章编号:2096-398X(2020)03-0153-05

激光扫描间距对 SLM 成型 0.1 mm 不锈钢薄片表面的影响

李 俊, 杨立军*, 郑 航

(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在激光功率为 72 W、粉层厚度为 0.03 mm、激光扫描速度为 400 mm/s 的条件下,采用激光选区熔化(SLM)工艺快速成型厚度 0.1 mm 的 316L 不锈钢薄片.研究了激光扫描间距对薄片的成型、表面硬度、表面粗糙度的影响.结果表明,随着激光扫描间距的减小,薄片每层熔道的左右、上下搭接随之增加,当激光扫描间距为 0.03 mm 时熔道搭接最优;激光扫描间距大于 0.03 mm 时,熔道搭接不足,薄片难以成型;激光扫描间距小于 0.03 mm 时,熔道搭接过度,薄片表面出现飞溅和过熔现象.此外,还随着激光扫描间距减小,薄片表面硬度增加;薄片表面粗糙度 Ra 先减小后增大,在激光扫描间距为 0.03 mm 时表面粗糙度 Ra 最优为 $7.439\ \mu\text{m}$.

关键词:选区激光熔化; 316L 不锈钢; 激光扫描间距; 表面粗糙度; 表面硬度

中图分类号:TH161

文献标志码: A

Influence of laser scanning distance on the surface of SLM 0.1 mm stainless steel sheet

LI Jun, YANG Li-jun*, ZHENG Hang

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

Abstract: In this work, 316L stainless steel samples with thickness of 0.1 mm were fabricated by using a selective laser melting process with laser power of 72 W, layer thickness of 0.03 mm, and laser scanning speed of 400 mm/s. Special attention was paid to the effect of laser scanning distance on the surface hardness and roughness. The results show that with the decrease of laser scanning distance, the overlap of each layer increases, and the most optimal laser scanning distance was 0.03 mm. When the laser scanning distance is more than 0.03 mm, the weld bead overlap is insufficient and the sheet is difficult to form. When laser scanning distance is less than 0.03 mm, the overlap of the melt path is excessive, and the surface of the sheet appears spatter and over-melted; otherwise, the sheet is difficult to be formed. The surface hardness of the flakes increases with the decrease of laser scanning distance, and the surface roughness (Ra) of the sheet decreases first and then increases. The surface roughness Ra presented a peak value of $7.439\ \mu\text{m}$ at the laser scanning pitch of 0.03 mm.

Key words: selective laser melting; 316L stainless steel; laser scanning distance; surface roughness; surface hardness

* 收稿日期:2019-12-19

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划项目(2018JM5012)

作者简介:李 俊(1994—),男,陕西宝鸡人,在读硕士研究生,研究方向:激光选区熔化

通讯作者:杨立军(1974—),男,陕西宝鸡人,教授,博士,研究方向:激光选区熔化, yanglijun@sust.edu.cn

0 引言

在节能环保和产品轻量化的趋势下,为了达到节能和轻量化的目的,零件的小型化、一体性和复杂化成为了发展的趋势^[1,2],因此制造复杂曲面超薄片已经成为了迫切的需求.选区激光熔化使用高强度能量来熔化粉末这种方法近年来引起了广泛关注,为传统制造方法难以生产的复杂曲面超薄片提供了独特的制造方式.

与传统工艺相比,激光选区熔化(SLM)技术作为一种增材制造技术,其原理是利用计算机建模设计出所需部件的三维模型,然后使用激光选区熔化设备将粉末材料通过逐层叠加的方式制造三维产品.激光选区熔化技术具有成型精度高、制造周期短、成本低等优点,广泛应用于航空航天模具制造、医疗器械等领域^[3,4].一般不需要或很少需要热处理强化或二次熔浸等辅助工艺,可以成形复杂形状的零部件,包括金属、合金以及金属基复合材料^[5].近年来,诸多研究单位利用选区激光成形工艺制备了具有良好综合性能的金属或合金块材料及零件,特别是得益于高能激光器的不断发展,可成形钨和钼等难熔金属材料^[6,7].

选区激光熔化工艺具有不同的生产批量、加工时长和成本驱动因素,需要不同的质量控制方法^[8-10].由于选区激光熔化独特的工艺特点,其需要使用不同以往的设计方法,增材制造设计需要一个新的知识体系来支撑.但是现有的激光选区熔化(SLM)的研究主要集中在成型缺陷和工艺优化,对 0.2 mm 以下复杂超薄片的研究较少^[11,12].例如,Lore Thijs 等^[13]发现选区激光熔化过程中微结构演化的关键参数,是冷却过程中的热梯度和熔池中的热流方向;Simchi^[14]发现熔池温度随着激光能量密度的增加而升高,这有利于液体孔隙的填充;Kruth^[15]研究发现通过降低扫描度会导致不规则的熔池形成,进而导致晶粒尺寸增大、孔隙增大.

316L 不锈钢属于奥氏体不锈钢,具有优异的耐腐蚀性、抗氧化性、高温和低温力学性能、生物中性以及良好的食品相容性等^[16-19],广泛应用于交通电力、石油化工、航空航天、航海国防,以及轻工纺织、医学食品等领域^[20].

已有文献显示,目前还没有关于不同激光扫描间距对成型厚度 0.1 mm 的 316L 不锈钢薄片影响的详细研究.鉴于此,本文建立不同激光扫描间距对厚度 0.1 mm 的 316L 不锈钢薄片的成型、表面硬度、表面粗糙度的研究方案,为制造厚度 0.1 mm 的 316L 不锈钢薄片工艺提供理论依据.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

本实验选用广州纳联材料科技有限公司生产的 316L 不锈钢金属粉末,粉末的参数和特征见表 1 和表 2 所示,形貌如图 1 所示.

表 1 316L 不锈钢粉末化成分(wt. %)

C	O	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
0.03	0.09	17.5	12.1	2.06	0.3	0.86	Bal

表 2 316L 不锈钢粉粉末粒度分布(μm)

D10	D50	D90
22.01	31.70	47.78

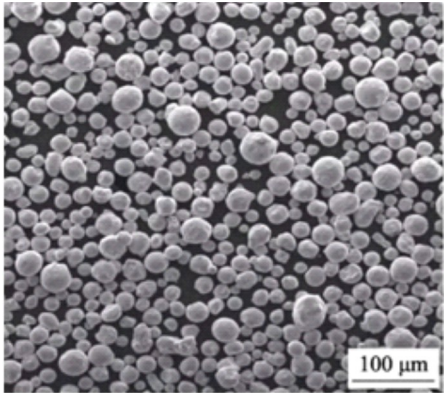


图 1 316L 不锈钢粉末形貌图

1.1.2 实验仪器

本实验采用中国广州雷佳公司研发的金属 3D 打印机 Dimetal 50 进行实验.该设备最大激光功率 75 W,20 μm 超小激光光斑,分层 0.02~0.1 mm,在氮气保护氛围下进行实验.

1.2 实验方法

本实验固定激光功率 72 W、激光扫描速度 400 mm/s、成型厚度 0.03 mm、激光旋转角 73°等参数.采用扫描间距分别为 0.005 mm、0.01 mm、0.03 mm、0.06 mm、0.09 mm,对厚度 0.1 mm 的 316L 不锈钢薄片进行工艺实验,分别制备 5 组实验,每组 5 个测试样件,共 25 个测试样件.对成型的 25 个测试样件的成型、表面硬度、表面粗糙度的规律进行探究,优化厚度 0.1 mm 的 316L 不锈钢薄片制造工艺,实验样件如图 2 所示.

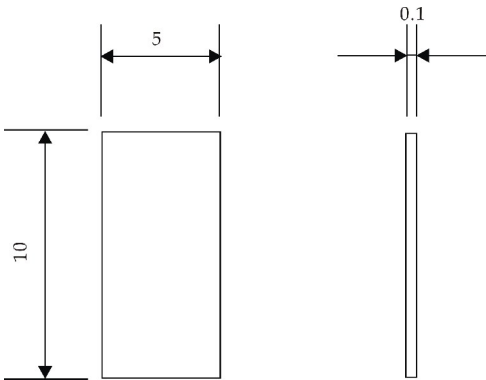


图 2 样件尺寸示意图

2 结果与讨论

2.1 激光扫描间距与 0.1 mm 薄片成型分析

选用激光选区熔化成型厚度为 0.1 mm 的 316L 不锈钢薄片,在不同的激光扫描间距参数下只有部分薄片能够完整成型,因此本实验主旨研究厚度为 0.1 mm 薄片的未成型影响因素,以及扫描间距对成型 0.1 mm 薄片的表面性能影响规律。

零件加工的形状尺寸精度,是加工的最基本要求.从成型的薄片中可以观察到,随扫描间距的缩小,薄片成型完整程度也随之增加;当激光扫描间距为 0.03 mm 时,成型完整度达到 95% 以上,当激光扫描间距小于等于 0.01 mm 时,薄片成型完整程度为 100%.为了探究激光扫描间距与成型厚度 0.1 mm 不锈钢薄片的影响关系,使用光学显微镜对不同扫描间距下的不锈钢薄片进行分析观察,其结果如图 3 所示。

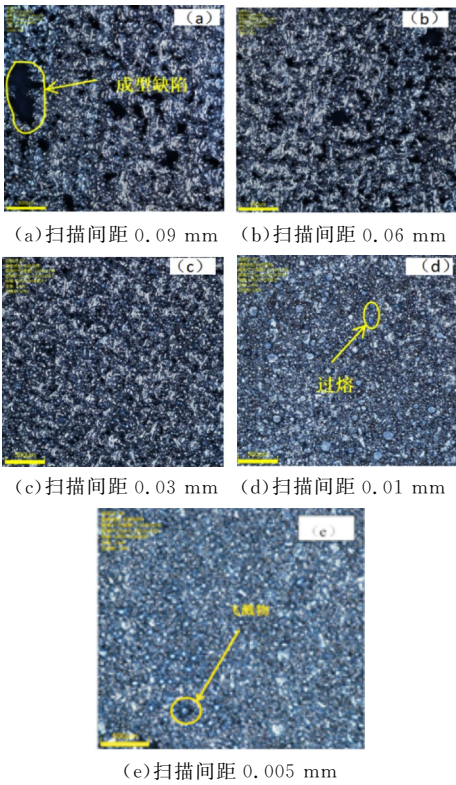


图 3 不同激光扫描间距下成型薄片的表面微观图

由图 3 可知,通过对其分析与观察发现随着激光扫描间距的减小,成型缺陷的面积也随之减小.当激光扫描间距为 0.01 mm 时,成型缺陷面积为零,但随之出现过熔现象,激光扫描间距越小过熔现象越为严重.成型缺陷主要原因是熔道上下、左右之间搭接失败,造成厚度 0.1 mm 薄片成型出现缺陷或者大量的缺失现象,熔道搭接示意如图 4 所示。

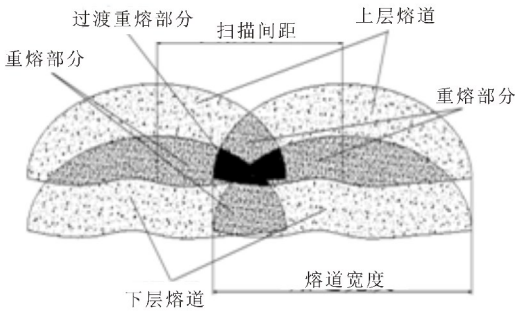


图 4 熔道搭接示意图

在激光选区熔化成型过程中,上下、左右熔道搭接部分为图 4 所示重熔部分,零件的成型是通过若干组上下、左右熔道搭组合而成.成型厚度 0.1 mm 不锈钢薄片也是通过上下、左右熔道之间的搭接而成.由图 4 可知,激光扫描间距越小,单位面积内上下熔道组数量也随之增加,上下两层的搭接面积(重熔部分)越大。

由图 3(a)、(b)可知,激光扫描间距过大时,0.1 mm 不锈钢薄片表面存在的成型缺陷面积越大;由图 3 (d)、(e)可知,激光扫描间距过小时,0.1 mm 不锈钢薄片表面出现了严重的过熔(图 4 所示过度重熔部分)和飞溅现象.通过图 3 所示的表面微观图分析可知,3(c)所示微观形貌相对于其它四组最优。

图 4 显示在扫描间距为 0.09 mm 和 0.06 mm 时,由于相邻熔道的扫描间距过大,造成相邻熔道左右搭接(图 4 所示重熔部分)高度小于层厚高度,上下层熔道组数量较少,造成上下搭接(图 4 所示重熔部分)面积小于每层成型面积,最终造成薄片表面强度不足和成型缺陷面积过大.扫描间距为 0.01 mm 和 0.005 mm 时,由于相邻熔道的扫描间距过小,虽然其上下和左右熔道搭接强度和面积完全符合要求,但是造成了图 4 所示的过度重熔面积急剧增加,薄片成型区域经受激光多次重复熔化,造成薄片表面出现飞溅物和过熔现象.扫描间距为 0.03 mm 时,扫描间距接近最优参数,其上下和左右熔道搭接程度最优。

综上所述可知,激光扫描间距过大时熔道搭接部分较少,出现熔道之间粉末未能完全熔融或熔化液相金属较少,导致粘粉和未熔现象的产生,降低铺粉均匀性,使试样内部和表面出现较多孔洞和凸起,造成成型缺陷.激光扫描间距过小时,图 4 所示过度重熔部分大量出现,使熔池内部形成较大的温度梯度,导致 Marangoni 效应增强,试样内部出现较多孔洞,试件表面出现飞溅物和过熔现象。

2.2 成型薄片的表面形貌和粗糙度分析

本实验结合薄片微观形貌与表面粗糙度整体分

析,研究不同激光扫描间距对成型 0.1 mm 不锈钢薄片表面粗糙度的影响规律. 首先对 0.1 mm 不锈钢薄片的微观形貌进行分析,其结果如图 5 所示.

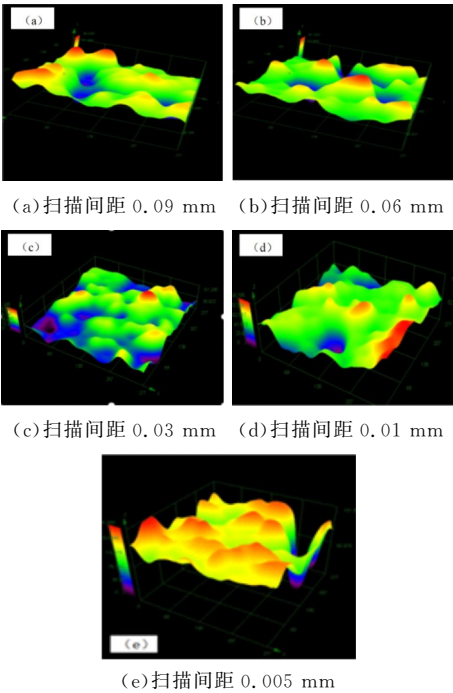


图 5 成型薄片的表面微观形貌高度等色图

通过对图 5 所示形貌的观察和分析可知,图 5(c)所示的形貌最为平缓 and 均匀,图 5(e)所示的形貌高度差最大、表面形貌最为凹凸不平. 对图 5 所示微观形貌进行整体分析得到,从图 5(a)到图 5(c)所示的薄片表面形貌逐渐变得平缓,从图 5(c)到图 5(e)所示的薄片表面形貌逐渐变得陡峭和凹凸不平.

表 3 为薄片表面粗糙度高度特征参数的检测数据. 通过对表 3 的数据分析可知,激光扫描间距为 0.030 mm 时,不锈钢薄片的表面粗糙度最好;激光扫描间距为 0.005 mm 时,不锈钢薄片的表面粗糙度最差,与上述图 5 所示的结果分析基本吻合. 在机械粗糙度基本评定的参数中,一般优先选用 Ra . 以下,将对本实验中的 Ra 进行主要分析,结果如图 6 所示.

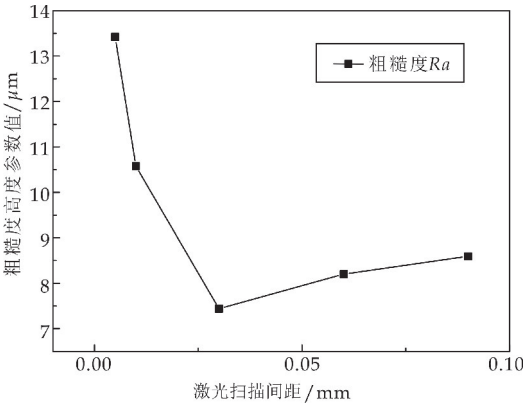


图 6 薄片的表面轮廓算术平均高度 Ra

表 3 薄片表面粗糙度的高度特征参数

扫描间距/mm	Rz / μm	Rc / μm	Rt / μm	Ra / μm	Rq / μm
0.090	47.575	22.809	47.575	8.593	11.012
0.060	48.159	48.159	48.159	8.2	10.226
0.030	32.379	27.286	32.379	7.439	8.471
0.010	60.041	33.151	60.041	10.578	15.891
0.005	62.958	22.251	62.958	13.424	13.668

由图 6 可知,随着激光扫描间距的缩小,不锈钢薄片的表面粗糙度 Ra 先减小后增大. 当扫描间距小于 0.030 mm 时,不锈钢薄片的表面粗糙度 Ra 急剧增加. 结合图 5 和图 6 分析可知,当扫描间距从 0.090 mm 到 0.030 mm 时,不锈钢薄片的表面粗糙度 Ra 减小,主要原因是由于扫描间距过大,不锈钢薄片的熔道搭接不完整,出现成型缺陷;随着扫描间距继续减小,薄片表面的成型缺陷减少,薄片熔道的搭接越来越完整,因此不锈钢薄片表面粗糙度 Ra 减小. 扫描间距从 0.03 mm 到 0.005 mm 时,不锈钢薄片表面粗糙度 Ra 急剧增大,它主要原因是由于扫描间距过小,不锈钢薄片的熔道搭接过度,出现过熔和飞溅物现象;随着扫描间距继续减小,不锈钢薄片表面过熔和飞溅物现象急剧增加,因此不锈钢薄片表面的粗糙度 Ra 急剧增大.

综上所述可知,当激光扫描间距过大时,成型单位面积内吸收的激光能量较少,出现粉末熔化和液相金属量少,导致粘粉和未熔现象的产生,使试样表面出现凸起现象,增加了其表面粗糙度. 激光扫描间距过小时,使成型单位面积内吸收的激光能量过大,导致不锈钢粉过度熔化出现液滴飞溅,落下的液滴形成凸起,增大了试样表面的粗糙度.

2.3 成型薄片的表面形貌和粗糙度分析

表面硬度是指物体表面抵抗变形或损伤的能力,合适的表面硬度可以增加零件的耐磨性和减少粘合零件之间的力学屏蔽,延长零件的寿命,减少零件表面的损坏. 表面硬度对零件的用途和寿命有巨大的影响. 本实验对成型厚度为 0.1 mm 的 316L 不锈钢薄片表面硬度进行测量,结果如图 7 所示.

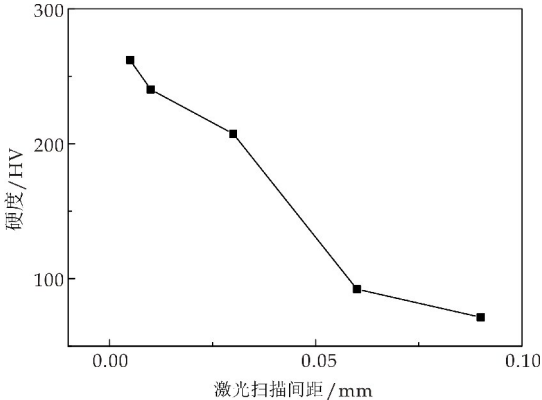


图 7 成型厚度 0.1 mm 薄片的表面硬度

通过对图 7 分析可知,随着激光扫描间距的缩小,成型薄片表面硬度也随之增加. 为了进一步探究扫描间距与表面硬度之间的关系,对薄片表面进行打磨抛光后,观察薄片表面(SEM)显微组织,确定表面显微组织与表面硬度之间的关系,其表面显微组织如图 8 所示.

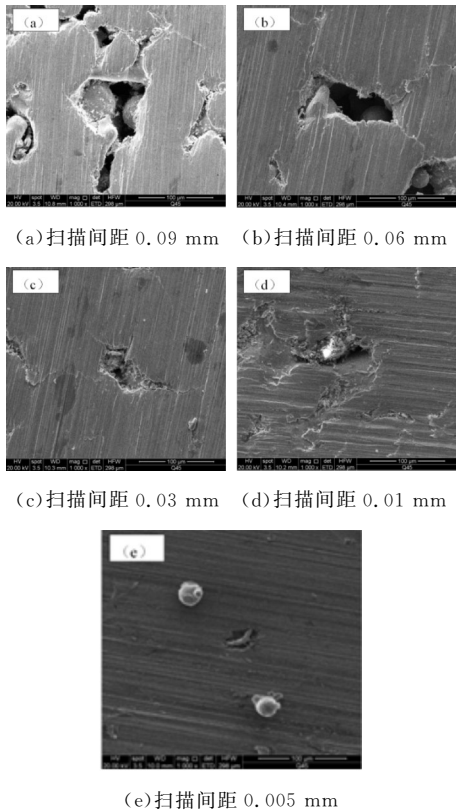


图 8 成型薄片的表面显微组织 SEM 图

由图 8(a)所示的薄片表面显微组织进可得,当激光扫描间距越大,薄片表面的孔隙和裂纹越多,薄片表面下的空洞面积越大;由图 8(d)、(e)所示的薄片表面显微组织进可得,激光扫描间距越小,薄片表面的孔隙和裂纹越少,当激光扫描间距小于 0.03 mm 时,薄片表面上的孔隙、裂纹和表面下的空洞基本消失,并出现过熔现象.

随着激光扫描间距的缩小,由于薄片表面上孔隙、裂纹和表面下空洞的消失,薄片的表面致密度和表面硬度增加;当薄片表面上孔隙、裂纹和薄片表面下空洞基本消失后,由于出现过熔组织,即金属经过激光重复多次熔化后,薄片表面上分布有粒状碳化物组织,表面晶粒缩小,最终导致薄片的表面硬度进一步增加.

综上所述可知,当激光扫描间距过大时,单位面积内粉末吸收的激光能量较小,使粉末未完全熔化,导致试样内部缺陷增多,且试样组织不均匀,使薄片表面微硬度较低. 激光扫描间距过小时,单位面积内粉末吸收的激光能量较大,粉末熔融状态变好,晶粒缩小,使薄片表面微硬度增加.

3 结论

在一定参数范围内,研究不同激光扫描间距对激光选区熔化成型厚度 0.1 mm 不锈钢薄片的表面影响.

(1)在薄片成型方面,影响薄片成型的主要因素为熔道的上下、左右搭接. 随着激光扫描间距的缩小,熔道的搭接越好,激光扫描间距为 0.03 mm 时,熔道搭接处于最优状态附近,当激光扫描间距小于 0.03 mm 时,熔道搭接处出现过熔现象.

(2)在薄片表面形貌和粗糙度方面,影响薄片表面粗糙度 R_a 的主要原因:① 由于熔道搭接不完整,出现了成型缺陷;② 由于熔道搭接过度,出现过熔和飞溅现象. 其中,过熔和飞溅现象对不锈钢薄片表面的粗糙度 R_a 影响最大. 当激光扫描间距为 0.03 mm 左右时,不锈钢薄片表面形貌和粗糙度最优, R_a 为 $7.439\ \mu\text{m}$.

(3)在薄片表面硬度方面,影响薄片表面硬度的主要原因:① 薄片表面上的孔隙、裂纹和表面下的空洞;② 薄片表面上的过熔组织. 随着激光扫描间距的缩小,薄片表面上的孔隙、裂纹和表面下的空洞逐渐消失,薄片表面过熔组织逐渐增加,表面晶粒缩小,薄片表面的硬度也随之增加.

参考文献

[1] 马存宇. 巴斯夫与山湖实业签署协议,共同开发轻量化低排放聚氨酯系统产品[J]. 现代化工,2019,39(6):20.

[2] 肖泽峰. 激光选区熔化成型轻量化复杂构件的增材制造设计研究[D]. 广州:华南理工大学,2018.

[3] 刘锦辉,史玉升,陈康华,等. 选择性激光烧结复合粉末法制造合金零件[J]. 华中科技大学学报,2006,34(5):83-85.

[4] 梁庆杰. 工艺参数对选区激光熔化成形 316L 不锈钢的影响[J]. 广西大学学报(自然科学版),2018,43(3):1013-1019.

[5] (美) 胡迪·利普森梅尔芭·库曼. 3D 打印:从想象到现实[M]. 赛迪研究院专家组. 北京:中信出版社,2014.

[6] 崔忠圻,覃耀春. 金属学与热处理[M]. 北京:机械工业出版社,2007.

[7] 孙 晓. 选区激光成形用 IN718 合金粉末特性及成形件组织结构的研究[D]. 重庆:重庆大学,2014.

[8] Jie Gan, Hui Gao, Shifeng Wen, et al. Simulation, forming process and mechanical property of Cu-Sn-Ti/diamond composites fabricated by selective laser melting[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020,87:83-85.

[9] Hui Chen, Xuhui Zi, Yong Han, et al. Microstructure and mechanical properties of additive manufactured W-Ni-Fe-Co composite produced by selective laser melting[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020,86:85-87.

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0158-08

基于多损失约束与注意力块的图像修复方法

曹 真, 杨 云*, 齐 勇, 李程辉

(陕西科技大学 电子信息与人工智能学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:为解决基于深度卷积生成对抗网络的语义图像修复模型存在的重建结果内容、风格、细节特征还原不准确问题以及模型训练不稳定问题,提出一种结合残差块和注意力块的 Multi-Loss GAN 模型.同时,在图像生成阶段,向模型引入谱归一化和 Wasserstein 距离以稳定模型训练;在图像修复阶段,向模型增设差异网络和 Vgg19 特征提取网络分别提供差异、内容、风格损失协助模型寻找最优编码以提升最终的修复效果.最后在 CelebA 数据集上进行大量仿真实验.结果显示,Multi-Loss GAN 较于 DCGAN 方法和 GLCIC 方法在 PSNR 和 SSIM 上分别提升 0.6~2.0 db,0.01~0.05.

关键词:注意力块; 差异网络; Vgg19 特征提取网络; 谱归一化; Wasserstein 距离
中图分类号:TP391.4 **文献标志码:**A

Image inpainting method based on Multi-Loss constraint and attention block

CAO Zhen, YANG Yun*, QI Yong, LI Cheng-hui

(School of Electronic Information and Artificial Intelligence, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:To solve the problem of inaccurate reconstruction of content, style, and detail feature of the semantic image inpainting model based on the deep convolutional generative adversarial network and the problem of instability of model training, a Multi-Loss GAN model combining residual blocks and attention blocks is proposed. Specifically, in the image generation phase, the spectral normalization and the Wasserstein distance are apply in the model to stabilize the model training, additionally, in the image inpainting phase, to help the model improve the final inpainting effect, a difference network which provides difference loss and a Vgg19 feature extraction network which provides content and style loss are added to seek optimal code. At last, a lot of simulation experiments have been carried out on the CelebA dataset. The results show that the Multi-Loss GAN is improved by 0.6~2.0 db and 0.01~0.05 respectively compared with the DCGAN method and the GLCIC method on PSNR and SSIM.

Key words:attention block; difference network; Vgg19 feature extraction network; spectral normalization; Wasserstein distance

* 收稿日期:2019-11-18
基金项目:国家自然科学基金项目(61601271); 陕西省科技厅重点研发计划项目(2017NY-124)
作者简介:曹 真(1995—),男,陕西西安人,在读硕士研究生,研究方向:深度学习、数字图像处理
通讯作者:杨 云(1965—),女,山东青岛人,教授,博士,研究方向:智能信息处理、数据挖掘, yangyun11@163.com

0 引言

如今,图像已经成为我们获取视觉信息的主要途径.但由于传输不当,保存不当等许多原因,图像不可避免受到损坏,导致其关键信息无法得到传达.因此,图像修复技术应运而生,同时图像修复技术思想也可扩展到消除场景元素^[1]、图像去噪等领域.

破损的人脸图像无法有效表达个人信息,保证其完整成为目前的研究热点^[2,3].图像修复的主要任务是估计合适的像素信息以填充缺损图像^[4].由于深度学习方法在面对大面积缺损的图像时,其处理结果往往较传统方法更逼真,更具有语义性,因此,将其应用于图像修复任务成为目前的一大趋势.

目前,基于深度学习的图像修复方法多以 Goodfellow 等^[5]提出的生成对抗网络(GANs)作为方法基础. Pathak 等^[6]首先利用 GANs 和深度卷积提出上下文编码器网络,对于图像的大面积缺失区域恢复效果显著,恢复结果具备合理的语义信息. Raymond 等^[7]提出使用深度卷积生成对抗网络(DCGAN)处理图像缺失区域,首先使用训练有素的 DCGAN^[8]模型生成与缺失图像相似的图像,然后利用损失约束寻找最优修复块完成图像修复. Iizuka 等^[9]提出双判别器(GLCIC)模型通过增设局部判别器追踪局部待修复区域,有效提升了修复准确性. Li 等^[10]提出一种基于生成对抗网络的图像修复模型,提出全局和局部两个判别器以及语义解析模型处理图像信息. Peng 等^[11]提出一种基于条件生成对抗网络修复方法用于提升最终修复结果的类别准确性. Wang 等^[12]向生成对抗网络引入注意力机制处理图像修复问题. Lahiri 等^[13]对基于 GANs 的修复模型中增加语义条件指导模型修复图像,使得修复结果具备合理的语义性. Demir 等^[14]提出使用深度卷积自编码网络修复图像. Yang 等^[15]将图像纹理合成思想增添到编码-解码器网络模型中用于修复图像.

上述方法虽取得了优于 DCGAN 模型的修复效果,但其存在以下不足.首先并未添加稳定模型训练的策略且模型拟合数据能力不足,容易出现模型崩溃,梯度变化异常问题;同时,向模型提供的损失约束不足以寻找最优编码,使得生成器的输出结果往往缺少内容,风格特征或出现关键错误信息,最终导致模型修复结果欠佳.基于此,通过设计残差块和注意力块构建一种多损失约束的 Multi-

Loss GAN(MLGAN)模型,在相同实验环境下,对比不同模型的实验结果,本文方法修复结果更优.

1 相关理论

利用生成对抗网络(GANs)模型完成图像修复任务主要分为图像生成和图像修复两个阶段.

1.1 图像生成

通过预训练一个生成能力突出的生成对抗网络来满足图像生成的需求.该阶段需要模型满足拟合真实样本的能力.

生成对抗网络(GANs)是一种引入对抗学习思想的生成模型,由生成网络(Generator)和判别网络(Discriminator)两部分构成.近年来,由于其可以拟合更加真实的样本,在图像修复领域备受青睐. GANs 的目标函数如式(1)所示.

$$\min_G \max_D V(D, G) = E_{x \sim p_{data}(x)} [\ln(D(x))] + E_{z \sim p_{noise}(z)} [\ln(1 - D(G(z)))] \tag{1}$$

式(1)中: E 表示期望, $p_{noise}(z)$ 表示随机噪声分布集合, $p_{data}(x)$ 表示真实样本集合.利用该损失函数约束模型,计算损失利用反向传播更新模型参数,直至模型收敛. GANs 模型结构如图 1 所示.

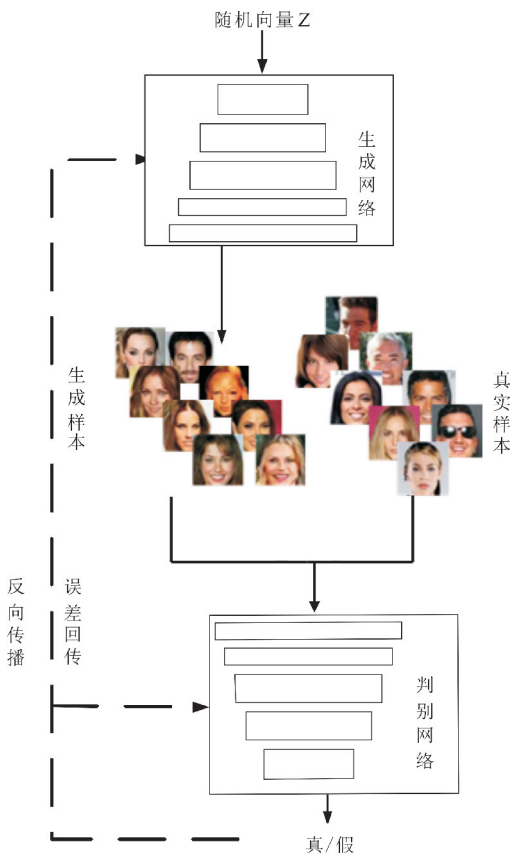


图 1 GANs 模型结构示意图

1.2 图像修复

通过预训练的生成对抗网络模型生成与缺损图像相似的图像,并利用感知、结构损失函数协助模型寻找最接近于缺损图像的相似图像,并截取修复块与缺损图像融合完成图像修补^[7].此阶段预训练的生成对抗网络模型参数不再更新.图像修复过程如图 2 所示.

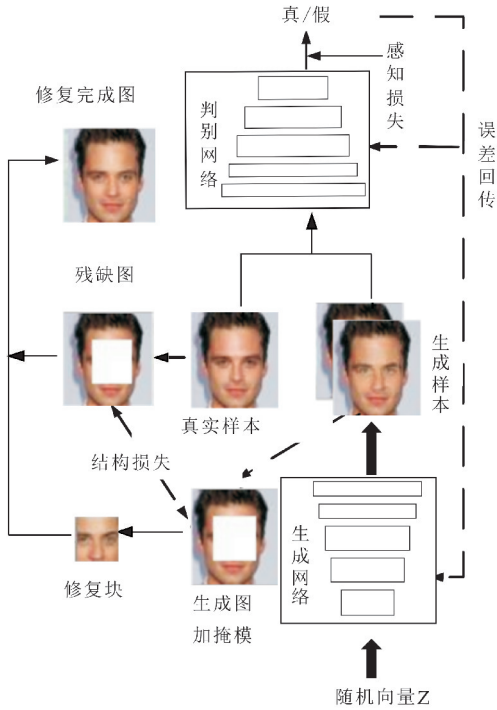


图 2 图像修复过程示意图

其中对于一张真实样本,使用二进制掩模对其损坏构成缺损样本.利用预训练好的生成器生成一系列相似图像 $G(z)$,将相似图像对应的随机向量 z 输入至预训练好的判别器中得到感知损失.感知损失如式(2)所示.

$$L_p(z) = \log(1 - D(G(z))) \quad (2)$$

式(2)中: $G(z)$ 为生成器的输出结果.

为了得到残缺图的缺失部分信息同时生成最优修复块修补残缺图,使用二进制掩模 W 对候选图像进行处理, W 由式(3)所示.

$$W_{ij} = \begin{cases} 1, & x_{ij} \in \sigma \\ 0, & x_{ij} \notin \sigma \end{cases} \quad (3)$$

式(3)中: W_{ij} 表示图像第 i 行第 j 列像素 x_{ij} 对应的掩码值, σ 表示图像中的非信息缺失区域.

对于候选图像 $G(z)$,根据残缺图的缺损位置,对 $G(z)$ 添加二进制掩模,使得其与残缺图保持一致.通过比较两者剩余已知像素间的差异,最小化候选图像的结构损失,寻找最接近于残缺图的候选图像.结构损失如式(4)所示.

$$L_c(z | y, W) = \| W \odot G(z) - W \odot y \|_1 \quad (4)$$

式(4)中: y 代表带有二进制掩模的缺失图像, W 代表与图像尺寸相同的二进制掩模.其中 \odot 为 Hadamard 积.

2 本文方法

2.1 Wasserstein GAN(WGAN)

早期 GANs 模型设计存在训练不稳定,模式坍塌等缺陷.目前,针对于此缺陷主要从模型设计角度和损失函数角度改进.改进策略的主要依据是使得模型设计满足 Lipchitz 条件. Lipchitz 条件定义为函数变化的剧烈程度,由式(5)体现.

$$\frac{|f(x_1) - f(x_2)|}{|x_1 - x_2|} \leq D \quad (5)$$

式(5)中: x_1, x_2 为函数 $f(x)$ 定义域内的任意两点.式(5)定义了函数 $f(x)$ 在其定义域内任意两点的斜率不大于一个常数 D .神经网络可以看做是多层嵌套函数,因此可以根据 Lipchitz 条件建模. Arjovsky 等^[16] 提出的 WGAN 方法,通过引入 Wasserstein 距离改进原有 GANs 的目标函数,使得模型设计满足 Lipchitz 条件,针对生成器,优化函数如式(6)所示.

$$G_loss = -E_{x \sim p_g(x)}[D(x)] \quad (6)$$

式(6)中: $p_g(x)$ 为生成样本集合.

针对判别器,优化函数如式(7)所示.

$$D_loss = E_{x \sim p_g(x)}[D(x)] - E_{x \sim p_{data}(x)}[D(x)] \quad (7)$$

式(7)中: $p_{data}(x)$ 为真实样本集合.

2.2 谱归一化

Miyato 等^[17] 提出谱归一化理论从模型设计角度处理模型存在的缺陷.其主要思想是通过限制模型的参数矩阵保证模型满足 Lipchitz 条件.对于多层递归神经网络,当输入 x 时,假设不使用激活函数和偏置 b ,则输出由式(8)体现.

$$f_n = W_n * W_{n-1} * \dots * W_1 * x \quad (8)$$

式(8)中: W_n 为第 n 层网络层的权重矩阵.其每一层参数矩阵 W 的谱范数定义如式(9)所示.

$$\sigma(W) := \|\max\{\mu(WW^T)\}\|_1 \quad (9)$$

式(9)中: $\sigma(W)$ 既表示矩阵 W 的最大奇异值,也为 W 的谱范数, W^T 为矩阵 W 的转置矩阵, μ 表示特征矢量.结合式(5)(8)(9)可得.

$$\begin{aligned} \frac{|f(x_1) - f(x_2)|}{|x_1 - x_2|} &\leq \\ |W_n| * |W_{n-1}| * \dots * |W_1| &\leq \\ \prod_{i=1}^n \sigma(W_i) &\quad (10) \end{aligned}$$

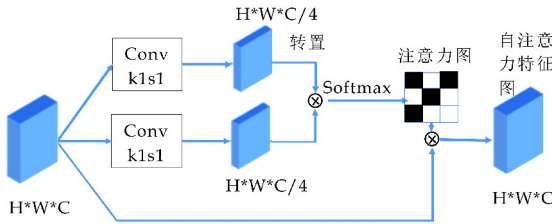
谱归一化即让参数矩阵除以参数矩阵谱范数,实现参数矩阵归一化目的.同时,参数矩阵数值比例不会被破坏,也满足 Lipschitz 条件,由式(11)体现.

$$f_{SN}(W) := \frac{W}{\sigma(W)} \leqslant D \tag{11}$$

式(11)中: $f_{SN}(W)$ 为经过谱归一化处理后的权重矩阵.

2.3 注意力块

注意力块类似于残差连接块,分为两条操作路径.主路为注意力机制,辅路为恒等映射.普通卷积操作是通过空间大小固定的卷积核来获取图像上两个像素之间的依赖关系,其关注区域受卷积核大小影响.因此当卷积核尺寸过小时,便难以获取两个相距较远像素之间的联系.注意力机制可以作为普通卷积操作的补充来处理相距较远像素之间的依赖关系^[18],捕获图像更多的细节、纹理信息.注意力机制如图 3 所示.



H: 特征图高度 W: 特征图宽度 C: 特征图通道数 ⊗: 矩阵乘积

图 3 注意力机制

由图 3 可以得到,首先将网络前一层输出的特征图经过两个卷积核为 1×1 ,步长为 1 的卷积,然后将经过两个卷积得到的输出 W_1x, W_2x (假设不使用偏置 b)相乘并经过 Softmax 归一化得到注意力图,最终将前层输出的特征图与注意力图逐像素点相乘得到自注意力特征图,自注意力特征图求取过程由式(12)体现.

$$o_i = \sum_{j=1}^N \frac{e^{w_1x * w_2x}}{\sum_{j=1}^N e^{w_1x_j * w_2x_j}} * x_i \tag{12}$$

式(12)中: x 为输入的特征图, $N=W \times H$ 为特征图的像素总数, x_i, x_j 分别为特征图上 x 第 i, j 个像素位置. o_i 为第 i 个像素的最终输出.经过注意力块的输出特征图如式(13)所示.

$$f_i = o_i + x_i \tag{13}$$

式(13)中: f_i 为经过注意力块的输出特征图.

2.4 Multi-Loss GAN (MLGAN)模型

Multi-Loss GAN(MLGAN)模型结构由标准

的带有生成器,判别器的生成对抗网络(GANs)模型,Vgg19 特征提取网络和差异网络三部分构成.MLGAN 模型如图 4 所示.

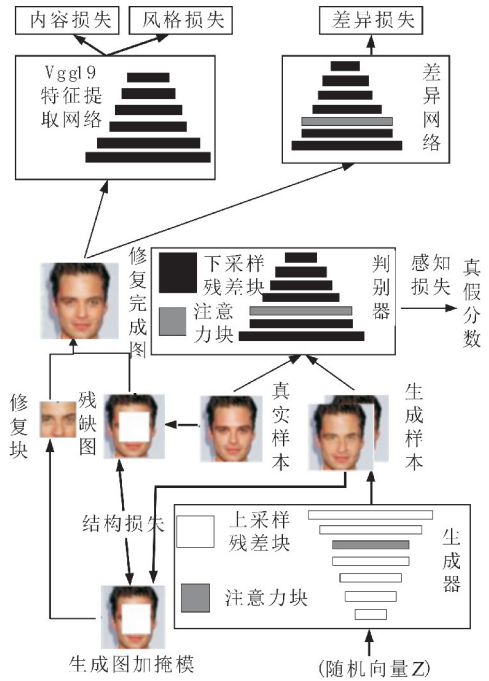


图 4 Multi-loss GAN 模型结构示意图

2.4.1 生成器

生成器为带有注意力块的解码器网络结构,用于模拟真实图像合成.其不仅决定生成图像的质量,同时决定修复效果是否逼真.生成器由实例归一化层(Instance Norm),激活层(ReLu)以及反卷积层(Deconv)构成.考虑到网络提取特征的能力随网络层次加深而增强,同时为了避免网络变深后对网络性能带来的负影响,本文提出上采样残差块结构.上采样残差块由卷积层(Conv)、Relu 激活层、实例归一化层、卷积核为 3×3 ,步长为 2 的反卷积层以及上采样层(upsample)构成.同时,使得网络具备学习图像各像素间相关性的能力,向生成器引入注意力块.如图 5 所示,左侧为生成器结构简图,右侧为上采样残差块结构图.

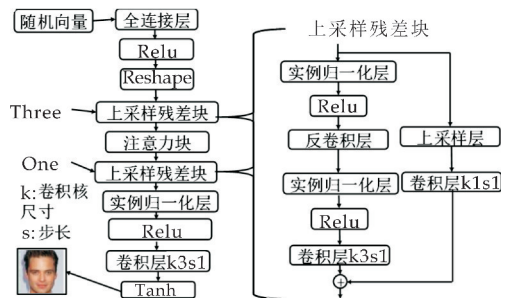


图 5 生成器结构图

如 2.1 节所述,为稳定模型训练,使用式(6)作

为生成器的目标函数。

2.4.2 判别器

判别器为带有注意力块的编码器结构,用于判别生成图像的真实程度。判别器由实例归一化层(Instance Norm)、激活层(Leaky_Relu)、卷积层(Conv)构成。考虑到网络提取特征的能力随着网络层次加深而增强,同时为了避免网络变深后对网络性能的负影响,引入下采样残差块结构。下采样残差块结构由实例归一化层、激活层、卷积层、以及下采样层(subsample)构成。同时,使得网络具备学习图像各像素间相关性的能力,向判别器引入注意力块。如图 6 所示,左侧为判别器结构简图,右侧为下采样残差块结构图。

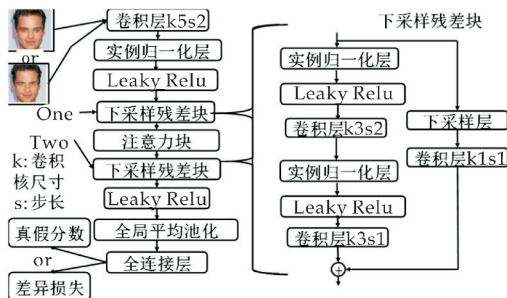


图 6 判别器结构图

如 2.1 节所述,为稳定模型训练,使用式(7)作为判别器目标函数。

2.4.3 差异网络

差异网络的网络结构等同于判别器的网络结构,用于判别修复完成图的真实程度,在模型修复阶段为模型提供差异损失,向差异网络导入图像生成阶段预先训练好的判别器权重并与基础网络进行拼接,实现网络输出差异损失功能,在模型修复阶段,参数不再更新。差异网络结构如图 6 所示。差异损失如式(14)所示。

$$L_d = E_{x \sim pdata(x)} [D(x)] - E_{x \sim pblend(x)} [D(x)] \quad (14)$$

式(14)中: $pblend(x)$ 为修复完成样本集合, $pdata(x)$ 为真实样本集合。

最小化差异损失,有助于缩小修复完成图与真实图像之间的差异。

2.4.4 Vgg19 特征提取网络

Vgg19 特征提取网络为编码器结构,用于判别修复完成图是否具备与原图一致的内容、风格特征。使用预先训练好的 Vgg19 模型与基础网络进行拼接,实现模型的特征提取能力,且在模型修复阶段,Vgg19 网络的模型参数不再更新。其网络架

构由卷积核为 3×3 ,步长为 1 的卷积层,池化窗口为 2×2 ,步长为 2 的池化层,Relu 激活层以及全连接层构成。将修复完成图与原始图像输入至 Vgg19 特征提取网络,提取两者不同级别的特征,计算修复完成图较于原图的内容、风格损失。对于内容损失,将两者在 Conv1_1 与 Conv2_1 卷积层提取的特征图进行差异计算;对于风格损失,将两者在 Pool2 与 Pool3 池化层提取到的特征图进行差异计算。其中内容损失函数如式(15)所示。

$$L_{content} = \frac{1}{n} \sum_{i,j=0}^n (x_{ij}^l - \bar{x}_{ij}^l)^2 \quad (15)$$

式(15)中: x_{ij}^l , \bar{x}_{ij}^l 分别代表原图与修复完成图在网络第 l 层提取的特征图中第 i 行第 j 列像素值。

内容损失用于衡量两幅图像在同一网络层提取到的所有特征图间的差异。最小化内容损失有助于修复完成图的内容特征更逼近于原图。

Gatys 等^[19]在图像风格迁移领域对网络提取的特征图求解 Gram 矩阵来定义图像的风格特征, Gram 矩阵由网络同一卷积层提取到的所有特征图之间的相似性定义。风格损失函数如式(16)定义。

$$L_{style} = \frac{1}{n} \sum_{i,j=0}^n (Gram(x^l) - Gram(\bar{x}^l))^2 \quad (16)$$

式(16)中: $Gram(x^l)$ 表示图像在网络第 l 层 Gram 矩阵。

其中风格特征刻画了图像的纹理、颜色等信息,最小化风格损失有助于修复完成图的风格特征更逼近于原图。

2.4.5 总损失函数

为了保证模型修复结果趋于理想,将差异损失项、内容损失项、风格损失项添加至模型修复阶段目标损失函数中,因此,Multi-loss GAN 模型在修复阶段损失函数如式(17)所示。

$$L_{all} = \alpha L_s + \beta L_p + \gamma L_d + \delta L_{content} + \epsilon L_{style} \quad (17)$$

式(17)中: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ 为平衡参数,用于平衡各项损失。

3 实验

3.1 数据集预处理与模型训练细节

使用 CelebA 人脸数据集^[20]验证本文方法的有效性。其中 CelebA 人脸数据集包含 202 599 张 178×218 大小的 RGB 彩色人脸图片,随机将其中 80 000 张图像用作训练集,10 000 张用作验证集,10 000 张用作测试集,共使用 100 000 张,且本次

实验的主要目的是恢复人脸特征,因此使用图像剪裁方法去除图片上多余的背景信息避免影响实验结果并调整图片尺寸为 64×64 以供训练模型.

本次实验的设备条件为 Intel(R) Core(TM) i5-8300H CPU,主频为 2.30 GHz,内存为 16 GB 的笔记本电脑和 NVIDIA Titan XP GPU,显存为 12 GB.同时以 PyCharm 作为编译器,使用 python 语言和 TensorFlow 深度学习框架实现 MLGAN 模型的搭建.同时,使用 Adam 优化函数寻找模型的最优解.在图像生成阶段,批样本尺寸为 128,生成器和判别器的学习率都为 $2e-4$.模型迭代 80 000 次后并保存模型参数.在图像修复阶段,通过设置不同的平衡参数得到模型的最终输出,评估模型的最终性能.最终,总损失平衡系数设置如下: $\alpha=1, \beta=3e-3, \gamma=1e-2, \delta=7e-2, \epsilon=1e-3$,因为此时模型修复效果最佳,模型的输出结果最优.同时学习率设置为 $1e-1$ 并迭代 2 000 步输出最终的修复结果.

3.2 结果

3.2.1 不同模型修复效果对比

本文提出对 DCGAN 模型增设 Vgg19 特征提取网络,差异网络形成 DCGAN+(DC+)模型.为了验证模型的有效性,将本文的 MLGAN 模型,DCGAN+模型分别与 DCGAN 模型、GLCIC 模型在 CelebA 人脸数据集进行实验.图 7 给出了不同模型在 CelebA 数据集上的修复结果.本次实验在复现 DCGAN 模型时,出现模型崩溃问题,因此,对其添加谱归一化和 Wasserstein 距离稳定模型训练.由图 7 可以得到,DCGAN 模型修复效果较差,图像部分细节特征无法被准确还原;改进后的 DCGAN+模型有效还原了部分图像细节;GLCIC 模型修复结果较为模糊;MLGAN 模型修复效果最佳,但也存在部分细节还原不足.

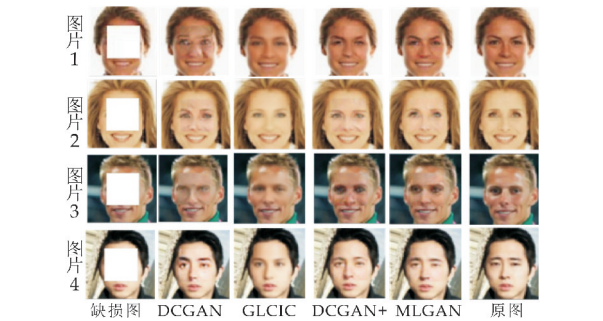


图 7 不同模型修复效果对比图

同时,使用峰值信噪比 (PSNR),结构相似性 (SSIM) 评估 4 种模型,具体指标值如表 1 所示.

表 1 不同模型修复效果对比

图片	指标	DCGAN	GLCIC	DC+	MLGAN
1	PSNR	21.693	24.919	24.627	26.757
	SSIM	0.793	0.855	0.852	0.869
2	PSNR	19.854	25.638	24.807	25.732
	SSIM	0.805	0.856	0.851	0.859
3	PSNR	21.326	24.712	24.625	25.127
	SSIM	0.801	0.859	0.857	0.862
4	PSNR	21.639	24.519	24.927	25.453
	SSIM	0.832	0.854	0.856	0.861

3.2.2 Multi-loss GAN(MLGAN)性能实验

(1)辅助网络实验

对本文提出的差异网络,Vgg19 特征提取网络,设计不同的实验验证网络性能,在相同条件下训练应用不同损失函数的四种模型,每个模型训练 70 000 次并保存参数.多损失约束模型设计表如表 2 所示.

表 2 多损失约束模型设计表

模型	损失函数
Net-D	$L_s+L_p+L_d$
Net-C	$L_s+L_p+L_{content}$
Net-S	$L_s+L_p+L_{style}$
Net-A	L_{all}

图 8 给出了不同模型的修复效果对比.由图 8 可以得到,Net-D 和 Net-S 模型的修复结果存在图像部分细节特征还原不足问题,Net-C 的修复结果存在图像部分纹理结构还原不足问题,Net-All 模型修复效果最佳.同时,使用峰值信噪比 (PSNR),结构相似性 (SSIM) 评估 4 种模型,具体指标值如表 3 所示.

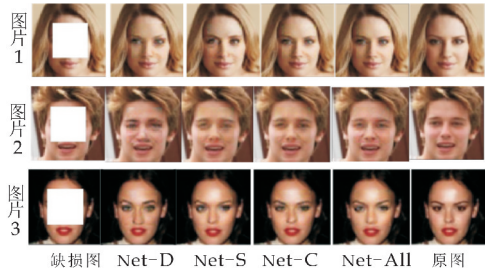


图 8 多损失约束模型修复效果对比图

表 3 多损失约束模型修复效果对比

图片	指标	Net-D	Net-S	Net-C	Net-ALL
1	PSNR	23.614	24.362	25.124	25.972
	SSIM	0.839	0.841	0.849	0.856
2	PSNR	23.393	23.219	24.252	25.374
	SSIM	0.824	0.843	0.848	0.852
3	PSNR	22.982	24.521	24.632	25.482
	SSIM	0.821	0.838	0.844	0.851

(2)注意力块实验

为了验证注意力块对模型性能的影响程度,本

文设计引入注意力块 (With-Attention, With-A) 和不引入注意力块 (No-Attention, No-A) 两种模型进行测试, 每个模型训练 70 000 次并保存训练参数, 具体模型设计表如表 4 所示。

表 4 注意力块性能验证设计表

模型	说明
No-attention	生成器与判别器增设注意力块
With-attention	生成器与判别器不增设注意力块

图 9 给出了两种模型的可视化比较, 可以看到, No-attention 模型修复结果存在部分细节特征还原不足问题, With-attention 模型修复效果最佳。



图 9 不同模型修复效果对比图

同时, 使用 PSNR、SSIM 指标量化两种的修复效果, 具体指标值如表 5 所示。

表 5 不同模型修复效果对比

图片	指标	With-A	No-A
1	PSNR	23.411	25.127
	SSIM	0.842	0.854
2	PSNR	24.914	25.515
	SSIM	0.851	0.863

3.2.3 不同模型性能实验

为了比较 DCGAN 和 MLGAN 在图像生成阶段的模型性能, 在相同实验环境下, 对每个模型分别训练 5 000 次、8 000 次、12 000 次、80 000 次后保存模型的生成结果, 其中图 10 展示了 DCGAN 的生成结果, 图 11 展示了 MLGAN 的生成结果。可以看到, 在第 5 000 次和 8 000 次, DCGAN 模型的生成结果存在部分细节特征无法被准确生成, 图像较为模糊, 此时, MLGAN 模型的生成结果图像人脸轮廓及细节较为清晰, 但也存在部分人脸细节生成不足。在第 12 000 次时, DCGAN 仍存在部分生成图像模糊, 特征还原不足问题。在第 80 000 次, MLGAN 整体生成结果轮廓, 五官细节较于 DCGAN 生成结果清晰。由此可见, MLGAN 模型拟合图像的能力较于 DCGAN 更强, 收敛速度更快。



图 10 DCGAN 生成结果图

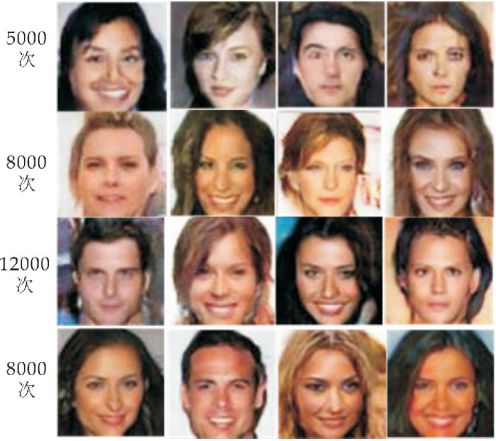


图 11 MLGAN 生成结果图

4 结论

为解决基于 DCGAN 的图像修复模型存在的重建结果特征还原不足问题, 提出一种结合残差块和注意力块的 Multi-Loss GAN (MLGAN) 模型, 设计辅助网络提供多损失项协助网络寻找最优编码并引入谱归一化和 Wasserstein 距离稳定模型训练。从实验结果可以看到, 模型从整体上还原出图像缺失信息, 提高了修复效果准确性, 但存在图像部分细节特征还原不足问题, 下一步将针对部分细节特征还原不足问题进行研究。

参考文献

[1] Zhang L, Zhang Q, Xiao C X. Shadow remover: Image shadow removal based on illumination recovering optimization[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2015, 24(11): 1-12.

[2] Wu X, Li R L, L F, et al. Deep portrait image completion and extrapolation[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1808.07757>, 2019-12-05.

- [3] Kanazawa A, Black M, Jacobs D W, et al. End-to-end recovery of human shape and pose[C]//Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Piscataway, USA:IEEE,2018;7 122-7 131.
- [4] Wang Y, Xin T, Qi X J, et al. Image inpainting via generative multi-column convolutional neural networks[C]//Conference and Workshop on Neural Information Processing Systems. Montreal, Canada;NIPS,2018;331-340.
- [5] Goodfellow I, Pouget-Abadie J, Mirza M, et al. Generative adversarial nets[C]//Proceeding of the 13th European Conference on Neural Information Processing Systems. Montreal, Canada;MIT Press,2014;2 672-2 680.
- [6] Pathak D, Krahenbuhl P. Context encoders: Feature learning by inpainting[C]//Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Los Alamitos, USA;IEEE,2016;2 536-2 544.
- [7] Raymond Y, Chen C, Lim T Y, et al. Semantic image inpainting with perceptual and contextual losses[C]//The IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Los Alamitos, USA; IEEE, 2016;5 485-5 493.
- [8] Radford A, Metz L, Chintala S. Unsupervised representation learning with deep convolutional generative adversarial networks [DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1511.06434>,2015-11-19.
- [9] Iizuka S, Simo Serra E, Ishikawa H. Globally and locally consistent image completion[J]. ACM Transactions on Graphics,2017,36(4):107(1-14).
- [10] Li Y J, Liu S F, Yang J m. Generative face completion [C]//Proceedings of the IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Los Alamitos, USA;IEEE,2017;3 911-3 191.
- [11] Peng X, Wang L, Cheng J, et al. A deep network architecture for image inpainting[C]//2017 3rd IEEE International Conference on Computer and Communications. Chengdu, China;IEEE,2017;1 851-1 856.
- [12] Wang X L, Girshick R, Gupta A, et al. Non-local neural networks[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Los Alamitos, USA;IEEE,2018;7 794-7 803.
- [13] Lahiri A, Jain, A, Biswas P K, et al. Improving consistency and correctness of sequence inpainting using semantically guided generative adversarial network[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1711.06106>,2017-11-17.
- [14] Demir U, Unal G. Inpainting by deep autoencoders using an advisor network[C]//Proceedings of the 25 th Signal Processing and Communications Applications Conference. Antalya, Turkey;IEEE,2017;1-4.
- [15] Yang C, Lu X, Lin Z, et al. High-resolution image inpainting using multi-scale neural patch synthesis[C]//Proceedings of 2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Honolulu, Hawaii, USA; IEEE,2017;4 076-4 084.
- [16] Arjovsky M, Chintala S, Bottou L. Wasserstein GAN [DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1701.07875>, 2017-01-26.
- [17] Miyato T, Kataoka T, Koyama M, et al. Spectral normalization for generative adversarial networks[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1802.05957>,2018-02-16.
- [18] Zhang H, Goodfellow I, Metaxas D, et al. Self-attention generative adversarial networks[DB/OL]. <https://arxiv.org/abs/1805.08318>,2018-05-21.
- [19] Gatys L, Ecker, Bethge M. Image style transfer using convolutional neural networks[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. Los Alamitos, USA;IEEE,2016;2 414-2 424.
- [20] Liu Z W, Luo P, Wang X G, et al. Deep learning face attributes in the wild[C]//Proceedings of 2015 IEEE International Conference on Computer Vision. Santiago, Chile;IEEE,2015;3 730-3 738.

【责任编辑:陈 佳】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0166-06

基于惯性权重非线性递减的粒子群优化算法研究

李 艳, 陈 倩

(陕西科技大学 电气与控制工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:针对粒子群算法(PSO)出现“早熟”收敛,在寻优过程中易于陷入局部最优、收敛速度慢的问题,本文提出一种新的自适应惯性权重粒子群优化算法(AIW-PSO).该算法以 PSO 算法为基础,采用非线性递减策略对惯性权重进行调整,使其具有平衡 PSO 算法的全局和局部搜索能力,当算法出现早熟收敛时,再利用变异操作对群体粒子的最优解做随机扰动,以提高算法跳出局部极值的能力.通过借助 6 个标准测试函数将该算法与其他三种改进的 PSO 算法进行仿真对比,结果表明:AIW-PSO 算法能够摆脱局部最优,得到全局最优解,在寻优过程中无效迭代次数更少,而且收敛率、收敛速度均具有明显的优势.

关键词:粒子群算法;局部最优;惯性权重;自适应;变异操作

中图分类号:TP15 **文献标志码:** A

Research on particle swarm optimization algorithm based on nonlinear decreasing inertia weight

LI Yan, CHEN Qian

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

Abstract: Aiming at the premature convergence of particle swarm optimization (PSO), it is easy to fall into local optimum and slow convergence in the optimization process. This paper proposes a new adaptive inertia weight particle swarm optimization algorithm (AIW-PSO). Based on the PSO algorithm, the algorithm uses the nonlinear decrement strategy to adjust the inertia weight, so that it has the global and local search ability of the balanced PSO algorithm. When the algorithm appears premature convergence, the optimal solution of the population error is used. Do random perturbations to improve the ability of the algorithm to jump out of local optimum. By comparing the algorithm with the other three improved PSO algorithms by means of six standard test functions, the results show that the AIW-PSO algorithm can get rid of the local optimum and obtain the global optimal, and the number of invalid iterations is less in the optimization process. Both convergence rate and convergence speed have obvious advantages.

Key words: particle swarm optimization; local optimum; inertia weight; adaptive; mutation operation

* 收稿日期:2019-11-27

基金项目:陕西省科技厅重点研发计划项目(2018GY-042)

作者简介:李 艳(1972—),女,四川仁寿人,副教授,研究方向:工业自动化、智能检测与智能控制及嵌入式系统应用

0 引言

1995年, Kennedy和Eberhart在对大群禽鸟类动物捕食行为过程的研究中, 思维迸发, 提出一种群体智能算法——粒子群优化(Particle Swarm Optimization, PSO)算法^[1]. 该算法在涉及具体应用的过程中, 需要使用者着重考虑自我学习向量和社会学习向量, 该算法在解决其他的复杂优化问题中, 展现出了优越的前景, 无论求解对象是多峰值、非线性或者不可微等, 都可以在一定程度上表现出良好的寻优性能.

1998年, 文献[2]提及可将惯性权重引入到PSO算法中. 它的作用是在使用算法运行过程中, 对全局范围搜索能力和对局部范围搜索能力做一个平衡, 来达到更好的优化效果. 之后, 通过对PSO算法的深入研究, 针对其缺陷, 很多研究人员进行了对算法惯性权重的改进研究^[3-10], 接着线性递减惯性权重策略^[11]被提了出来. 虽然该策略进一步优化了算法, 但这种思路容易顾此失彼, 在提高了算法的运算进程性能的同时, 容易在计算初期就寻找到不够好的计算位置, 跳不出局部极值.

为了解决这个问题, 本文将遗传学中的变异操作^[12]加入到了算法当中, 在算法陷入局部极值之后给予一个随机的扰动, 促进其跳出局部, 着眼于全局. 通过将本算法与其他4种改进的PSO算法分别对6个标准测试函数进行仿真对比, 实验结果表明本文所提的方法整体性能较好.

1 标准粒子群算法

标准粒子群算法中, 每个粒子在每次迭代运算中, 起作用的有位置和速度两个 D 维向量, 即: $X_i = (x_1, x_2, \dots, x_d)$ 和 $V_i = (v_1, v_2, \dots, v_d)$, 其中, $1 \leq i \leq N, 1 \leq d \leq D$. 每一次的迭代运算过程中, 粒子的位置和速度更新公式为:

$$V_i^{t+1} = \omega V_i^t + c_1 * r_1() * (Pbest_i^t - x_i^t) + c_2 * r_2() * (Gbest^t - x_i^t) \quad (1)$$

$$X_i^{t+1} = X_i^t + V_i^{t+1} \quad (2)$$

详细参数含义可参考文献[12].

2 粒子群优化算法的改进

一个优化算法功能的好坏, 关键在于是否可以在局部搜索和全局搜索之间找到一个比较合适的平衡点. 粒子群优化算法作为一种基于迭代运算的优化算法, 在(1)式中, 惯性权重 ω 一方面用来控制过往计算速度对当前运算速度的影响, 另一方面用来平衡全局搜索和局部开发的能力, 以达到比较合适的优化目的^[13]. 当 ω 取较大值时, ωV 值加大,

全局的搜索能力提高; 当 ω 取较小值时, 速度 V 的变化范围缩小到一定程度, 从而加强了局部寻找最优解的能力, 使得解的收敛能力加快. 因此, 可以通过调整惯性权重的值, 实现粒子全局搜索和局部搜索能力的恰当平衡.

2.1 自适应惯性权重改进策略

通过对标准粒子群算法的研究, Shi和Eberhart提出了惯性权重线性递减策略(LDW-PSO). 权重计算公式如下:

$$\omega = \omega_{\max} - (\omega_{\max} - \omega_{\min}) * t/T \quad (3)$$

式(3)中: 惯性权重的初值和终值分别用 ω_{\max} 和 ω_{\min} 表示; t 表示当前迭代数; T 表示最大迭代数. 其权重变化曲线如图1所示.

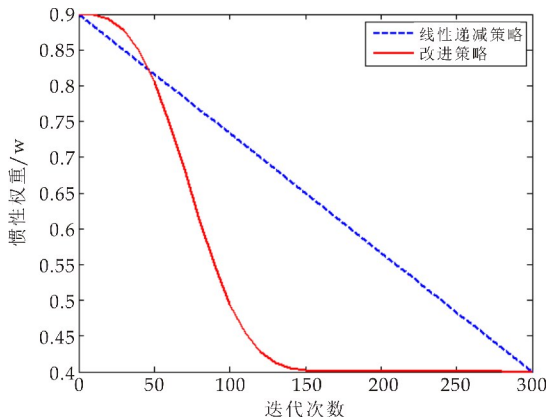


图1 惯性权重变化曲线

本文在对PSO算法进行优化改进时发现, 线性调整惯性权重的策略虽然简单、直观, 但不能充分协调算法的全局和局部搜索性能. 并且通过实验发现: LDW-PSO算法运行过程中, 虽然在优化方面有明显的效果, 但还存在一些不足. 首先, 算法在迭代初期全局搜索能力较强, 但持续时间短, 易于导致在初期搜索不到最好点, 之后随着权重的减小, 粒子在趋于一致的同时, 很容易陷入局部寻优而无法跳出; 其次, 当 ω_{\max} 、 ω_{\min} 和 t 值一定时, ω 的变化幅度是固定不变的, 不能更好地适应于那些具有复杂、非线性变化特性的优化问题. 所以, 在对算法进行优化调整时, 在迭代初期的一定时间内, 需要保持一个较大的权重值, 以延长迭代初期全局搜索的时间, 从而增强了全局搜索的强度. 在迭代后期的一段时间内, 又保持一个较小的权重值, 延长迭代后期局部搜索时间, 从而增强了局部搜索的强度. 基于以上分析, 本文提出采用式(4)所示的非线性递减策略以调整惯性权重 ω 的值. 其惯性权重随迭代次数变化的曲线如图1所示.

$$\omega = \omega_{\max} - (\omega_{\max} - \omega_{\min}) * (e - e^{-45 * (t/T)^3}) \quad (4)$$

由图1可看出, 改进策略的权重相较于线性递减策略的权重, 满足了算法在迭代初期保持一定时

间的较大值,在迭代后期能保持一定时间的较小值,最终在平衡粒子群优化算法的全局和局部搜索能力上具有较好地效果.

2.2 变异操作

在遗传算法中,变异操作的主要作用是维持种群的多样性,防止算法收敛于局部最优解,从而增强算法的全局寻优能力.将变异的思想加入粒子群算法,就是为了防止算法在运行过程中出现“早熟”收敛.同时,为了更好的判断种群的状态,可以参考文献[14],引入种群的适应度方差的定义.

假设种群中粒子个数为 N ,第 i 个粒子的适应度为 f_i ,粒子群目前平均适应度为 f_{avg} ,种群的适应度方差为 σ^2 ,则 σ^2 可以表示为^[14]:

$$\sigma^2 = [\sum_{i=1}^N ((f_i - f_{avg}) / f)^2] / N \tag{5}$$

式(5)中: f 是限制 σ^2 大小的,名称为归一化定标因子.在该算法中 f 的限定取值为:

$$f = \max\{1, \max(f_i - f_{avg})\} \tag{6}$$

式(6)中: $i \in [1, N]$. σ^2 反映了粒子群体的聚集程度. σ^2 值越小,空间中的粒子们就越收缩于局部; σ^2 值越大,空间中的粒子们就处于随机的原始阶段.当 PSO 陷入局部极值时,算法虽然收敛,得到一个结果,但其实还没有达到理论上的全局最优解, σ^2 等于 0,趋近于 0,或者小于某个阈值时, g_{best} 是局部极值,算法就出现了“早熟”收敛^[15],也就是陷入局部极值的现象.在此基础上,按式(7)对粒子进行扰动操作,使粒子发生变异,改变粒子目前的状态,跳出局部极值,使得粒子可以在空间的其他区域进行搜索,从而更新 p_{best} 和 g_{best} ,通过反复迭

代,找到全局最优解和局部最优解.

当 PSO 算法出现“早熟”收敛时,对 g_{best} 进行如下变异:

$$g_{best} = g_{best} \times (1 + \mu \times 0.5) \tag{7}$$

式(7)中: μ 为服从标准正态分布的一个随机的变量.

改进的粒子群算法实现过程如下:

Step1:初始化粒子的位置、速度,计算粒子的适应度,其中种群个数为 $N, i \in [1, N]$;

Step2:初始化粒子的全局最优值 g_{best} 和个体最优值 p_{best} ;

Step3:判断算法是否满足收敛准则,满足则转到 Step7,否则继续执行步骤 4;

Step4:根据式(4)计算粒子惯性权重 ω ,根据式(1)、式(2)更新所有粒子的速度和位置,计算粒子的适应度,从而更新粒子的全局最优值 g_{best} 和个体最优值 p_{best} ;

Step5:利用式(5)、式(6)计算群体适应度方差;

Step6:判断算法是否满足收敛条件,满足则转到 Step7;不满足则根据式(7)对 g_{best} 进行变异操作,并转到 Step3.

Step7:停止搜索并输出结果,算法结束.

3 模拟实验和结果分析

3.1 测试函数

实验过程中,选取 6 个典型测试函数进行实例计算.表 1 所示为 6 个测试函数及其属性描述.

表 1 测试函数及其属性描述

函数名	公式	特征	自变量范围	最优值
Sphere	$f(x) = \sum_{i=1}^n x_i^2$	单峰二次函数	$[-100, 100]$	0
Ackley	$-20\exp(-0.2\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n x_i^2}) - \exp(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^n \cos 2\pi x_i) + 20 + e$	非线性多峰函数,有大量局部最优值	$[-30, 30]$	0
Schaffer	$f(x) = 0.5 + \frac{\sin^2 \sqrt{x_1^2 + x_2^2} - 0.5}{[1 + 0.001 \times (x_1^2 + x_2^2)]^2}$	有无数多个局部最优值的复杂多峰函数,但仅有一个全局最优值	$[-5.12, 5.12]$	0
Rosenbrock	$f(x) = \sum_{i=1}^{n-1} [100 * (x_i + 1 - x_i^2)^2 + (x_i - 1)^2]$	单峰、很难极小化的病态二次函数	$[-30, 30]$	0
Griewank	$f(x) = \frac{1}{4\,000} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \prod_{i=1}^n \cos \frac{x_i}{\sqrt{i}} + 1$	标准多峰函数、自变量互相影响,有很多局部极小点	$[-600, 600]$	0
Rastrigin	$f(x) = \sum_{i=1}^n [x_i^2 - 10\cos(2\pi x_i) + 10]$	有大量局部极值点的多峰函数	$[-10, 10]$	0

3.2 实验测试结果

为验证 AIW-PSO 算法的有效性,分别与文献

[16]LDW-PSO 算法、文献[17]惯性权重指数递减的 PSO 算法(EDIW-PSO)、文献[18]惯性权重对数递减的 PSO 算法(记为 LOGW-PSO)进行仿真

实验对比. 参数设置如下: 粒子参数标准设置为 30; 搜索空间的维数设置为 20; 最大进行的迭代次数设置为 300; $c_1 = c_2 = 2.0$. LDW-PSO、EDIW-PSO、LOGW-PSO、AIW-PSO 的惯性权重 $\omega \in [\omega_{\min}, \omega_{\max}]$, 其中, $\omega_{\max} = 0.9, \omega_{\min} = 0.4$, 分别对 6 个标准的基准函数进行寻优搜索, 每种算法独立地进行 20 次的仿真实验, 记录结果并计算各个算法达到目标的测试精度时的平均迭代运行的次数 (AIT)、平均运行时间 (AIRT) 及收敛率 (CR). 表 2 为 6 个标准测试函数在 4 种算法作用下求解的性能指标计算结果, 表 3 为 6 个标准测试函数在 4 种算法作用下, 分别运行 20 次得到的平均适应度值.

从表 2、表 3 可以看出, 对于给定的六个测试函数, 在给定的迭代次数下, 无论对于单峰函数 f_1 和 f_4 , 还是对于多峰函数 $f_2、f_3、f_5$ 和 f_6 的寻优

中, AIW-PSO 算法的收敛率均超过 90%; 对于 f_1 与 f_2 , 算法 EDIW-PSO 的收敛率低于 60%; 对于 $f_1、f_2$ 和 f_6 , 四种算法的收敛率都没有达到 100%, 但相较而言, 算法 AIW-PSO 在求解测试函数时具有更高的收敛率. AIT 值与 AIRT 值能更直观显示算法的收敛速度, 从表 2 中可以看出, 不论对于单峰函数, 还是多峰函数, AIW-PSO 算法的 AIT 值与 AIRT 值均更小, 即具有更快的收敛速度. 表 3 中, 对于 $f_3、f_4$ 和 f_5 , LDW-PSO、LOGW-PSO、AIW-PSO 的平均值都要优于 EDIW-PSO; 对于 $f_3、f_5$ 和 f_6 , LDW-PSO 与 LOGW-PSO 优化结果相近. 总体来说, AIW-PSO 算法的实现结果最优. 综合表 2、表 3, AIW-PSO 的总体性能优于其他三种算法.

表 2 算法运行的性能指标

测试函数	LDW-PSO			EDIW-PSO			LOGW-PSO			AIW-PSO		
	CR	AIT	AIRT /ms	CR	AIT	AIRT /ms	CR	AIT	AIRT /ms	CR	AIT	AIRT /ms
Sphere(f_1)	17/20	125	551.66	12/20	177	667.09	17/20	107	556.73	18/20	81	356.31
Ackley(f_2)	15/20	120	427.99	10/20	166	426.32	18/20	101	429.50	19/20	90	311.50
Schaffer(f_3)	19/20	17	110.08	19/20	73	110.53	20/20	18	95.50	20/20	12	66.97
Rosenbrock(f_4)	20/20	23	149.83	20/20	75	135.40	20/20	21	150.02	20/20	10	94.99
Griewank(f_5)	20/20	18	122.91	20/20	102	110.65	20/20	19	132.45	20/20	13	76.40
Rastrigin(f_6)	18/20	25	241.16	15/20	118	248.75	17/20	28	252.77	19/20	23	146.15

表 3 函数平均适应度

函数	种群规模	LDW-PSO	EDIW-PSO	LOGW-PSO	AIW-PSO
f_1	30	0.294 2	0.421 3	0.196	0.118 3
f_2	30	1.101 2	2.028 4	1.649 4	1.609 5
f_3	30	1.665 3E-16	5.030 0E-09	4.720 2E-16	3.608 2E-17
f_4	30	2.046 5E-13	1.819 0E-07	5.395 7E-15	2.844 6E-15
f_5	30	1.554 3E-15	5.419 4E-11	1.332 3E-15	2.220 4E-16
f_6	30	1.598 7E-14	5.518 0E-15	1.065 8E-14	1.776 4E-15

图 2~7 是 6 个标准测试函数在四种不同算法作用下的进化曲线图. 从图中可以看出, AIW-PSO 算法在优化 6 个函数时, 在迭代后期均比 LDW-PSO、EDIW-PSO 和 LOGW-PSO 算法寻优能力强. 从图 2 可知, 各算法优化 f_1 函数时 LDW-PSO、EDIW-PSO 和 LOGW-PSO 算法均出现“早熟”收敛现象, 而 AIW-PSO 算法不仅求解精度高且收敛速度快; 由图 3 可知, 各算法在优化 f_2 函数时, EDIW-PSO 算法的寻优能力较弱; 由图 4~6 可知, 在优化 $f_3、f_4$ 和 f_5 函数时, LDW-PSO、EDIW-PSO 和 LOGW-PSO 算法均出现“早熟”收敛现象, 其中 LDW-PSO 和 LOGW-PSO 算法寻优能力较为接近, 均比 EDIW-PSO 算法强, 但比 AIW-PSO 算法弱; 由图 7 可知, 对于 f_6 函数, 虽然四种算法都有出现“早熟”收敛现象, 但 AIW-

PSO 算法的求解精度和收敛速度明显优于其他 3 种算法. 因此, 本文提出的 AIW-PSO 算法具有很好的收敛能力.

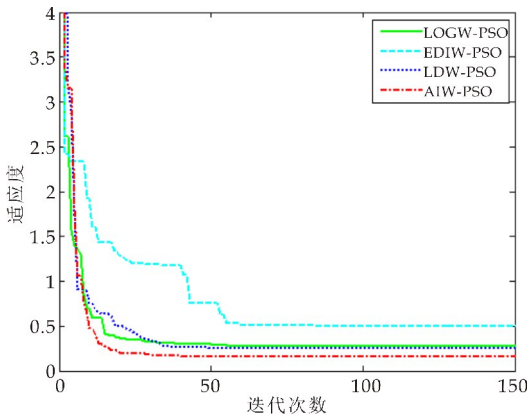


图 2 Sphere 函数进化曲线

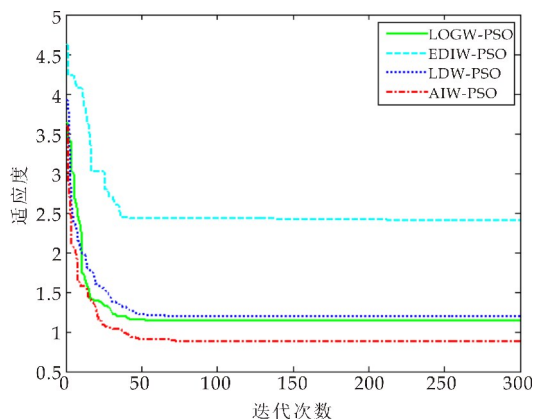


图 3 Ackley 函数进化曲线

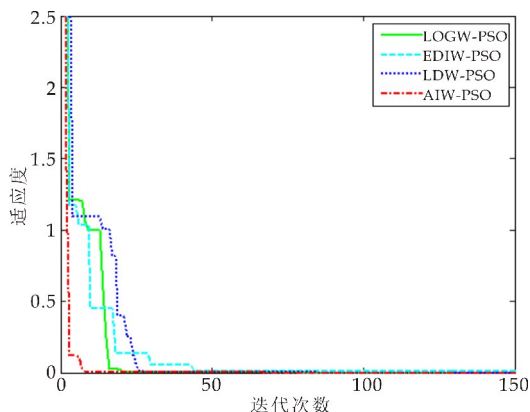


图 7 Rastrigin 函数进化曲线

总而言之,通过 4 种算法对上述 6 个标准测试函数的测试结果进行对比表明,AIW-PSO 算法在单峰函数以及多峰函数的优化过程中,能够用更少的迭代次数获得更好的优化值,不但算法求解速度更快,算法求解精度也有很大提高。

4 结论

(1)针对 PSO 算法惯性权重线性递减策略的不足,本文提出的权重改进策略能够更好地平衡粒子群优化算法的全局和局部搜索能力。

(2)引入遗传算法中的变异操作,利用变异算子对粒子进行随机扰动,使得 PSO 算法能够在解空间的较大范围内进行搜索,减小算法陷入局部最优的可能。

(3)通过实验仿真表明,改进后的算法在进行搜索的过程中,精度有了明显的提高,收敛的进程也表现出了明显的时间优势。对比其他算法,计算的稳定性也有了很大的加强,在全局搜索能力上也有了提高。将提出的改进算法应用于实际问题的求解中来进一步验证算法的性能,将是下一步的研究内容。

参考文献

- [1] Poli R, Kennedy J, Blackwell T. Particle swarm optimization[J]. Swarm Intelligence, 2007, 1(1): 33-57.
- [2] Gandomi A H, Yun G J, Yang X S, et al. Chaos-enhanced accelerated particle swarm optimization[J]. Communications in Nonlinear Science & Numerical Simulation, 2013, 18(2): 327-340.
- [3] 雷秀娟,付阿利,孙晶晶. 改进 PSO 算法的性能分析与研究[J]. 计算机应用研究, 2010, 27(2): 453-458.
- [4] 滕志军,吕金玲,郭力文,等. 基于动态加速因子的粒子群优化算法研究[J]. 微电子学与计算机, 2017, 34(12): 125-129.
- [5] 李龙澍,张效见. 一种新的自适应惯性权重混沌 PSO 算法

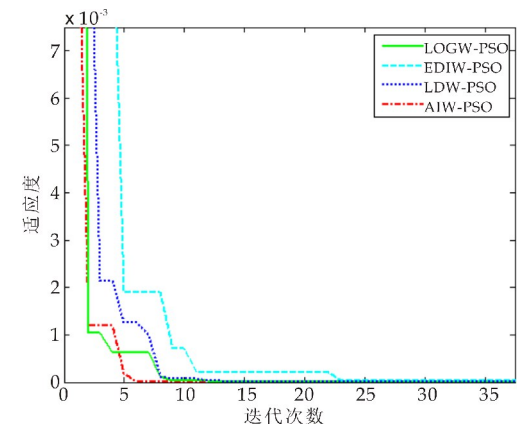


图 4 Schaffer 函数进化曲线

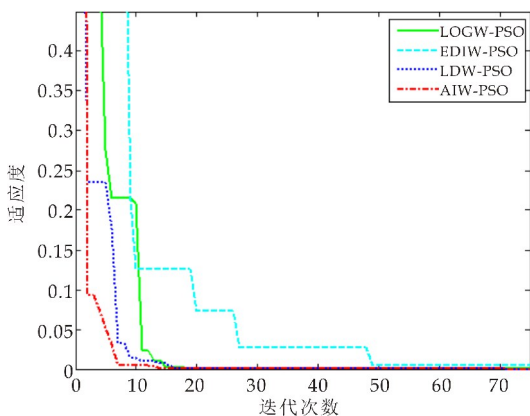


图 5 Rosenbrock 函数进化曲线

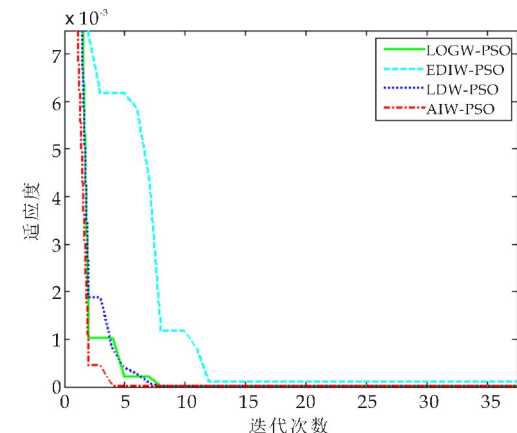


图 6 Griewank 函数进化曲线

[J]. 计算机工程与应用,2018,54(9):139-144.

[6] 赵志刚,黄树运,王伟倩. 基于随机惯性权重的简化粒子群优化算法[J]. 计算机应用研究,2014,31(2):361-363.

[7] 郇振华,梅 莉,祝远鉴. 复合策略惯性权重的粒子群优化算法[J]. 计算机应用,2012,32(8):2 216-2 218.

[8] Chauhan P,Deep K,Pant M. Novel inertia weight strategies for particle swarm optimization[J]. Memetic Computing,2013,5(3):229-251.

[9] 董宏斌,李冬锦,张小平. 一种动态调整惯性权重的粒子群优化算法[J]. 计算机科学,2018,45(2):98-139.

[10] Yang Xianfeng,Liu Shengli. Dynamic adjustment strategies of inertia weight in particle swarm optimization algorithm[J]. International Journal of Control and Automation,2014,7(5):353-364.

[11] 敖永才,师奕兵,张 伟,等. 自适应惯性权重的改进粒子群算法[J]. 电子科技大学学报,2014,43(6):874-880.

[12] 周利军,彭 卫,邹 芳,等. 自适应变异粒子群算法[J]. 计算机工程与应用,2016,52(7):50-55.

[13] 杜继永,张凤鸣,李建文,等. 一种具有初始化功能的自适应惯性权重粒子群算法[J]. 信息与控制,2012,41(2):165-169.

[14] 刘俊芳,高岳林. 带自适应变异的量子粒子群优化算法[J]. 计算机工程与应用,2011,47(3):41-43.

[15] 陶新民,刘福荣,刘 玉,等. 一种多尺度协同变异的粒子群优化算法[J]. 软件学报,2012,23(7):1 805-1 815.

[16] Bansal J,Singh P,Mukesh S,et al. Inertia weight strategies in particle swarm optimization[C]//Proceedings of the 3rd World Congress on Nature and Biologically Inspired Computing. Salamanca, Spain; the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness,2011:640-647.

[17] 封京梅,刘三阳. 基于惯性权重指数递减的粒子群优化算法求解绝对值方程[J]. 吉林大学学报(理学版),2016,54(6):1 265-1 269.

[18] 戴文智,杨新乐. 基于惯性权重对数递减的粒子群优化算法[J]. 计算机工程与应用,2015,51(17):14-19.

【责任编辑:蒋亚儒】

(上接第 157 页)

[10] Nesma T Aboulkhair,Marco Simonelli,Luke Parry ,et al. 3D printing of aluminium alloys: Additive manufacturing of aluminium alloys using selective laser melting [J]. Progress in Materials Science,2019,106:74-75.

[11] 姜海燕,林卫凯,吴世彪,等. 激光选区熔化技术的应用现状及发展趋势[J]. 机械工程与自动化,2019(5):223-226.

[12] 文阁玲,陈 威,黄仲佳,等. 选区激光熔化 316L 不锈钢成型工艺及其性能研究[J]. 兰州工业学院学报,2019,26(4):67-71.

[13] Lore Thijs,Karolien Kempen,Jean Pierre Kruth,et al. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed Al-Si10Mg powder[J]. Acta Materialia,2013,61(5):83-85.

[14] A Simchi. Effect of C and Cu addition on the densification and microstructure of iron powder in direct laser sintering process[J]. Materials Letters,2008,62(17):63-65.

[15] J P Kruth. Part and material properties in selective laser melting of metals[C]//Non-traditional Machining Society of CMES. Proceedings of the 16th International Symposium on Electromachining. Shanghai:China Society of Mechanical Engineering,2010:5-16.

[16] Zuocheng Wang,Antoine Seyeux,Sandrine Zanna,et al. Chloride-induced alterations of the passive film on 316L stainless steel and blocking effect of pre-passivation[J]. Electrochimica Acta,2020,329:63-65.

[17] 王金龙,崔大伟,曲选辉. 高氮奥氏体钢的粉末冶金工艺[J]. 金属热处理,2013,38(9):29-33.

[18] 潘 露,张成林,江 华,等. 选区激光熔化制备 316L 不锈钢成形工艺参数对致密度的影响和优化[J]. 锻压技术,2019,44(11):103-109.

[19] 彭小敏,徐 若,李 敖,等. 工艺参数对 316L 不锈钢选区激光熔化成型组织性能的影响[J]. 湖南工程学院学报(自然科学版),2019,29(4):26-32.

[20] Taehwan Kim,Kyeongsik Ha,Young Rae Cho,et al. Analysis of residual stress evolution during powder bed fusion process of AISI 316L stainless steel with experiment and numerical modeling[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology,2019,105:1-4.

【责任编辑:蒋亚儒】

* 文章编号:2096-398X(2020)03-0172-05

一致超树谱半径的标尺定理

肖 鹏, 杜燕飞

(陕西科技大学 文理学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:在给定边数和最大度的一致超树中,分别刻画了使谱半径达到前两大和最小值的一致超树. 设 $\rho(H)$ 和 $\Delta(H)$ 分别为一致超树 H 的谱半径和最大度, $[x]_c$ 表示不小于 x 的最小整数. 证明了一致超树谱半径的标尺定理: 设 H 和 H' 为两棵 m 条边的 k -一致超树且 $\Delta(H) > \Delta(H')$. 若 $\Delta(H) \geq \left\lceil \frac{2m-1}{3} \right\rceil_c + 1$, 则 $\rho(H) > \rho(H')$.

关键词:标尺定理; 谱半径; 一致超树

中图分类号:O157.5 **文献标志码:**A

The rulers theorem of spectral radius of uniform hypertrees

XIAO Peng, DU Yan-fei

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

Abstract:In this paper, we determine the uniform hypertrees with the first two largest and the smallest spectral radii among all hypertrees with given number of edges and maximum degree, respectively. Let $\rho(H)$ and $\Delta(H)$ denote the spectral radius and the maximum degree of a hypertree H , $[x]_c$ denotes the largest integer no more than x . Furthermore, it is proved that, let H and H' be two k -uniform hypertrees with m edges and $\Delta(H) > \Delta(H')$. If $\Delta(H) \geq \left\lceil \frac{2m-1}{3} \right\rceil_c + 1$, then $\rho(H) > \rho(H')$.

Key words:rulers theorem; spectral radius; uniform hypertree

0 引言

设 $H=(V, E)$ 为包含 n 个顶点和 m 条边的超图, 其中 $V=V(H)=(u_1, u_2, \cdots, u_n)$ 为 n 个顶点的顶点集, $E=E(H)=(e_1, e_2, \cdots, e_m)$ 为 m 条边的边集. 设 u 是超图 H 的一个顶点, H 中包含顶点 u 的边数称为顶点 u 的度, 记作 $d(u)$. 用 $\Delta(H)$ 表示超图 H 的最大度. 当 $d(u)=1$ 时, 称顶点 u 为悬挂点, 否则称为非悬挂点. 对 $1 \leq i \leq n$, 记 $d_i=d(u_i)$, 称非增整数序列 (d_1, d_2, \cdots, d_n) 为超图 H 的度序列. 设 $u_1, u_2, \cdots, u_{s+1}$ 为超图 H 中 $s+1$ 个两两不同的顶点, e_1, e_2, \cdots, e_s 为超图 H 中 s 个两两不同的边, 如果对 $1 \leq i \leq s$ 都有 $\{u_i, u_{i+1}\} \subseteq e_i$, 则称点边交替序列 $P=(u_1, e_1, u_2, e_2, \cdots, u_s, e_s, u_{s+1})$ 是一条连接顶点 u_1 和 u_{s+1} 的路, 其中 s 表示路 P 的长度. 若对超图 H 中的任意两个顶点 u 和 v , 都存在一条连接

* 收稿日期:2020-03-18

基金项目:国家自然科学基金项目(11901369); 陕西省科技厅自然科学基础研究计划项目(2020JQ-696); 陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0106)

作者简介:肖 鹏(1982—), 男, 陕西西安人, 讲师, 博士, 研究方向:超图的张量谱

u 和 v 的路,则称 H 是连通的. 如果超图 H 的每条边恰好包含 k 个顶点,则称 H 为 k -一致超图,其中 $k \geq 2$. 当 $k=2$ 时,2-一致超图是(普通)图. 设 H 为包含 n 个顶点和 m 条边的连通 k -一致超图,当 $n = (k-1)m + 1$ 时,称 H 是一棵 k -一致超树.

2005 年,文献[1,2] 独立地提出了张量特征值的概念. 此后,一致超图在张量表示下的特征值问题得到了广泛的关注^[3,4].

设 $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ 是一个 n 维列向量, T 是一个 $k \geq 2$ 阶 n 维张量,用 Tx^{k-1} 表示一个 n 维列向量,它的第 i 个元素为

$$(Tx^{k-1})_i = \sum_{i_2, \dots, i_k \in [n]} T_{ii_2 \dots i_k} x_{i_2} \cdots x_{i_k}, i \in [n]$$

其中 $[n] = \{1, 2, \dots, n\}$.

设 T 为一个 $k \geq 2$ 阶 n 维实张量,如果存一个复数 λ 和非零列向量 $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ 使 $Tx^{k-1} = \lambda x^{[k-1]}$ 成立,则称 λ 是张量 T 的一个特征值, x 是张量 T 对应于特征值 λ 的一个特征向量,其中 $x^{[k-1]} = (x_1^{k-1}, x_2^{k-1}, \dots, x_n^{k-1})^T$. 张量 T 模最大的特征值称为 T 的谱半径,记作 $\rho(T)$,即

$$\rho(T) = \max\{|\lambda| \mid Tx^{k-1} = \lambda x^{[k-1]}, x \neq 0\}.$$

设 H 为 n 个顶点的 k -一致超图, H 的邻接张量 $A(H)$ 是一个 k 阶 n 维张量,张量 $A(H)$ 的第 (i_1, i_2, \dots, i_k) 元素为

$$A(H)_{i_1, i_2, \dots, i_k} = \begin{cases} \frac{1}{(k-1)!} & (i_1, i_2, \dots, i_k) \in E(H), \\ 0 & \text{否则.} \end{cases}$$

设 H 为 k -一致超图,称 H 邻接张量 $A(H)$ 的谱半径为超图 H 的谱半径,记作 $\rho(H) = \rho(A(H))$.

超图的谱半径是超图张量谱中一个重要的谱参数. 近年来,各类超图依谱半径排序的问题被大量研究. 文献[5-7]在给定顶点数的一致超树中,刻画了谱半径达到前八大值的一致超树. 文献[8]在给定度序列的一致超树中,刻画了谱半径达到最大值的一致超树. 受到上述工作的启发,本文将在给定边数和最大度的一致超树中,分别刻画使谱半径取到最大和最小值的一致超树. 进一步,证明了一致超树谱半径的标尺定理,该定理给出了一个简单、高效比较一致超树谱半径的新工具.

1 预备知识

为了陈述主要结果,本节将给出一些预备知

识.

定义 1 设 $\pi = (d_1, d_2, \dots, d_n)$ 和 $\tilde{\pi} = (\tilde{d}_1, \tilde{d}_2, \dots, \tilde{d}_n)$ 是两个不同的非增整数序列,如果 $\sum_{i=1}^n d_i = \sum_{i=1}^n \tilde{d}_i$, 且对 $1 \leq j \leq n-1$ 有 $\sum_{i=1}^j d_i \leq \sum_{i=1}^j \tilde{d}_i$, 则称 π 优越 $\tilde{\pi}$, 记作 $\pi \triangleleft \tilde{\pi}$.

文献[8]定义了 BFS-一致超树. 设 $H = (V, E)$ 为一棵根节点为 v_0 的 k -一致超树. 如果存在顶点集 V 的一个良序关系“ $<$ ”满足下面的四个条件,则称这个良序为顶点集 V 的 BFS-排序.

(a) 若 $u < v$, 则 $h(u) < h(v)$;

(b) 若 $u < v$, 则 $d(u) \geq d(v)$;

(c) 设 $\{u, u_1\} \subset e_1 \in E, \{v, v_1\} \subset e_2 \in E, h(u) = h(u_1) + 1, h(v) = h(v_1) + 1$, 则 $u_1 < v_1$;

(d) 对任意的边 $e = \{u_1, u_2, \dots, u_k\} \in E$, 假设 $u_1 < u_2 < \dots < u_k$, 则不存在顶点 v 使 $u_i < v < u_{i+1}$, 其中 $2 \leq i \leq k-1$.

对于一棵 k -一致超树 H , 如果 H 的顶点集存在 BFS-排序, 则称 H 为 BFS-一致超树.

设 π 为 k -一致超树的度序列, 用 T_π 表示所有度序列为 π 的 k -一致超树组成的集合.

引理 1^[8] 设 π 为 k -一致超树的度序列, 则 BFS-一致超树在 T_π 中唯一取到谱半径的最大值.

引理 2^[8] 设 π 和 $\tilde{\pi}$ 是两个不同的非增度序列, H 和 \tilde{H} 分别在 T_π 和 $T_{\tilde{\pi}}$ 中取到谱半径的最大值. 若 $\pi \triangleleft \tilde{\pi}$, 则 $\rho(H) < \rho(\tilde{H})$.

设 $P = (u_1, e_1, u_2, \dots, e_s, u_{s+1})$ 为 k -一致超图 H 中连接顶点 u_1 和 u_{s+1} 的路, 如果 $d(u_1) \geq 3$, 对任意的顶点 $u \in e_i \setminus \{u_i, u_{i+1}\} (1 \leq i \leq s)$ 都有 $d(u) = 2, d(u_i) = 2 (2 \leq i \leq s)$, 则称 P 是一条长度为 s 的悬挂路.

设 H 为一个连通的 k -一致超图, u 和 v 是 H 的两个顶点, 把两条长度为 p 和 q 的悬挂路分别挂在顶点 u 和 v , 得到超图 $H(u, v; p, q)$. 当 $u = v$ 时, $H(u, v; p, q)$ 简记为 $H(u; p, q)$.

引理 3^[9,10] 设 H 为一棵 k -一致超树, u 和 v 是两个距离为 d 的顶点. 当 $0 \leq d \leq 1, p \geq q \geq 1$ 时, $\rho(H(u, v; p, q)) > \rho(H(u, v; p+1, q-1))$.

设 $G = (V, E)$ 为 2-一致超图, 称 k -一致超图 $H = (V^k, E^k)$ 为 G 的 k 次幂超图, 其中

$$V^k = \{V \cup (\bigcup_{e \in E} \{i_{e,1}, i_{e,2}, \dots, i_{e,k-2}\})\},$$

$$E^k = \{e \cup \{i_{e,1}, i_{e,2}, \dots, i_{e,k-2}\} \mid e \in E\},$$

文献[11]给出了 G 与 H 谱半径之间的关系.

引理 4^[11] 设 G 是一个 $2-$ 一致超图, H 是 G 的 k 次幂超图, 则 $\rho(H) = \rho(G)^{\frac{2}{k}}$.

设 $H=(V,E)$ 和 $H'=(V',E')$ 为两个 $k-$ 一致超图. 如果 $V \subseteq V', E \subseteq E'$, 则称 H 是 H' 的子超图. 若 H 是 H' 的子超图并且 $H \neq H'$, 则称 H 是 H' 的真子超图.

引理 5^[3] 设 H 和 H' 为两个连通的 $k-$ 一致超图. 若 H 是 H' 的真子超图, 则 $\rho(H) < \rho(H')$.

2 给定最大度时谱半径前两大的一致超树

设 $T(m,\Delta,k)$ 是所有 m 条边且最大度为 Δ 的 $k-$ 一致超树组成的集合, $T_{i,j}^{(k)}$ 为一棵 m 条边的 $k-$ 一致超树, 其中 $i+j+1=m$, 如图 1 所示. $[x]_F$ 表示不大于 x 的最大整数.

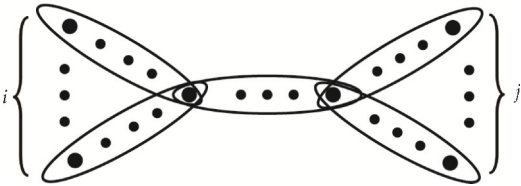


图 1 $k-$ 一致超树 $T_{i,j}^{(k)}$

引理 6^[12] 设 $T_{i,j}^{(2)}$ 为一棵 m 条边的树, 则

$$\rho(T_{i,j}^{(2)}) = \sqrt{\frac{1}{2}(m + \sqrt{m^2 - 4ij})}$$

定理 1 设 $\Delta \geq 2$, 则度序列为

$$\pi = (\underbrace{\Delta, \dots, \Delta}_{[\frac{m-1}{\Delta-1}]_F}, m + (1-\Delta) \underbrace{\left[\frac{m-1}{\Delta-1}\right]_F}_{m(k-1) - [\frac{m-1}{\Delta-1}]_F}, \underbrace{1, \dots, 1}_{m(k-1) - [\frac{m-1}{\Delta-1}]_F})$$

的 BFS-一致超树 H 在 $T(m,\Delta,k)$ 中唯一取到谱半径的最大值.

证明: 任取一棵与 H 不同构的一致超树 $\tilde{H} \in T(m,\Delta,k)$, 用 $\tilde{\pi} = (\tilde{d}_1, \tilde{d}_2, \dots, \tilde{d}_n)$ 表示 \tilde{H} 的度序列, 其中 $n = m(k-1) + 1$ 为 \tilde{H} 的顶点数.

当 $\pi = \tilde{\pi}$ 时, 根据引理 1, 可知 $\rho(\tilde{H}) < \rho(H)$.

当 $\pi \neq \tilde{\pi}$ 时, \tilde{H} 的度序列 $\tilde{\pi} = (\tilde{d}_1, \tilde{d}_2, \dots, \tilde{d}_n)$ 满足条件:

$$\begin{cases} \max_{1 \leq i \leq n} \{\tilde{d}_i\} = \Delta \\ \tilde{d}_i \geq 1, 1 \leq i \leq n \\ \sum_{i=1}^n \tilde{d}_i = mk. \end{cases}$$

容易验证 $\tilde{\pi} \triangleleft \pi$. 假设 \bar{H} 是一棵度序列为 $\tilde{\pi} = (\tilde{d}_1, \tilde{d}_2, \dots, \tilde{d}_n)$ 的 BFS-一致超树. 根据引理 1 和引理 2, 可知

$$\rho(\tilde{H}) \leq \rho(\bar{H}) < \rho(H).$$

证毕.

定理 2 设 $\Delta \geq \left\lceil \frac{m-1}{2} \right\rceil_C$, 则 $T_{\Delta-1,m-\Delta}^{(k)}$ 在

$T(m,\Delta,k)$ 中唯一取到谱半径的最大值, 且

$$\rho(T_{\Delta-1,m-\Delta}^{(k)}) = \left(\frac{m + \sqrt{m^2 - 4(\Delta-1)(m-\Delta)}}{2} \right)^{\frac{1}{k}}.$$

证明: 根据文献[8]中 BFS-一致超树的构造方法, 当 $\Delta \geq \left\lceil \frac{m+1}{2} \right\rceil_C$ 时, $T_{\Delta-1,m-\Delta}^{(k)}$ 是一棵度序列为 $(\Delta, m-\Delta+1, \underbrace{1, \dots, 1}_{m(k-1)-1})$ 的 BFS-一致超树.

任取一棵与 $T_{\Delta-1,m-\Delta}^{(k)}$ 不同构的一致超树 $H \in T(m,\Delta,k)$, 容易验证 $\pi(H) \triangleleft \pi(T_{\Delta-1,m-\Delta}^{(k)})$. 根据引理 2、引理 4 和引理 6, 可知

$$\rho(T_{\Delta-1,m-\Delta}^{(k)}) = \left(\frac{m + \sqrt{m^2 - 4(\Delta-1)(m-\Delta)}}{2} \right)^{\frac{1}{k}} > \rho(H)$$

证毕.

设 $\bar{T}_{\Delta-1,m-\Delta-1}^{(k)}$ 为一棵 m 条边的 $k-$ 一致超树, 如图 2 所示.

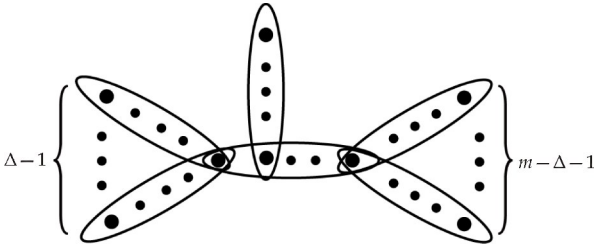


图 2 $k-$ 一致超树 $\bar{T}_{\Delta-1,m-\Delta-1}^{(k)}$

定理 3 设 $\Delta \geq \left\lceil \frac{m+1}{2} \right\rceil_C$, 则 $\bar{T}_{\Delta-1,m-\Delta-1}^{(k)}$ 在超树集合 $T(m,\Delta,k)$ 中唯一取到谱半径的第二大值.

证明: 任取一棵度序列为 $\pi = (\Delta, d_2, d_3, \dots, d_n)$ 的一致超树 $H \in T(m,\Delta,k) \setminus \{\bar{T}_{\Delta-1,m-\Delta-1}^{(k)}, T_{\Delta-1,m-\Delta}^{(k)}\}$, 其中 $n = m(k-1) + 1$.

当 $d_2 = m-\Delta+1$ 时, 有 $d_3 = \dots = d_n = 1$. 根据文献[8]中 BFS-一致超树的构造方法和引理 1, 可知 $\bar{T}_{\Delta-1,m-\Delta-1}^{(k)}$ 在 T_π 中唯一取到谱半径的最大值, 即 $\rho(H) < \rho(\bar{T}_{\Delta-1,m-\Delta-1}^{(k)})$.

当 $d_2 \leq m-\Delta$ 时, 有 $\pi(H) \triangleleft \pi(\bar{T}_{\Delta-1,m-\Delta}^{(k)})$. 根据引理 2, 可知 $\rho(H) < \rho(\bar{T}_{\Delta-1,m-\Delta-1}^{(k)})$.

证毕.

3 给定最大度时谱半径最小的一致超树

设 $B_{m,\Delta}^{(k)}$ 是一棵 m 条边且最大度为 Δ 的 $k-$ 一致超树, 如图 3 所示.

定理 4 设 $\Delta \geq 2$, 则 $B_{m,\Delta}^{(k)}$ 在 $T(m,\Delta,k)$ 中唯一取到谱半径的最小值.

证明: 设 H_0 在 $T(m, \Delta, k)$ 中唯一取到谱半径的最小值, 且 $d(u_0) = \Delta$. 往证 H_0 是由 Δ 条有唯一公共顶点的悬挂路组成的.

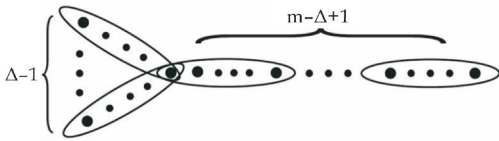


图 3 k -一致超树 $B_{m, \Delta}^{(k)}$

假设 H_0 存在包含 3 个非悬挂点或度大于 2 顶点的边(除了包含顶点 u_0 的边), 并在这些边中选择一条与顶点 u_0 距离最大的边, 记作 e_0 .

情形 1: e_0 包含 3 个非悬挂点.

因为 e_0 包含 3 个非悬挂点, 所以 H_0 是在某棵一致超树 H 的两个相邻顶点分别挂两条长度为 p 和 q 悬挂路 P 和 Q 得到的, 其中 $p \geq q \geq 1$, 即 $H_0 \cong H(u, v; p, q)$. 根据引理 3, 存在一棵超树 $H' \cong H(u, v; p+q, 0)$ 使 $\rho(H_0) > \rho(H')$, 矛盾. 因此, H_0 不存在包含 3 个非悬挂点的边.

情形 2: e_0 包含度大于 2 的顶点.

当 e_0 至少包含 1 个度大于 2 的顶点 u 时, H_0 是在某棵一致超树的顶点 u 分别挂两条长度为 p 和 q 的悬挂路 P 和 Q 得到的, 其中 $p \geq q \geq 1$. 应用引理 3, 得到一棵超树 $H' \cong H(u; p+q, 0)$, 使 $\rho(H_0) > \rho(H')$, 矛盾.

综合上面的两种情形可知, H_0 是由 Δ 条有唯一公共顶点的悬挂路组成, 再应用引理 3, 可知 $H_0 \cong B_{m, \Delta}^{(k)}$.

证毕.

例 1 设 $T(6, 4, 3) = \{H_1, H_2, H_3, B_{6,4}^{(3)}\}$, 如图 4 所示. 由定理 4 可知, 任意的 $H \in T(6, 4, 3) \setminus B_{6,4}^{(3)}$ 有 $\rho(B_{6,4}^{(3)}) < \rho(H)$. 事实上, 通过数值计算可知 $\rho(B_{6,4}^{(3)}) \approx 1.535\ 2, \rho(H_1) \approx 1.587\ 4, \rho(H_2) \approx 1.564\ 7, \rho(H_3) \approx 1.551\ 1$.

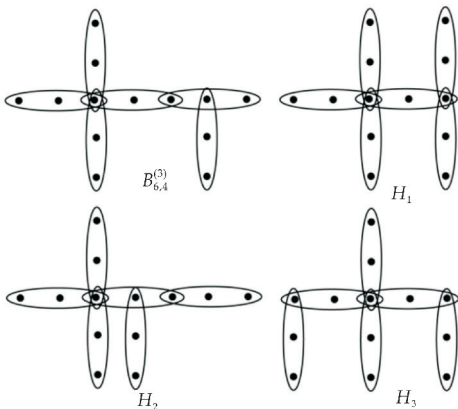


图 4 3-一致超树 $B_{6,4}^{(3)}, H_1, H_2, H_3$

4 一致超树谱半径的标尺定理

本节给出本文的主要结果. 设 $S_m^{(k)}$ 为 m 条边的 k -一致超星.

定理 5 设 H 和 H' 为两棵 m 条边 k -一致超树, 且 $\Delta(H) > \Delta(H')$. 若 $\Delta(H) \geq \left\lceil \frac{2m-1}{3} \right\rceil_c + 1$, 则 $\rho(H) > \rho(H')$.

证明: 设 $\Delta(H') = \Delta'$. 注意到 $S_{\Delta'+1}^{(k)}$ 是 $B_{m, \Delta'+1}^{(k)}$ 的真子超图, 根据引理 5 可知

$$\rho(B_{m, \Delta'+1}^{(k)}) > \rho(S_{\Delta'+1}^{(k)}) = \sqrt[k]{\Delta' + 1}.$$

根据引理 4 有

$$\rho(T_{\Delta'-1, m-\Delta'}^{(k)}) =$$

$$\left(\frac{m + \sqrt{m^2 - 4(\Delta' - 1)(m - \Delta')}}{2} \right)^{\frac{1}{k}}.$$

容易验证,

$$\sqrt[k]{\Delta' - 1} = \left(\frac{m + \sqrt{m^2 - 4(\Delta' - 1)(m - \Delta')}}{2} \right)^{\frac{1}{k}} \Leftrightarrow \Delta' \geq \frac{2m-1}{3}$$

由定理 2 和定理 4, 当 $\Delta(H) \geq \left\lceil \frac{2m-1}{3} \right\rceil_c + 1$ 时, $\rho(H) > \rho(H')$.

证毕.

定理 5 的结果表明, 当两棵一致超树的最大度不小于 $\left\lceil \frac{2m-1}{3} \right\rceil_c + 1$ 时, 通过它们的最大度可以直接比较它们谱半径的大小. 因为 $\left\lceil \frac{2m-1}{3} \right\rceil_c + 1$ 就像一个标尺上的刻度, 所以定理 5 称为一致超树谱半径的标尺定理. 下面的例 2 和例 3 给出了标尺定理的使用方法.

例 2 设 H_1 和 H_2 为两棵 4-一致超树, 如图 5 所示. 其中 $\Delta(H_1) = 7, \Delta(H_2) = 6, k = 4, m = 8$. 根据定理 5, 易知 $\rho(H_1) > \rho(H_2)$. 事实上, 通过数值计算有 $\rho(H_1) \approx 1.635\ 9, \rho(H_2) \approx 1.593\ 6$.

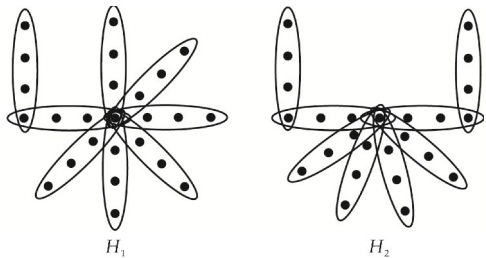


图 5 4-一致超树 H_1 和 H_2

例 3 设 H_3 和 H_4 为两棵 4-一致超树,如图 6 所示. 其中 $\Delta(H_3) = 14, \Delta(H_4) = 13, k = 4, m = 20$. 根据定理 5, 易知 $\rho(H_3) > \rho(H_4)$. 事实上, 通过数值计算有 $\rho(H_3) \approx 1.9507, \rho(H_4) \approx 1.9343$.

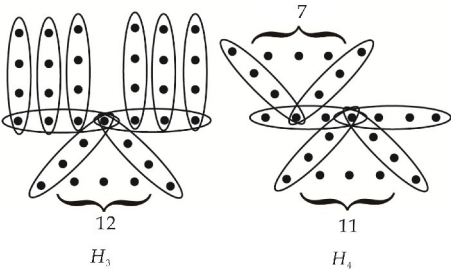


图 6 4-一致超树 H_3 和 H_4

通过例 2 和例 3 可以看出, 在比较两个超树的谱半径时, 标尺定理给出了一个简单、高效的比较方法. 下面的例 4 说明, 在定理 5 中给出的界 $\left\lfloor \frac{2m-1}{3} \right\rfloor_c + 1$ 是最优的.

例 4 设 $m = 7, H = B_{7,5}^{(k)}, H' = T_{3,3}^{(k)}$. 注意到 $\Delta(H) = 5, \Delta(H') = 4, \left\lfloor \frac{2m-1}{3} \right\rfloor_c = 5$, 但是

$$\rho(H) = \rho(H') = \left(\frac{7 + \sqrt{13}}{2} \right)^{\frac{1}{k}}.$$

5 结论

本文在给定最大度的条件下, 刻画了谱半径前两大的一致超树, 并给出了该类一致超树的上界. 在给定最大度时, 刻画了谱半径最小的一致超树. 得到了一致超树谱半径的标尺定理, 该定理的优美之处在于 $\left\lfloor \frac{2m-1}{3} \right\rfloor_c + 1$ 就像一个标尺上的刻度, 当两棵一致超树的最大度不小于 $\left\lfloor \frac{2m-1}{3} \right\rfloor_c + 1$ 时, 比较它们谱半径的大小可以转化为比较它们的最大度.

参考文献

[1] Qi L Q. Eigenvalues of a real supersymmetric tensor[J]. Journal of Symbolic Computation, 2005, 40(6): 1 302-1 324.

[2] Lim L H. Singular values and eigenvalues of tensors: A variational approach[C]//1st IEEE International Workshop on Computational Advances in Multi-Sensor Adaptive Processing. Puerto, Vallarta; IEEE, 2005: 129-132.

[3] Cooper J, Dutle A. Spectra of uniform hypergraphs[J]. Linear Algebra and its Applications, 2012, 436(9): 3 268-3 292.

[4] Nikiforov V. Analytic methods for uniform hypergraphs[J]. Linear Algebra and its Applications, 2014, 457: 455-535.

[5] Li H H, Shao J Y, Qi L Q. The extremal spectral radii of uniform supertrees[J]. Journal of Combinatorial Optimization, 2016, 32(3): 741-764.

[6] Yuan X Y, Si X L, Li Zhang. Ordering uniform supertrees by their spectral radii[J]. Frontiers of Mathematics in China, 2017, 12(6): 1 393-1 408.

[7] Yuan X Y, Shao J Y, Shan H Y. Ordering of some uniform supertrees with larger spectral radii[J]. Linear Algebra and its Applications, 2016, 495: 206-222.

[8] Xiao P, Wang L G, Lu Y. The maximum spectral radii of uniform supertrees with given degree sequences[J]. Linear Algebra and its Applications, 2017, 523: 33-45.

[9] Su L, Kang L Y, Li H H, et al. The matching polynomials and spectral radii of uniform supertrees[J]. The Electronic Journal of Combinatorics, 2018, 25(4): 4-13.

[10] Xiao P, Wang L G. The maximum spectral radius of uniform hypergraphs with given number of pendant edges[J]. Linear and Multilinear Algebra, 2019, 27(7): 1 392-1 403.

[11] Zhou J, Sun L Z, Wang W Z, et al. Some spectral properties of uniform hypergraphs[J]. The Electronic Journal of Combinatorics, 2014, 21(4): 4-24.

[12] Stevanović D. Bounding the largest eigenvalue of trees in terms of the largest vertex degree[J]. Linear Algebra and its Applications, 2003, 360: 35-42.

【责任编辑: 陈 佳】